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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. November 2020 (12.11.2020)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/225071 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/061982

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. April 2020 (30.04.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19172610.8 03. Mai 2019 (03.05.2019) EP

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

(72) Erfinder: **MAIER-FLAIG, Florian**; Friedrichstrasse 15, 69469 WEINHEIM (DE). **VOGES, Frank**; Weidplatz 2, 67098 BAD DUERKHEIM (DE). **MONTENEGRO, Elvira**; Horazweg 5, 69469 WEINHEIM (DE). **MUJICA-FERNAUD, Teresa**; C/ Álvarez de Lugo 38, 38004 SANTA CRUZ DE TENERIFE (ES). **LUDEMANN, Aurélie**; Lersnerstrasse 24, 60322 FRANKFURT AM MAIN (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

WO 2020/225071 A1

(54) **Title:** ELECTRONIC DEVICE

(54) **Bezeichnung:** ELEKTRONISCHE VORRICHTUNG

(57) **Abstract:** The application relates to an electronic device, containing an organic layer that in turn contains a mixture of at least two different compounds.

(57) **Zusammenfassung:** Die Anmeldung betrifft eine elektronische Vorrichtung, enthaltend eine organische Schicht, die eine Mischung aus mindestens zwei unterschiedlichen Verbindungen enthält.

Elektronische Vorrichtung

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine elektronische Vorrichtung enthaltend, in dieser Reihenfolge, eine Anode, eine Lochinjektionsschicht, eine lochtransportierende Schicht, eine emittierende Schicht, und eine Kathode. Die lochtransportierende Schicht enthält eine erste Verbindung gewählt aus Spirobifluorenamin- und Fluorenamin-Verbindungen und eine von der ersten Verbindung verschiedene zweite Verbindung gewählt aus Spirobifluorenamin- und Fluorenamin-Verbindungen.

Unter elektronischen Vorrichtungen im Sinne dieser Anmeldung werden sogenannte organische elektronische Vorrichtungen verstanden (organic electronic devices), welche organische Halbleitermaterialien als Funktionsmaterialien enthalten. Insbesondere werden darunter OLEDs (organische Leuchtdioden, organische Elektrolumineszenzvorrichtungen) verstanden. Dies sind elektronische Vorrichtungen, welche eine oder mehrere Schichten enthaltend organische Verbindungen aufweisen und unter Anlegen von elektrischer Spannung Licht emittieren. Der Aufbau und das allgemeine Funktionsprinzip von OLEDs sind dem Fachmann bekannt.

Unter einer Lochinjektionsschicht wird eine Schicht verstanden, die im Betrieb der elektronischen Vorrichtung die Injektion von Löchern von der Anode in die lochtransportierenden Schichten der OLED unterstützt. Die Lochinjektionsschicht grenzt bevorzugt direkt an die Anode an, und kathodenseitig direkt an die Lochinjektionsschicht angrenzend befinden sich eine oder mehrere lochtransportierende Schichten.

Unter einer lochtransportierenden Schicht wird eine Schicht verstanden, die in der Lage ist, im Betrieb der elektronischen Vorrichtung Löcher zu transportieren. Insbesondere ist sie eine Schicht, die in einer OLED zwischen Anode und anodennächster emittierender Schicht angeordnet ist.

Bei elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, besteht großes Interesse an einer Verbesserung der Leistungsdaten, insbesondere Lebensdauer, Effizienz, Betriebsspannung und Farbreinheit. In diesen Punkten konnte noch keine vollständig zufriedenstellende Lösung gefunden werden.

Lochtransportierende Schichten haben einen großen Einfluss auf die oben genannten Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtungen. Sie können als einzelne lochtransportierende Schicht zwischen Anode und emittierender Schicht vorkommen, oder in Form mehrerer lochtransportierender Schichten, beispielsweise 2 oder 3 lochtransportierender Schichten, zwischen Anode und emittierender Schicht vorkommen.

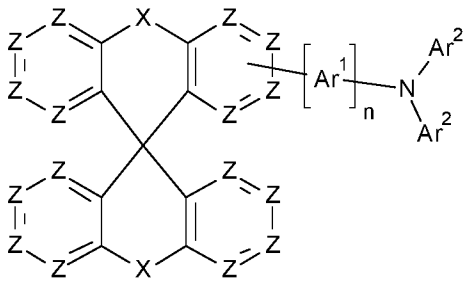
Als Materialien für lochtransportierende Schichten sind im Stand der Technik in erster Linie Aminverbindungen, insbesondere Triarylaminverbindungen bekannt. Beispiele für derartige Triarylaminverbindungen sind Spirobifluorenamine, Fluorenamine, Indenofluoren-Amine, Phenanthrenamine, Carbazolamine, Xanthen-Amine, Spiro-Dihydroacridin-Amine, Biphenyl-Amine und Kombinationen dieser Strukturelemente mit einer oder mehreren Aminogruppen, wobei dies nur eine Auswahl ist und dem Fachmann weitere Strukturklassen bekannt sind.

Nun wurde gefunden, dass eine elektronische Vorrichtung, enthaltend in dieser Reihenfolge Anode, Lochinjektionsschicht, lochtransportierende Schicht, emittierende Schicht, und Kathode, wobei die lochtransportierende Schicht eine erste Verbindung gewählt aus Spirobifluorenamin- und Fluorenamin-Verbindungen und eine von der ersten Verbindung verschiedene zweite Verbindung gewählt aus Spirobifluorenamin- und Fluorenamin-Verbindungen enthält, bessere Leistungsdaten aufweist als eine elektronische Vorrichtung gemäß dem Stand der Technik, bei der die lochtransportierende Schicht aus einer einzigen Verbindung gebildet ist.

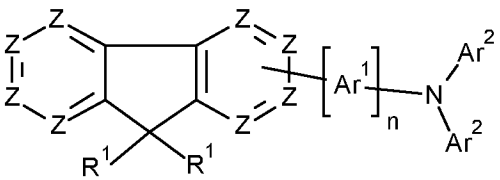
Insbesondere sind die Lebensdauer und/oder die Effizienz einer solchen Vorrichtung verglichen mit der oben genannten Vorrichtung gemäß dem Stand der Technik verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist damit eine elektronische Vorrichtung, enthaltend

- Anode,
- Kathode,
- zwischen Anode und Kathode angeordnete emittierende Schicht,
- eine Lochinjektionsschicht, die zwischen Anode und emittierender Schicht angeordnet ist;
- eine lochtransportierende Schicht, die zwischen Lochinjektionsschicht und emittierender Schicht angeordnet ist und die anodenseitig direkt an die emittierende Schicht angrenzt, und die zwei unterschiedliche Verbindungen enthält, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen

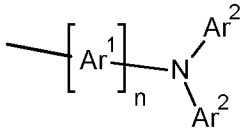


Formel (I)



Formel (II),

wobei

Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus CR^1 und N, wobei Z gleich C ist, wenn eine Gruppe  daran gebunden ist;

X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus Einfachbindung, O, S, $C(R^1)_2$ und NR^1;

Ar^1 und Ar^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind;

R^1 und R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^3$, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, $P(=O)(R^3)_2$, OR^3, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^1 bzw. R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit Resten R^3 substituiert sind; und wobei eine oder mehrere CH_2-Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, C=O, $C=NR^3$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^3-$, NR^3, $P(=O)(R^3)$, -O-, -S-, SO oder SO_2 ersetzt sein können;

R^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten gewählt aus F und CN substituiert sein können;

n gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, wobei für n=0 die Gruppe Ar^1 nicht vorhanden ist und das Stickstoffatom direkt an den Rest der Formel gebunden ist.

Für n=2 sind zwei Gruppen Ar^1 in einer Reihe hintereinander gebunden, als $-Ar^1-Ar^1-$. Für n=3 sind drei Gruppen Ar^1 in einer Reihe hintereinander gebunden, als $-Ar^1-Ar^1-Ar^1-$. Für n=4 sind vier Gruppen Ar^1 in einer Reihe hintereinander gebunden, als $-Ar^1-Ar^1-Ar^1-Ar^1-$.

Die folgenden Definitionen gelten für die chemischen Gruppen, die in der vorliegenden Anmeldung verwendet werden. Sie gelten, soweit keine spezielleren Definitionen angegeben sind.

Unter einer Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einzelner aromatischer Cyclus, also Benzol, oder ein kondensierter aromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren oder Anthracen, verstanden. Ein kondensierter aromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einzelnen aromatischen Cyclen. Unter Kondensation zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen, dass die Cyclen mindestens eine Kante miteinander teilen. Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält

6 bis 40 aromatische Ringatome. Weiterhin enthält eine Arylgruppe keine Heteroatome als aromatische Ringatome.

Unter einer Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einzelner heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Chinolin oder Carbazol, verstanden. Ein kondensierter heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einzelnen aromatischen oder heteroaromatischen Cyclen, wobei wenigstens einer der aromatischen und heteroaromatischen Cyclen ein heteroaromatischer Cyclus ist. Unter Kondensation zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen, dass die Cyclen mindestens eine Kante miteinander teilen. Eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome der Heteroarylgruppe sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S.

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Triphenylen, Fluoranthen, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Benzimidazolo[1,2-a]benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin,

Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung ist ein System, welches nicht notwendigerweise nur Arylgruppen enthält, sondern welches zusätzlich einen oder mehrere nicht-aromatische Ringe enthalten kann, die mit wenigstens einer Arylgruppe kondensiert sind. Diese nicht-aromatischen Ringe enthalten ausschließlich Kohlenstoffatome als Ringatome. Beispiele für Gruppen, die von dieser Definition umfasst sind, sind Tetrahydronaphthalin, Fluoren und Spirobifluoren. Weiterhin umfasst der Begriff aromatisches Ringsystem Systeme, die aus zwei oder mehr aromatischen Ringsystemen bestehen, die über Einfachbindungen miteinander verbunden sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl, 7-Phenyl-2-fluorenyl, Quaterphenyl und 3,5-Diphenyl-1-phenyl. Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome und keine Heteroatome im Ringsystem. Die Definition von „aromatisches Ringsystem“ umfasst nicht Heteroarylgruppen.

Ein heteroaromatisches Ringsystem entspricht der oben genannten Definition eines aromatischen Ringsystems, mit dem Unterschied dass es mindestens ein Heteroatom als Ringatom enthalten muss. Wie es beim aromatischen Ringsystem der Fall ist, muss das heteroaromatische Ringsystem nicht ausschließlich Arylgruppen und Heteroarylgruppen enthalten, sondern es kann zusätzlich einen oder mehrere nicht-aromatische Ringe enthalten, die mit wenigstens einer Aryl- oder Heteroarylgruppe kondensiert sind. Die nicht-aromatischen Ringe können ausschließlich C-Atome als Ringatome enthalten, oder sie können zusätzlich ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wobei die

Heteroatome bevorzugt gewählt sind aus N, O und S. Ein Beispiel für ein derartiges heteroaromatisches Ringsystem ist Benzopyranyl. Weiterhin werden unter dem Begriff „heteroaromatisches Ringsystem“ Systeme verstanden, die aus zwei oder mehr aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen bestehen, die miteinander über Einfachbindungen verbunden sind, wie beispielsweise 4,6-Diphenyl-2-triazinyl. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 Ringatome, die gewählt sind aus Kohlenstoff und Heteroatomen, wobei mindestens eines der Ringatome ein Heteroatom ist. Die Heteroatome des heteroaromatischen Ringsystems sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S.

Die Begriffe „heteroaromatisches Ringsystem“ und „aromatisches Ringsystem“ gemäß der Definition der vorliegenden Anmeldung unterscheiden sich damit dadurch voneinander, dass ein aromatisches Ringsystem kein Heteroatom als Ringatom aufweisen kann, während ein heteroaromatisches Ringsystem mindestens ein Heteroatom als Ringatom aufweisen muss. Dieses Heteroatom kann als Ringatom eines nicht-aromatischen heterocyclischen Rings oder als Ringatom eines aromatischen heterocyclischen Rings vorliegen.

Entsprechend der obenstehenden Definitionen ist jede Arylgruppe vom Begriff „aromatisches Ringsystem“ umfasst, und jede Heteroarylgruppe ist vom Begriff „heteroaromatisches Ringsystem“ umfasst.

Unter einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen oder einem heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von den oben unter Arylgruppen und Heteroarylgruppen genannten Gruppen sowie von Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren,

Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Indenocarbazol, oder von Kombinationen dieser Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden.

Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methyl-butoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet.

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED).

Als Anode der elektronischen Vorrichtung sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer als 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen sollte mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind in diesem Fall leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere. Weiterhin kann die Anode auch aus mehreren Schichten bestehen, beispielsweise aus einer inneren Schicht aus ITO und einer äußeren Schicht aus einem Metalloxid, bevorzugt Wolframoxid, Molybdänoxid oder Vanadiumoxid.

Als Kathode der elektronischen Vorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle,

Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li_2O, BaF_2, MgO, NaF, CsF, Cs_2CO_3, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Die emittierende Schicht der Vorrichtung kann eine fluoreszierende oder eine phosphoreszierende emittierende Schicht sein. Bevorzugt ist die emittierende Schicht der Vorrichtung eine fluoreszierende emittierende Schicht, insbesondere bevorzugt eine blau fluoreszierende emittierende Schicht. In fluoreszierenden emittierenden Schichten ist der Emitter bevorzugt ein Singulett-Emitter, d.h. eine Verbindung, die beim Betrieb der Vorrichtung aus einem angeregten Singulett-Zustand heraus Licht emittiert. In phosphoreszierenden emittierenden Schichten ist der Emitter bevorzugt ein Triplett-Emitter, d.h. eine Verbindung, die beim Betrieb der Vorrichtung aus einem angeregten Triplett-Zustand heraus oder aus einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand, heraus Licht emittiert.

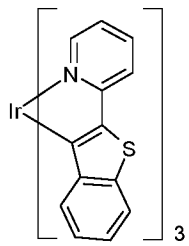
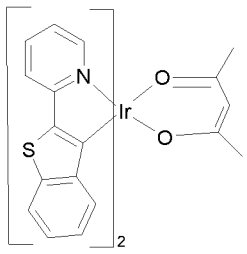
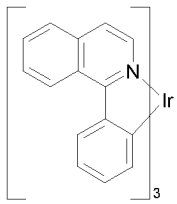
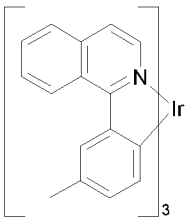
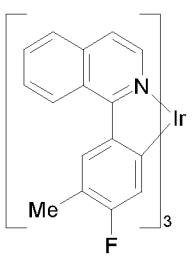
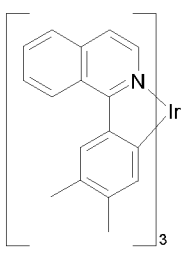
Als fluoreszierende emittierende Schichten werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform blau fluoreszierende Schichten eingesetzt.

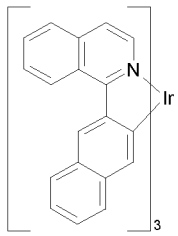
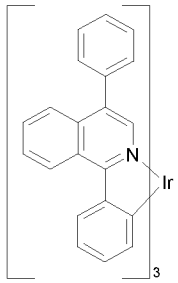
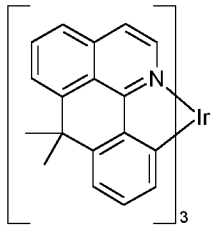
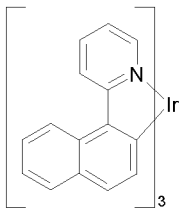
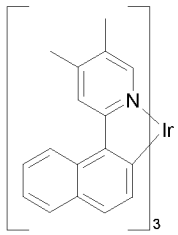
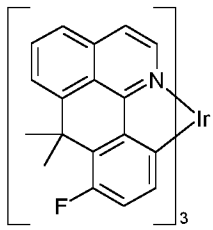
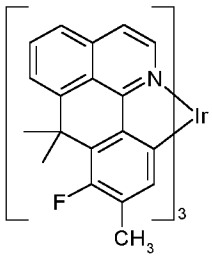
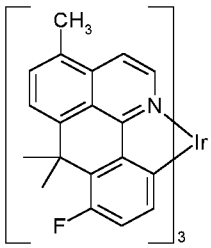
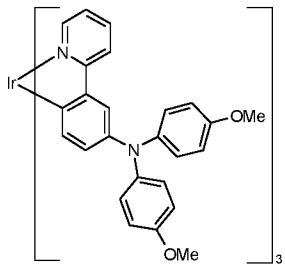
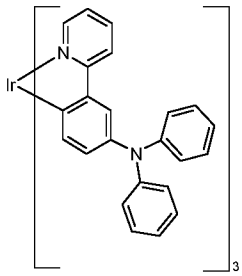
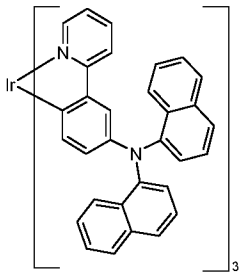
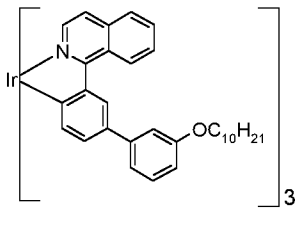
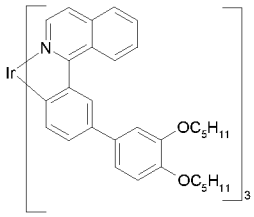
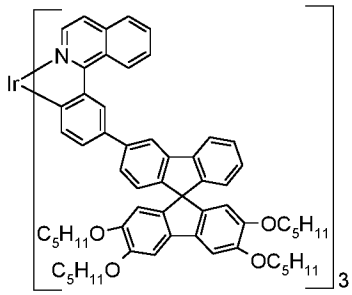
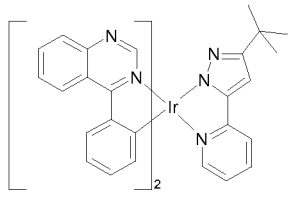
Als phosphoreszierende emittierende Schichten werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform grün oder rot phosphoreszierende emittierende Schichten eingesetzt.

Als phosphoreszierende Emitter eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als phosphoreszierende Emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

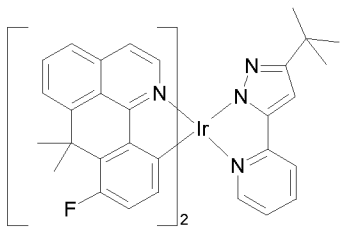
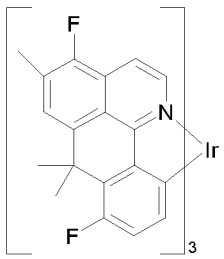
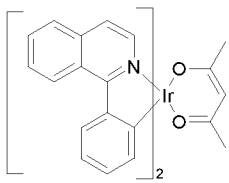
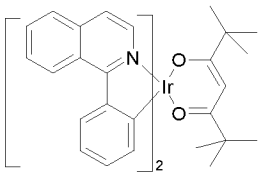
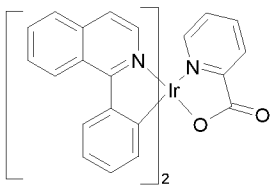
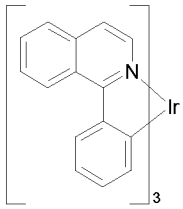
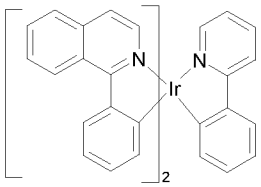
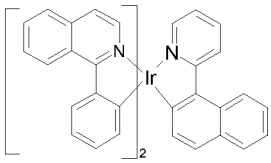
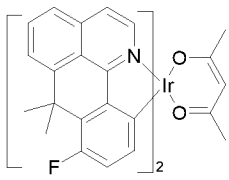
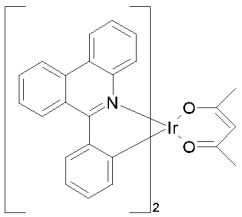
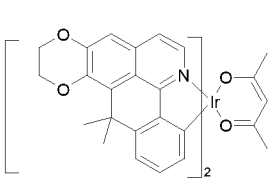
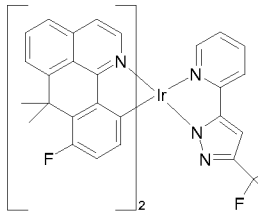
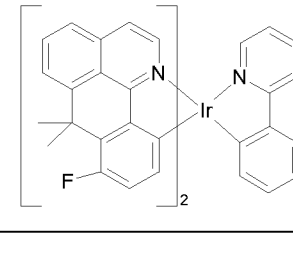
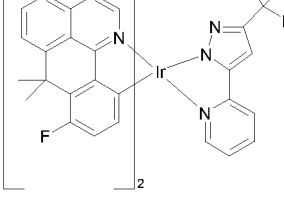
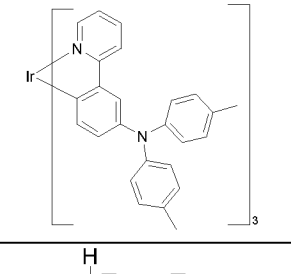
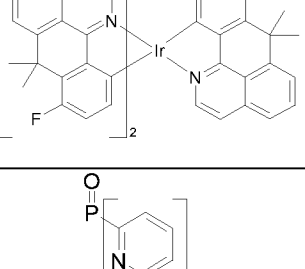
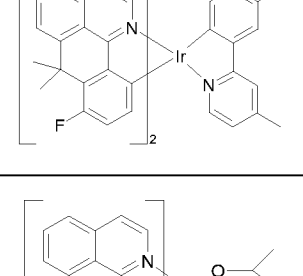
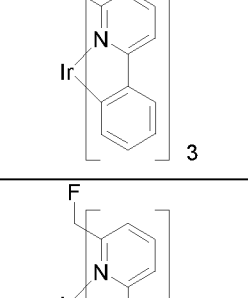
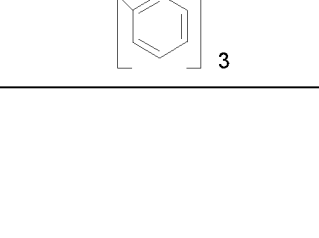
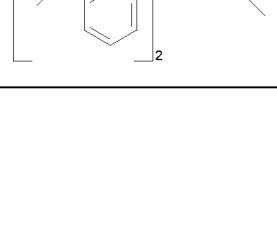
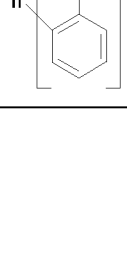
Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen.

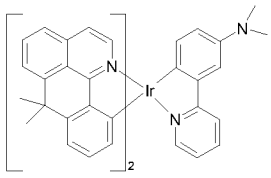
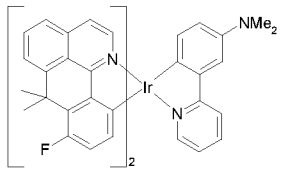
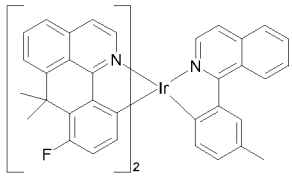
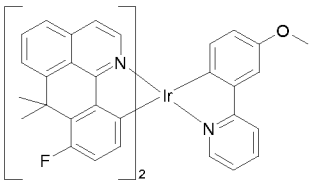
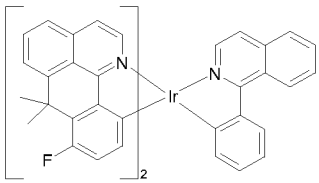
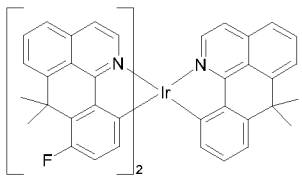
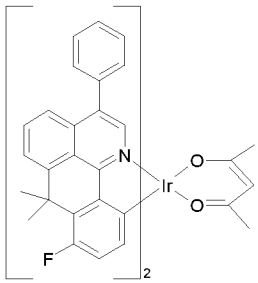
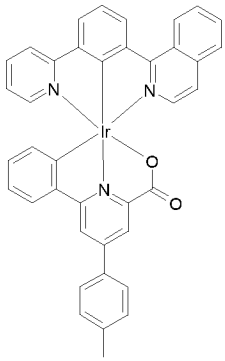
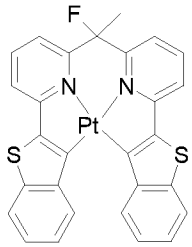
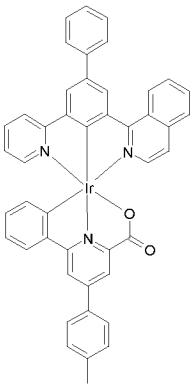
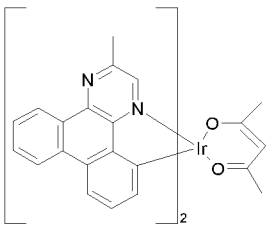
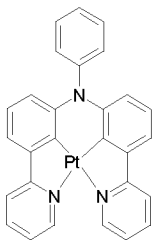
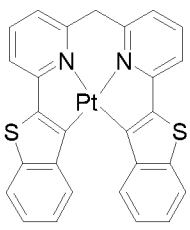
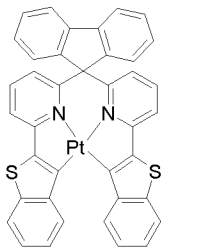
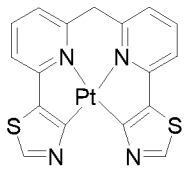
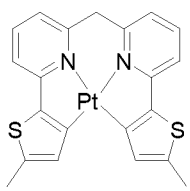
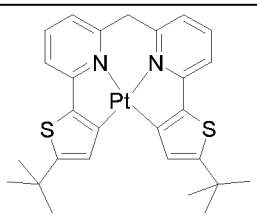
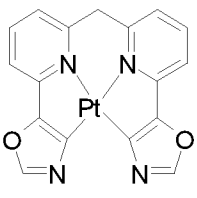
Bevorzugte Verbindungen zur Verwendung als phosphoreszierende Emitter sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

30

5

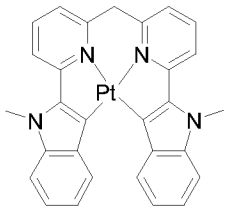
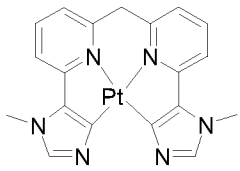
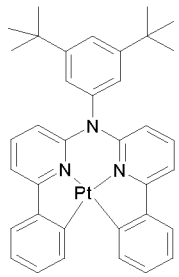
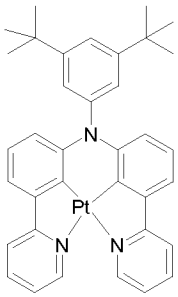
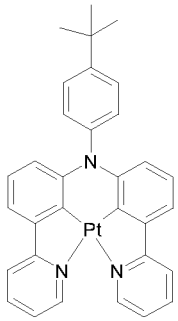
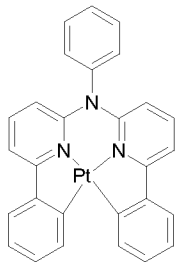
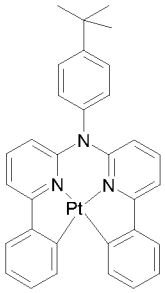
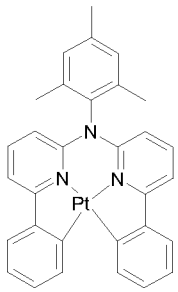
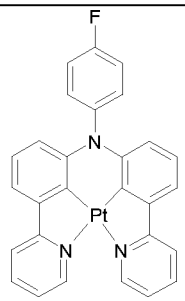
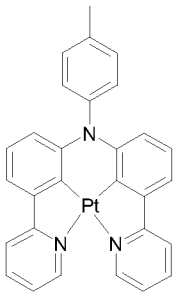
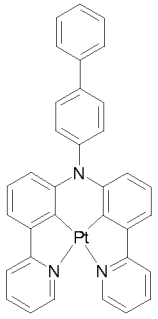
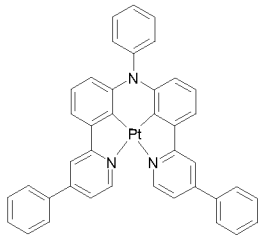
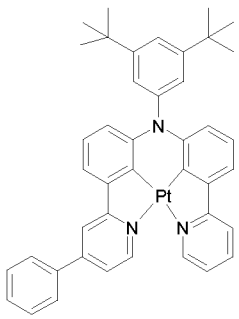
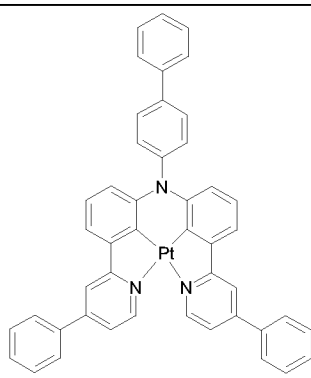
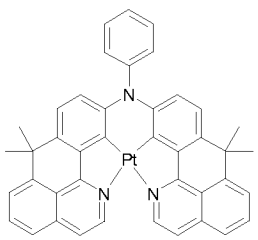
10

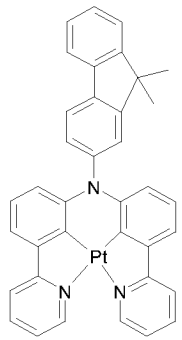
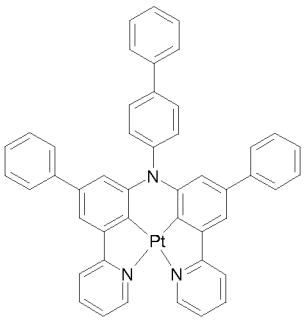
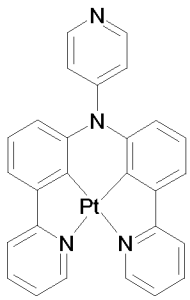
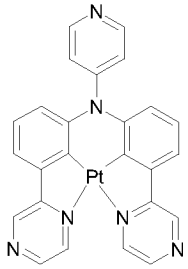
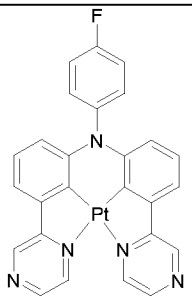
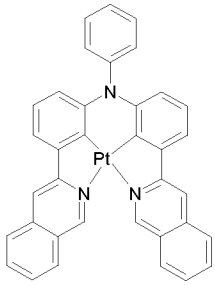
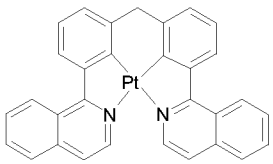
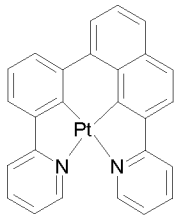
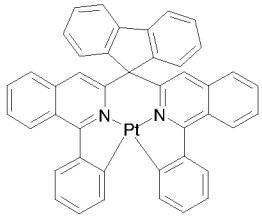
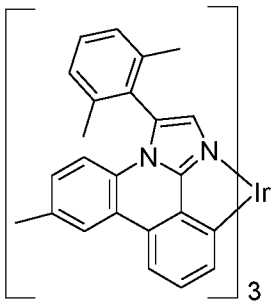
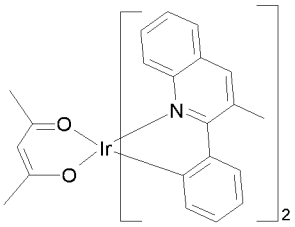
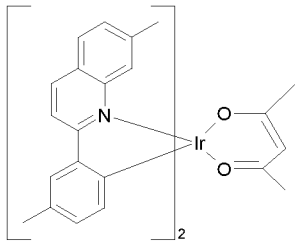
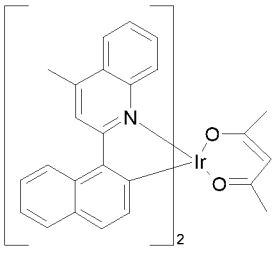
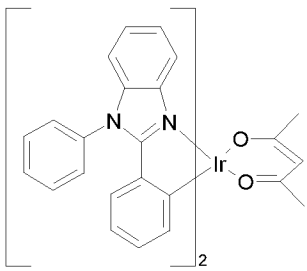
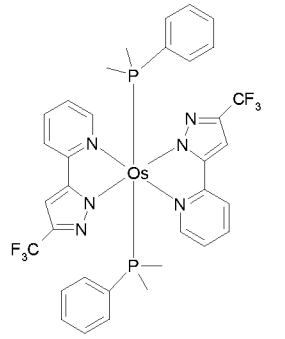
15

20

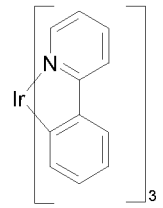
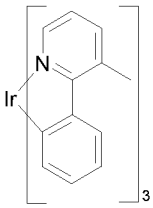
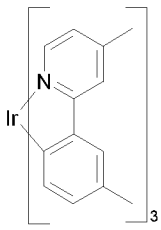
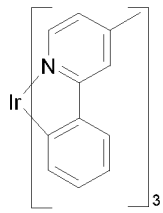
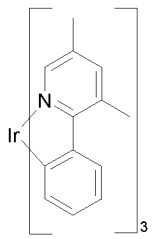
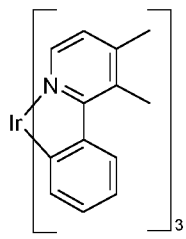
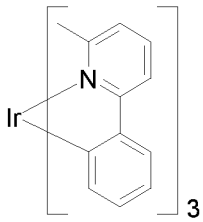
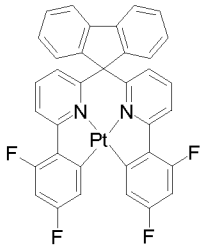
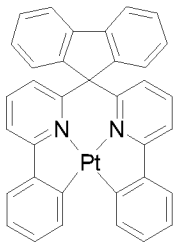
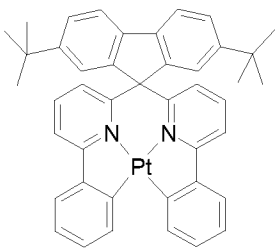
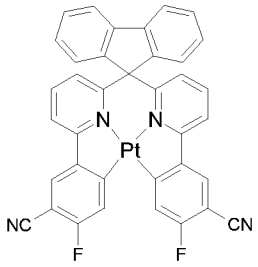
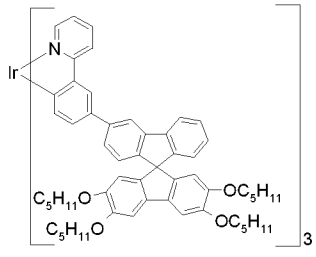
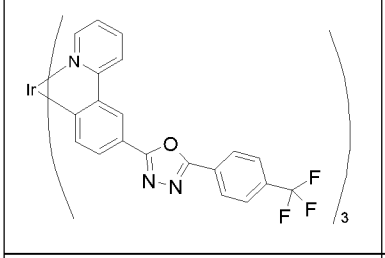
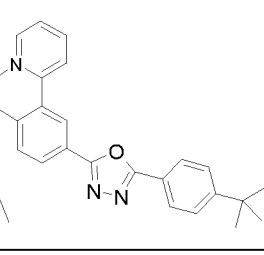
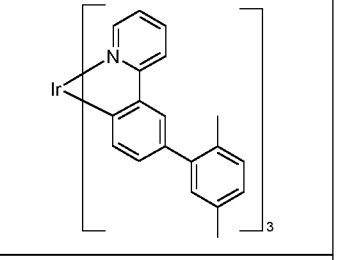
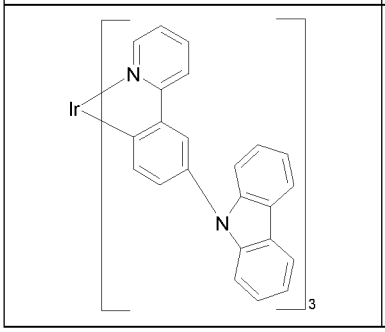
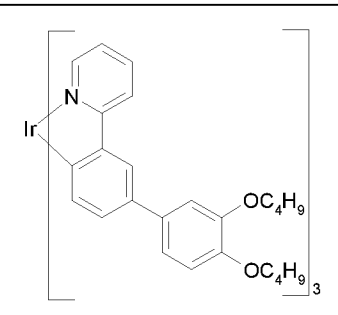
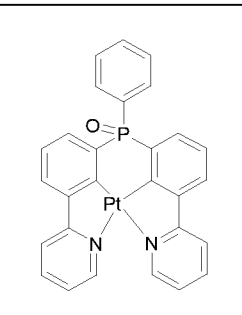
25

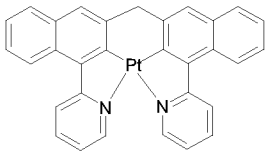
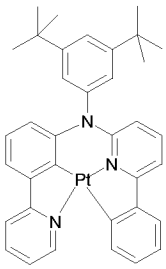
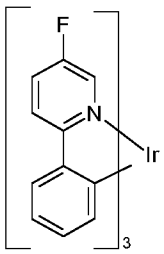
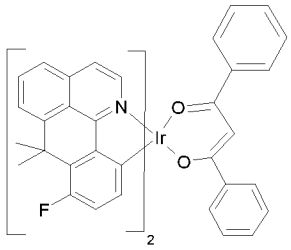
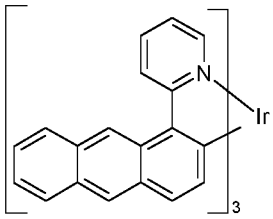
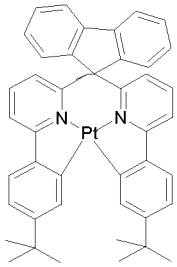
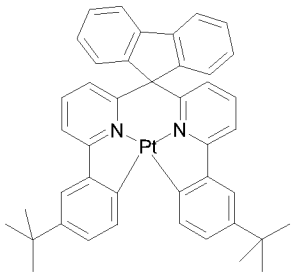
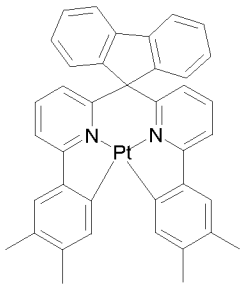
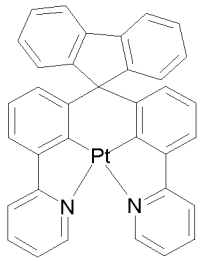
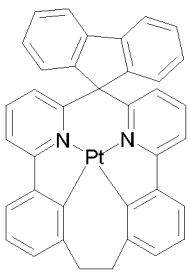
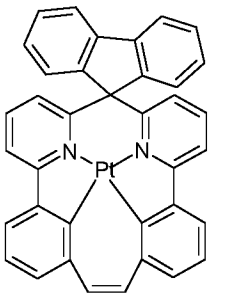
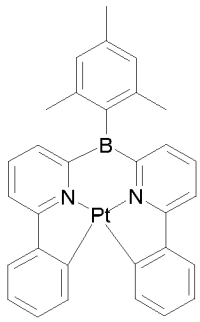
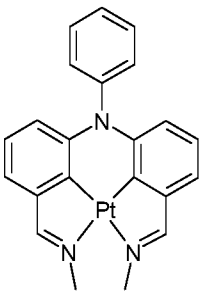
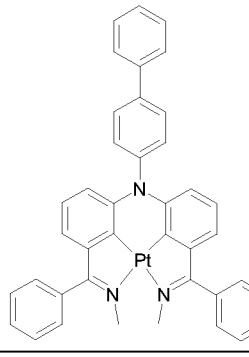
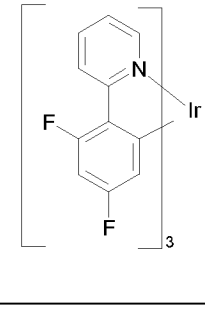
30

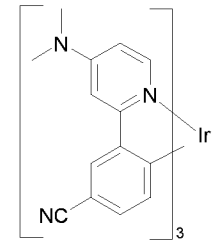
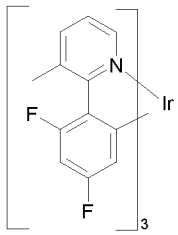
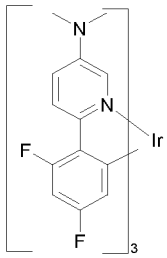
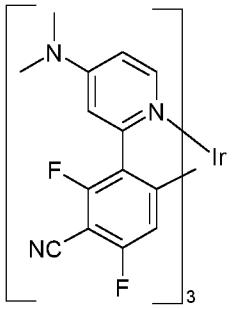
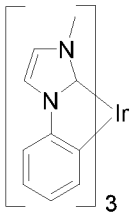
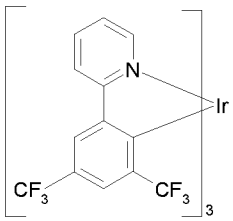
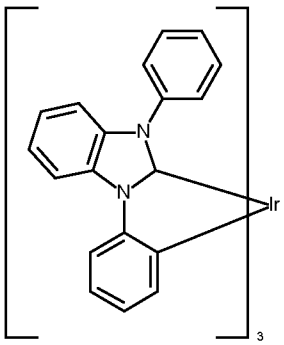
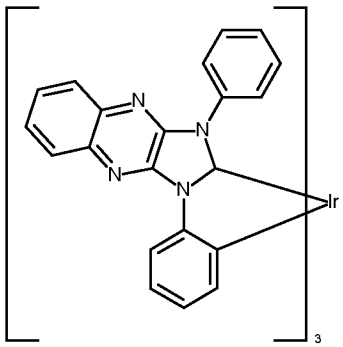
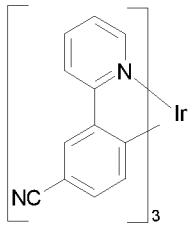
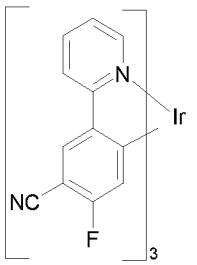
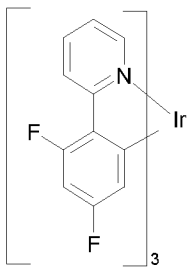
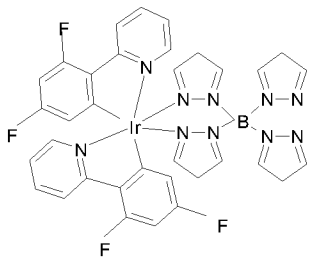
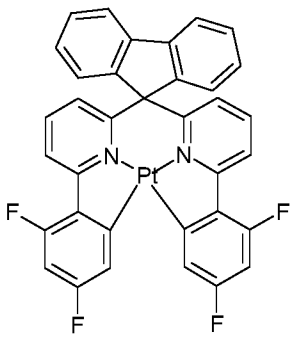
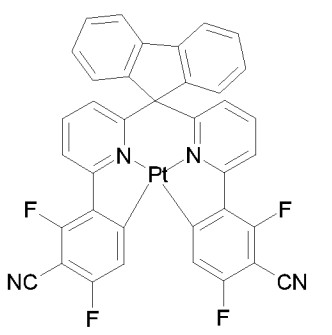
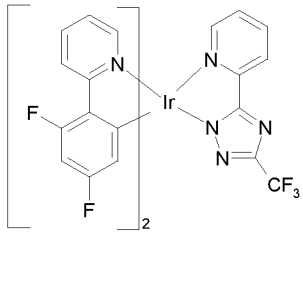
		
		
		
		
		

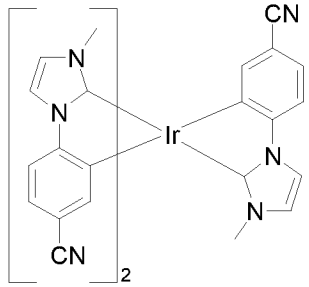
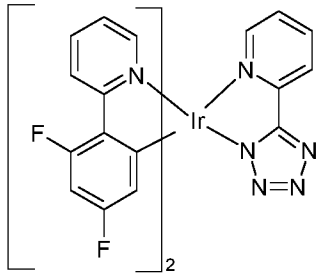
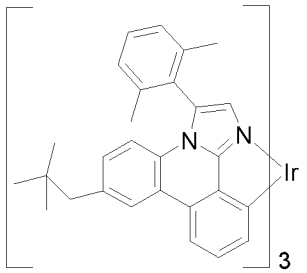
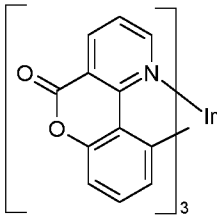
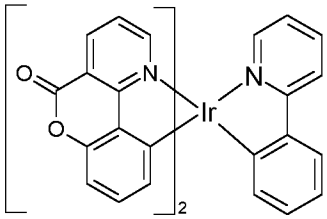
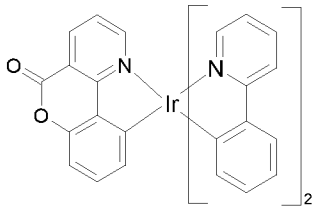
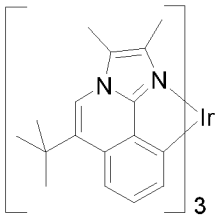
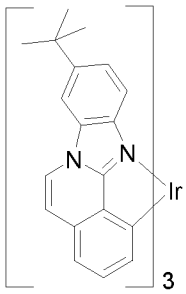
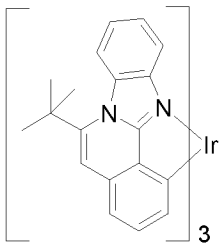
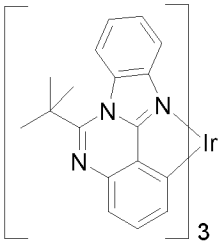
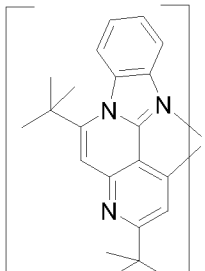
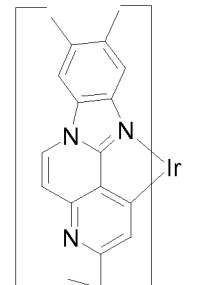
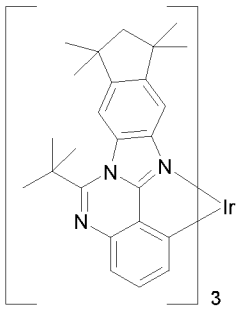
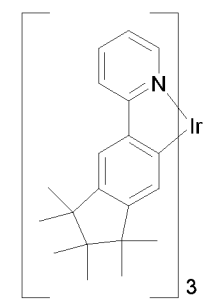
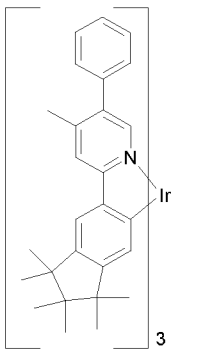
30

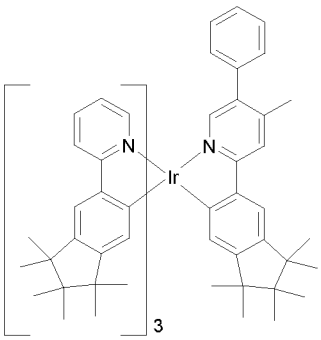
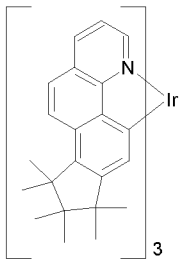
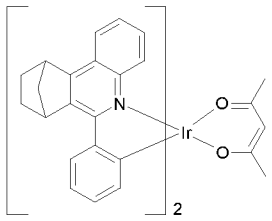
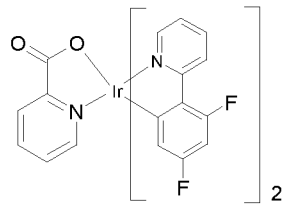
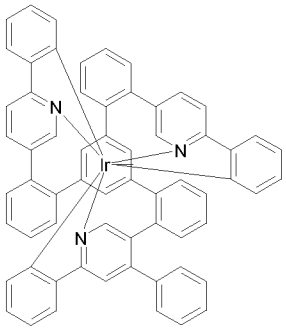
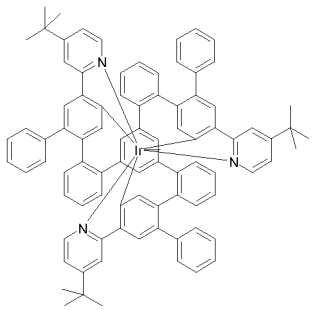
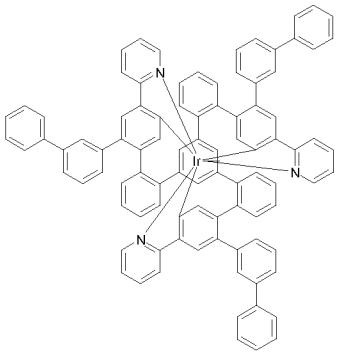
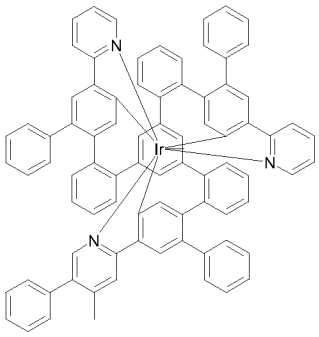
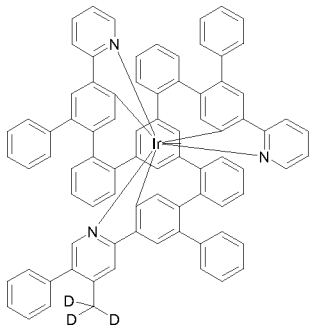
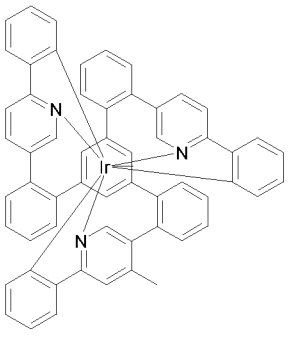
		
		
		
		
		

30

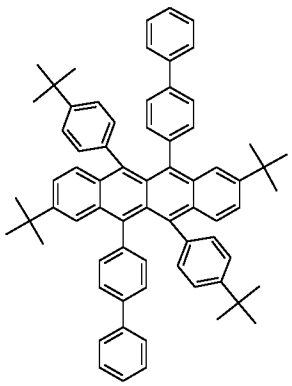
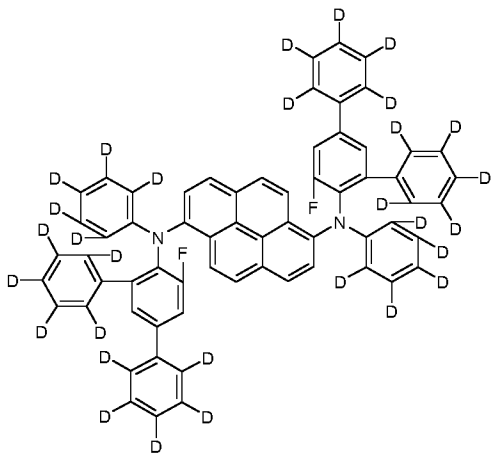
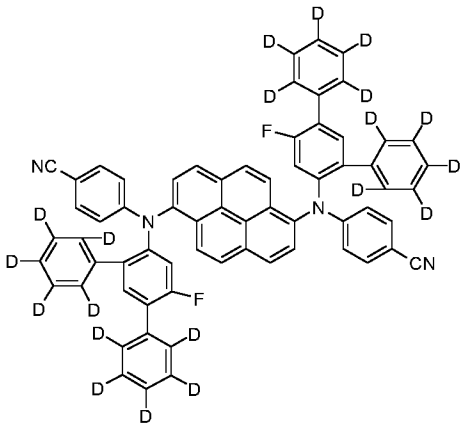
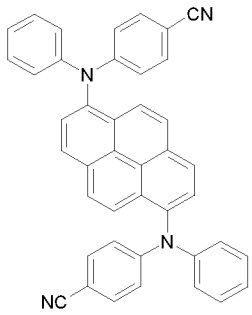
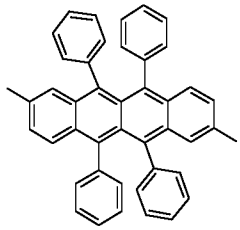
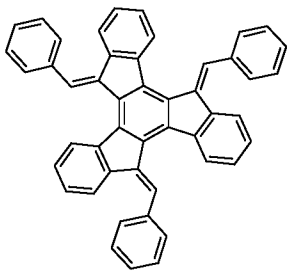
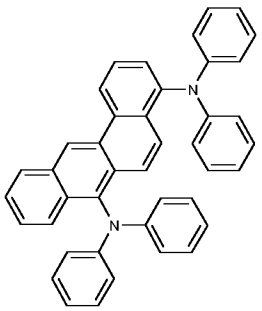
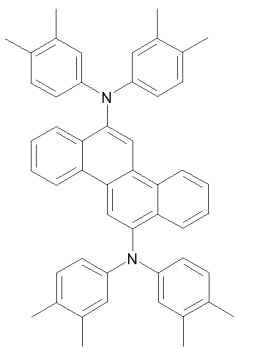
30

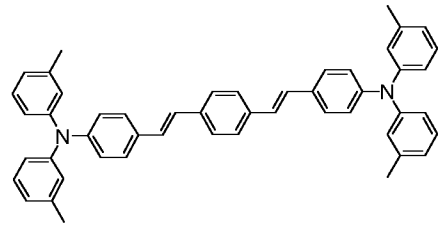
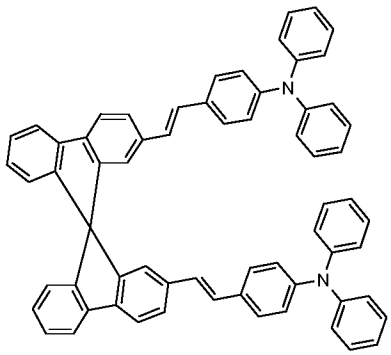
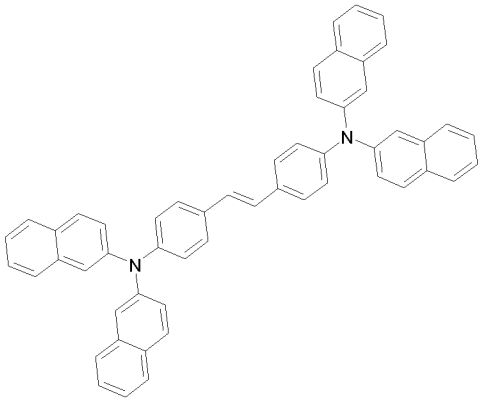
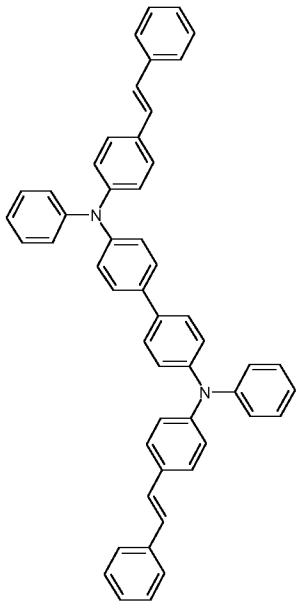
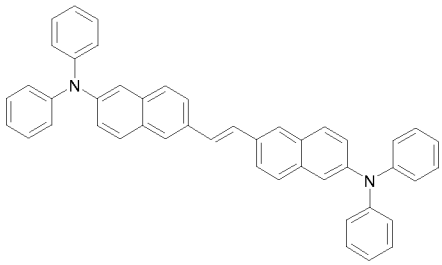
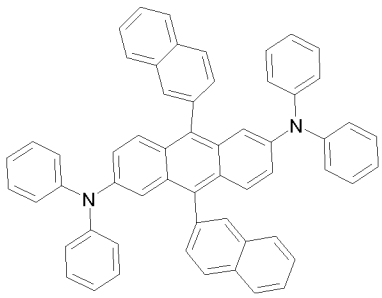
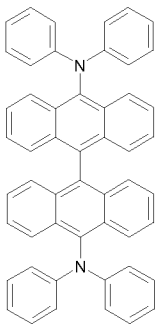
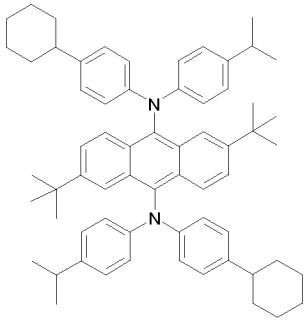
		
		
		
		

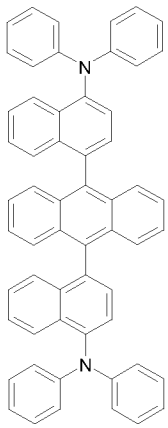
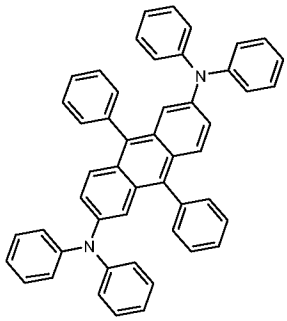
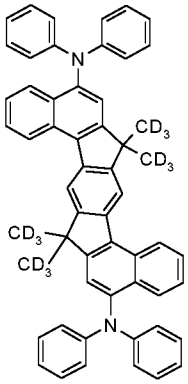
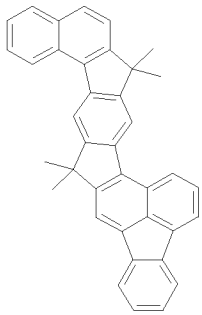
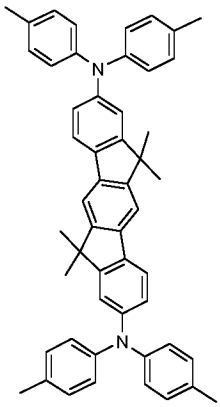
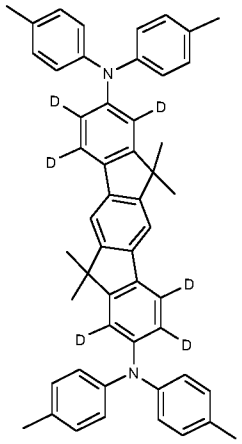
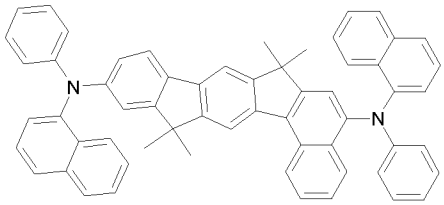
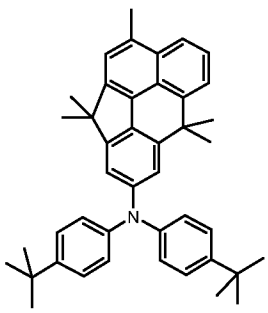
Bevorzugte fluoreszierende emittierende Verbindungen sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält.

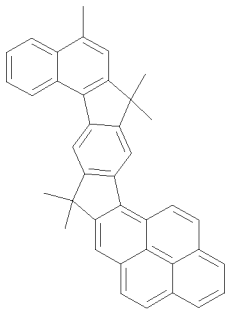
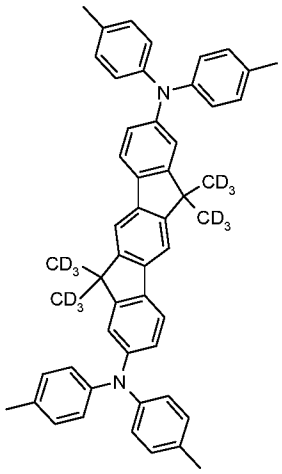
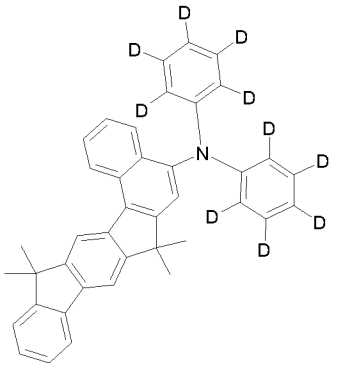
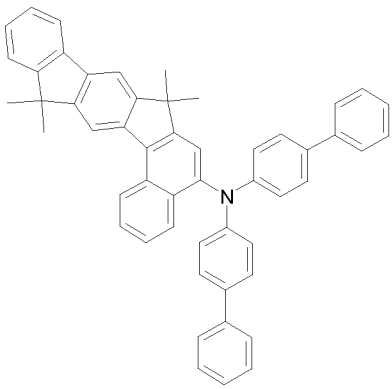
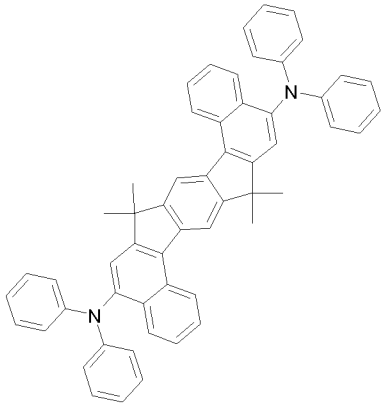
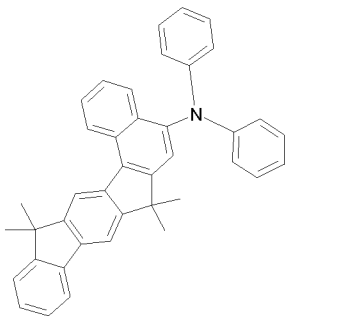
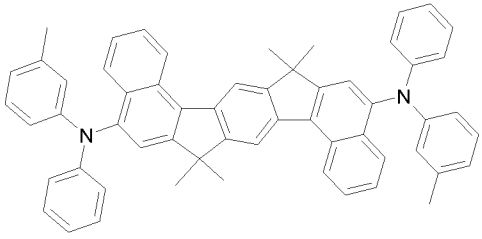
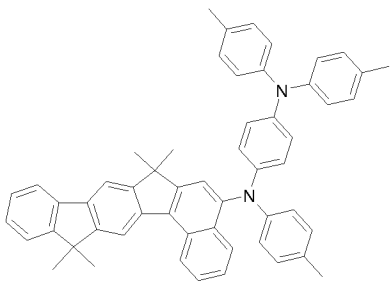
Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte emittierende Verbindungen sind Indenofluorenamine bzw. -diamine, Benzoindenofluorenamine bzw. -diamine, und Dibenzoindenofluorenamine bzw. -diamine, sowie Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenfalls bevorzugt sind Pyren-Arylamine. Ebenfalls bevorzugt sind Benzoindenofluoren-Amine, Benzofluoren-Amine, erweiterte Benzoindenofluorene, Phenoxazine, und Fluoren-Derivate, die mit Furan-Einheiten oder mit Thiophen-Einheiten verbunden sind.

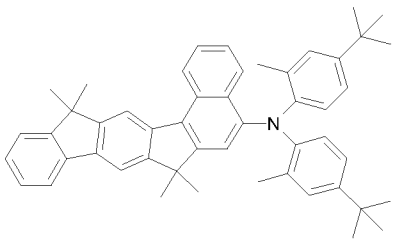
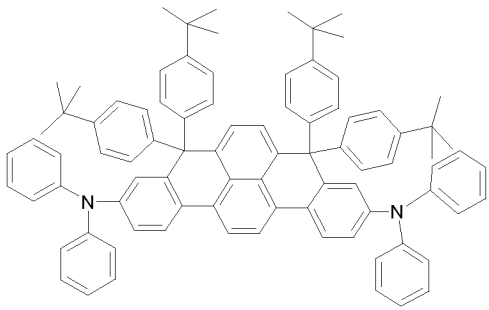
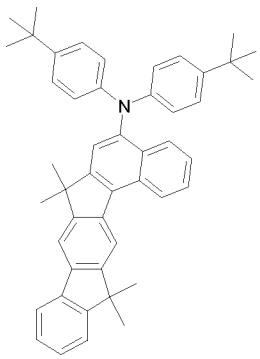
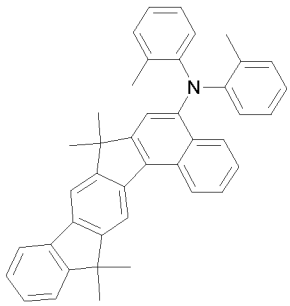
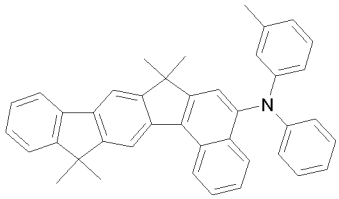
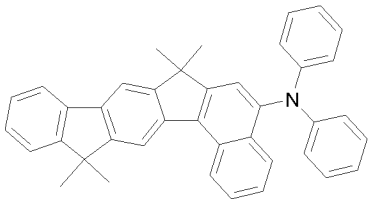
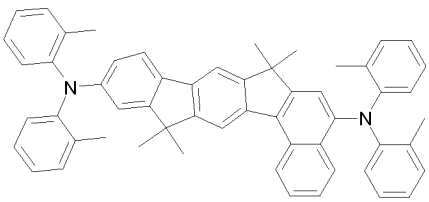
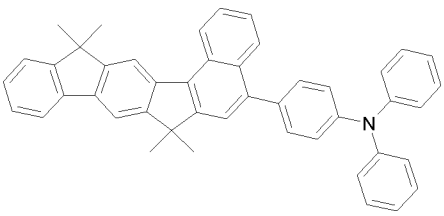
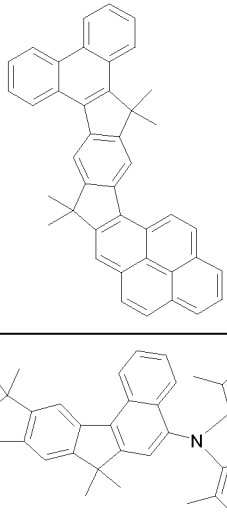
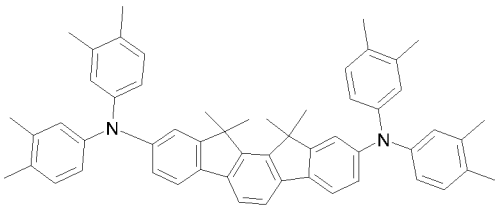
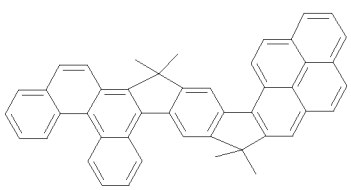
Bevorzugte Verbindungen zur Verwendung als fluoreszierende Emitter sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

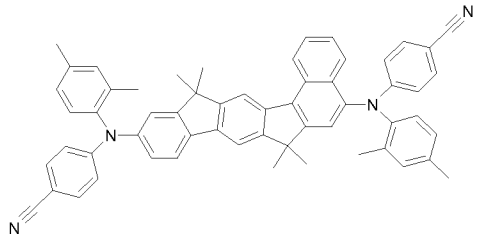
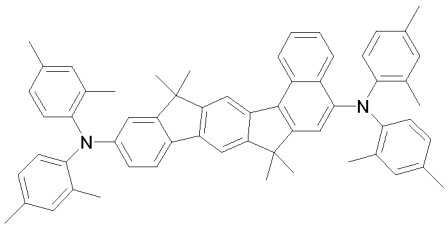
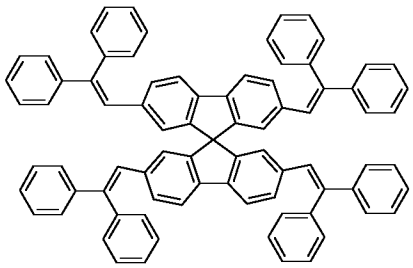
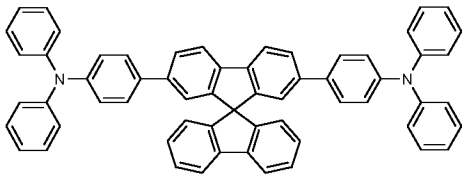
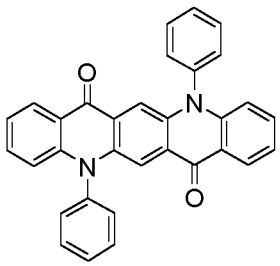
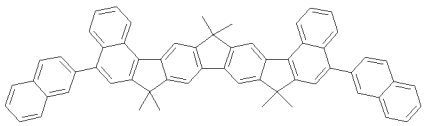
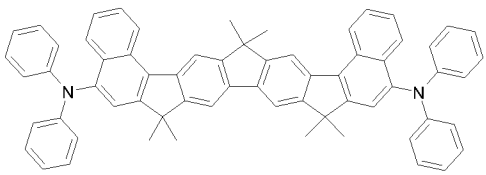
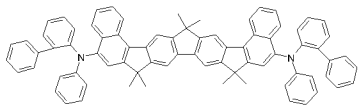
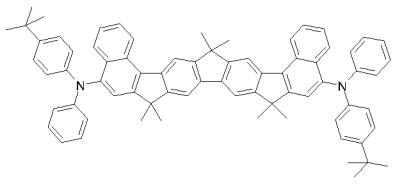
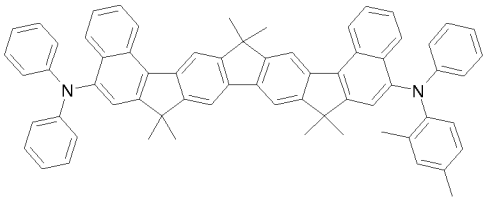
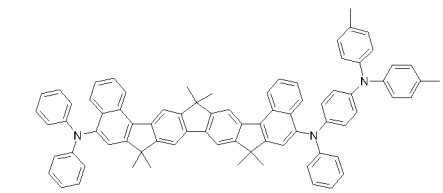
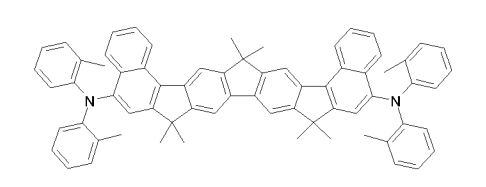
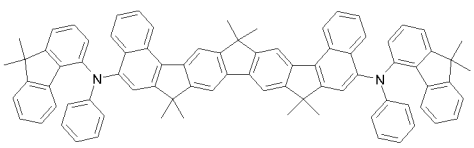
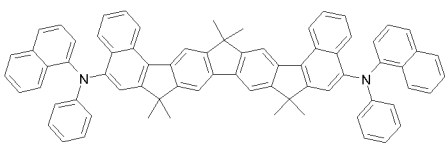
	
	
	
	

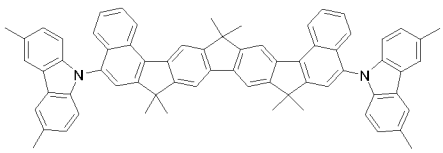
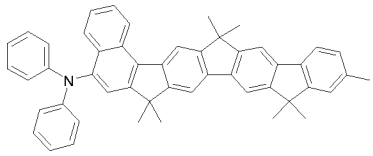
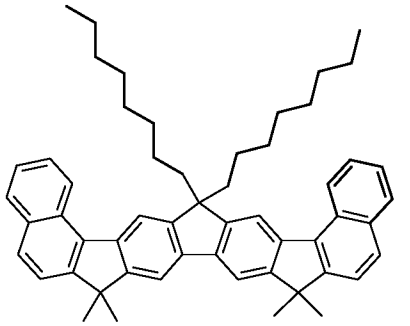
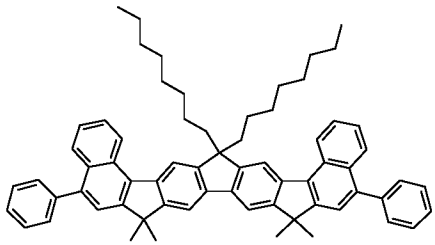
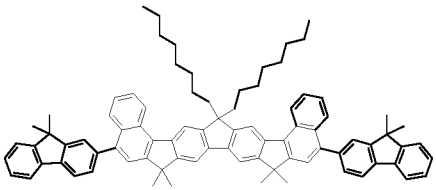
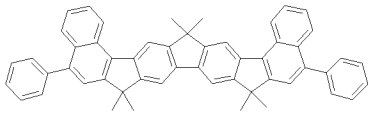
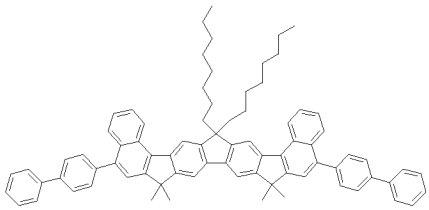
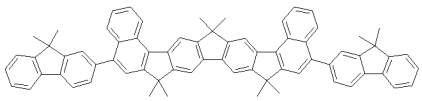
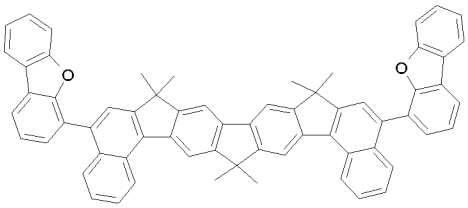
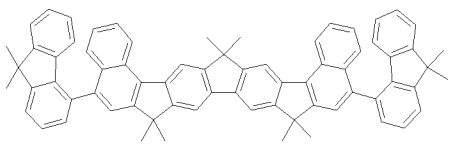
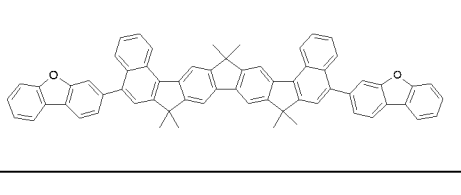
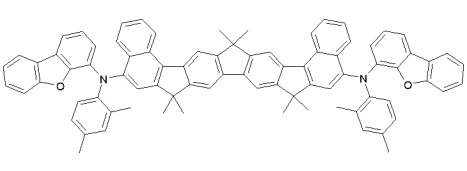
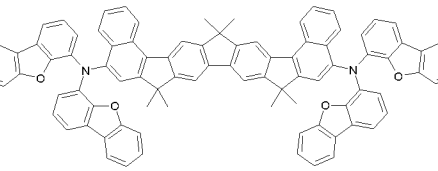
	
	
	
	

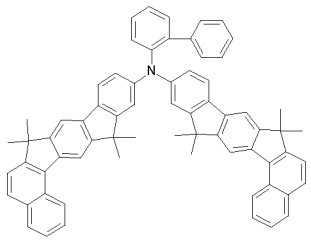
	
	
	
	

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die emittierende Schicht der elektronischen Vorrichtung genau eine Matrixverbindung. Unter einer Matrixverbindung wird eine Verbindung verstanden, die keine emittierende Verbindung ist. Diese Ausführungsform ist insbesondere bevorzugt bei fluoreszierenden emittierenden Schichten.

Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform enthält die emittierende Schicht der elektronischen Vorrichtung genau zwei oder mehr, bevorzugt genau zwei Matrixverbindungen. Diese Ausführungsform, die auch als mixed-Matrix-System bezeichnet wird, ist insbesondere bevorzugt bei phosphoreszierenden emittierenden Schichten.

Der Gesamtanteil aller Matrixmaterialien im Fall einer phosphoreszierenden emittierenden Schicht beträgt bevorzugt zwischen 50.0 und 99.9 %, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 85.0 und 97.0 %.

Unter der Angabe des Anteils in % wird dabei im Fall von Schichten, die aus der Gasphase aufgetragen werden, der Anteil in Volumen-% verstanden, und im Fall von Schichten, die aus Lösung aufgetragen werden, der Anteil in Gewichts-% verstanden.

Entsprechend beträgt der Anteil der phosphoreszierenden emittierenden Verbindung bevorzugt zwischen 0.1 und 50.0 %, besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 3.0 und 15.0 %.

Der Gesamtanteil aller Matrixmaterialien im Fall einer fluoreszierenden emittierenden Schicht beträgt bevorzugt zwischen 50.0 und 99.9 %, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 %.

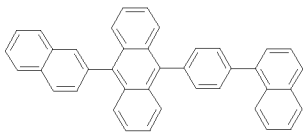
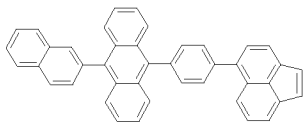
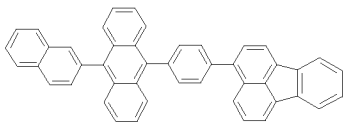
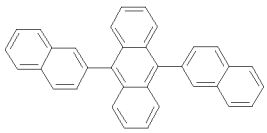
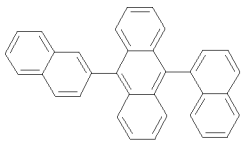
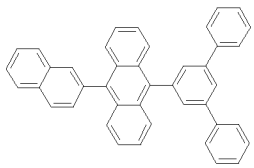
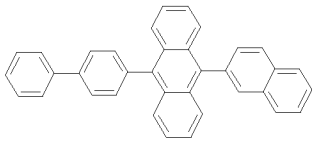
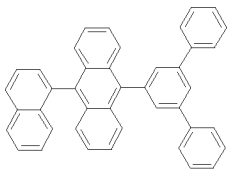
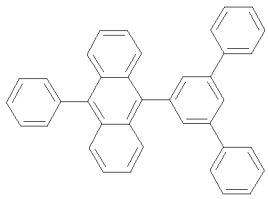
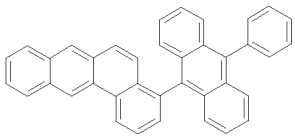
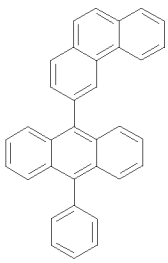
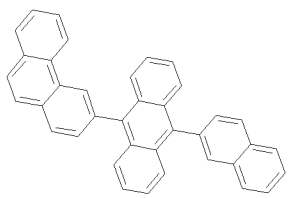
Entsprechend beträgt der Anteil der fluoreszierenden emittierenden Verbindung zwischen 0.1 und 50.0 %, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 % und besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 %.

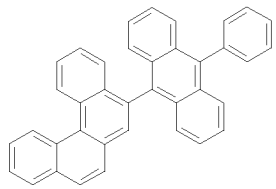
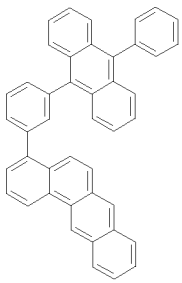
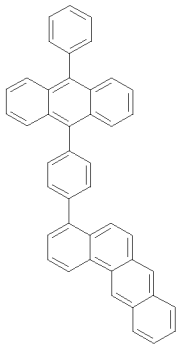
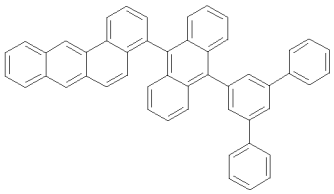
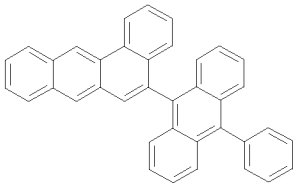
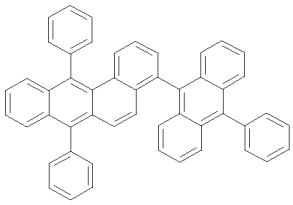
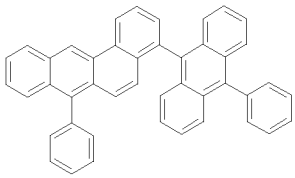
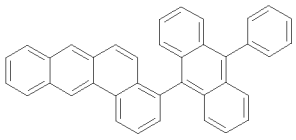
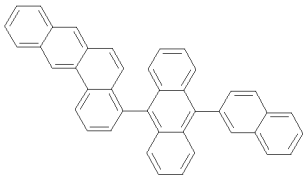
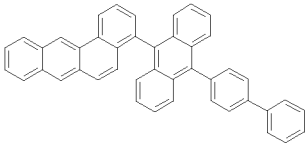
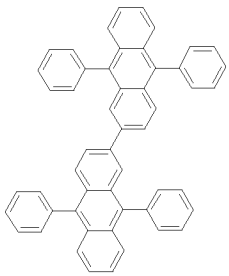
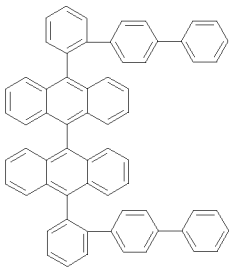
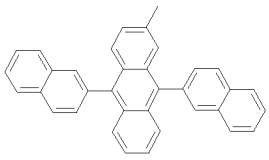
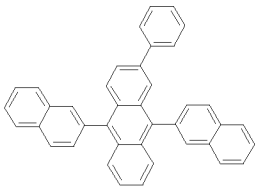
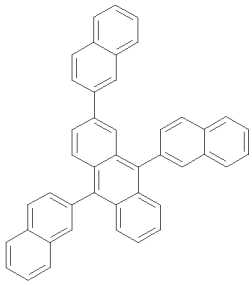
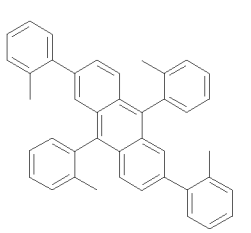
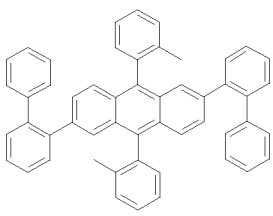
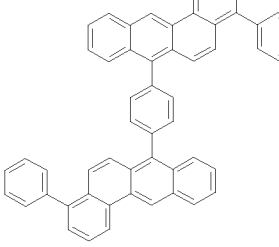
Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit unter anderem lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit unter anderem elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Weitere Matrixmaterialien, die in mixed-Matrix-Systemen vorhanden sein können, sind Verbindungen mit großer Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO (Wide-Bandgap-Materialien). Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

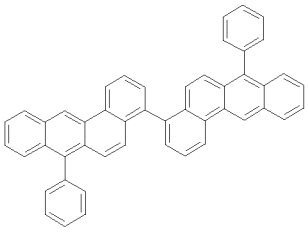
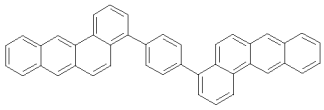
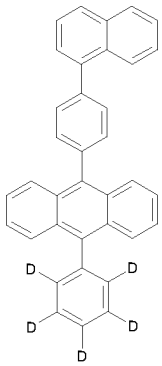
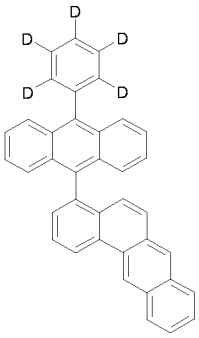
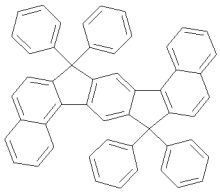
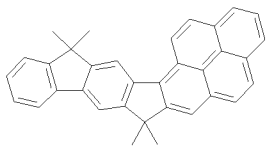
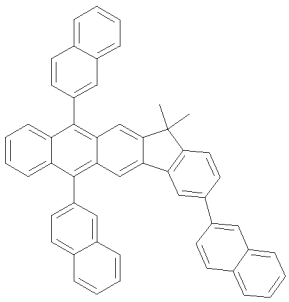
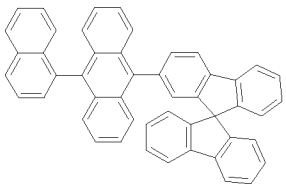
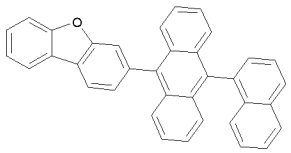
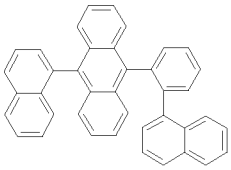
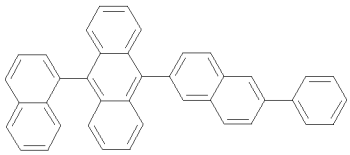
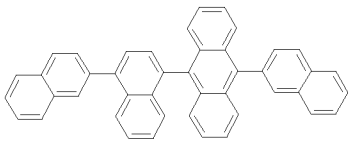
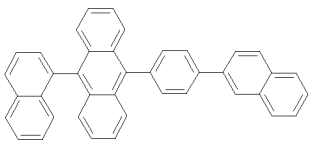
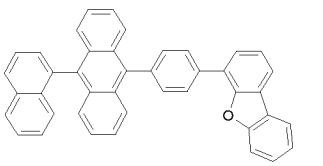
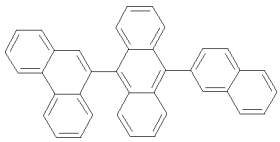
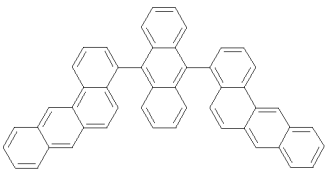
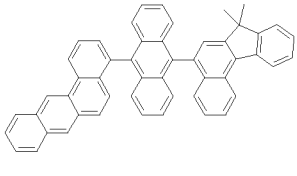
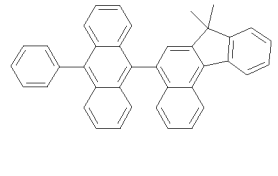
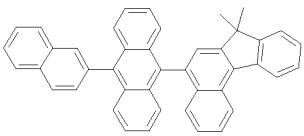
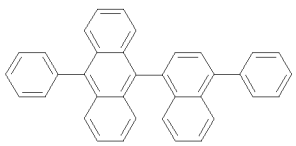
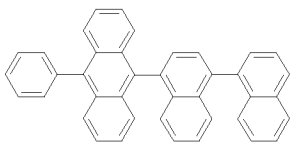
Bevorzugte Matrixmaterialien für fluoreszierende emittierende Verbindungen sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2‘,7,7‘-Tetraphenylspirobifluoren), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene, der polypodalen Metallkomplexe, der lochleitenden Verbindungen, der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, und Sulfoxide; der Atropisomere, der Boronsäurederivate und der Benzanthracene. Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt

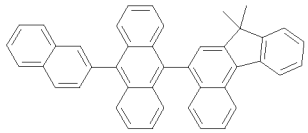
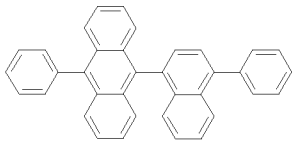
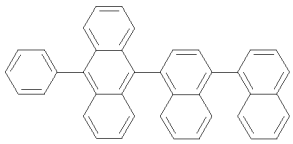
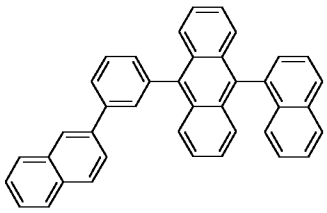
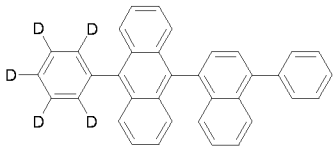
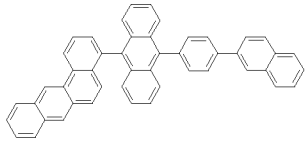
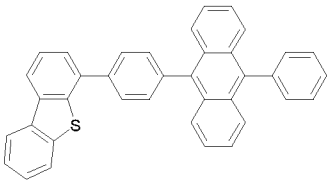
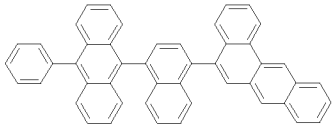
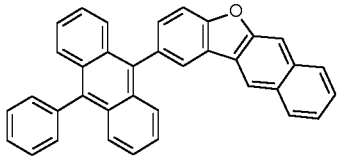
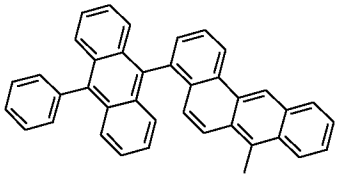
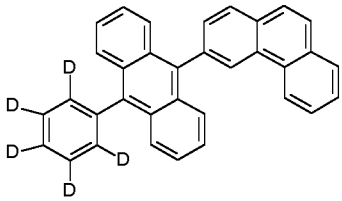
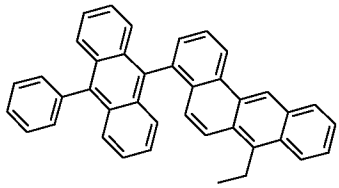
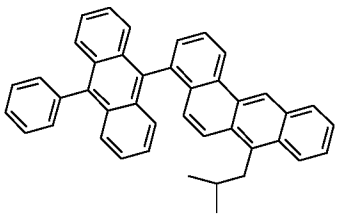
aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene,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

Bevorzugte Matrixmaterialien für fluoreszierende emittierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, Indenocarbazolderivate, Azacarbazolderivate, bipolare Matrixmaterialien, Silane, Azaborole oder Boronester, Triazinderivate, Zinkkomplexe, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, Diazaphosphol-Derivate, überbrückte Carbazol-Derivate, Triphenylenderivate, oder Lactame.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die elektronische Vorrichtung genau eine emittierende Schicht.

Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform enthält die elektronische Vorrichtung mehrere emittierende Schichten, bevorzugt 2, 3 oder 4 emittierende Schichten. Dies ist insbesondere bevorzugt für weiß emittierende elektronische Vorrichtungen.

Besonders bevorzugt weisen die emittierenden Schichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass die elektronische Vorrichtung weißes Licht emittiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues, grünes, gelbes, orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei jeweils eine der drei Schichten blaue, jeweils eine der drei Schichten grüne und jeweils eine der drei Schichten orangefarbene oder rote Emission zeigt. Für die Erzeugung von weißem Licht kann anstelle mehrerer farbig emittierender Emitterverbindungen auch eine einzelne Emitterverbindung verwendet werden, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die elektronische Vorrichtung zwei oder drei, bevorzugt drei, gleiche oder verschiedene Schichtenabfolgen übereinander gestapelt, wobei jede der Schichtenabfolgen jeweils die folgenden Schichten umfasst: Lochinjektionsschicht, lochtransportierende Schicht, Elektronenblockierschicht, emittierende Schicht, und Elektronentransportschicht, und wobei wenigstens eine, bevorzugt alle der Schichtabfolgen folgende Schichten enthalten:

- eine Lochinjektionsschicht, die zwischen Anode und emittierender Schicht angeordnet ist;
- eine lochtransportierende Schicht, die zwischen Lochinjektionsschicht und emittierender Schicht angeordnet ist und die anodenseitig direkt an die emittierende Schicht angrenzt, und die zwei unterschiedliche

Verbindungen enthält, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen.

Zwischen den Schichtabfolgen ist bevorzugt jeweils eine Doppelschicht aus aneinandergrenzender n-CGL und p-CGL angeordnet, wobei die n-CGL anodenseitig angeordnet ist und die p-CGL entsprechend kathodenseitig. CGL steht dabei für charge generation layer, also Ladungserzeugungsschicht. Materialien zur Verwendung in derartigen Schichten sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt wird in der p-CGL ein p-dotiertes Amin verwendet, besonders bevorzugt ein Material, das gewählt ist aus den unten genannten bevorzugten Strukturklassen von Lochtransportmaterialien.

Die lochtransportierende Schicht hat bevorzugt eine Schichtdicke von 20 nm bis 300 nm, besonders bevorzugt von 30 nm bis 250 nm. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die lochtransportierende Schicht eine Schichtdicke von höchstens 250 nm hat.

Bevorzugt enthält die lochtransportierende Schicht genau 2, 3 oder 4, bevorzugt genau 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt genau 2 unterschiedliche Verbindungen, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen.

Bevorzugt besteht die lochtransportierende Schicht aus Verbindungen entsprechend einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II). Unter „bestehen aus“ wird dabei verstanden, dass keine weiteren Verbindungen in der Schicht vorliegen, wobei geringfügige Verunreinigungen, wie sie im Herstellprozess von OLEDs üblicherweise auftreten, nicht als weitere Verbindungen in der Schicht gelten.

Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform enthält die lochtransportierende Schicht zusätzlich zu den Verbindungen entsprechend

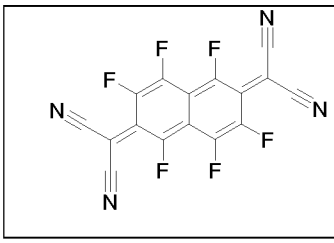
einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) einen p-Dotanden.

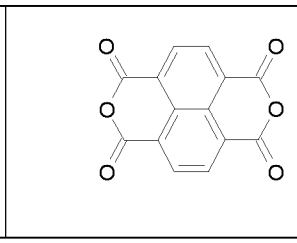
Als p-Dotanden werden gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt solche organischen Elektronenakzeptorverbindungen eingesetzt, die eine oder mehrere der anderen Verbindungen der Mischung oxidieren können.

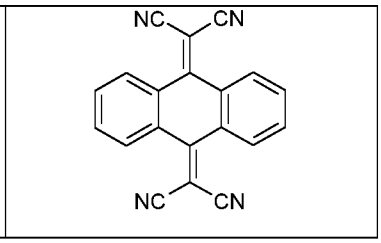
Besonders bevorzugt als p-Dotanden sind Chinodimethanverbindungen, Azaindenofluorendione, Azaphenalene, Azatriphenylene, I_2, Metallhalogenide, bevorzugt Übergangsmetallhalogenide, Metalloxide, bevorzugt Metalloxide enthaltend mindestens ein Übergangsmetall oder ein Metall der 3. Hauptgruppe, und Übergangsmetallkomplexe, bevorzugt Komplexe von Cu, Co, Ni, Pd und Pt mit Liganden enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom als Bindungsstelle. Bevorzugt sind weiterhin Übergangsmetalloxide als Dotanden, bevorzugt Oxide von Rhenium, Molybdän und Wolfram, besonders bevorzugt Re_2O_7, MoO_3, WO_3 und ReO_3. Nochmals weiterhin bevorzugt sind Komplexe von Bismut in der Oxidationsstufe (III), insbesondere Bismut(III)-Komplexe mit elektronenarmen Liganden, insbesondere Carboxylat-Liganden.

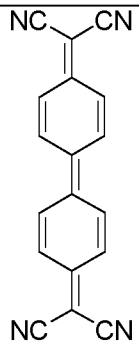
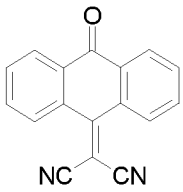
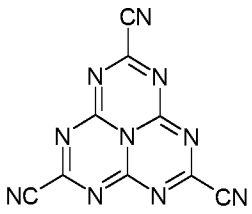
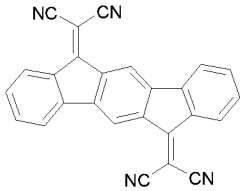
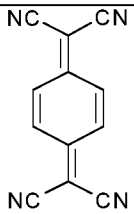
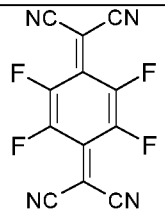
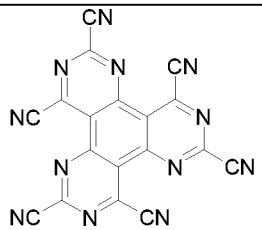
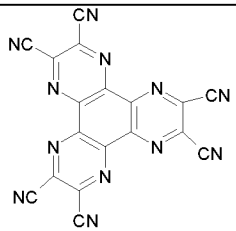
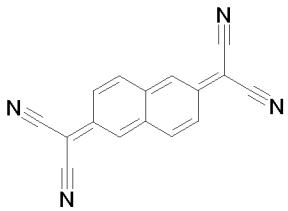
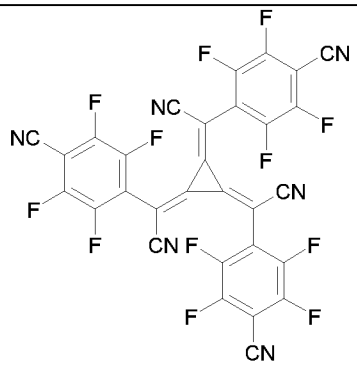
Die p-Dotanden liegen bevorzugt weitgehend gleichmäßig verteilt in der p-dotierten Schicht vor. Dies kann beispielsweise durch Co-Verdampfung des p-Dotanden und der Lochtransportmaterial-Matrix erreicht werden. Der p-Dotand liegt bevorzugt in einem Anteil von 1 bis 10 % in der p-dotierten Schicht vor.

Bevorzugt sind als p-Dotanden insbesondere die folgenden Verbindungen:







(D-1)	(D-2)	(D-3)
		
(D-4)	(D-5)	(D-6)
		
(D-7)	(D-8)	(D-9)
		
(D-10)	(D-11)	(D-12)
		
(D-13)		

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die lochtransportierende Schicht zwei unterschiedliche Verbindungen, die einer Formel (I) entsprechen.

Die beiden unterschiedlichen Verbindungen, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen, sind bevorzugt in einem Anteil von jeweils mindestens 5% in der lochtransportierenden Schicht enthalten. Besonders bevorzugt sind sie in einem Anteil von mindestens 10% enthalten. Es ist bevorzugt, dass eine der Verbindungen in einem höheren Anteil als die andere Verbindung vorliegt, besonders bevorzugt in einem Anteil, der zwei- bis fünfmal so hoch ist wie der Anteil der anderen Verbindung. Dies ist insbesondere bevorzugt für den Fall, dass die lochtransportierende Schicht genau zwei Verbindungen enthält, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formel (I) und (II) entsprechen. Bevorzugt liegt für eine der Verbindungen der Anteil in der Schicht bei 15% bis 35%, und für die andere der beiden Verbindungen liegt der Anteil in der Schicht bei 65% bis 85%.

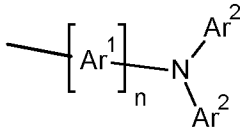
Unter den Formeln (I) und (II) ist die Formel (I) bevorzugt.

Für Formel (I) und/oder (II) gelten eine oder mehrere, bevorzugt alle Bevorzugungen gewählt aus den folgenden Bevorzugungen:

Die Verbindungen weisen gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine einzige Aminogruppe auf. Unter einer Aminogruppe wird eine Gruppe verstanden, die ein Stickstoffatom mit drei Bindungspartnern aufweist. Bevorzugt wird darunter eine Gruppe verstanden, in der drei Gruppen gewählt aus aromatischen und heteroaromatischen Gruppen an ein Stickstoffatom binden.

Die Verbindungen weisen gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform genau zwei Aminogruppen auf.

Z ist bevorzugt gleich CR^1, wobei Z gleich C ist, wenn eine Gruppe



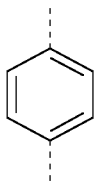
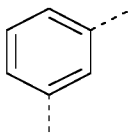
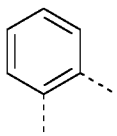
daran gebunden ist;

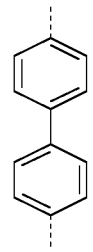
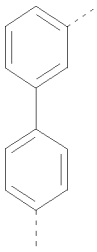
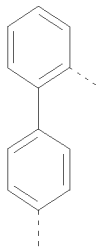
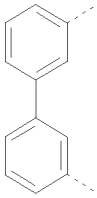
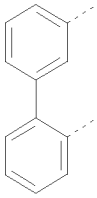
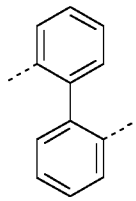
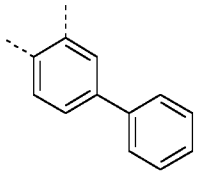
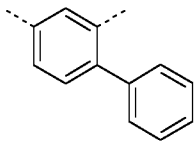
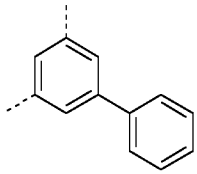
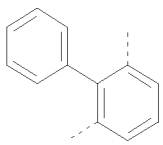
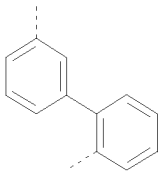
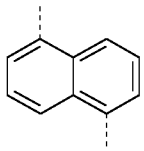
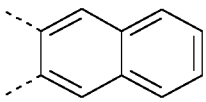
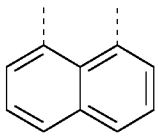
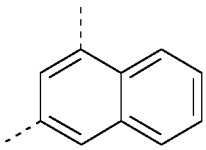
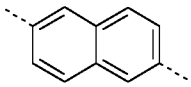
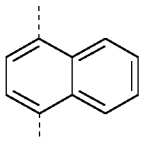
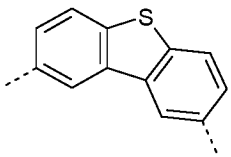
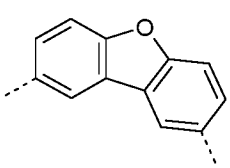
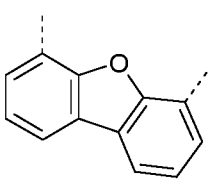
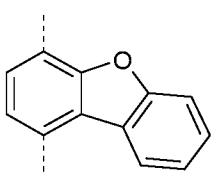
X ist bevorzugt eine Einfachbindung;

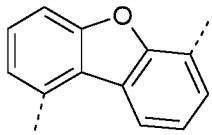
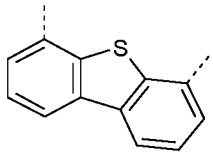
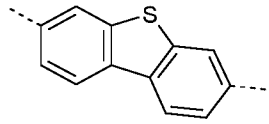
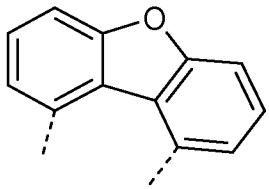
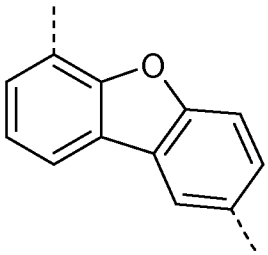
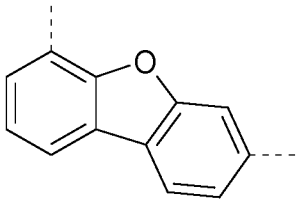
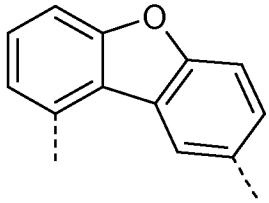
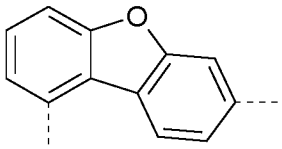
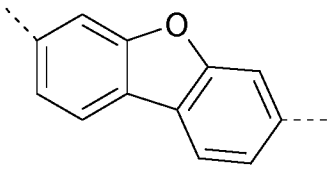
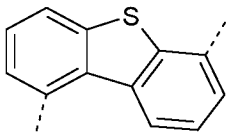
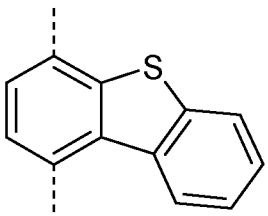
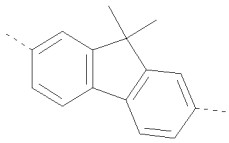
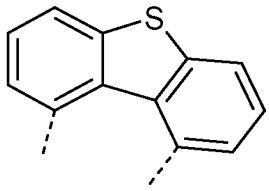
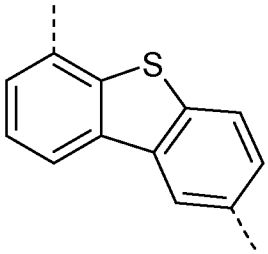
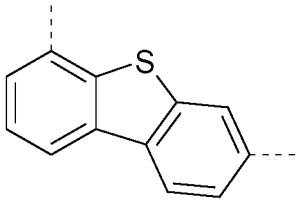
Ar^1 ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus divalenten Gruppen abgeleitet von Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Fluoren, Indenofluoren, Indenocarbazol, Spirobifluoren, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, und Carbazol, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind. Ganz besonders bevorzugt ist Ar^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine divalente Gruppe abgeleitet von Benzol, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert ist. Gruppen Ar^1 können bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sein.

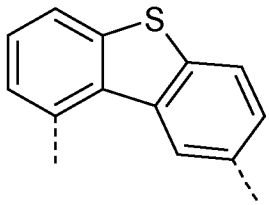
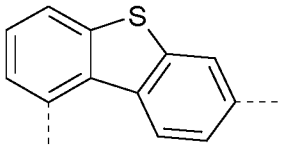
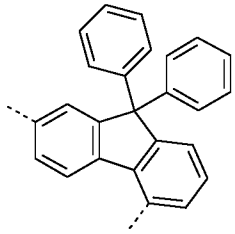
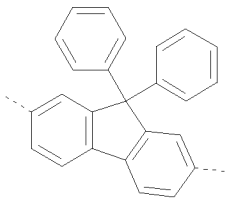
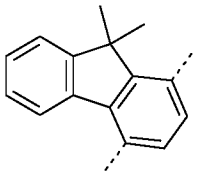
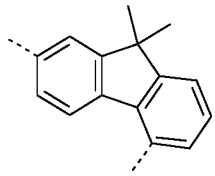
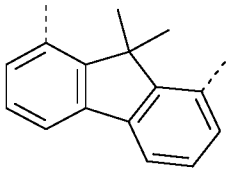
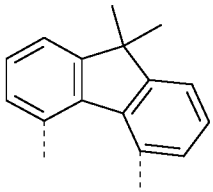
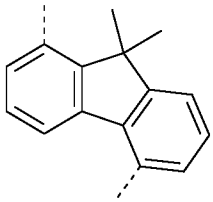
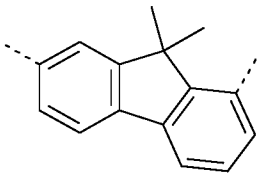
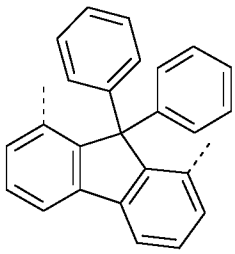
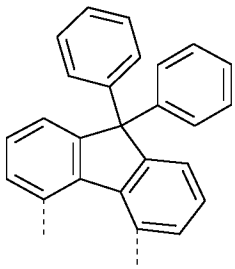
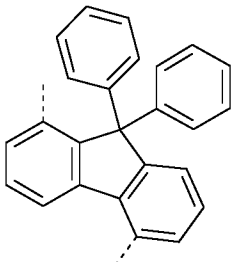
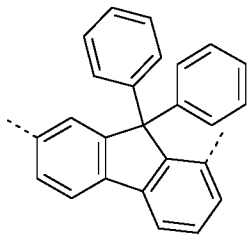
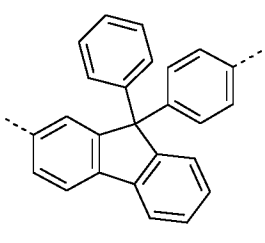
Index n ist bevorzugt gleich 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 0 oder 1, und ganz besonders bevorzugt gleich 0.

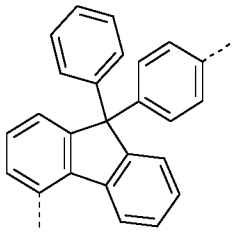
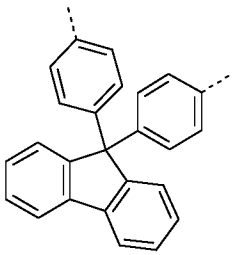
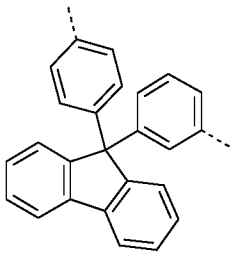
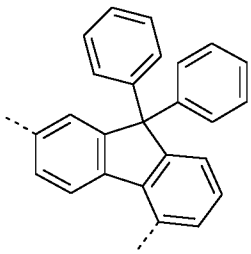
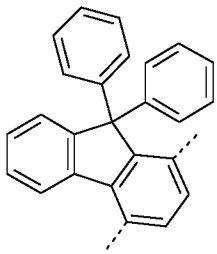
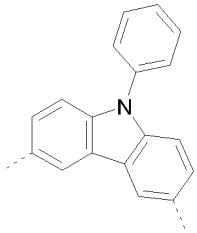
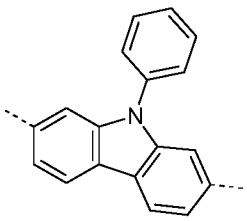
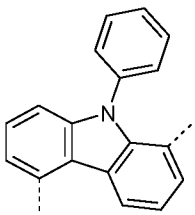
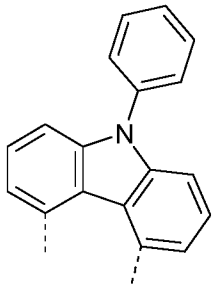
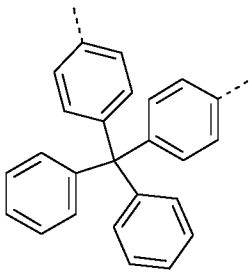
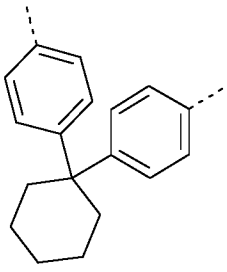
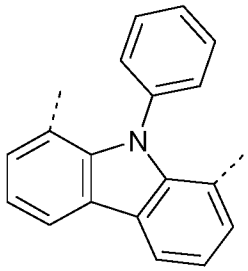
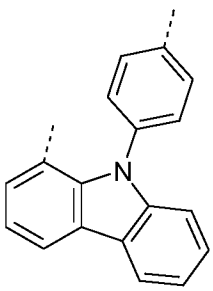
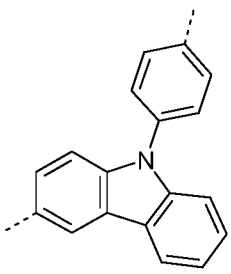
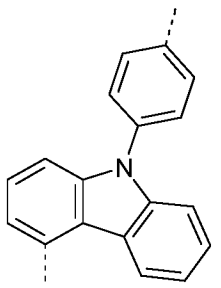
Bevorzugte Gruppen $-(Ar^1)_n-$ für den Fall n=1 entsprechen den folgenden Formeln:

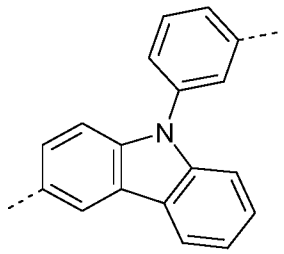
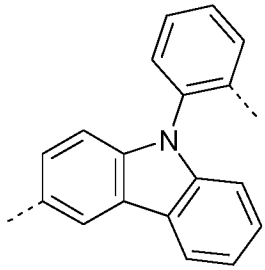
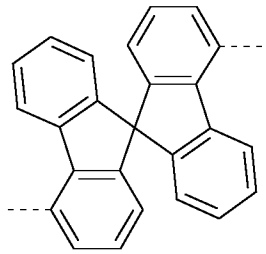
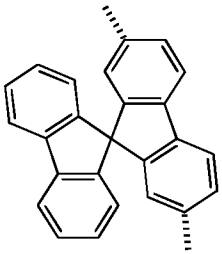
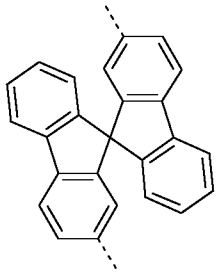
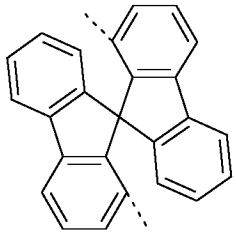
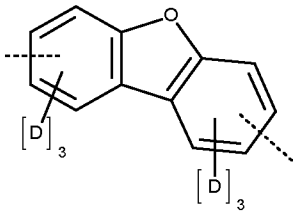
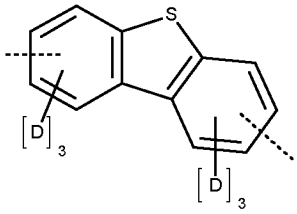
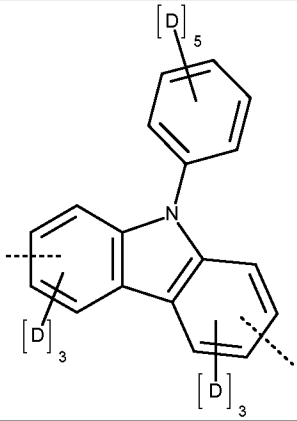
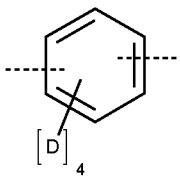
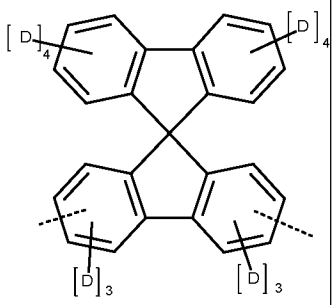
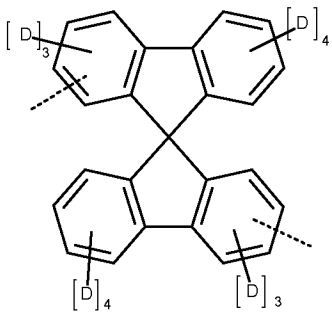
		
Ar^1-1	Ar^1-2	Ar^1-3

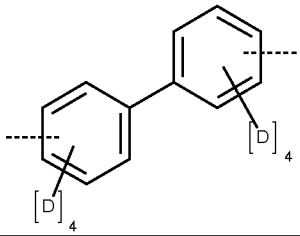
		
Ar^1-4	Ar^1-5	Ar^1-6
		
Ar^1-7	Ar^1-8	Ar^1-9
		
Ar^1-10	Ar^1-11	Ar^1-12
		
Ar^1-13	Ar^1-14	Ar^1-15
		
Ar^1-16	Ar^1-17	Ar^1-18
		
Ar^1-19	Ar^1-20	Ar^1-21
		

Ar^1-22	Ar^1-23	Ar^1-24
		
Ar^1-25	Ar^1-26	Ar^1-27
		
Ar^1-28	Ar^1-29	Ar^1-30
		
Ar^1-31	Ar^1-32	Ar^1-33
		
Ar^1-34	Ar^1-35	Ar^1-36
		
Ar^1-37	Ar^1-38	Ar^1-39

		
Ar^1-40	Ar^1-41	Ar^1-42
		
Ar^1-43	Ar^1-44	Ar^1-45
		
Ar^1-46	Ar^1-47	Ar^1-48
		
Ar^1-49	Ar^1-50	Ar^1-51
		
Ar^1-52	Ar^1-53	Ar^1-54

		
Ar^1-55	Ar^1-56	Ar^1-57
		
Ar^1-58	Ar^1-59	Ar^1-60
		
Ar^1-61	Ar^1-62	Ar^1-63
		
Ar^1-64	Ar^1-65	Ar^1-66
		
Ar^1-67	Ar^1-68	Ar^1-69

		
Ar^1-70	Ar^1-71	Ar^1-72
		
Ar^1-73	Ar^1-74	Ar^1-75
		
Ar^1-76	Ar^1-77	Ar^1-78
		
Ar^1-79	Ar^1-80	Ar^1-81

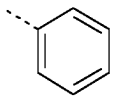
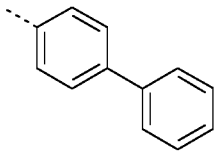
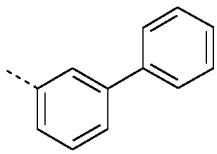
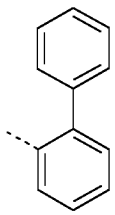
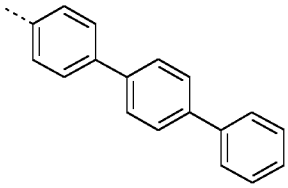
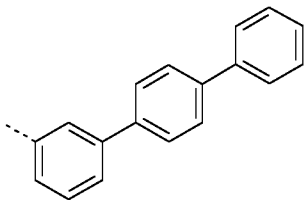
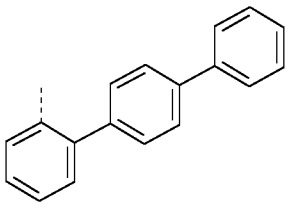
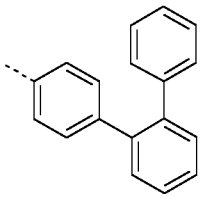
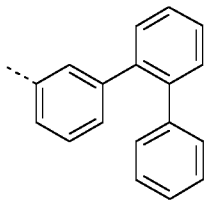
		
Ar^1-82		

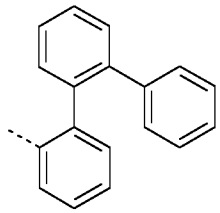
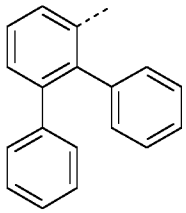
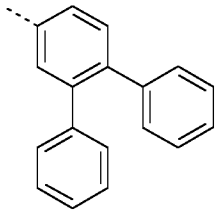
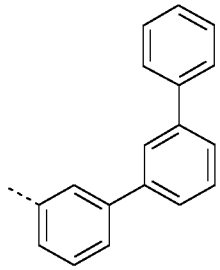
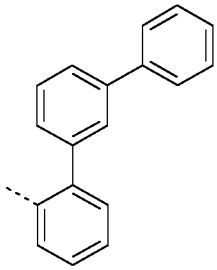
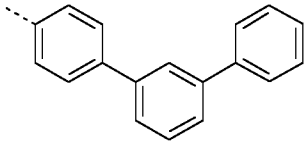
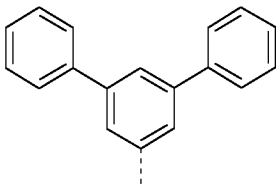
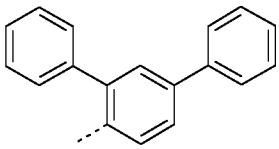
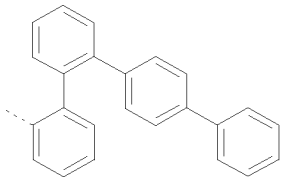
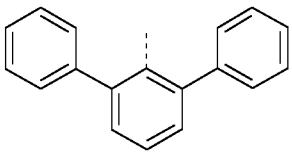
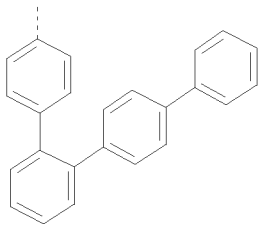
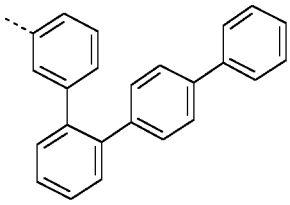
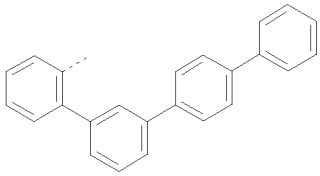
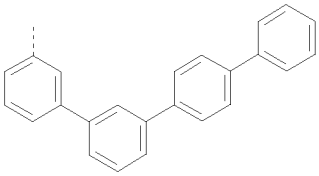
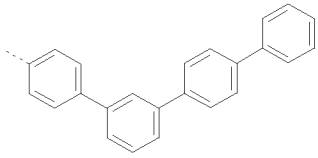
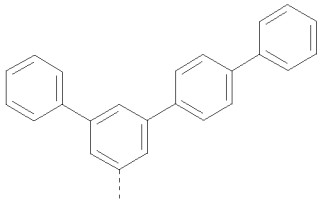
wobei die gestrichelten Linien die Bindungen an den Rest der Formel darstellen, und wobei die Gruppen an den unsubstituiert gezeichneten Positionen jeweils mit Resten R^2 substituiert sind, wobei die Reste R^2 in diesen Positionen bevorzugt H sind.

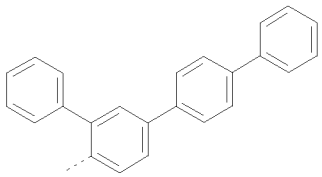
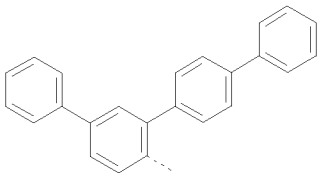
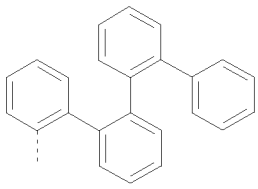
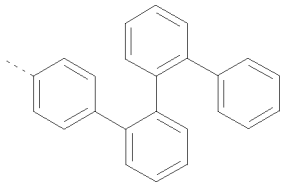
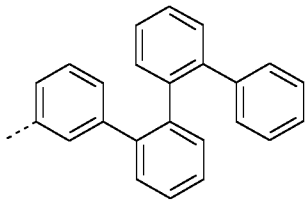
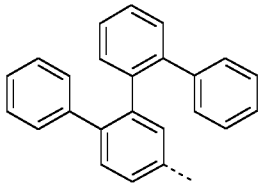
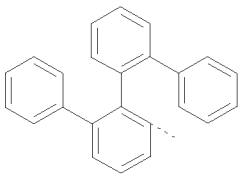
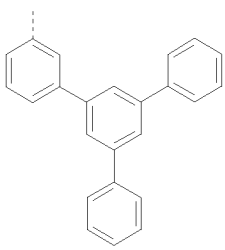
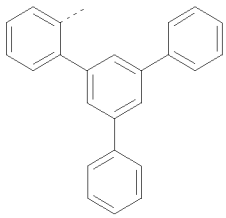
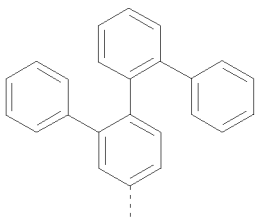
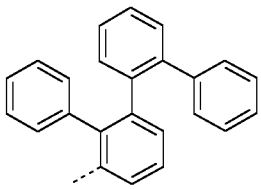
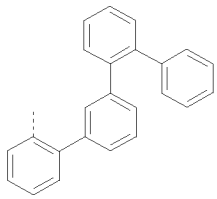
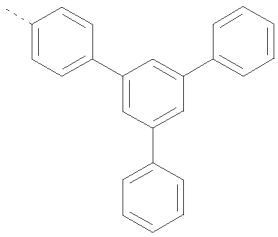
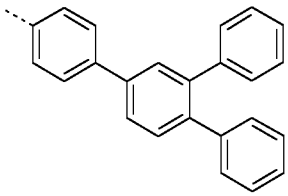
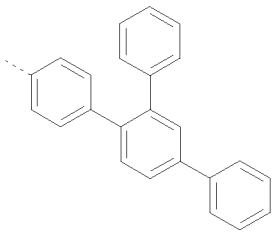
Gruppen Ar^2 sind bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus monovalenten Gruppen abgeleitet von Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Naphthalin, Fluoren, insbesondere 9,9'-Dimethylfluoren und 9,9'-Diphenylfluoren, 9-Sila-Fluoren, insbesondere 9,9‘-Dimethyl-9-silafluoren und 9,9‘-Diphenyl-9-silafluoren, Benzofluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Indenocarbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Benzocarbazol, Carbazol, Benzofuran, Benzothiophen, Indol, Chinolin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, und Triazin, wobei die monovalenten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind. Alternativ bevorzugt können die Gruppen Ar^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sein aus Kombinationen von Gruppen, die abgeleitet sind von Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Naphthalin, Fluoren, insbesondere 9,9'-Dimethylfluoren und 9,9'-Diphenylfluoren, 9-Sila-Fluoren, insbesondere 9,9‘-Dimethyl-9-silafluoren und 9,9‘-Diphenyl-9-silafluoren, Benzofluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Indenocarbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Benzofuran, Benzothiophen, Indol, Chinolin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin und Triazin, wobei die Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind.

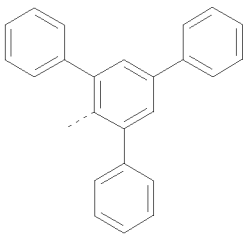
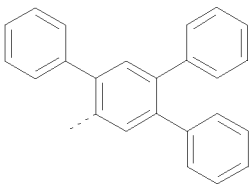
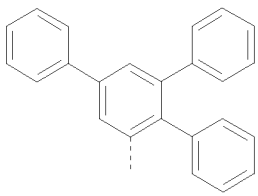
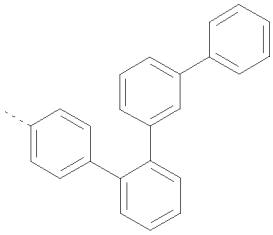
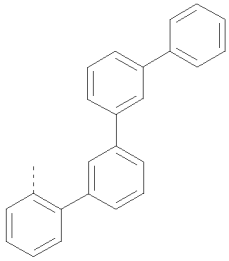
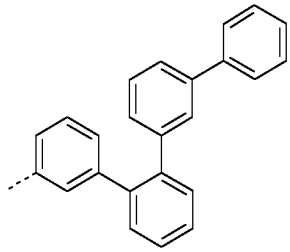
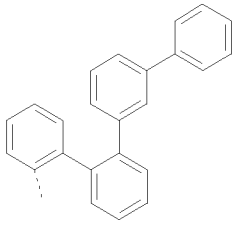
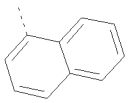
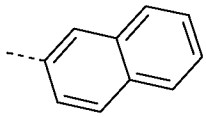
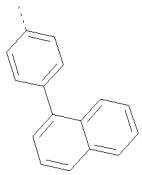
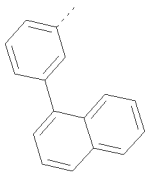
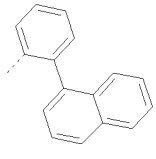
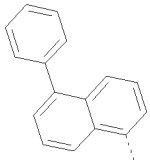
Besonders bevorzugte Gruppen Ar^2 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Naphthyl, Fluorenyl, insbesondere 9,9'-Dimethylfluorenyl und 9,9'-Diphenylfluorenyl, Benzofluorenyl, Spirobifluorenyl, Indenofluorenyl, Indenocarbazolyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothiophenyl, Carbazolyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, benzokondensiertem Dibenzofuranyl, benzokondensiertem Dibenzothiophenyl, Naphthyl-substituiertem Phenyl, Fluorenyl-substituiertem Phenyl, Spirobifluorenyl-substituiertem Phenyl, Dibenzofuranyl-substituiertem Phenyl, Dibenzothiophenyl-substituiertem Phenyl, Carbazolyl-substituiertem Phenyl, Pyridyl-substituiertem Phenyl, Pyrimidyl-substituiertem Phenyl, und Triazinyl-substituiertem Phenyl, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind.

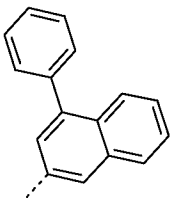
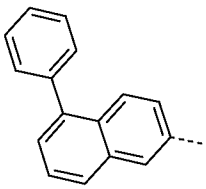
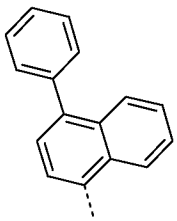
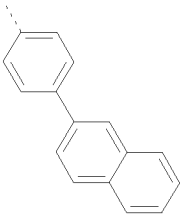
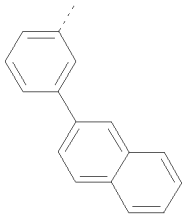
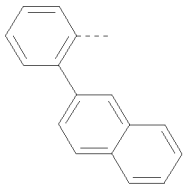
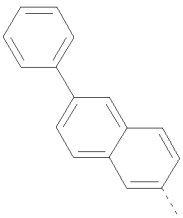
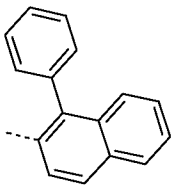
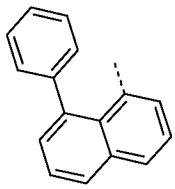
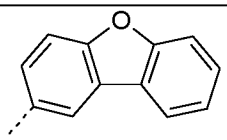
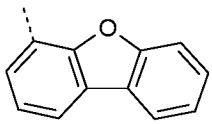
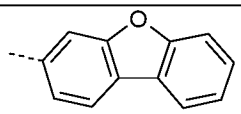
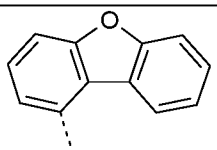
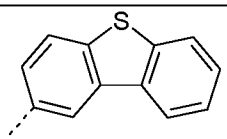
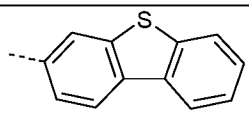
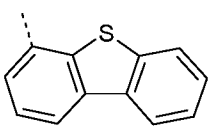
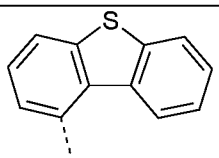
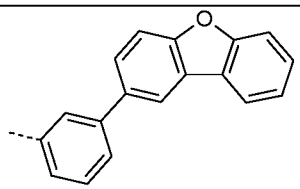
Besonders bevorzugte Gruppen Ar^2 sind gleich oder verschieden gewählt aus den folgenden Formeln:

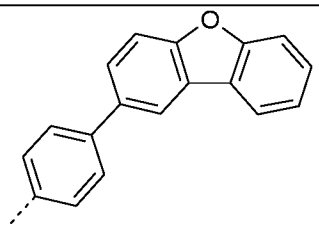
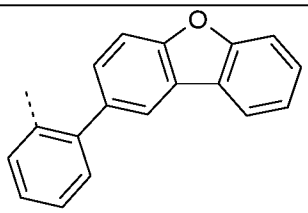
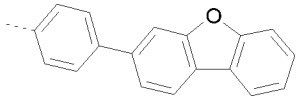
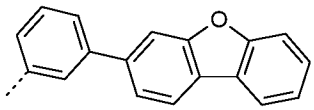
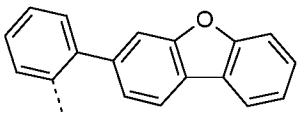
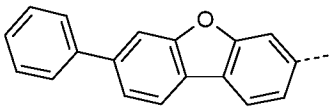
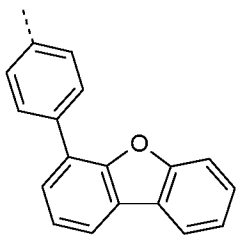
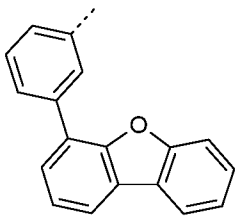
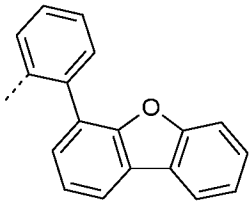
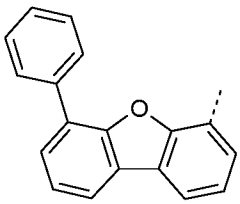
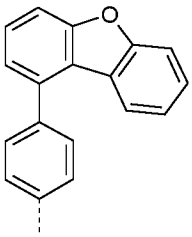
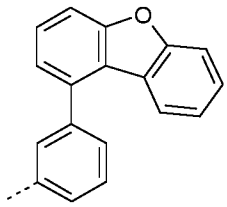
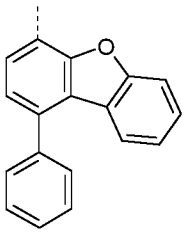
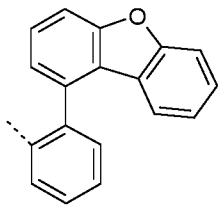
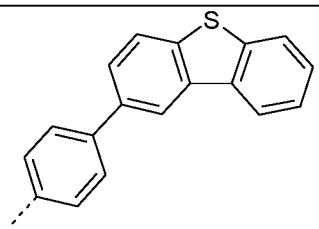
		
Ar^2-1	Ar^2-2	Ar^2-3
		
Ar^2-4	Ar^2-5	Ar^2-6
		
Ar^2-7	Ar^2-8	Ar^2-9

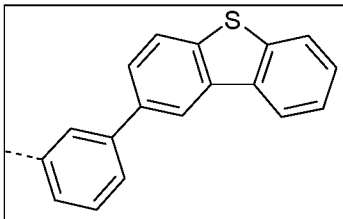
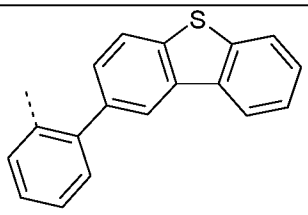
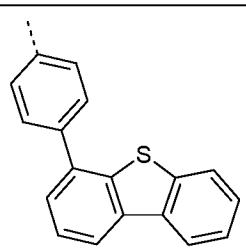
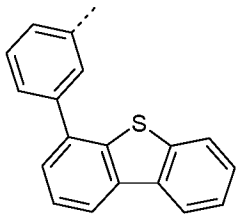
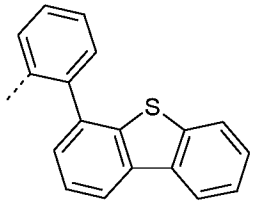
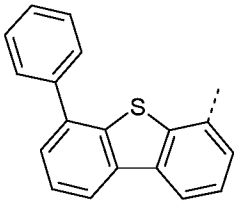
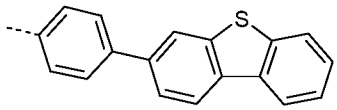
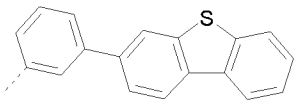
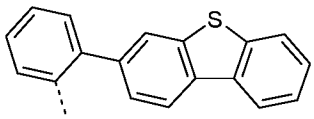
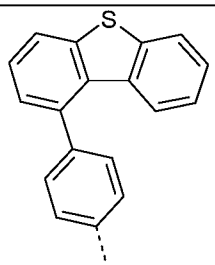
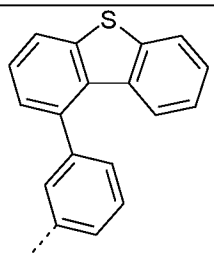
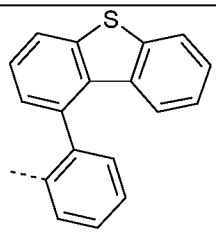
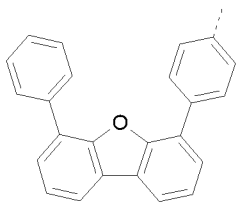
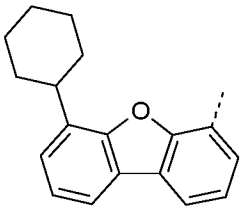
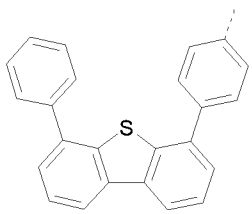
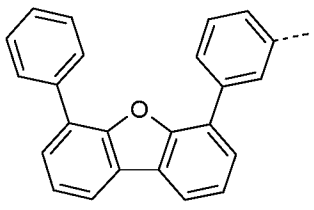
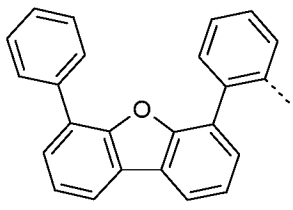
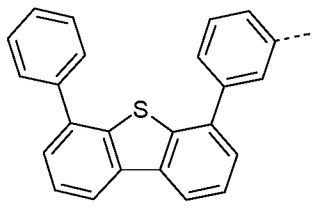
		
Ar^2-10	Ar^2-11	Ar^2-12
		
Ar^2-13	Ar^2-14	Ar^2-15
		
Ar^2-16	Ar^2-17	Ar^2-18
		
Ar^2-19		
		
Ar^2-20	Ar^2-21	Ar^2-22
		

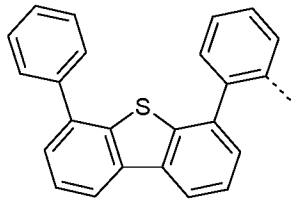
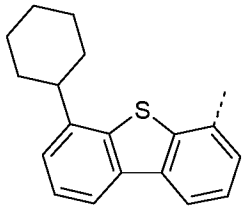
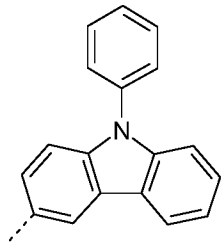
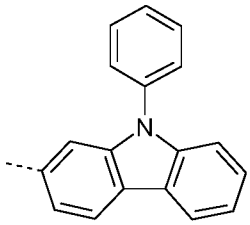
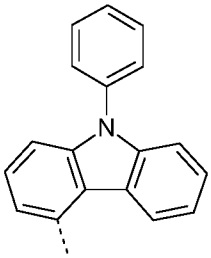
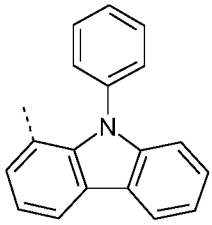
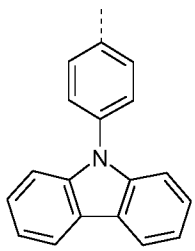
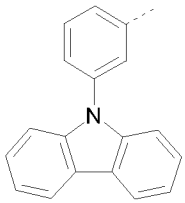
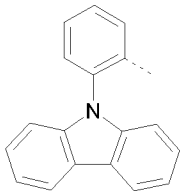
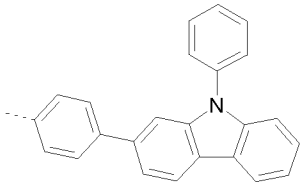
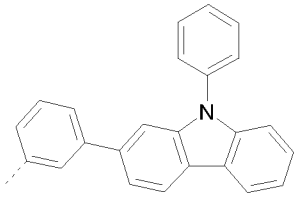
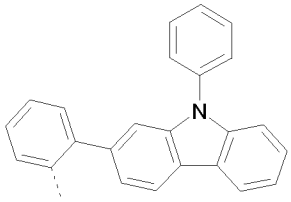
Ar^2-23	Ar^2-24	Ar^2-25
		
Ar^2-26	Ar^2-27	Ar^2-28
		
Ar^2-29	Ar^2-30	Ar^2-31
		
Ar^2-32	Ar^2-33	Ar^2-34
		
Ar^2-35	Ar^2-36	Ar^2-37
		
Ar^2-38	Ar^2-39	Ar^2-40

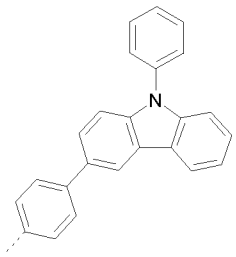
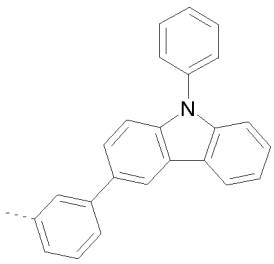
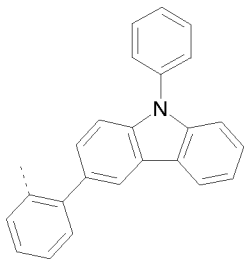
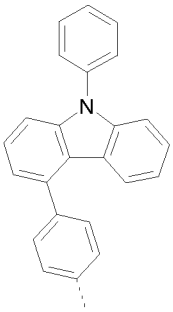
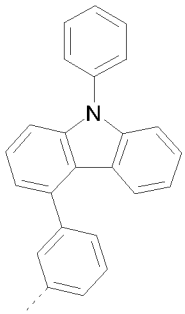
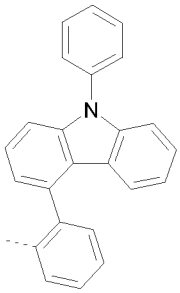
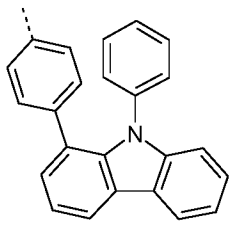
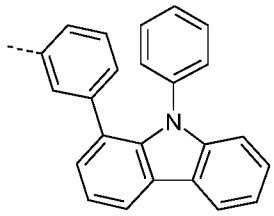
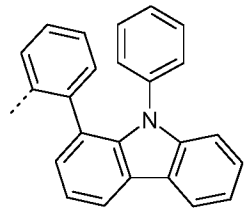
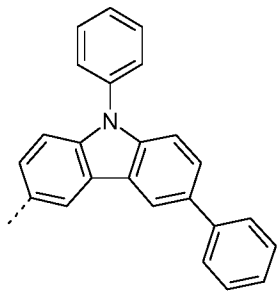
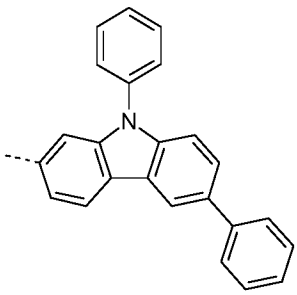
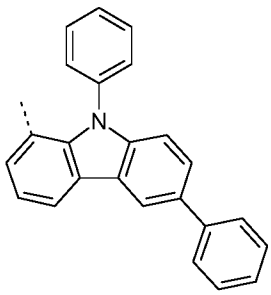
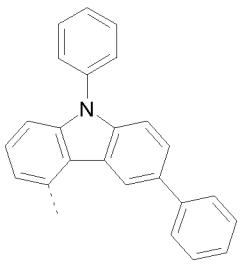
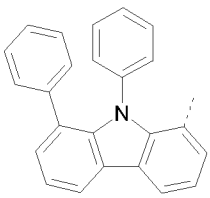
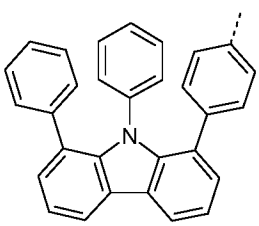
		
Ar^2-41	Ar^2-42	Ar^2-43
		
Ar^2-44	Ar^2-45	Ar^2-46
		
Ar^2-47		
		
Ar^2-48	Ar^2-49	Ar^2-50
		
Ar^2-51	Ar^2-52	Ar^2-53

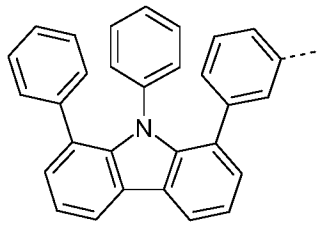
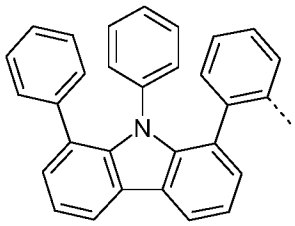
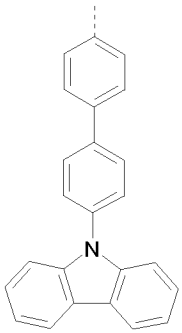
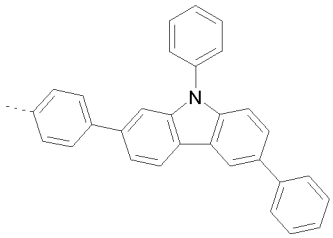
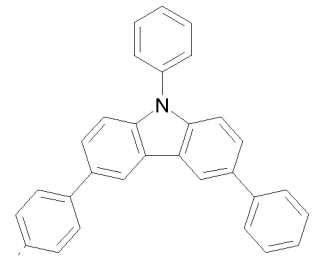
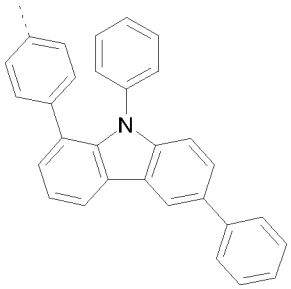
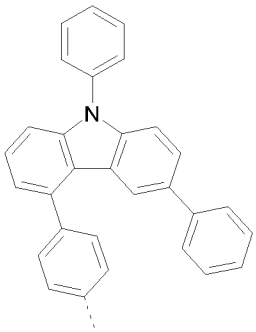
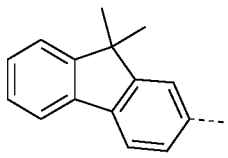
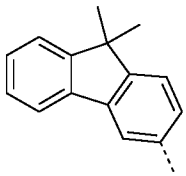
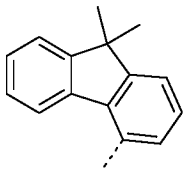
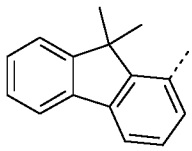
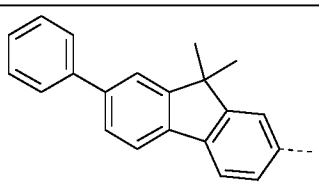
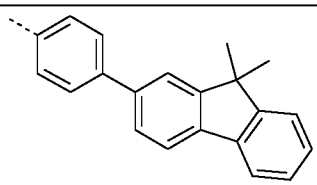
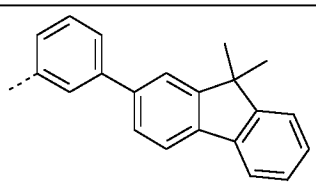
		
Ar^2-54	Ar^2-55	Ar^2-56
		
Ar^2-57	Ar^2-58	Ar^2-59
		
Ar^2-60	Ar^2-61	Ar^2-62
		
Ar^2-63	Ar^2-64	Ar^2-65
		
Ar^2-66	Ar^2-67	Ar^2-68
		
Ar^2-69	Ar^2-70	Ar^2-71

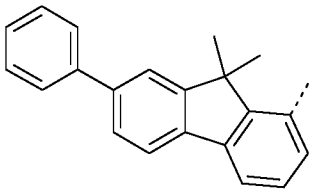
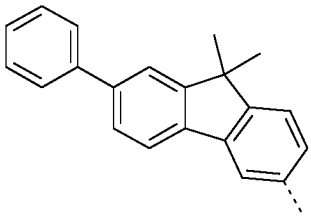
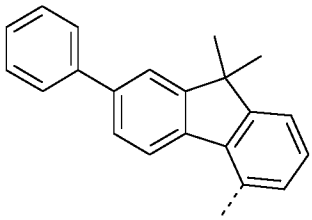
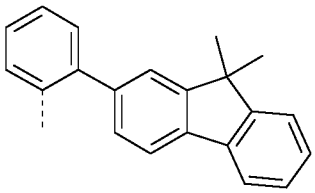
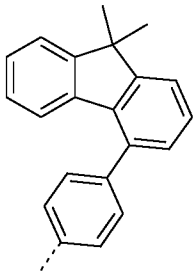
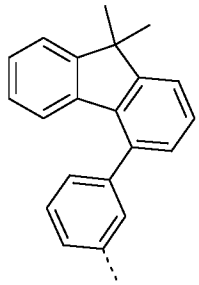
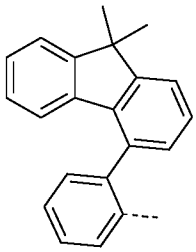
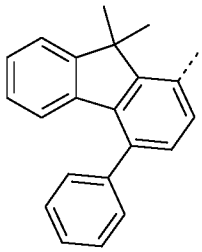
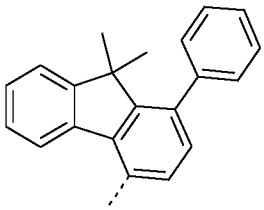
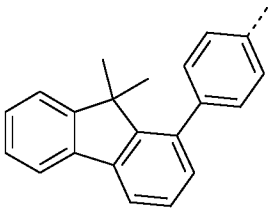
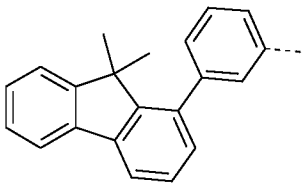
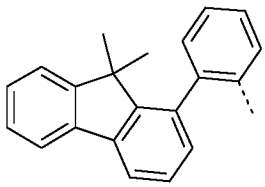
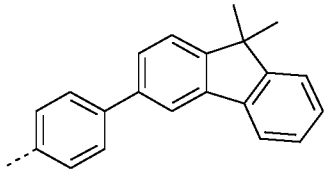
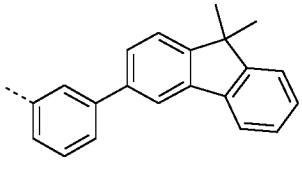
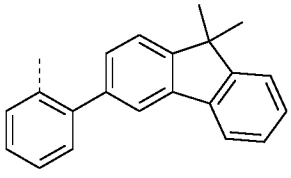
		
Ar^2-72	Ar^2-73	Ar^2-74
		
Ar^2-75	Ar^2-76	Ar^2-77
		
Ar^2-78	Ar^2-79	Ar^2-80
		
Ar^2-81	Ar^2-82	Ar^2-83
		
Ar^2-84	Ar^2-85	Ar^2-86

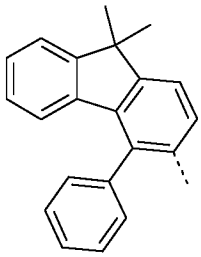
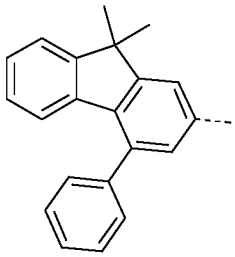
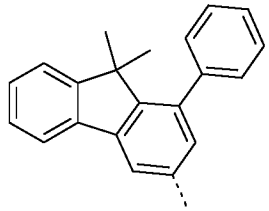
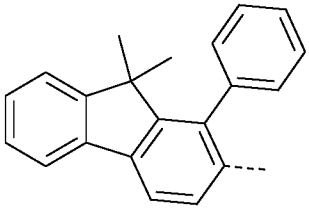
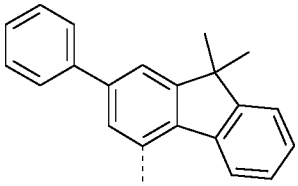
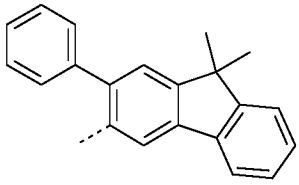
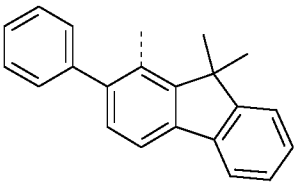
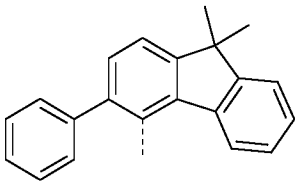
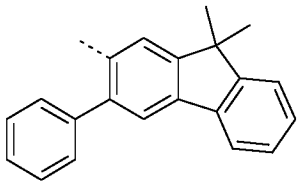
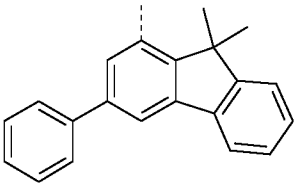
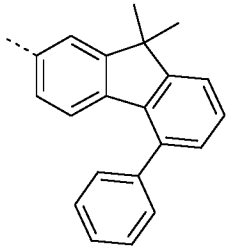
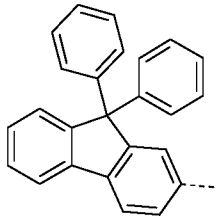
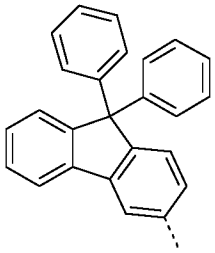
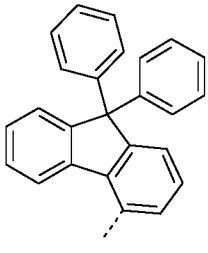
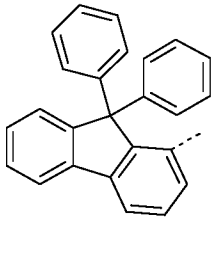
		
Ar^2-87	Ar^2-88	Ar^2-89
		
Ar^2-90	Ar^2-91	Ar^2-92
		
Ar^2-93	Ar^2-94	Ar^2-95
		
Ar^2-96	Ar^2-97	Ar^2-98
		
Ar^2-99	Ar^2-100	Ar^2-101
		

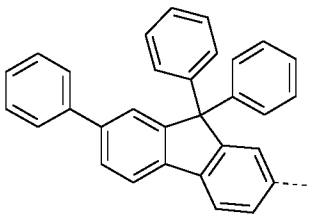
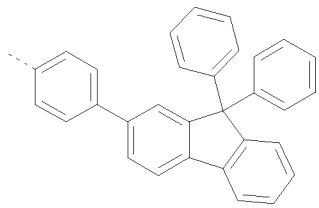
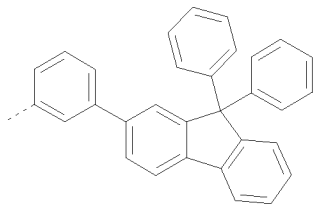
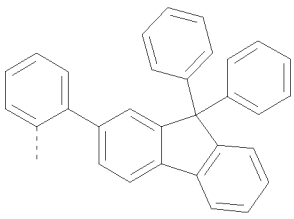
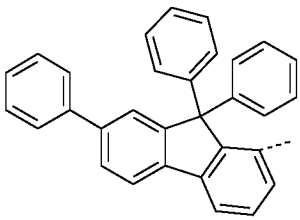
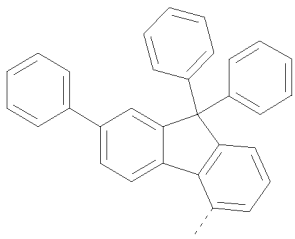
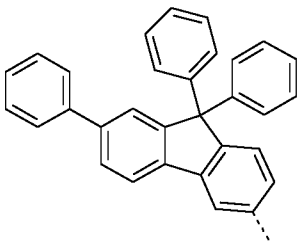
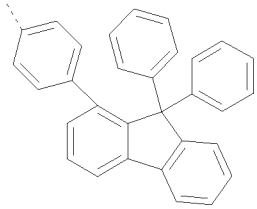
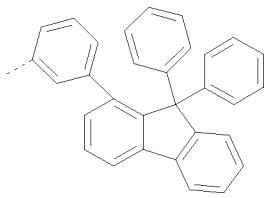
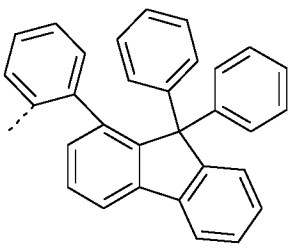
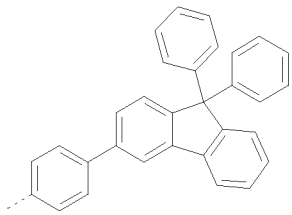
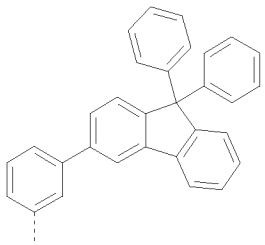
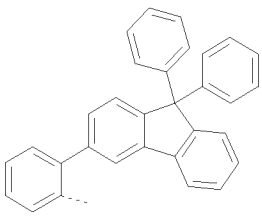
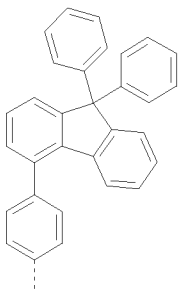
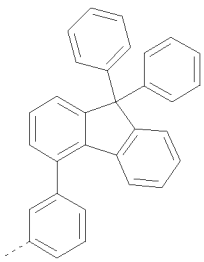
Ar^2-102	Ar^2-103	Ar^2-104
		
Ar^2-105		
		
Ar^2-106	Ar^2-107	Ar^2-108
		
Ar^2-109	Ar^2-110	Ar^2-111
		
Ar^2-112	Ar^2-113	
		
Ar^2-114	Ar^2-115	Ar^2-116

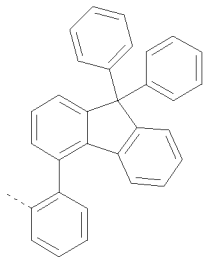
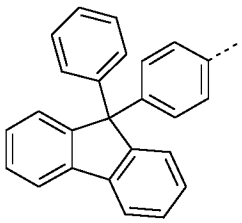
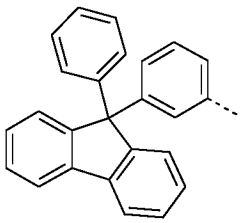
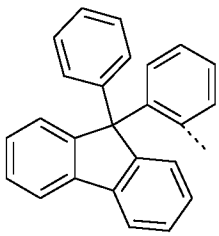
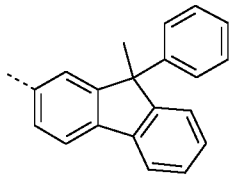
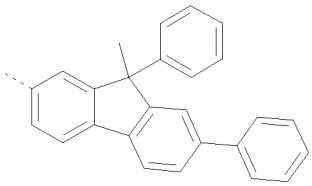
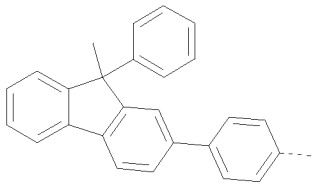
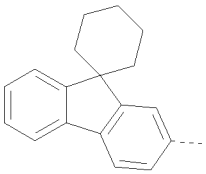
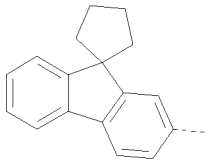
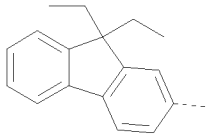
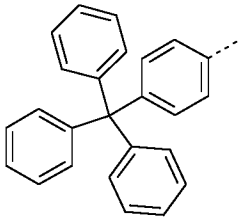
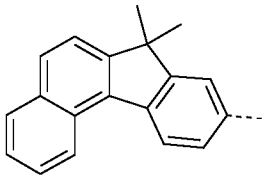
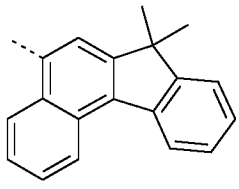
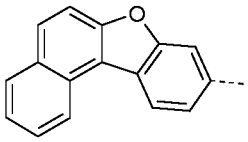
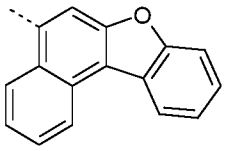
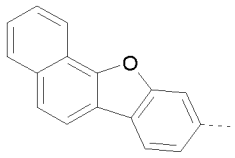
		
Ar^2-117	Ar^2-118	Ar^2-119
		
Ar^2-120	Ar^2-121	Ar^2-122
		
Ar^2-123	Ar^2-124	Ar^2-125
		
Ar^2-126	Ar^2-127	Ar^2-128
		

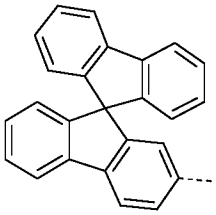
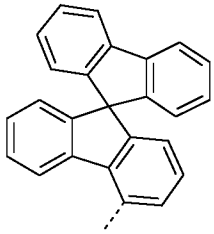
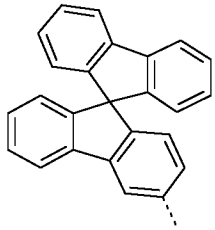
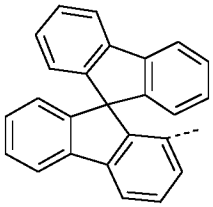
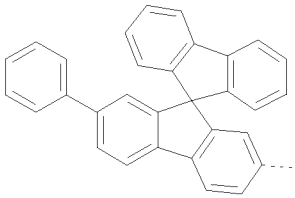
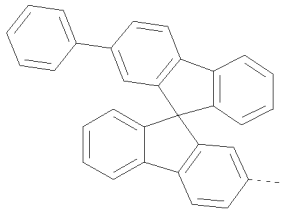
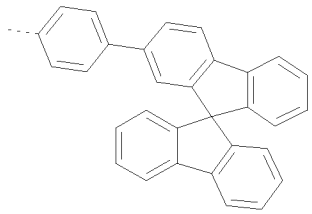
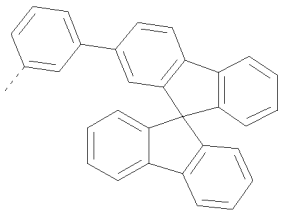
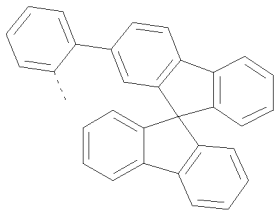
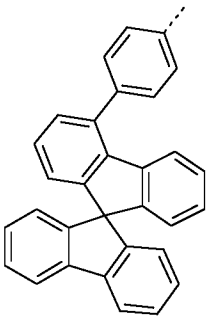
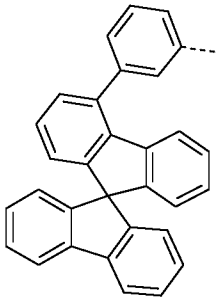
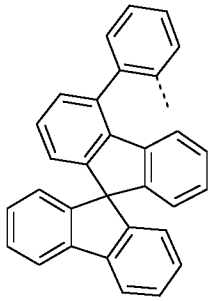
Ar^2-129	Ar^2-130	Ar^2-131
		
Ar^2-132	Ar^2-133	
		
Ar^2-134	Ar^2-135	Ar^2-136
		
Ar^2-137	Ar^2-138	Ar^2-139
		
Ar^2-140	Ar^2-141	Ar^2-142
		
Ar^2-143	Ar^2-144	Ar^2-145

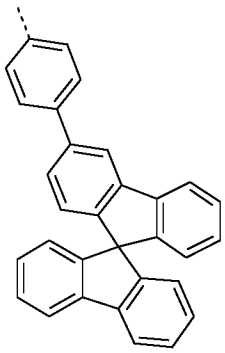
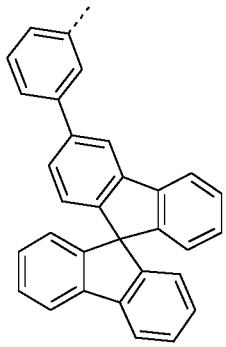
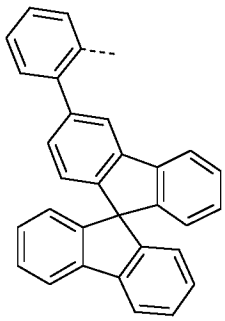
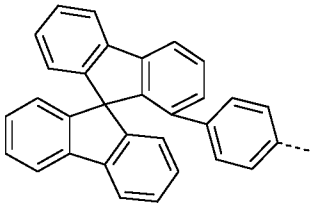
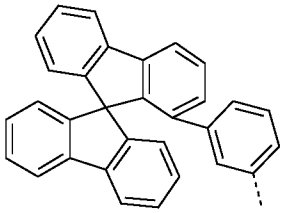
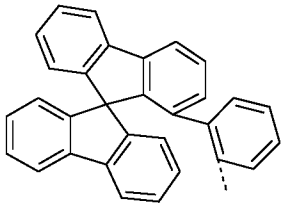
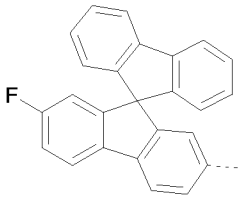
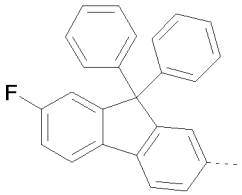
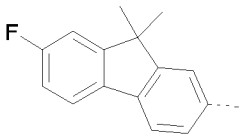
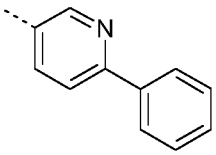
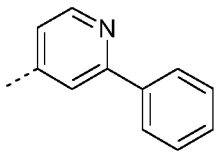
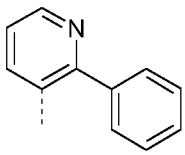
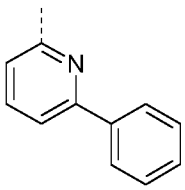
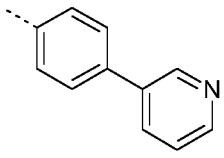
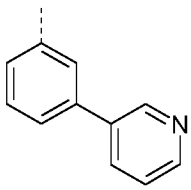
		
Ar^2-146	Ar^2-147	Ar^2-148
		
Ar^2-149	Ar^2-150	Ar^2-151
		
Ar^2-152	Ar^2-153	Ar^2-154
		
Ar^2-155	Ar^2-156	Ar^2-157
		
Ar^2-158	Ar^2-159	Ar^2-160

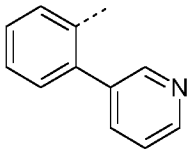
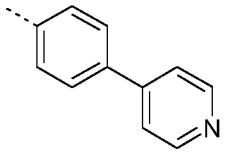
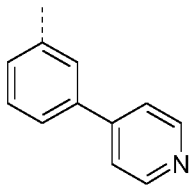
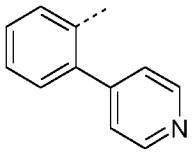
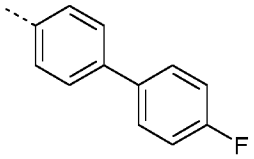
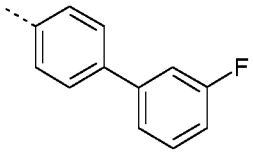
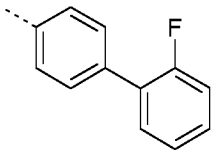
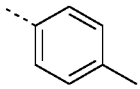
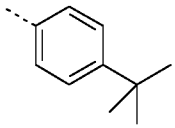
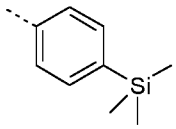
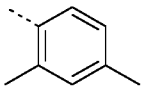
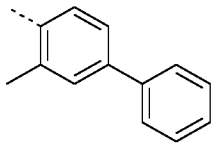
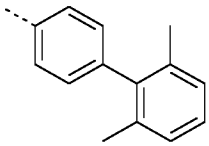
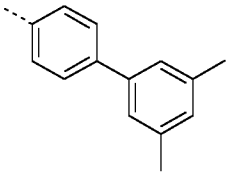
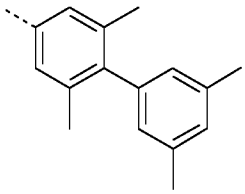
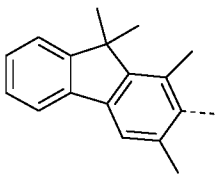
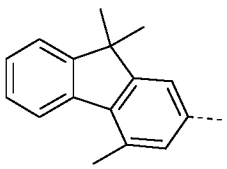
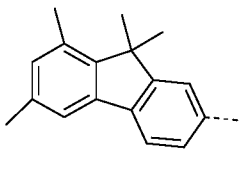
		
Ar^2-161	Ar^2-162	Ar^2-163
		
Ar^2-164	Ar^2-165	Ar^2-166
		
Ar^2-167	Ar^2-168	Ar^2-169
		
Ar^2-170	Ar^2-171	Ar^2-172
		
Ar^2-173	Ar^2-174	Ar^2-175

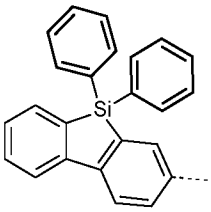
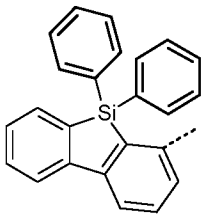
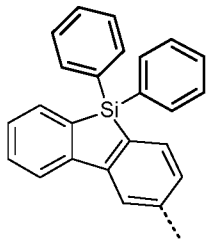
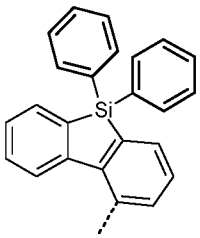
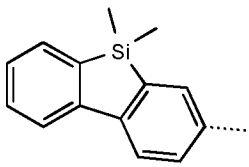
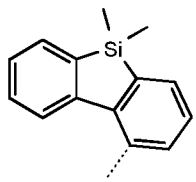
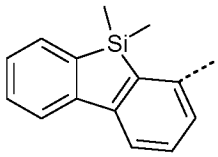
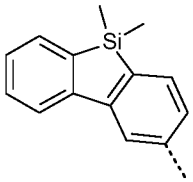
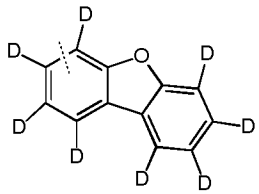
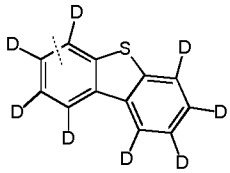
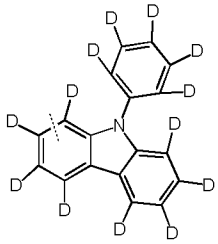
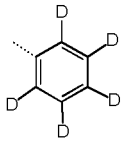
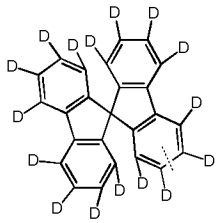
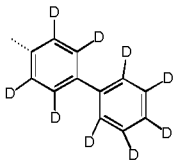
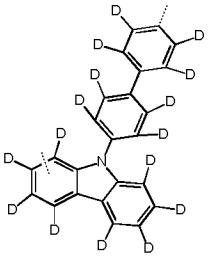
		
Ar^2-176	Ar^2-177	Ar^2-178
		
Ar^2-179	Ar^2-180	Ar^2-181
		
Ar^2-182	Ar^2-183	Ar^2-184
		
Ar^2-185	Ar^2-186	Ar^2-187
		
Ar^2-188	Ar^2-189	Ar^2-190

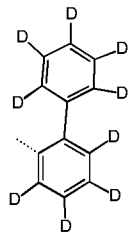
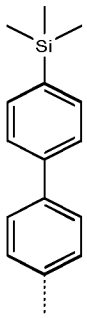
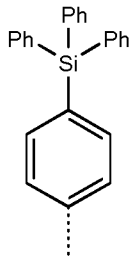
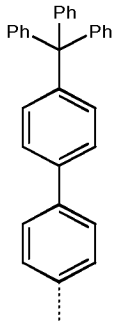
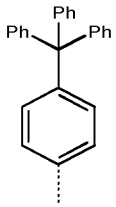
		
Ar^2-191		
		
Ar^2-192	Ar^2-193	Ar^2-194
		
Ar^2-195	Ar^2-196	Ar^2-197
		
Ar^2-198	Ar^2-199	Ar^2-200
		
Ar^2-201	Ar^2-202	Ar^2-203
		

Ar^2-204	Ar^2-205	Ar^2-206
		
Ar^2-207	Ar^2-208	Ar^2-209
		
Ar^2-210	Ar^2-211	Ar^2-212
		
Ar^2-213	Ar^2-214	Ar^2-215
		
Ar^2-216	Ar^2-217	Ar^2-218

		
Ar^2-219	Ar^2-220	Ar^2-221
		
Ar^2-222	Ar^2-223	Ar^2-224
		
Ar^2-225	Ar^2-226	Ar^2-227
		
Ar^2-228	Ar^2-229	Ar^2-230
		
Ar^2-231	Ar^2-232	Ar^2-233

		
Ar^2-234	Ar^2-235	Ar^2-236
		
Ar^2-237	Ar^2-238	Ar^2-239
		
Ar^2-240	Ar^2-241	Ar^2-242
		
Ar^2-243	Ar^2-244	Ar^2-245
		
Ar^2-246	Ar^2-247	Ar^2-248
		
Ar^2-250	Ar^2-251	Ar^2-252

		
Ar^2-253	Ar^2-254	Ar^2-255
		
Ar^2-256	Ar^2-257	Ar^2-258
		
Ar^2-259	Ar^2-260	Ar^2-261
		
Ar^2-262	Ar^2-263	Ar^2-264
		
Ar^2-265	Ar^2-266	Ar^2-267

		
Ar^2-268	Ar^2-269	Ar^2-270
		
Ar^2-271	Ar^2-272	

wobei die Gruppen an den unsubstituiert dargestellten Positionen mit Resten R^2 substituiert sind, wobei R^2 in diesen Positionen bevorzugt H ist, und wobei die gestrichelte Bindung die Bindung an das Amin-Stickstoffatom ist.

Bevorzugt sind R^1 und R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkyl- und Alkoxygruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit Resten R^3 substituiert sind; und wobei in den genannten Alkyl- oder Alkoxygruppen

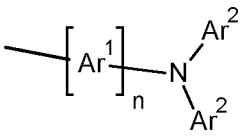
eine oder mehrere CH_2-Gruppen durch -C≡C-, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, C=O, $C=NR^3$, $-NR^3-$, -O-, -S-, -C(=O)O- oder $-C(=O)NR^3-$ ersetzt sein können.

Besonders bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit Resten R^3 substituiert sind.

Besonders bevorzugt ist R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_4$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Alkylgruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit Resten R^3 substituiert sind.

Besonders bevorzugt gilt, dass:

- Z gleich CR^1 ist, wobei Z gleich C ist, wenn eine Gruppe

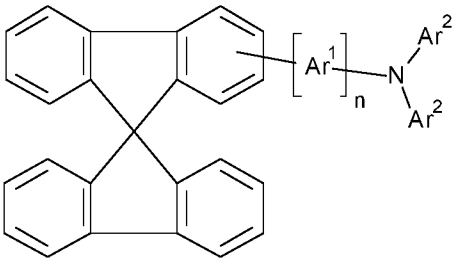


daran gebunden ist;

- X eine Einfachbindung ist;
- Ar^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine divalente Gruppe abgeleitet von Benzol, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert ist, ist;
- Index n gleich 0 oder 1 ist;
- Ar^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus den oben genannten Formeln Ar^2-1 bis Ar^2-272;

- R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus H, D, F, CN, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit Resten R^3 substituiert sind;
- R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_4$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Alkylgruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit Resten R^3 substituiert sind.

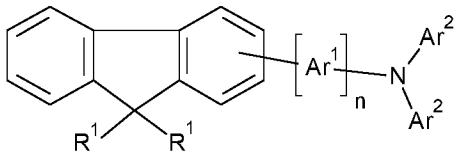
Formel (I) entspricht bevorzugt einer Formel (I-1)



Formel (I-1),

wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind und bevorzugt entsprechend ihren bevorzugten Ausführungsformen definiert sind, und wobei die freien Positionen am Spirobifluoren mit Resten R^1 substituiert sind.

Formel (II) entspricht bevorzugt einer Formel (II-1)



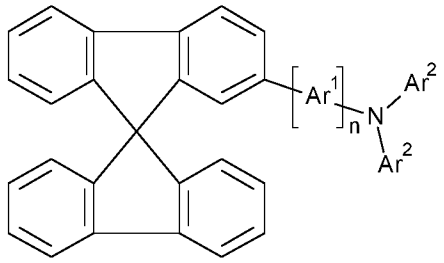
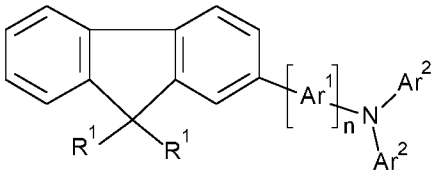
Formel (II-1),
wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind und bevorzugt entsprechend ihren bevorzugten Ausführungsformen definiert sind, und wobei die freien Positionen am Fluoren mit Resten R^1 substituiert sind.

Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen der Formel (I) sind die in WO2015/158411, WO2011/006574, WO2013/120577, WO2016/078738, WO2017/012687, WO2012/034627, WO2013/139431, WO2017/102063, WO2018/069167, WO2014/072017, WO2017/102064, WO2017/016632, WO2013/083216 und WO2017/133829 als Beispielstrukturen genannten Verbindungen.

Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen der Formel (II) sind die in WO2014/015937, WO2014/015938, WO2014/015935 und WO2015/082056 als Beispielstrukturen genannten Verbindungen.

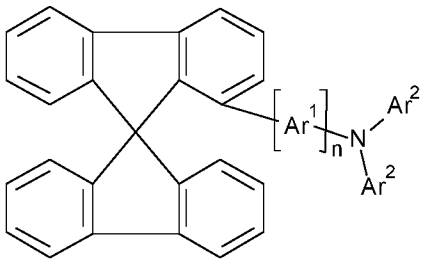
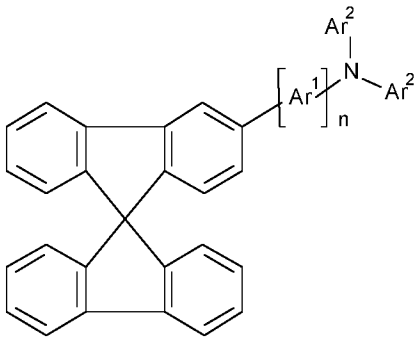
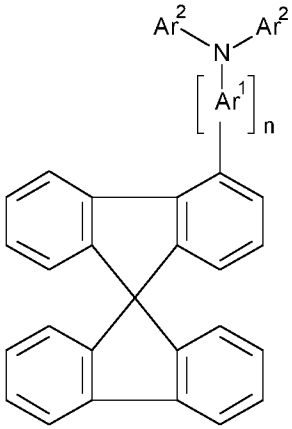
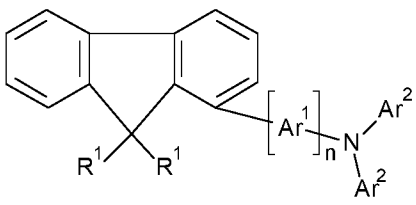
Im Folgenden wird die eine der beiden unterschiedlichen Verbindungen der lochtransportierenden Schicht, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen, als HTM-1 bezeichnet, und die andere der beiden unterschiedlichen Verbindungen der lochtransportierenden Schicht, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen, wird als HTM-2 bezeichnet.

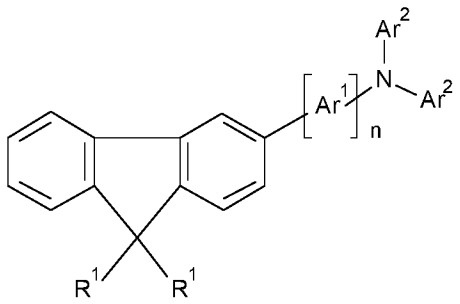
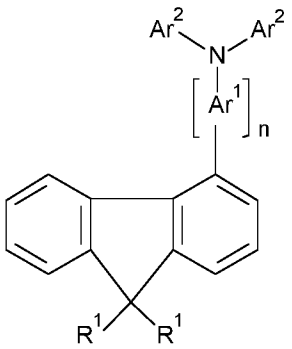
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform entspricht HTM-1 einer Formel gewählt aus Formeln (I-1-A) und (II-1-A)

	
Formel (I-1-A)	Formel (II-1-A)

und

HTM-2 entspricht einer Formel gewählt aus Formeln (I-1-B), (I-1-C), (I-1-D), (II-1-B), (II-1-C), und (II-1-D)

	
Formel (I-1-B)	Formel (I-1-C)
	
Formel (I-1-D)	Formel (II-1-B)

	
Formel (II-1-C)	Formel (II-1-D)

wobei die auftretenden Gruppen in den Formeln (I-1-A) bis (I-1-D) und (II-1-B) bis (II-1-D) wie oben definiert sind und bevorzugt entsprechend ihren bevorzugten Ausführungsformen definiert sind, und wobei die freien Positionen am Spirobifluoren und Fluoren jeweils mit Resten R^1 substituiert sind. Besonders bevorzugt entspricht HTM-2 einer Formel (I-1-B) oder (I-1-D), ganz besonders bevorzugt einer Formel (I-1-D). Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform entspricht HTM-2 einer Formel (II-1-B) oder (II-1-D), ganz besonders bevorzugt einer Formel (II-1-D).

Bevorzugt ist HTM-1 in der lochtransportierenden Schicht in einem Anteil vorhanden, der fünf- bis zweimal so hoch ist wie der Anteil von HTM-2 in der Schicht.

Bevorzugt liegt HTM-1 in der Schicht in einem Anteil von 50%-95% vor, besonders bevorzugt in einem Anteil von 60%-90% vor, und ganz besonders bevorzugt in einem Anteil von 65%-85% vor.

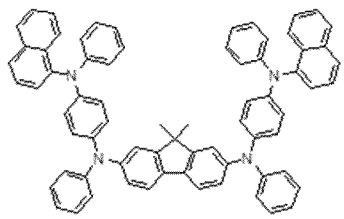
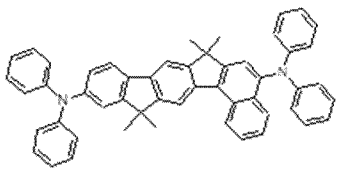
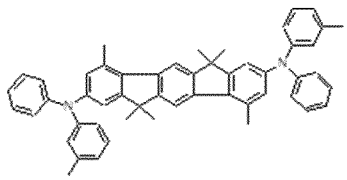
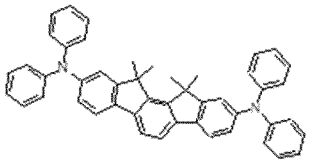
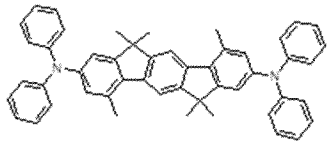
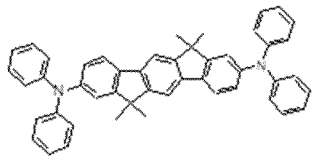
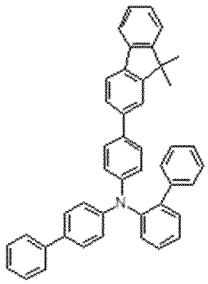
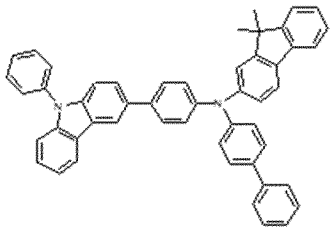
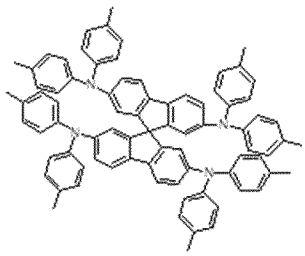
Bevorzugt liegt HTM-2 in der Schicht in einem Anteil von 5%-50% vor, besonders bevorzugt in einem Anteil von 10-40% vor, und ganz besonders bevorzugt in einem Anteil von 15-35% vor.

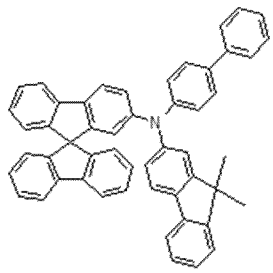
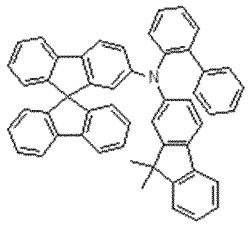
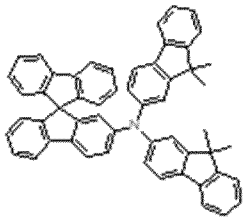
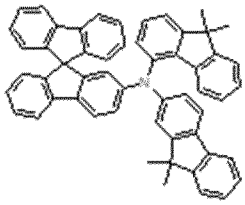
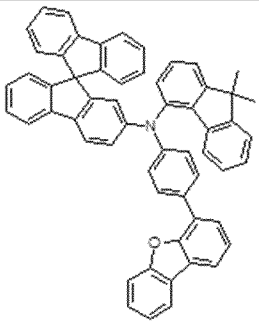
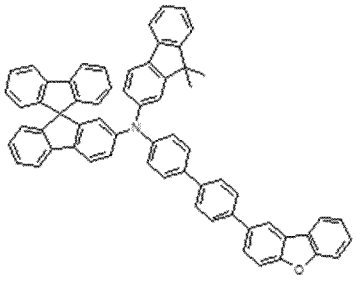
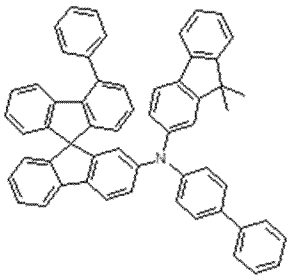
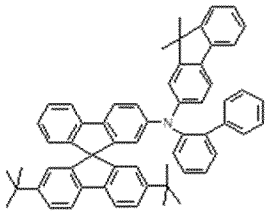
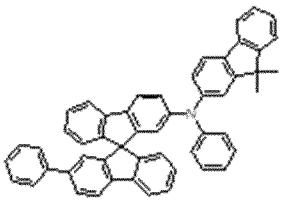
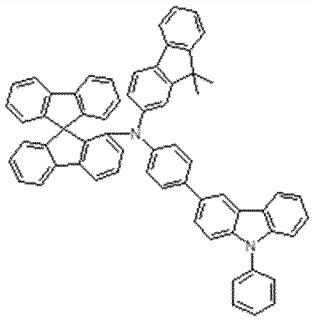
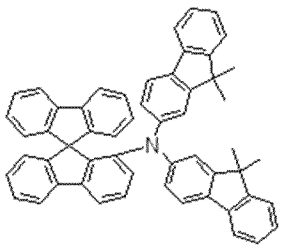
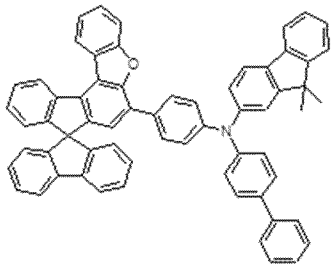
Bevorzugt liegt HTM-1 in der Schicht in einem Anteil von 65% bis 85% vor, und HTM-2 liegt in der Schicht in einem Anteil von 15% bis 35% vor.

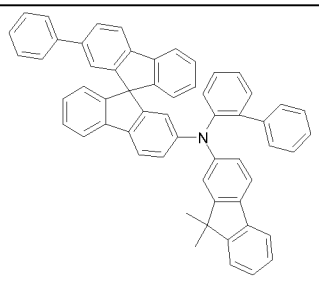
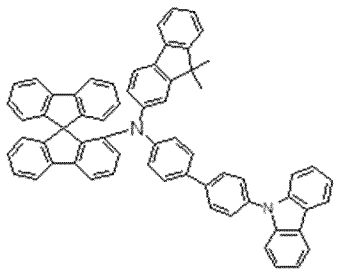
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform hat HTM-1 ein HOMO von -4.8 eV bis -5.2 eV, und HTM-2 hat ein HOMO von -5.1 eV bis -5.4 eV. Besonders bevorzugt hat HTM-1 ein HOMO von -5.0 bis -5.2 eV, und HTM-2 hat ein HOMO von -5.1 bis -5.3 eV. Weiterhin ist es bevorzugt, dass HTM-1 ein höheres HOMO hat als HTM-2. Besonders bevorzugt hat HTM-1 ein um 0.02 bis 0.3 eV höheres HOMO als HTM-2. Unter „höherem HOMO“ wird dabei verstanden, dass der Wert in eV weniger negativ ist.

Das HOMO-Energieniveau wird mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt, nach dem auf S. 28, Z.1 bis S. 29, Z. 21 der Offenlegungsschrift WO 2011/032624 beschriebenen Verfahren.

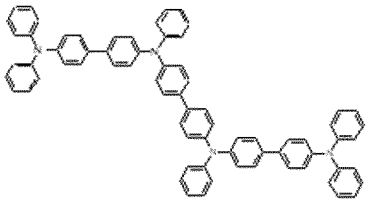
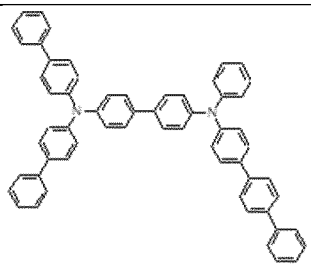
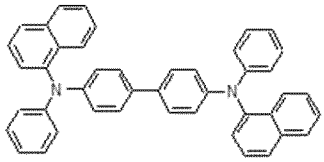
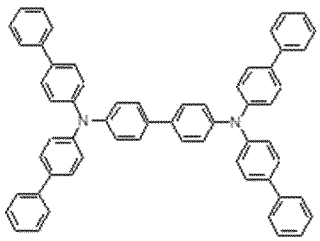
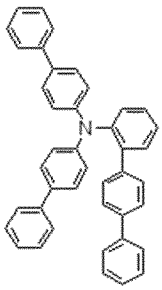
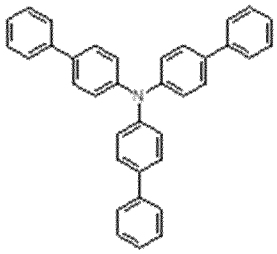
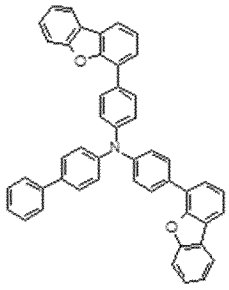
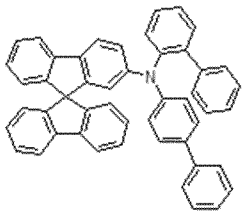
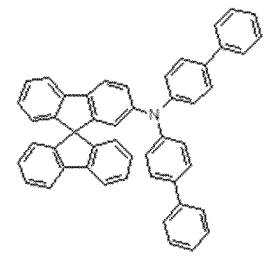
Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen HTM-1 sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

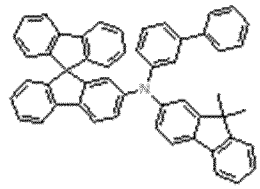
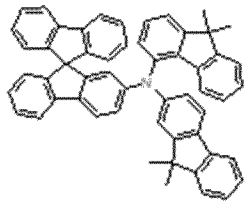
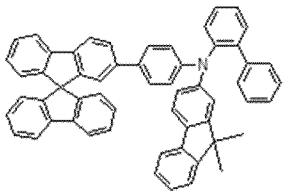
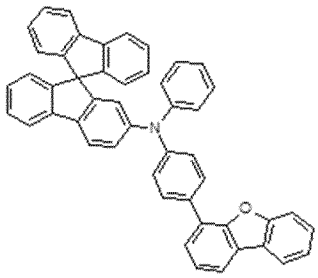
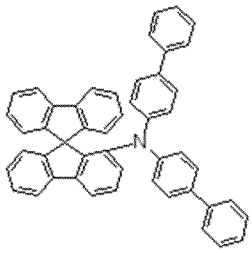
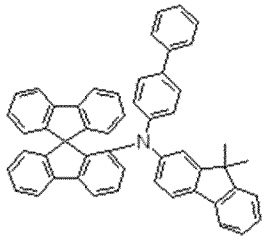
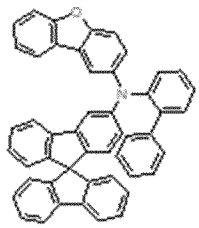
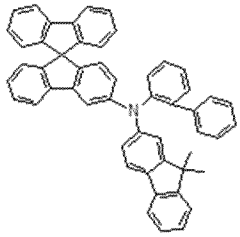
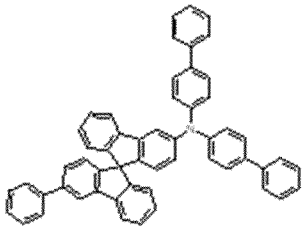
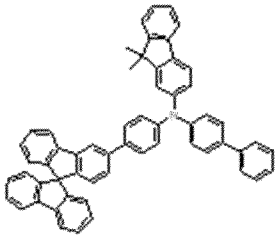
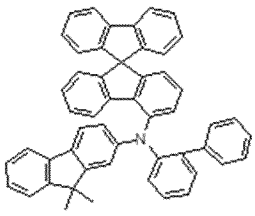
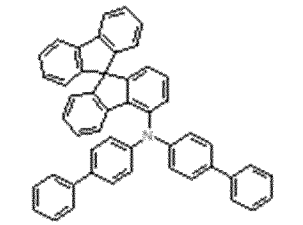
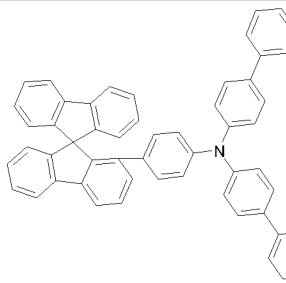
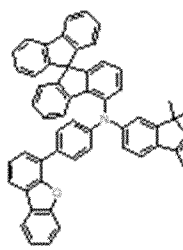
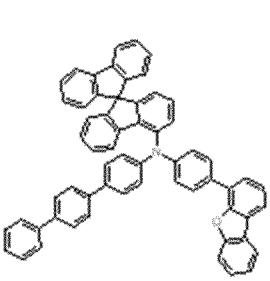
		
HTM-1-1	HTM-1-2	HTM-1-3
		
HTM-1-4	HTM-1-5	HTM-1-6
		
HTM-1-7	HTM-1-8	HTM-1-9

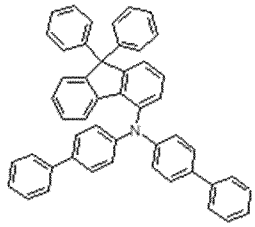
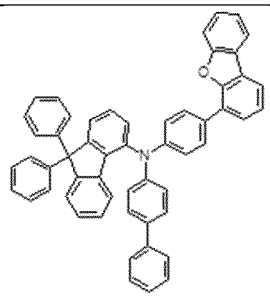
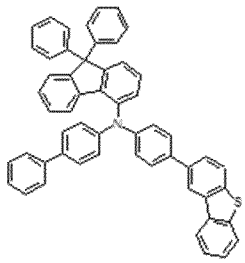
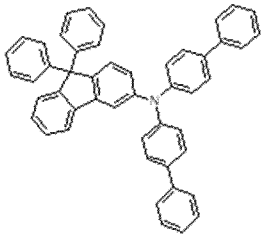
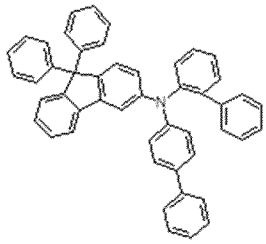
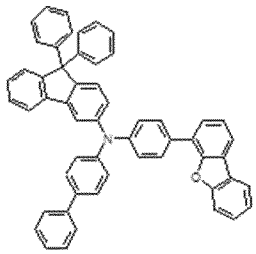
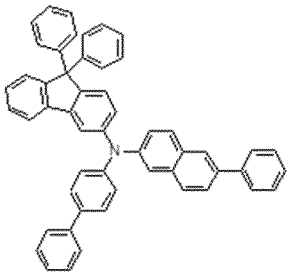
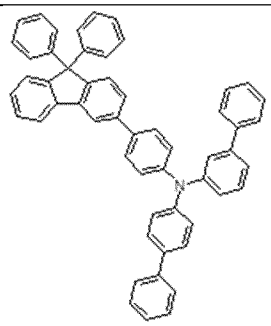
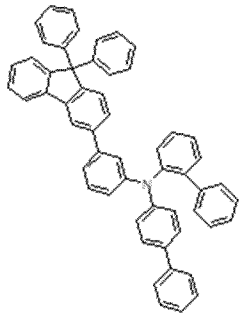
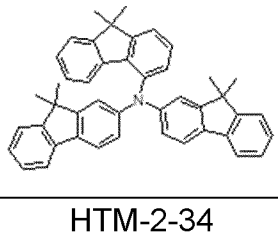
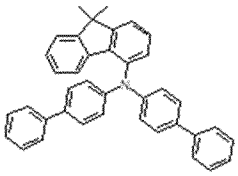
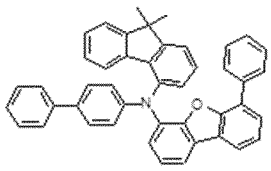
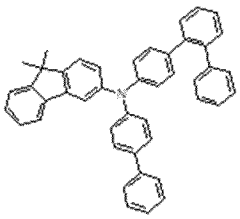
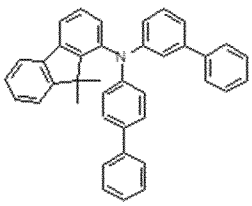
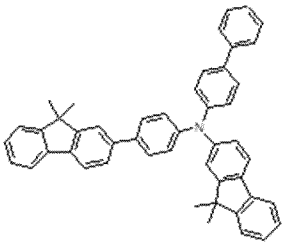
		
		
HTM-1-10	HTM-1-11	HTM-1-12
		
HTM-1-13	HTM-1-14	HTM-1-15
		
HTM-1-16	HTM-1-17	HTM-1-18

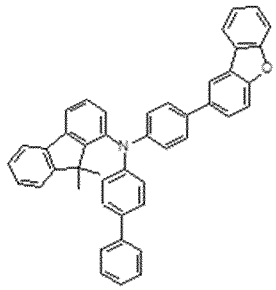
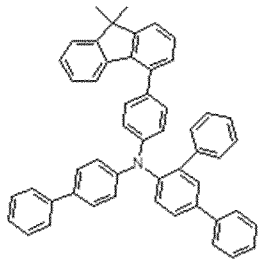
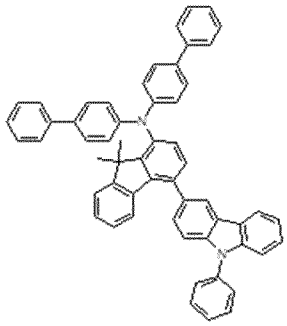
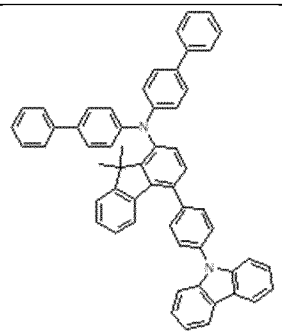
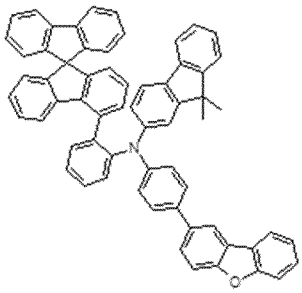
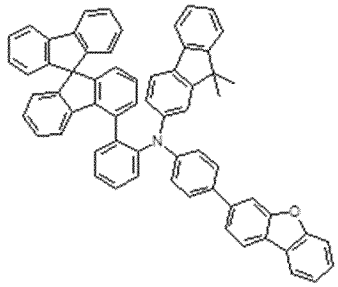
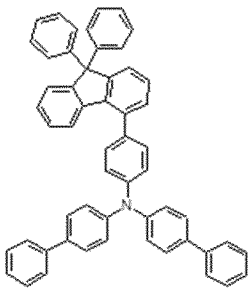
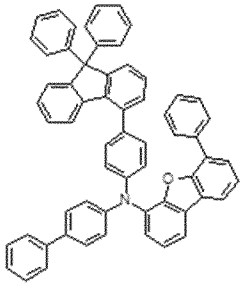
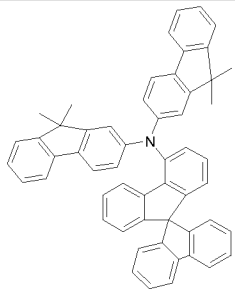
		
HTM-1-19	HTM-1-20	

Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen HTM-2 sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

		
HTM-2-1	HTM-2-2	HTM-2-3
		
HTM-2-4	HTM-2-5	HTM-2-6
		
HTM-2-7	HTM-2-8	HTM-2-9

		
HTM-2-10	HTM-2-11	HTM-2-12
		
HTM-2-13	HTM-2-14	HTM-2-15
		
HTM-2-16	HTM-2-17	HTM-2-18
		
HTM-2-19	HTM-2-20	HTM-2-21
		
HTM-2-22	HTM-2-23	HTM-2-24

		
HTM-2-25	HTM-2-26	HTM-2-27
		
HTM-2-28	HTM-2-29	HTM-2-30
		
HTM-2-31	HTM-2-32	HTM-2-33
		
HTM-2-34	HTM-2-35	HTM-2-36
		
HTM-2-37	HTM-2-38	HTM-2-39

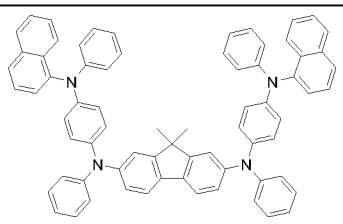
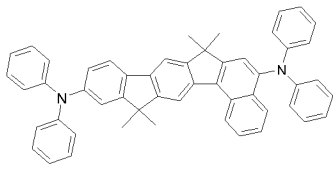
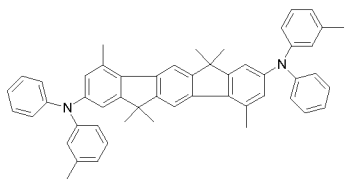
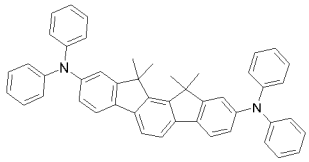
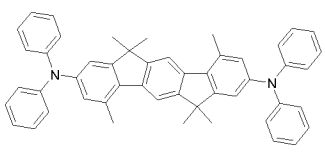
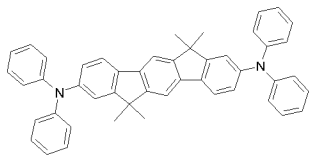
		
HTM-2-40	HTM-2-41	HTM-2-42
		
HTM-2-43	HTM-2-44	HTM-2-45
		
HTM-2-46	HTM-2-47	HTM-2-48

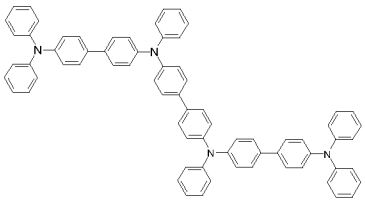
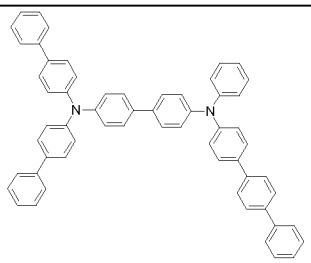
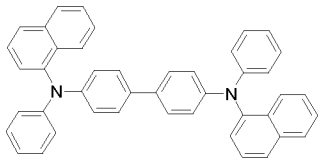
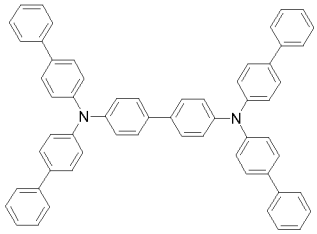
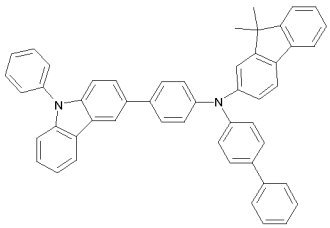
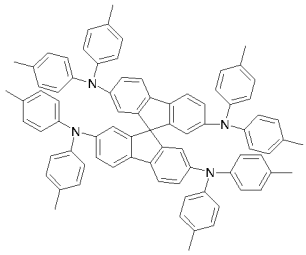
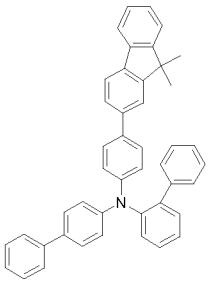
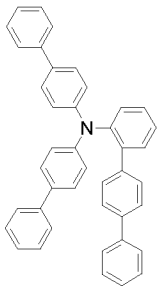
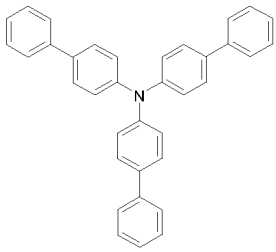
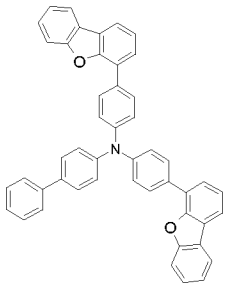
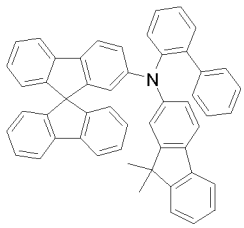
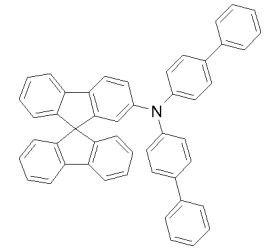
Die Lochinjektionsschicht der elektronischen Vorrichtung grenzt bevorzugt direkt an die Anode an. Weiterhin ist es bevorzugt, dass sie anodenseitig direkt an die lochtransportierende Schicht angrenzt. Besonders bevorzugt weist die elektronische Vorrichtung die Schichtabfolge Anode / Lochinjektionsschicht / lochtransportierende Schicht / emittierende Schicht auf, wobei die genannten Schichten direkt aneinander grenzen.

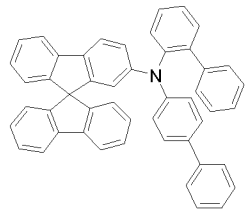
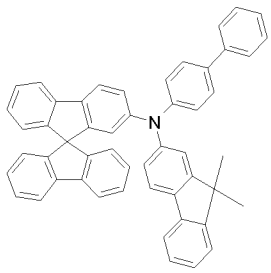
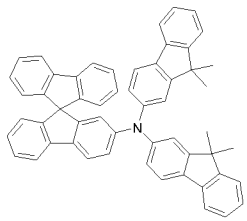
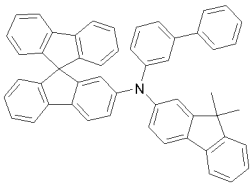
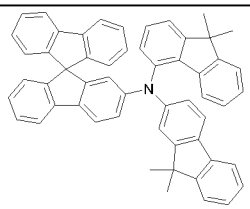
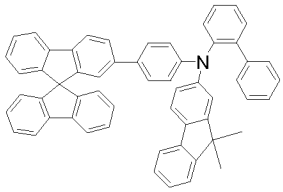
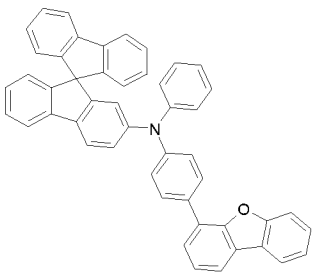
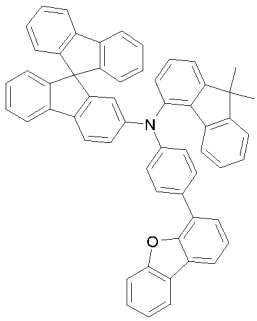
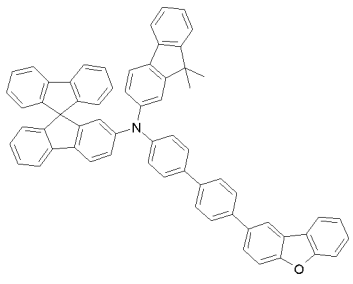
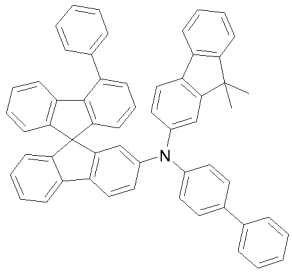
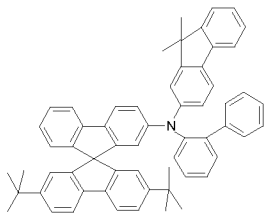
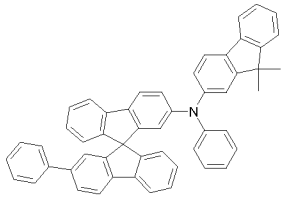
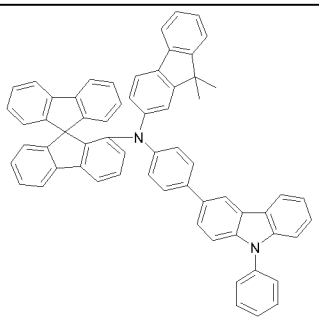
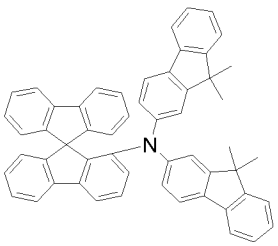
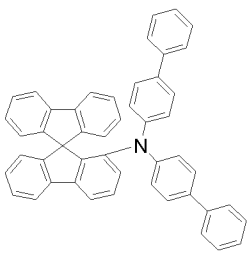
Die Lochinjektionsschicht hat bevorzugt eine Dicke von 2 bis 50 nm, besonders bevorzugt von 2 bis 30 nm. Bevorzugt hat sie eine Dicke von höchstens 50 nm, besonders bevorzugt höchstens 30 nm.

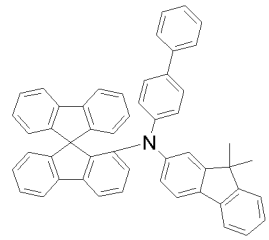
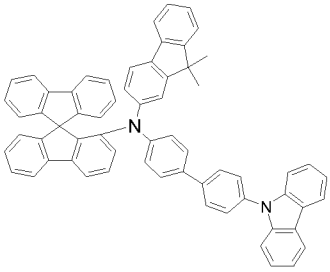
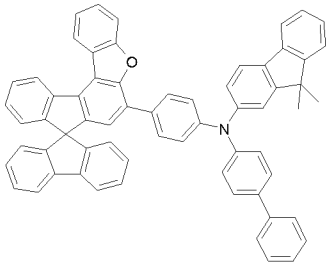
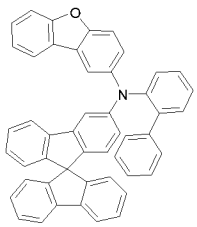
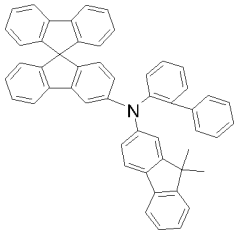
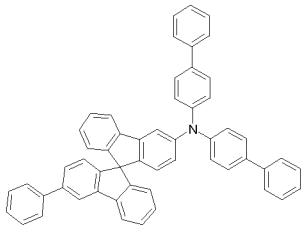
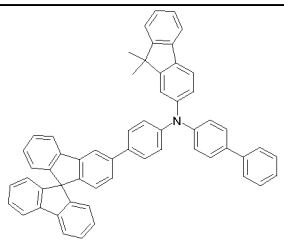
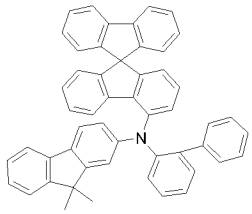
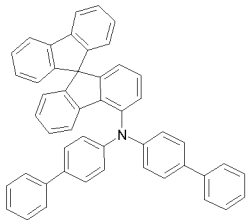
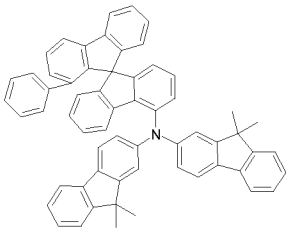
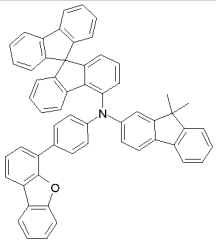
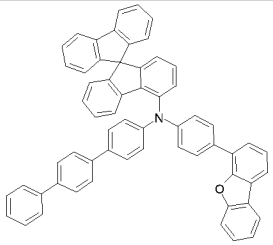
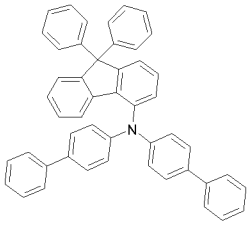
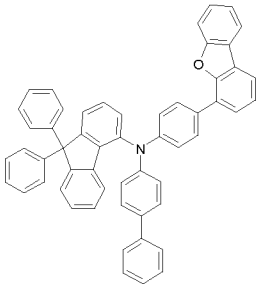
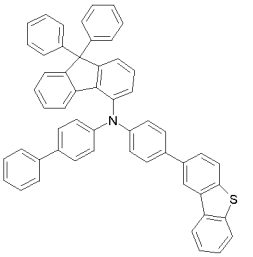
Gemäß einer bevorzugten Ausführungform enthält die Lochinjektionsschicht eine Mischung aus einem p-Dotanden, wie oben beschrieben, und einem Lochtransportmaterial. Der p-Dotand liegt dabei bevorzugt in einem Anteil von 1% bis 10% in der Lochinjektionsschicht vor. Das Lochtransportmaterial ist dabei bevorzugt gewählt aus dem Fachmann bekannten Materialklassen für Lochtransportmaterialien für OLEDs, insbesondere Triarylamine. Besonders bevorzugt sind Indenofluorenamin-Derivate, Aminderivate, Aminderivate mit kondensierten Aromaten, Monobenzoindenofluorenamine, Dibenzoindenofluorenamine, Spirobifluoren-Amine, Fluoren-Amine, Spiro-Dibenzopyran-Amine, Dihydroacridin-Derivate, Spirodibenzofurane und Spirodibenzothiophene, Phenanthren-Diarylamine, Spiro-Tribenzotropolone, Spirobifluorene mit meta-Phenyldiamingruppen, Spiro-Bisacridine, Xanthen-Diarylamine, und 9,10-Dihydroanthracen-Spiroverbindungen mit Diarylaminogruppen.

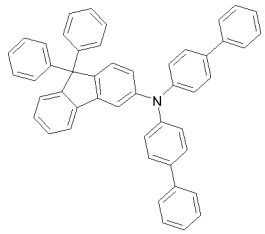
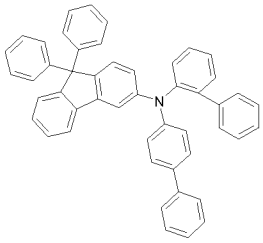
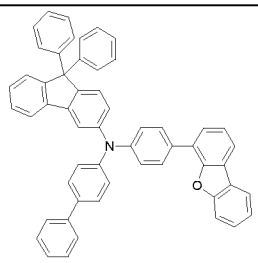
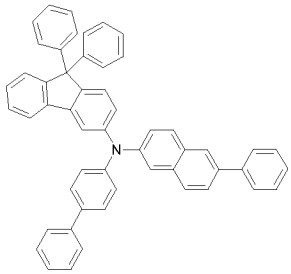
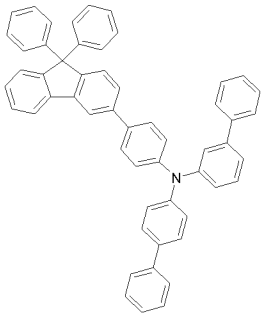
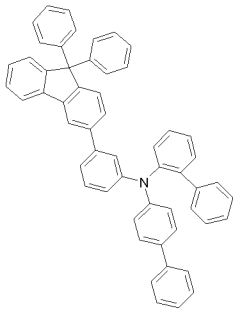
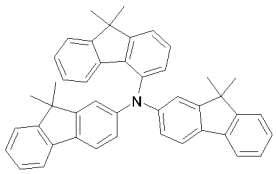
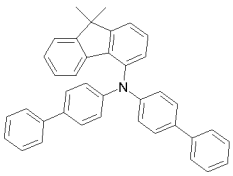
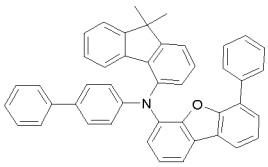
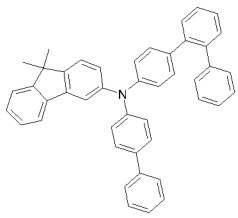
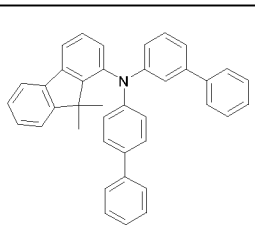
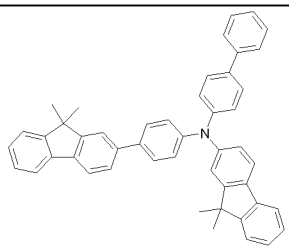
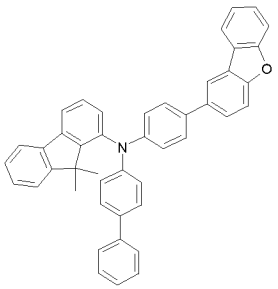
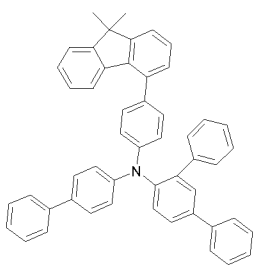
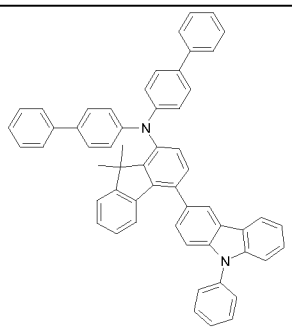
Bevorzugte konkrete Verbindungen zur Verwendung als Lochtransportmaterial der Lochinjektionsschicht sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

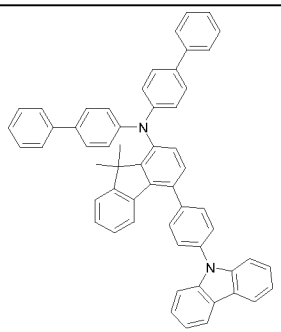
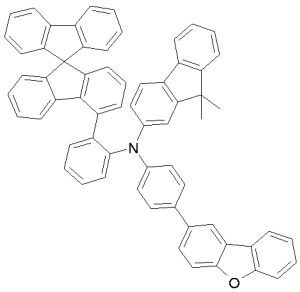
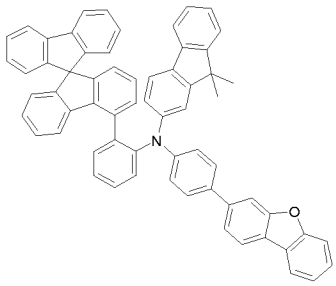
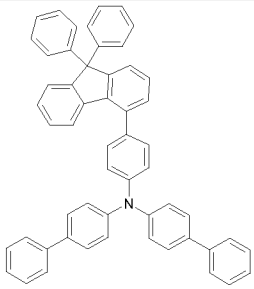
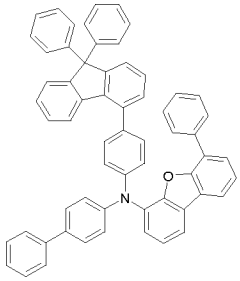
		
H-1	H-2	H-3
		

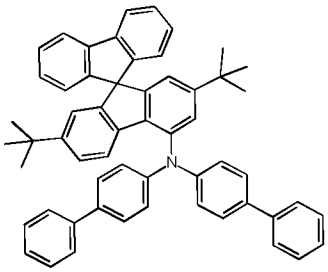
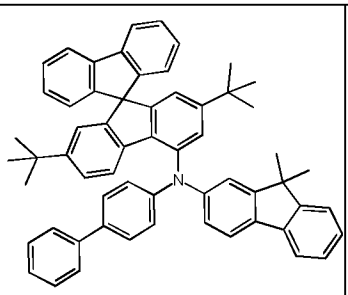
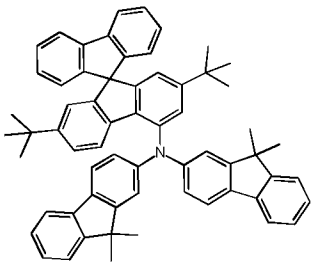
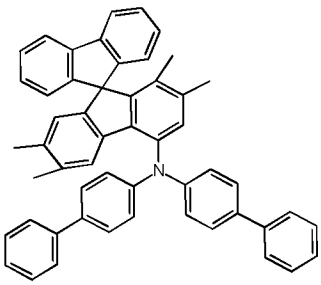
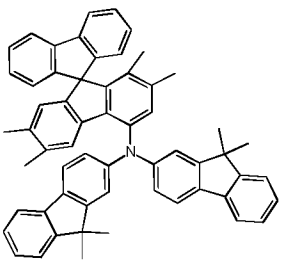
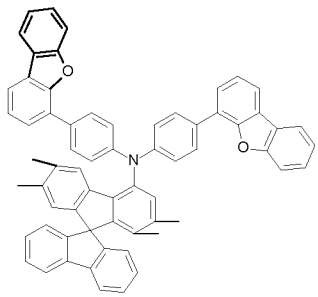
H-4	H-5	H-6
		
H-7	H-8	H-9
		
H-10	H-11	H-12
		
H-13	H-14	H-15
		
H-16	H-17	H-18

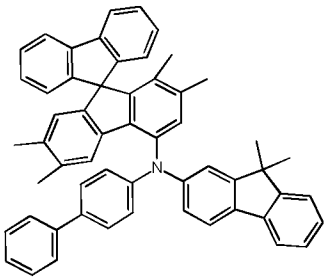
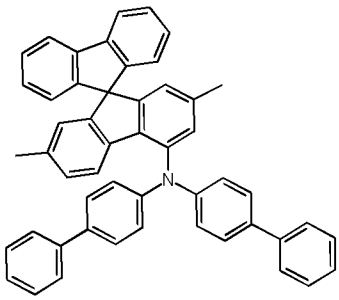
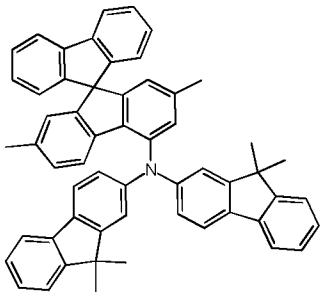
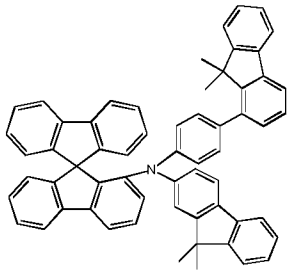
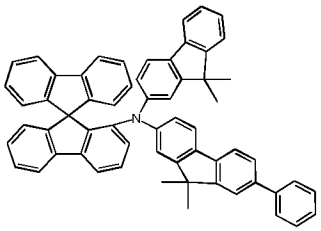
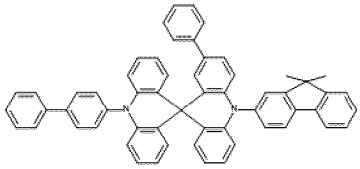
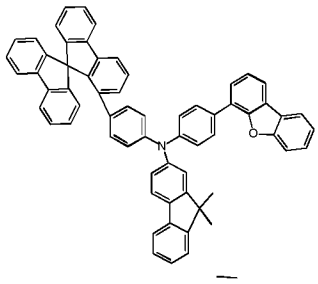
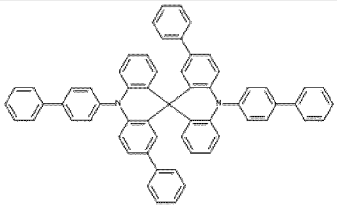
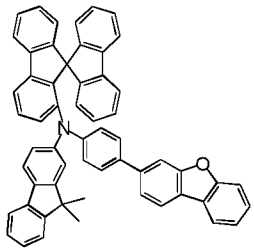
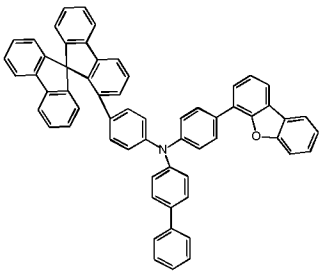
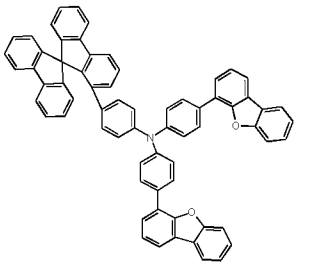
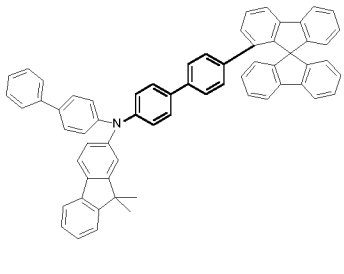
		
H-19	H-20	H-21
		
H-22	H-23	H-24
		
H-25	H-26	H-27
		
H-28	H-29	H-30
		

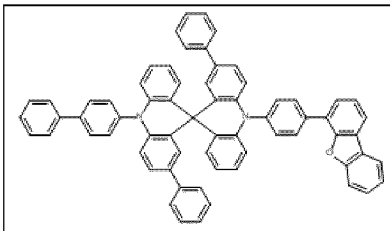
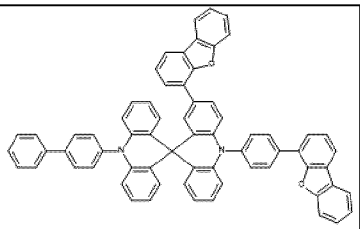
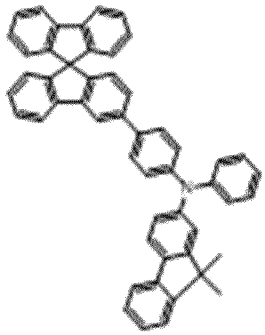
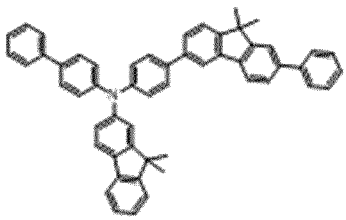
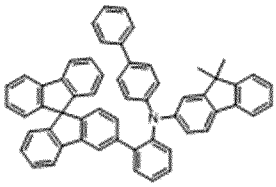
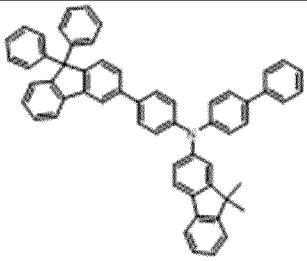
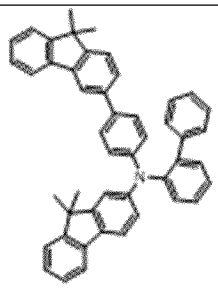
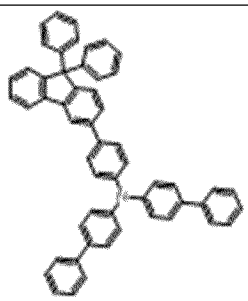
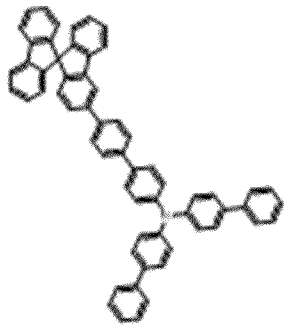
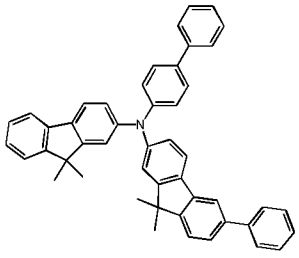
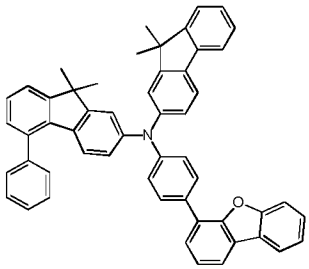
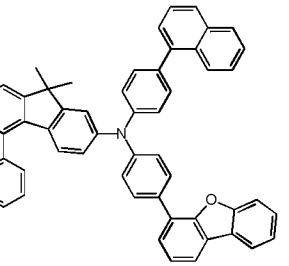
H-31	H-32	H-33
		
H-34	H-35	H-36
		
H-37	H-38	H-39
		
H-40	H-41	H-42
		
H-43	H-44	H-45
		
H-46	H-47	H-48

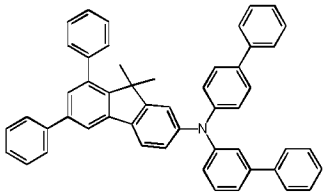
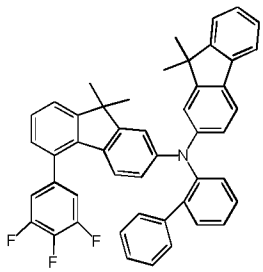
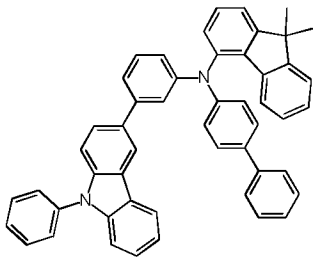
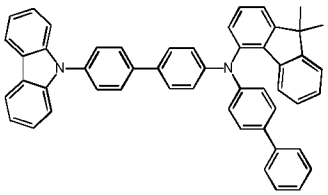
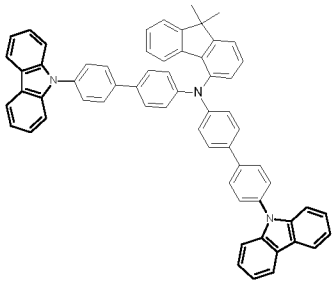
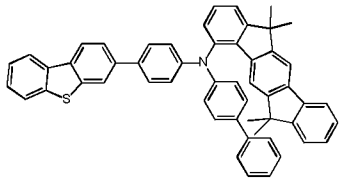
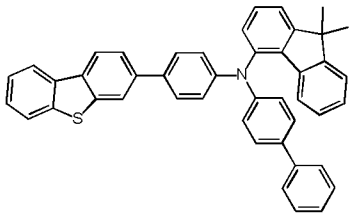
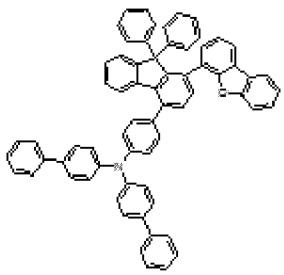
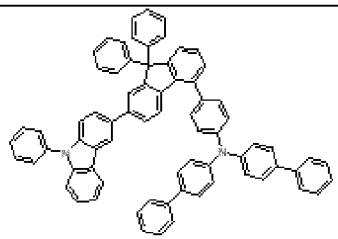
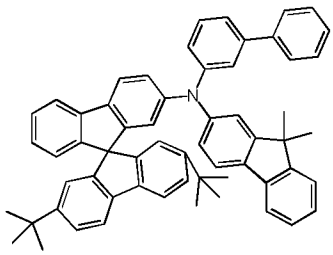
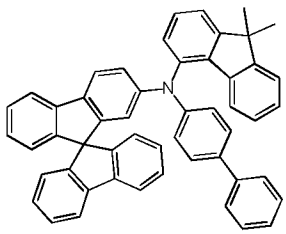
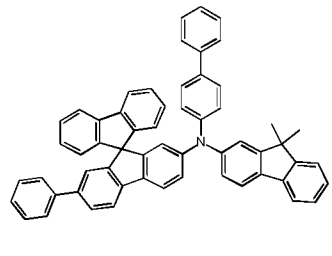
		
H-49	H-50	H-51
		
H-52	H-53	H-54
		
H-55	H-56	H-57
		
H-58	H-59	H-60
		
H-61	H-62	H-63

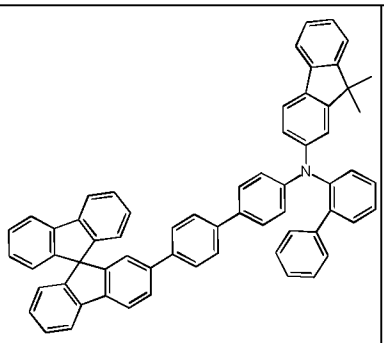
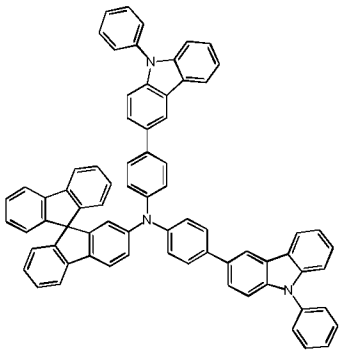
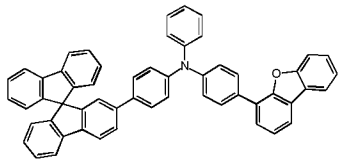
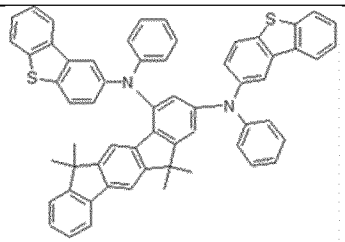
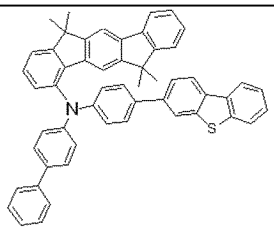
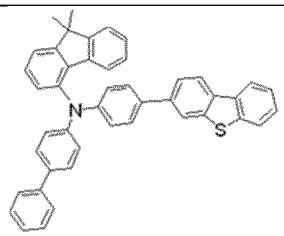
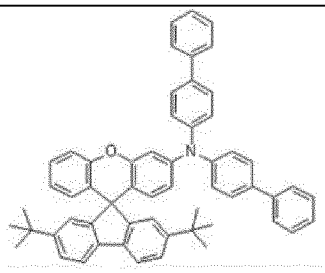
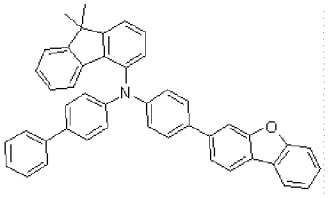
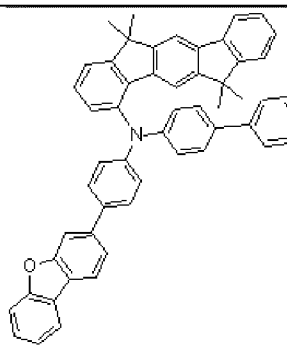
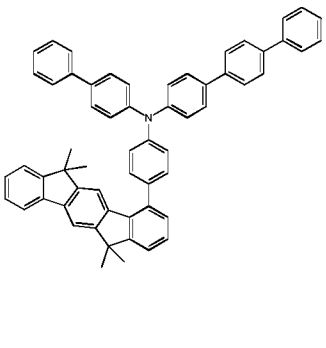
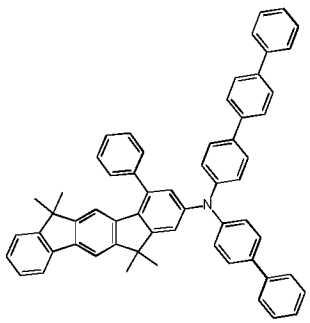
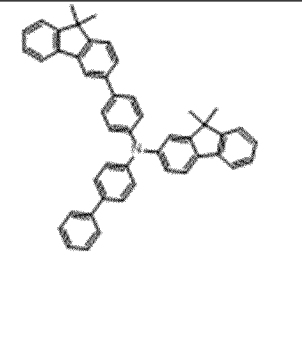
		
H-64	H-65	H-66
		
H-67	H-68	

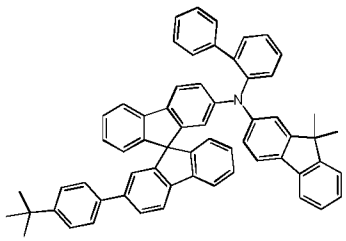
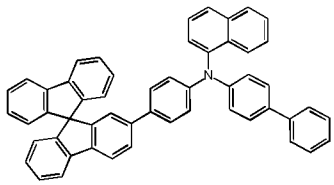
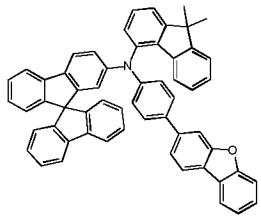
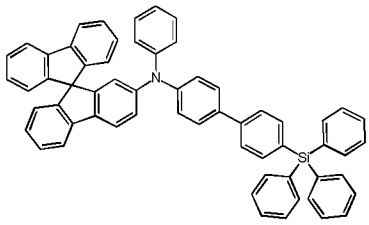
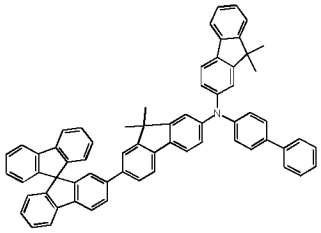
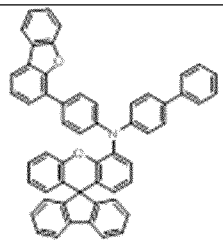
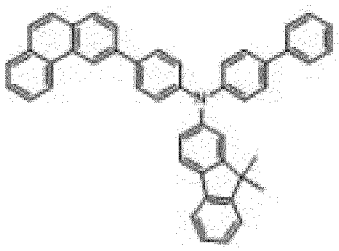
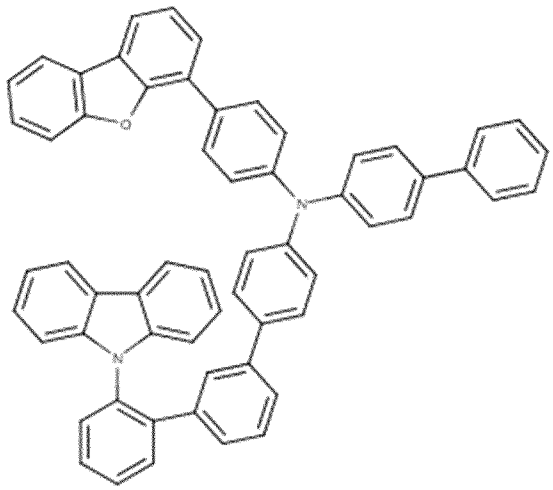
		
H-69	H-70	H-71
		
H-72	H-73	H-74

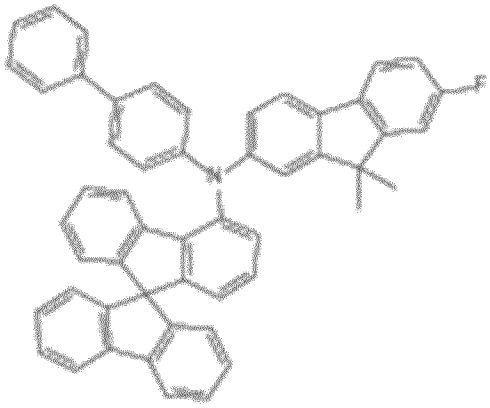
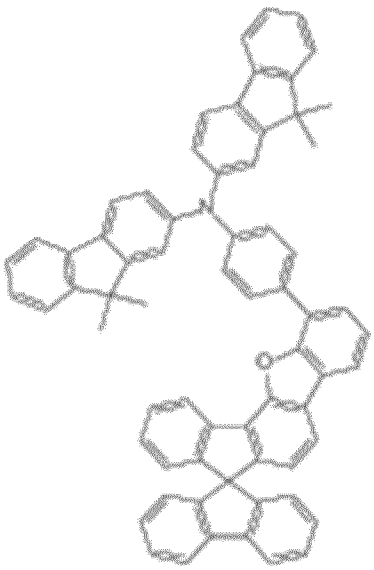
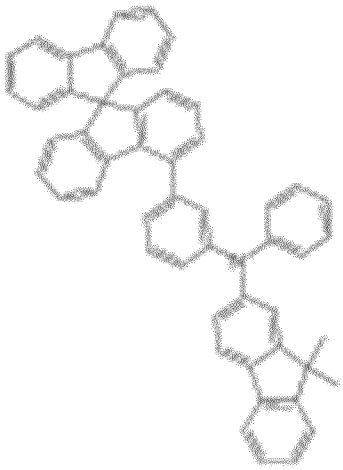
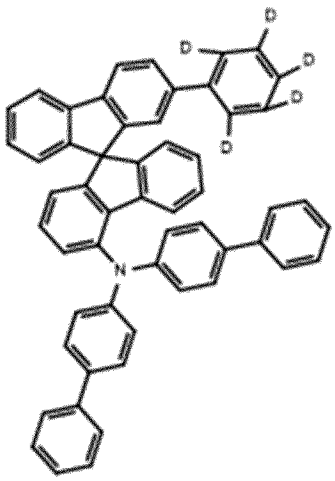
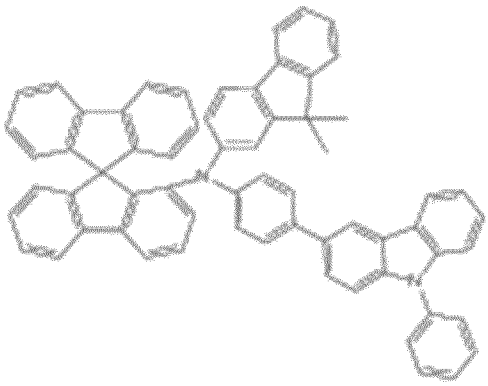
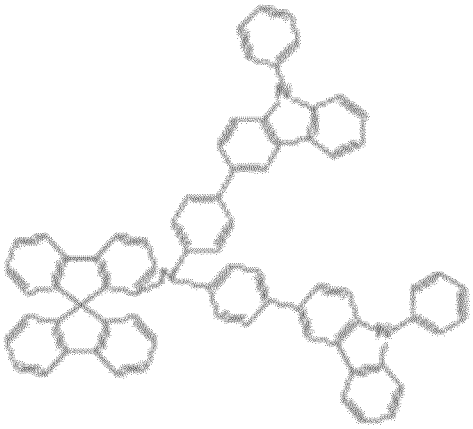
		
H-75	H-76	H-77
		
H-78	H-79	H-80
		
H-81	H-82	H-83
		
H-84	H-85	H-86

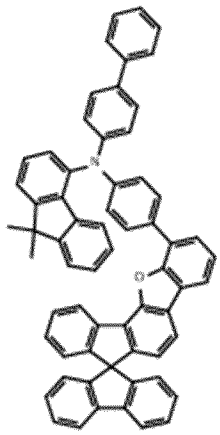
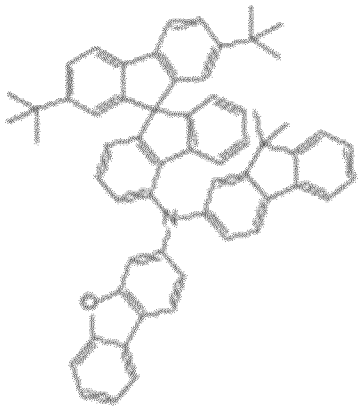
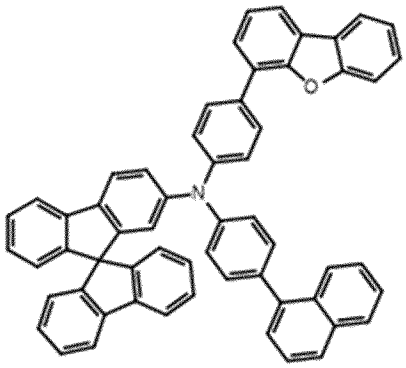
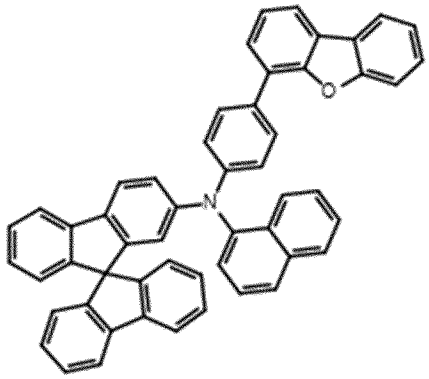
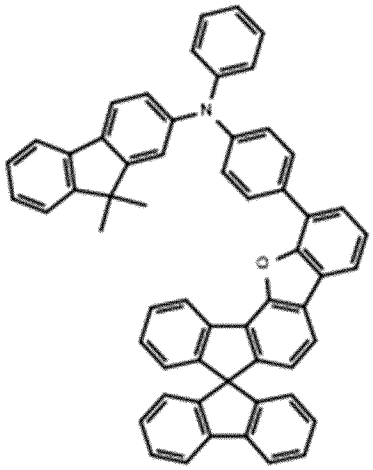
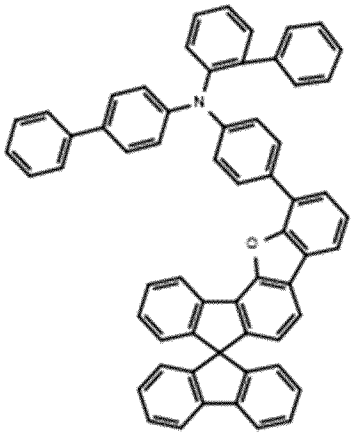
		
H-87	H-88	H-89
		
H-90	H-91	H-92
		
H-93	H-94	H-95
		
H-96	H-97	H-98

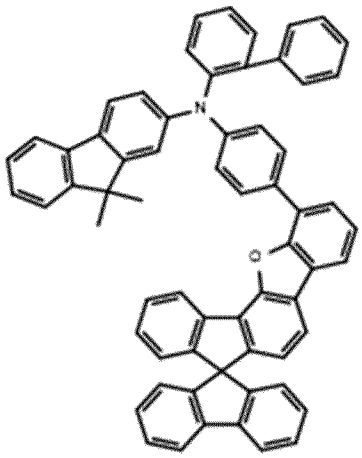
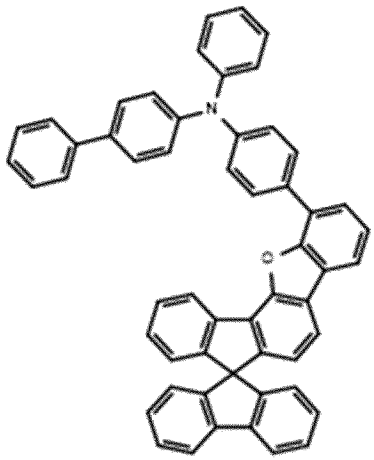
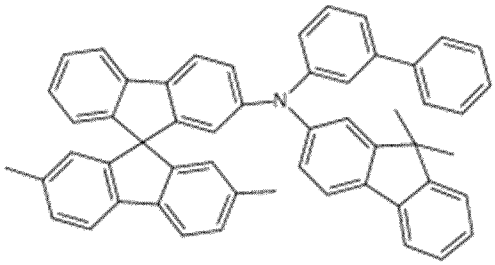
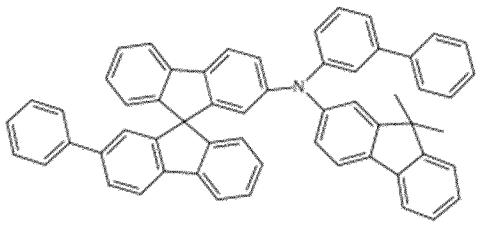
		
H-99	H-100	H-101
		
H-102	H-103	H-104
		
H-105	H-106	H-107
		
H-108	H-109	H-110

		
H-111	H-112	H-113
		
H-114	H-115	H-116
		
H-117	H-118	H-119
		
H-120	H-121	H-122

		
H-123	H-124	H-125
		
H-126	H-127	H-128
		
H-129	H-130	

	
H-131	H-132
	
H-133	H-134
	

H-135	H-136
	
H-137	H-138
	
H-139	H-140
	
H-141	H-142

	
H-143	H-144
	
H-145	H-146

Die oben genannten Verbindungen H-1 bis H-146 sind nicht nur zur Verwendung in einer Lochinjektionsschicht, sondern auch allgemein in einer Schicht mit lochtransportierender Funktion geeignet, beispielsweise einer Lochinjektionsschicht, einer Lochtransportschicht und/oder einer Elektronenblockierschicht, oder zur Verwendung in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial geeignet, insbesondere als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Emitter.

Die Verbindungen H-1 bis H-146 sind allgemein gut geeignet für die oben genannten Verwendungen in OLEDs jeglicher Bauart und Zusammensetzung, nicht nur in OLEDs gemäß der vorliegenden Anmeldung. Die Verbindungen zeigen in OLEDs gute Leistungsdaten, insbesondere gute Lebensdauer und gute Effizienz.

Besonders bevorzugt ist das Lochtransportmaterial der Lochinjektionsschicht gewählt aus Spirobifluorenylaminen und Fluorenylaminen, besonders bevorzugt aus Spirobifluorenyl-Monoaminen und Fluorenyl-Monoaminen. Unter einem Monoamin wird dabei eine Verbindung verstanden, die eine einzige Amingruppe enthält. Ganz besonders bevorzugt ist das Lochtransportmaterial der Lochinjektionsschicht gewählt aus den oben definierten Verbindungen der Formeln (I-1-A) und (II-1-A), stärker bevorzugt aus Verbindungen der Formel (I-1-A).

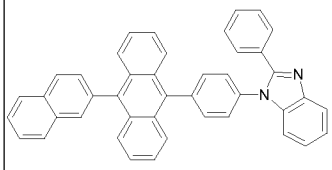
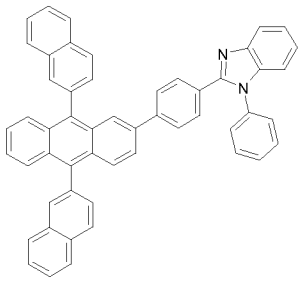
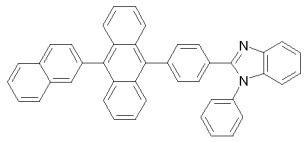
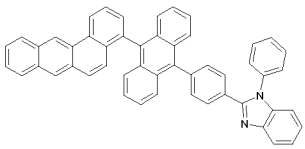
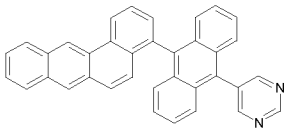
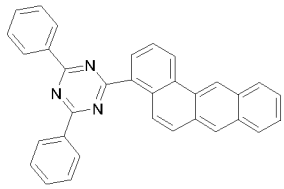
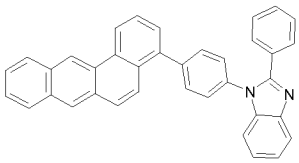
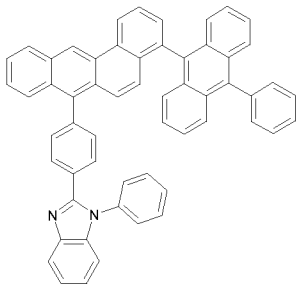
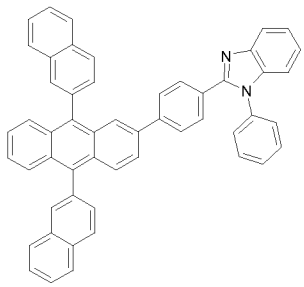
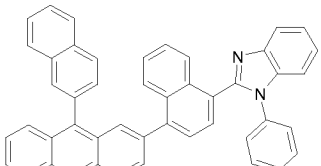
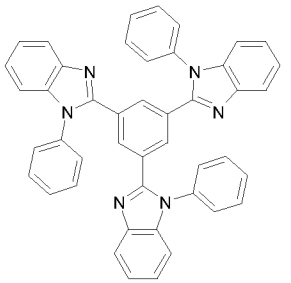
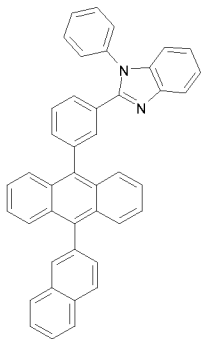
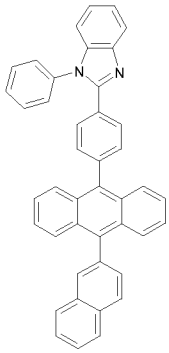
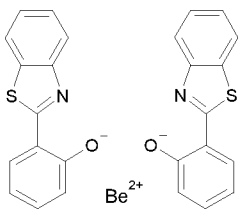
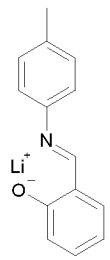
Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform enthält die Lochinjektionsschicht ein Hexaazatriphenylenderivat, bevorzugt wie in US 2007/0092755 beschrieben, oder eine andere stark elektronenarme und/oder Lewis-saure Verbindung jeweils in Reinform, d.h. nicht in Mischung mit einer anderen Verbindung. Beispiele für derartige Verbindungen sind unter anderem Bismut-Komplexe, insbesondere Bi(III)-Komplexe, insbesondere Bi(III)-carboxylate wie die oben genannte Verbindung D-13.

Außer Kathode, Anode, emittierender Schicht, Lochinjektionsschicht und lochtransportierender Schicht enthält die elektronische Vorrichtung bevorzugt noch weitere Schichten. Diese sind bevorzugt gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die elektronische Vorrichtung eine oder mehrere Schichten gewählt aus Elektronentransportschichten und Elektroneninjektionsschichten enthält, die

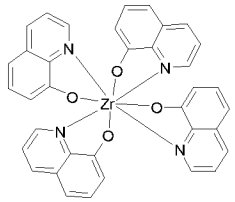
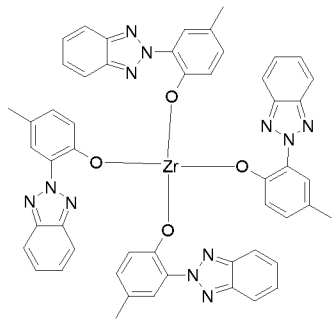
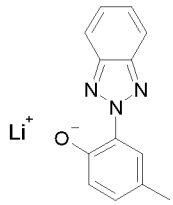
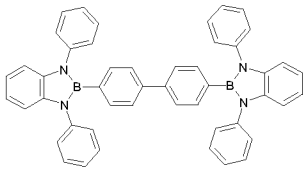
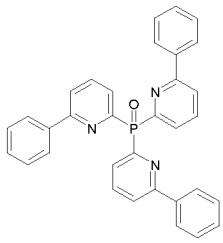
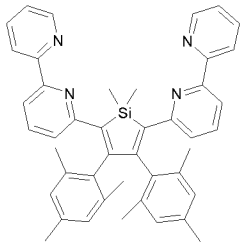
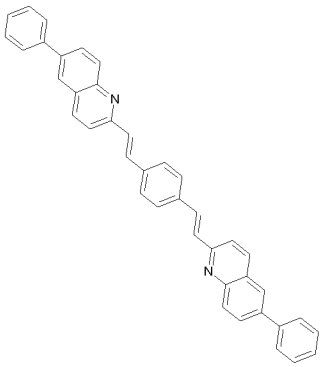
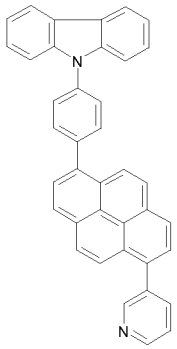
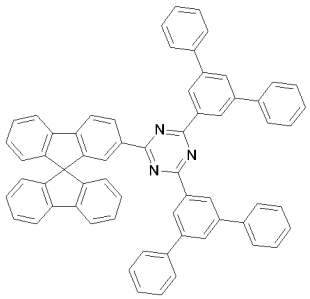
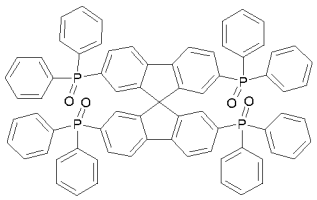
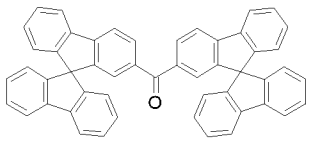
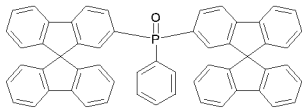
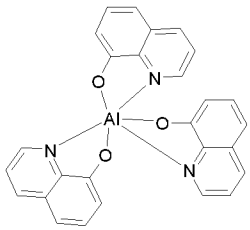
zwischen der emittierenden Schicht und der Anode angeordnet sind. Besonders bevorzugt enthält die elektronische Vorrichtung zwischen der emittierenden Schicht und der Kathode, in dieser Reihenfolge, eine oder mehrere Elektronentransportschichten; bevorzugt eine einzige Elektronentransportschicht; und eine einzige Elektroneninjektionsschicht, wobei die genannte Elektroneninjektionsschicht bevorzugt direkt an die Kathode angrenzt.

Die Abfolge der Schichten der elektronischen Vorrichtung ist bevorzugt wie folgt:
-Anode-
-Lochinjektionsschicht-
-lochtransportierende Schicht-
-emittierende Schicht-
-optional Lochblockierschicht-
-Elektronentransportschicht-
-Elektroneninjektionsschicht-
-Kathode-.

Als Materialien für Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten und Elektroneninjektionsschichten der elektronischen Vorrichtung eignen sich insbesondere Aluminiumkomplexe, beispielsweise Alq_3, Zirkoniumkomplexe, beispielsweise Zrq_4, Lithiumkomplexe, beispielsweise Liq, Benzimidazolderivate, Triazinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridinderivate, Pyrazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinolinderivate, Oxadiazolderivate, aromatische Ketone, Lactame, Borane, Diazaphospholderivate und Phosphinoxidderivate. Beispiele für konkrete Verbindungen zur Verwendung in diesen Schichten sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

S
N
O
Be2+
N
S
O
N
Li+
O

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren aufgetragen werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar,

bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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

Weiterhin bevorzugt ist eine elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

Die Vorrichtung wird nach Auftragung der Schichten (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, um schädigende Effekte von Wasser und Luft auszuschließen.

Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen werden bevorzugt in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen oder als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen eingesetzt.

Beispiele

1) Allgemeines Herstellungsverfahren für die OLEDs und Charakterisierung der OLEDs

Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / Emissionsschicht (EML) / Elektronentransportschicht (ETL) / Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist den Tabellen 1 zu entnehmen.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht in den vorliegenden Beispielen aus einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie SMB1:SEB1 (5%) bedeutet hierbei, dass das Material SMB1 in einem Volumenanteil von 95% und das Material SEB1 in einem Volumenanteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog bestehen auch die Elektronentransportschicht und in bestimmten Beispielen auch die HIL und/oder die HTL aus einer Mischung von zwei Materialien, wobei die Anteile der Materialien wie oben genannt angegeben werden.

Die chemischen Strukturen der Materialien, die in den OLEDs verwendet werden, sind in Tabelle 2 gezeigt.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in %) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Angabe EQE @ 10mA/cm² bezeichnet die externe Quanteneffizienz, die bei 10mA/cm² erreicht wird. Die Angabe U @ 10 mA/cm^2 bezeichnet die Betriebsspannung bei 10 mA/cm^2. Als Lebensdauer LT wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstanter Stromdichte von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil absinkt. Eine Angabe LT80 bedeutet dabei, dass die angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Leuchtdichte auf 80% ihres Anfangswerts abgesunken ist. Die Angabe @60 mA/cm^2 bedeutet dabei, dass die betreffende Lebensdauer bei 60 mA/cm^2 gemessen wird.

2) OLEDs mit Mischung aus zwei unterschiedlichen Materialien in der HTL und Vergleichsbeispiele mit einzelnem Material in HTL, mit p-dotierter HIL

Es werden die folgenden OLEDs hergestellt:

Tabelle 1A

Bsp.	HIL	HTL1	EML	ETL	EIL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
V1	HTM3: PDM(5%) 20 nm	HTM3 200 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E1	HTM3: PDM(5%) 20 nm	HTM3:HTM5(20%) 200 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm

V2	HTM2: PDM(5%) 20 nm	HTM2 200 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E2	HTM2: PDM(5%) 20 nm	HTM2:HTM6(20%) 200 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm

Dabei werden die folgenden Messdaten erhalten:

	U @ 10 mA/cm²	**EQE @ 10 mA/cm²**
	[V]	[%]
V1	3.8	8.8
E1	3.8	9.2
V2	4.3	9.7
E2	4.5	9.9

Durch Beimischung der Verbindung HTM5 zur HTL enthaltend HTM3 wird in OLED E1 eine deutliche Verbesserung der Effizienz erreicht, bei gleicher Spannung. Der Vergleich erfolgt dabei mit der OLED V1, die ausschließlich die Verbindung HTM3 in der HTL enthält, und ansonsten gleich aufgebaut ist.

Eine deutliche Effizienzverbesserung zeigt sich auch, wenn die Verbindung HTM6 zur HTL enthaltend HTM2 beigemischt wird (OLED E2). Der Vergleich erfolgt dabei mit der OLED V2, die ausschließlich die Verbindung HTM2 in der HTL enthält, und ansonsten gleich aufgebaut ist.

Auch wenn die Verbesserungen bei der Effizienz prozentual gesehen klein sind, sind sie doch nicht zu vernachlässigen, da Effizienzverbesserungen schwer zu erreichen sind.

3) OLEDs mit Mischung aus zwei unterschiedlichen Materialien in der HTL und Vergleichsbeispiele mit einzelnem Material in HTL, mit HIL aus Einzelmaterial

Es werden die folgenden OLEDs hergestellt:

Tabelle 1B

Bsp.	HIL	HTL1	EML	ETL	EIL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
V3	HIL1 5 nm	HTM1 200 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E3	HIL1 5 nm	HTM1:HTM5(20%) 200 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E4	HIL1 5 nm	HTM1:HTM6(20%) 200 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm

Dabei werden die folgenden Messdaten erhalten:

	U @ 10 mA/cm²	LT80 @ 60 mA/cm²
	[V]	[h]
V3	3.8	285
E3	3.8	311
E4	3.8	293

Durch Beimischung der Verbindungen HTM5 (E3) bzw. HTM6 (E4) zur HTL enthaltend die Verbindung HTM1 wird jeweils eine Verbesserung der Lebensdauer erreicht. Der Vergleich erfolgt dabei mit der OLED V3, die ausschließlich die Verbindung HTM1 in der HTL enthält, und ansonsten gleich aufgebaut ist.

Bei OLEDs, die eine dünnere HTL aufweisen (70 nm), verglichen mit der dickeren HTL, die in den OLEDs V3, E3 und E4 verwendet wird, treten

ebenfalls Verbesserungen in der Lebensdauer auf, wie die folgenden Beispiele zeigen. Es werden dabei wie zuvor OLEDs mit Mischung zweier unterschiedlicher Materialien in der HTL (E6, E7 und E8) mit einer OLED enthaltend ausschließlich die Verbindung HTM1 in der HTL (V4) verglichen.

Tabelle 1C

Bsp.	HIL	HTL1	EML	ETL	EIL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
V4	HIL1 5 nm	HTM1 70 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E6	HIL1 5 nm	HTM1:HTM7(20%) 70 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E7	HIL1 5 nm	HTM1:HTM6(20%) 70 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E8	HIL1 5 nm	HTM1:HTM5(20%) 70 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm

Dabei werden die folgenden Messdaten erhalten:

	U @ 10 mA/cm²	LT80 @ 60 mA/cm²
	[V]	[h]
V4	3.6	285
E6	3.5	308
E7	3.6	310
E8	3.5	306

In allen Fällen verbessert sich durch Beimischung eines Materials gewählt aus HTM5, HTM6 und HTM7 die Lebensdauer der OLED.

Das zweite Material kann auch in einem höheren Anteil als in den zuvor gezeigten 20% beigemischt werden, wie das folgende Beispiel zeigt:

Tabelle 1D

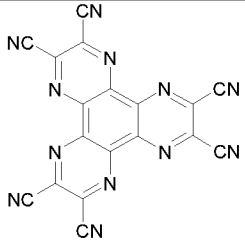
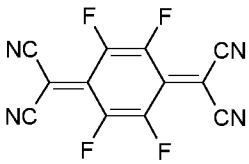
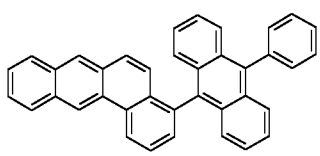
Bsp.	HIL	HTL1	EML	ETL	EIL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
V4	HIL1 5 nm	HTM1 70 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E5	HIL1 5 nm	HTM1:HTM5(50%) 70 nm	SMB1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm

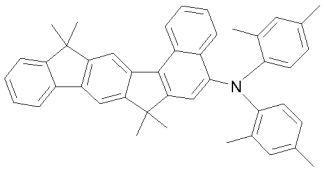
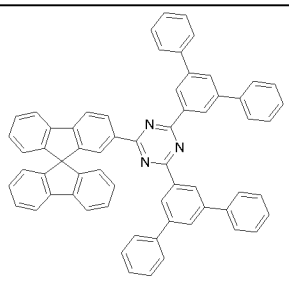
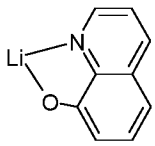
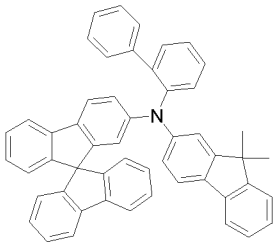
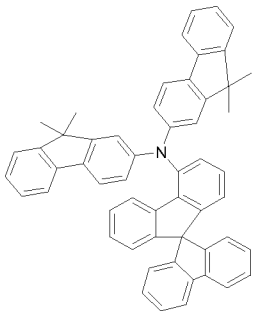
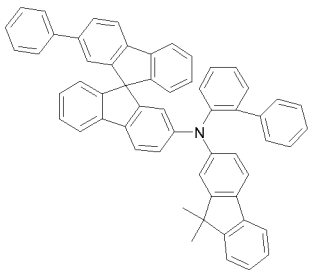
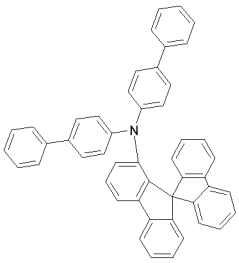
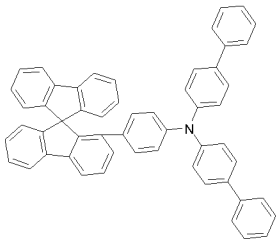
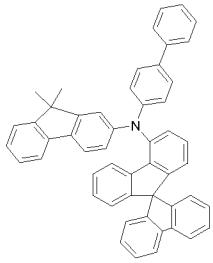
Dabei werden die folgenden Ergebnisse erhalten:

	U @ 10 mA/cm²	LT80 @ 60 mA/cm²
	[V]	[h]
V4	3.6	285
E5	3.6	353

Die Beimischung des zweiten Materials in einem hohen Anteil hat jedoch den Nachteil, dass Einbußen bei der Effizienz auftreten. Diese treten bei Verwendung des zweiten Materials in einem Anteil von 10-30 Vol.-%, insbesondere 20 Vol.-%, wie oben gezeigt, deutlich weniger oder gar nicht auf.

Tabelle 2

		
HIL1	PDM	SMB1

		
SEB1	ETM	LiQ
		
HTM1	HTM2	HTM3
		
HTM5	HTM6	HTM7

4) Bestimmung des HOMO der Verbindungen, die in der gemischten HTL eingesetzt werden

Das auf S. 28, Z.1 bis S. 29, Z. 21 der Offenlegungsschrift WO 2011/032624 beschriebene Verfahren ergibt die folgenden Werte für das HOMO der Verbindungen HTM1, HTM2, HTM3, HTM5, HTM6 und HTM7:

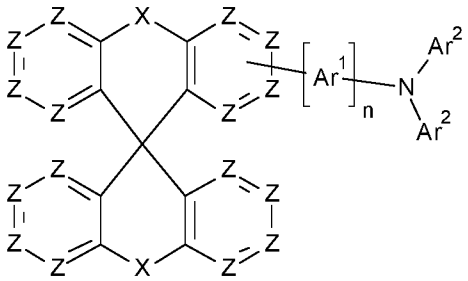
Verbindung	**HOMO (eV)**
HTM1	-5.15
HTM2	-5.18
HTM3	-5.15

HTM5	-5.27
HTM6	-5.23
HTM7	-5.26

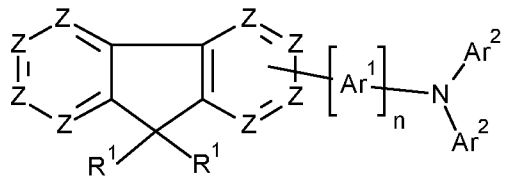
Ansprüche

1. Elektronische Vorrichtung, enthaltend

- Anode,
- Kathode,
- zwischen Anode und Kathode angeordnete emittierende Schicht,
- eine Lochinjektionsschicht, die zwischen Anode und emittierender Schicht angeordnet ist;
- eine lochtransportierende Schicht, die zwischen Lochinjektionsschicht und emittierender Schicht angeordnet ist und die anodenseitig direkt an die emittierende Schicht angrenzt, und die zwei unterschiedliche Verbindungen enthält, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen



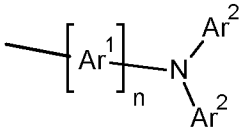
Formel (I)



Formel (II),

wobei

Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus CR^1 und N,

wobei Z gleich C ist, wenn eine Gruppe  daran gebunden ist;

X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus Einfachbindung, O, S, $C(R^1)_2$ und NR^1;

Ar^1 und Ar^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sind;

R^1 und R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^3$, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, $P(=O)(R^3)_2$, OR^3, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^1 bzw. R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit Resten R^3 substituiert sind; und wobei eine oder mehrere CH_2-Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen durch $-R^3C=CR^3-$, -C≡C-, $Si(R^3)_2$, C=O, $C=NR^3$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^3-$, NR^3, $P(=O)(R^3)$, -O-, -S-, SO oder SO_2 ersetzt sein können;

R^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten gewählt aus F und CN substituiert sein können;

n gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, wobei für n=0 die Gruppe Ar^1 nicht vorhanden ist und das Stickstoffatom direkt an den Rest der Formel gebunden ist.

2. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die emittierende Schicht eine blau fluoreszierende emittierende Schicht oder eine grün phosphoreszierende emittierende Schicht ist ist.

3. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die lochtransportierende Schicht eine Schichtdicke von 20 nm bis 300 nm hat.

4. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die lochtransportierende Schicht eine Schichtdicke von höchstens 250 nm hat.

5. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die lochtransportierende Schicht

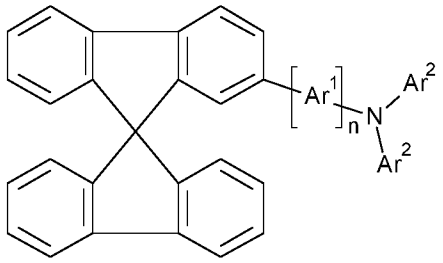
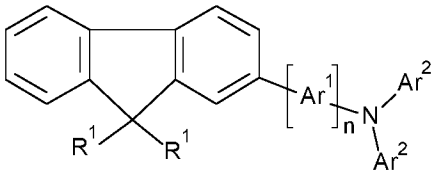
genau 2 unterschiedliche Verbindungen, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen, enthält.

6. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die lochtransportierende Schicht aus Verbindungen entsprechend einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) besteht.

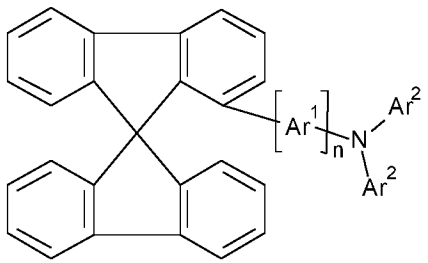
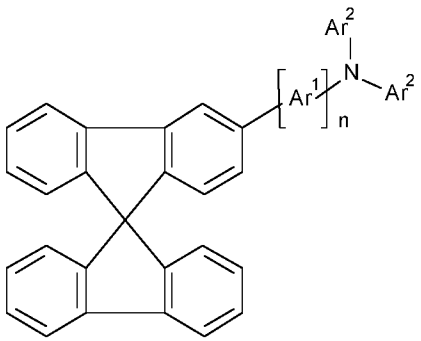
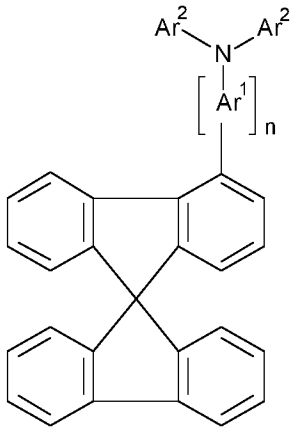
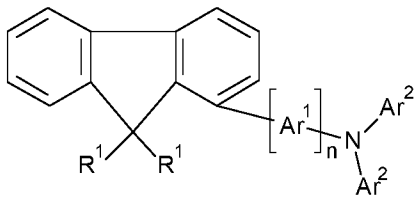
7. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die lochtransportierende Schicht zwei unterschiedliche Verbindungen, die einer Formel (I) entsprechen, enthält.

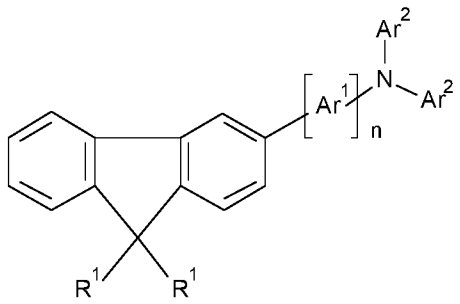
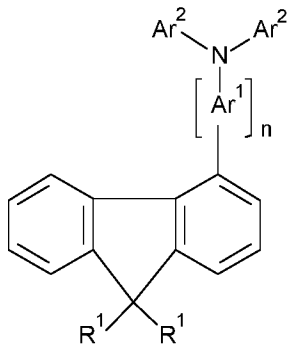
8. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden unterschiedlichen Verbindungen, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen, in einem Anteil von jeweils mindestens 5% in der lochtransportierenden Schicht enthalten sind.

9. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine der beiden unterschiedlichen Verbindungen der lochtransportierenden Schicht eine Verbindung HTM-1 ist, die aus Formeln (I-1-A) und (II-1-A)

	
Formel (I-1-A)	Formel (II-1-A)

gewählt ist, und die andere der beiden unterschiedlichen Verbindungen der lochtransportierenden Schicht eine Verbindung HTM-2 ist, die aus den Formeln (I-1-B), (I-1-C), (I-1-D), (II-1-B), (II-1-C), und (II-1-D) gewählt ist

	
Formel (I-1-B)	Formel (I-1-C)
	
Formel (I-1-D)	Formel (II-1-B)

	
Formel (II-1-C)	Formel (II-1-D)

wobei die auftretenden Gruppen in den Formeln (I-1-A) bis (I-1-D) und (II-1-B) bis (II-1-D) wie in Anspruch 1 definiert sind, und wobei die freien Positionen am Spirobifluoren und Fluoren jeweils mit Resten R^1 substituiert sind.

10. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass HTM-1 in der lochtransportierenden Schicht in einem Anteil vorhanden ist, der fünf- bis zweimal so hoch ist wie der Anteil von HTM-2 in der lochtransportierenden Schicht.

11. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass HTM-1 in der lochtransportierenden Schicht in einem Anteil von 65% bis 85% vorliegt, und HTM-2 in der lochtransportierenden Schicht in einem Anteil von 15% bis 35% vorliegt.

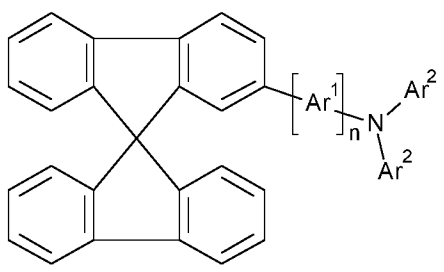
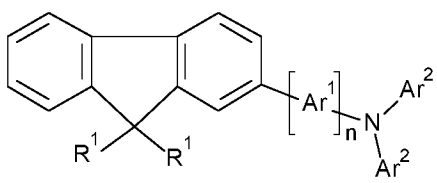
12. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass HTM-1 ein HOMO von -4.8 eV bis -5.2 eV hat, und HTM-2 ein HOMO von -5.1 eV bis -5.4 eV hat.

13. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass HTM-1 ein um 0.02 eV bis 0.3 eV höheres HOMO hat als HTM-2.

14. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronische Vorrichtung die Schichtabfolge Anode / Lochinjektionsschicht / lochtransportierende Schicht / emittierende Schicht aufweist, wobei die genannten Schichten direkt aneinander grenzen.

15. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochinjektionsschicht eine Mischung aus einem p-Dotanden und einem Lochtransportmaterial enthält.

16. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Lochtransportmaterial der Lochinjektionsschicht gewählt ist aus den oben definierten Verbindungen der Formeln (I-1-A) und (II-1-A), bevorzugt aus Verbindungen der Formel (I-1-A)

	
Formel (I-1-A)	Formel (II-1-A)

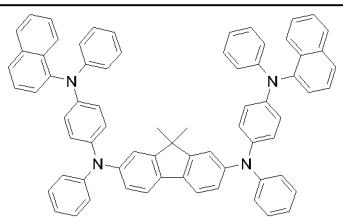
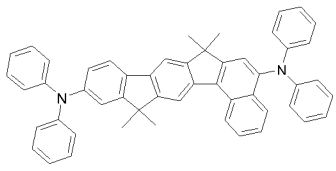
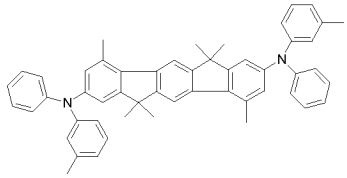
wobei die auftretenden Gruppen in den Formeln (I-1-A) und (II-1-A) wie in Anspruch 1 definiert sind, und wobei die freien Positionen am Spirobifluoren und Fluoren jeweils mit Resten R^1 substituiert sind.

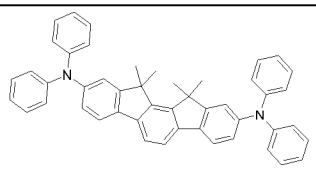
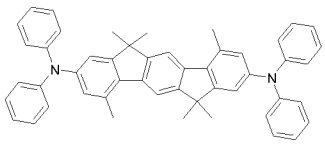
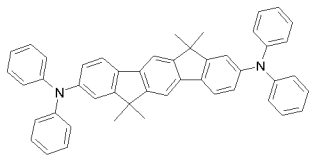
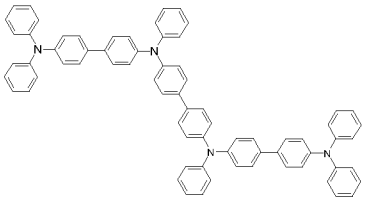
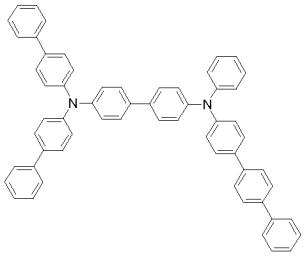
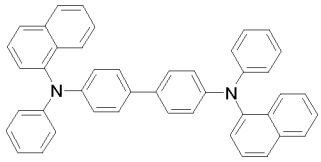
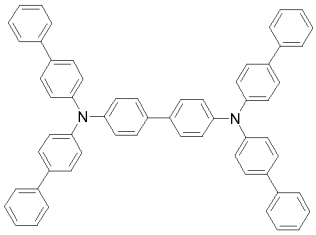
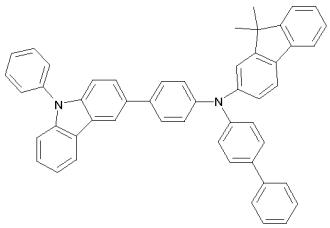
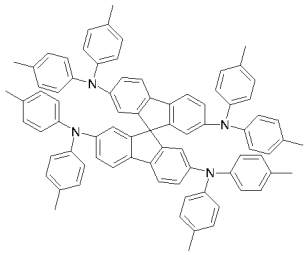
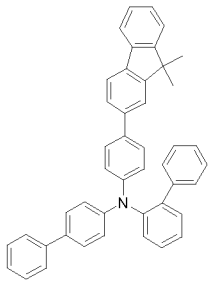
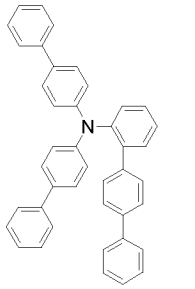
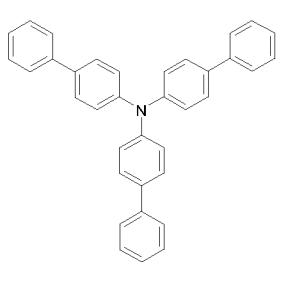
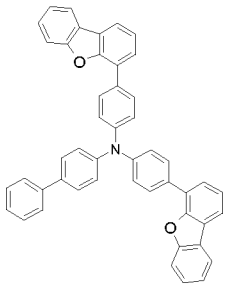
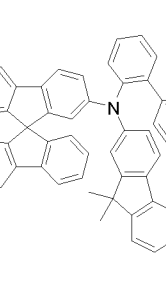
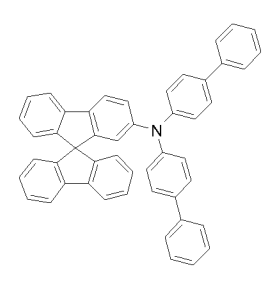
17. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochinjektionsschicht ein Hexaazatriphenylenderivat oder eine andere stark elektronenarme und/oder Lewis-saure Verbindung jeweils in Reinform enthält.

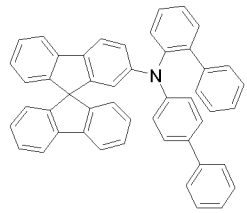
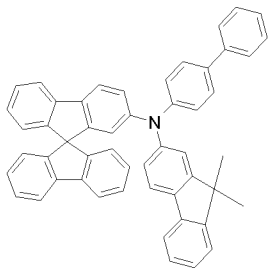
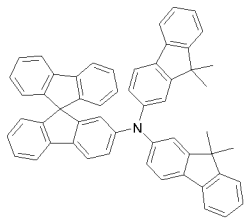
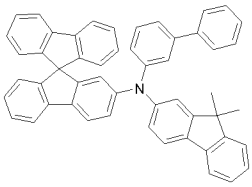
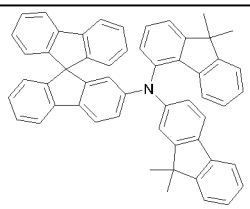
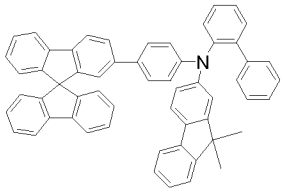
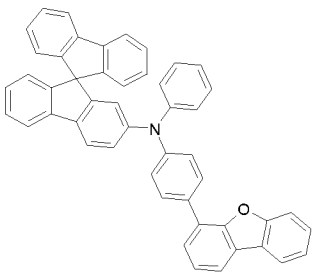
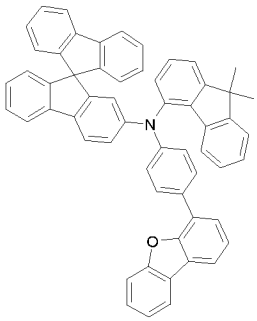
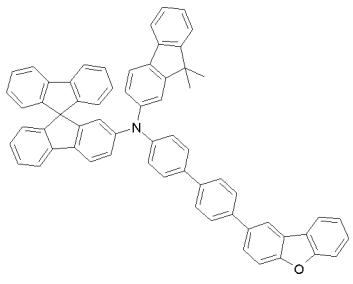
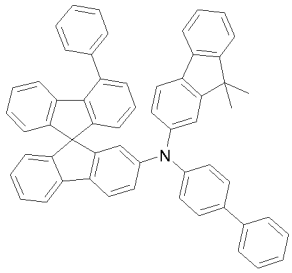
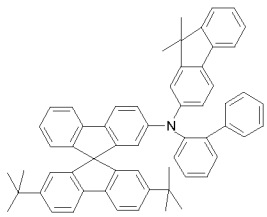
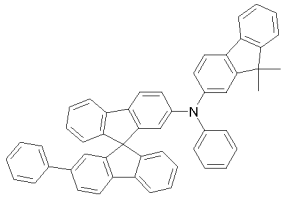
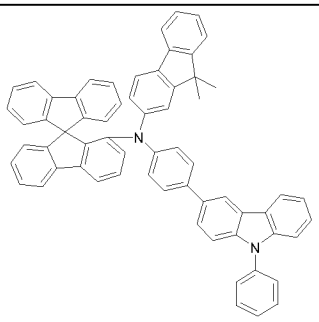
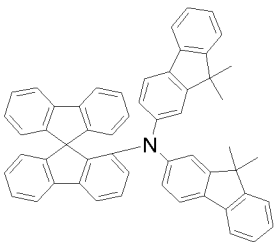
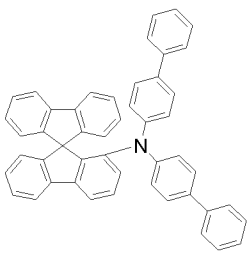
18. Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten der Vorrichtung aus Lösung oder mit einem Sublimationsverfahren hergestellt werden.

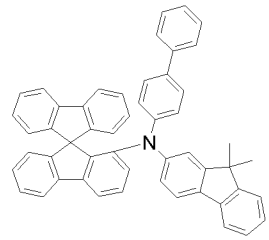
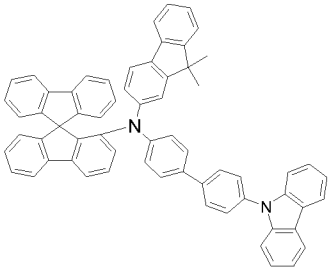
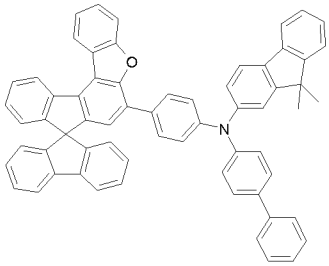
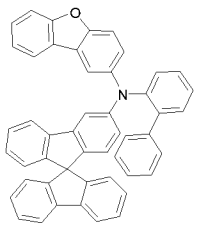
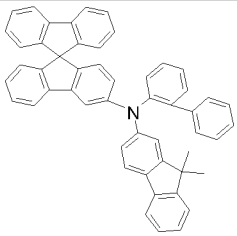
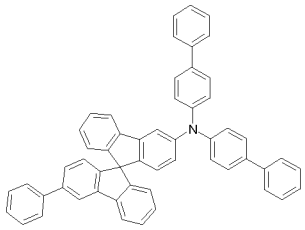
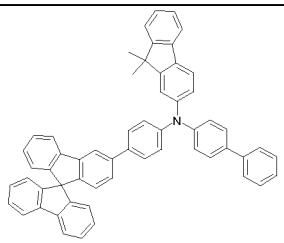
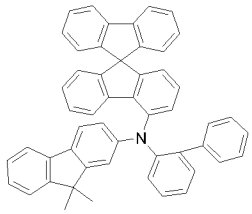
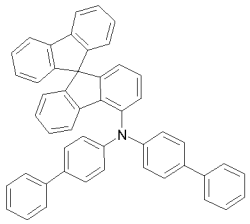
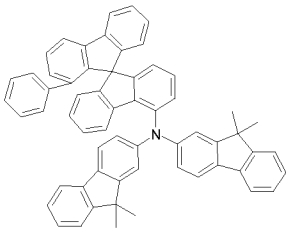
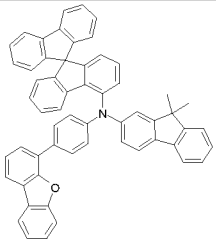
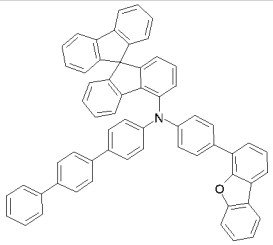
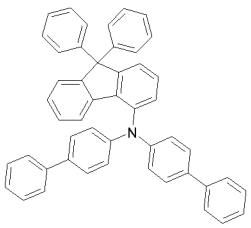
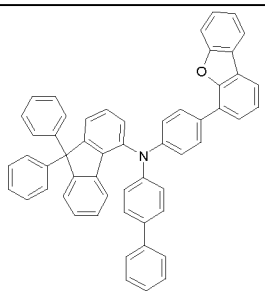
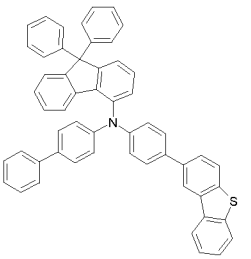
19. Verwendung einer elektronischen Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in Displays, als Lichtquelle in Beleuchtungsanwendungen oder als Lichtquelle in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen.

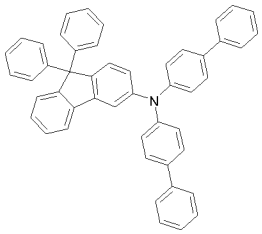
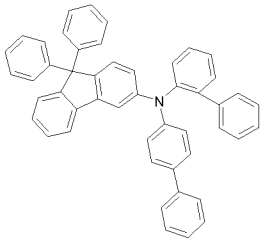
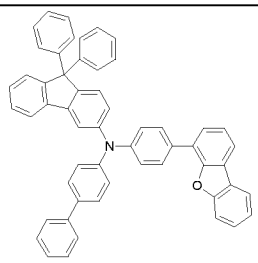
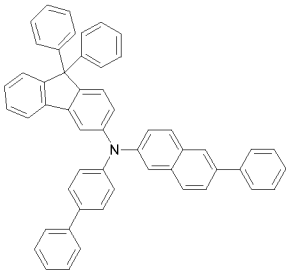
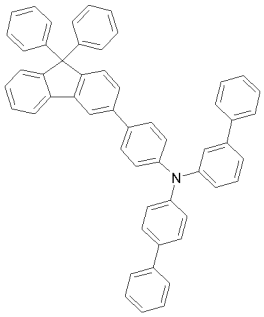
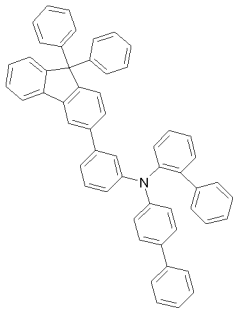
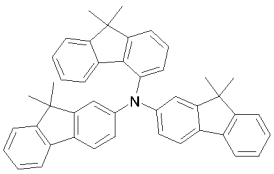
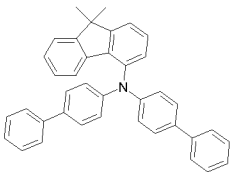
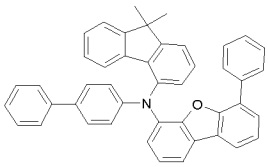
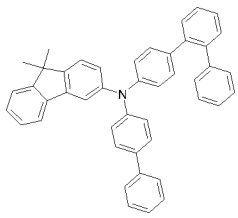
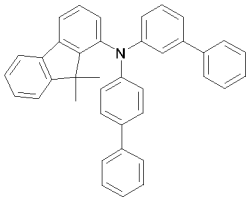
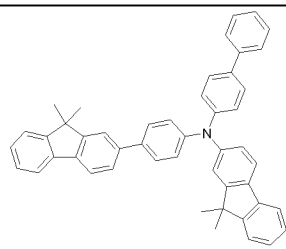
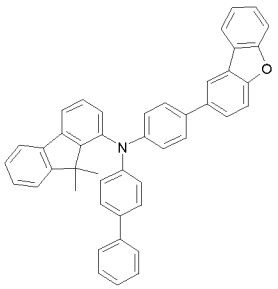
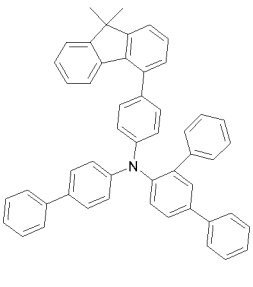
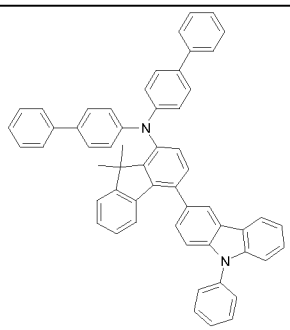
20. Verbindung einer der folgenden Strukturformeln H-1 bis H-130

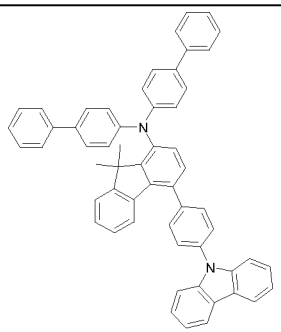
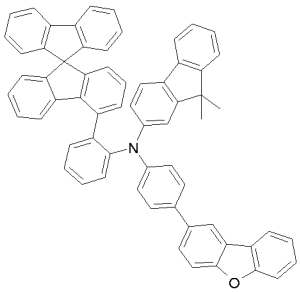
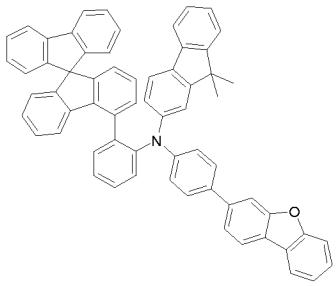
		
H-1	H-2	H-3

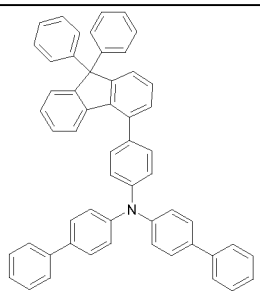
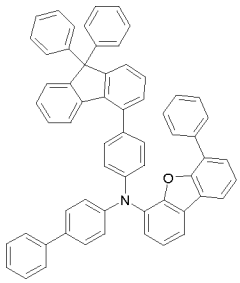
		
H-4	H-5	H-6
		
H-7	H-8	H-9
		
H-10	H-11	H-12
		
H-13	H-14	H-15
		
H-16	H-17	H-18

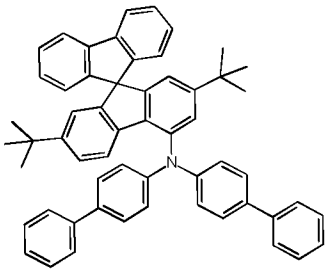
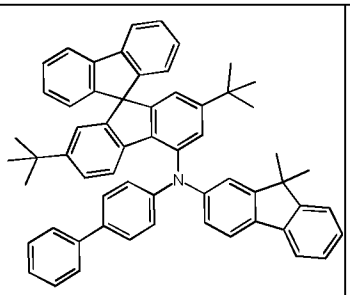
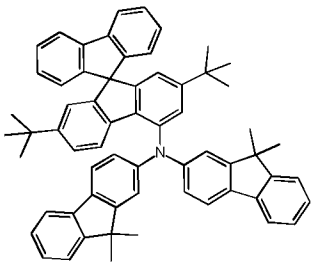
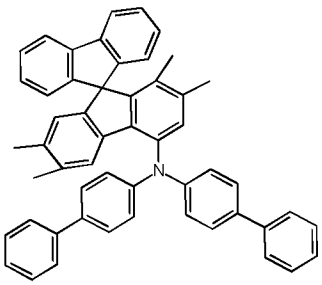
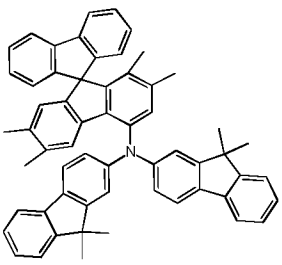
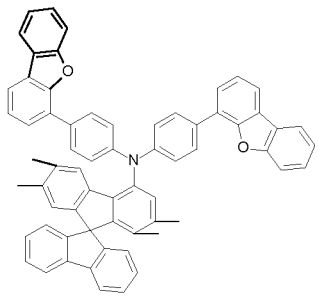
		
H-19	H-20	H-21
		
H-22	H-23	H-24
		
H-25	H-26	H-27
		
H-28	H-29	H-30
		

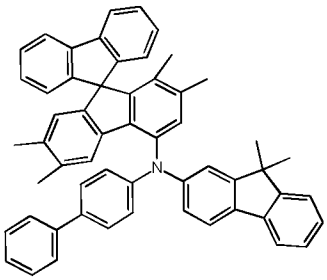
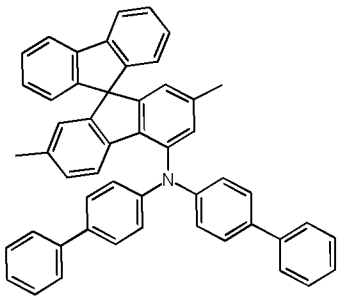
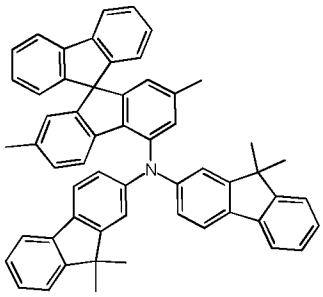
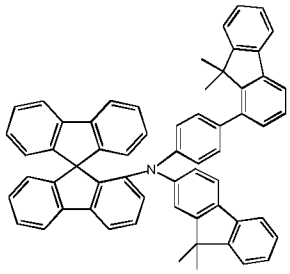
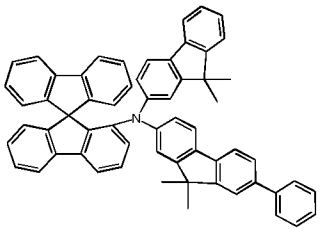
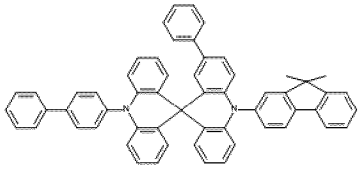
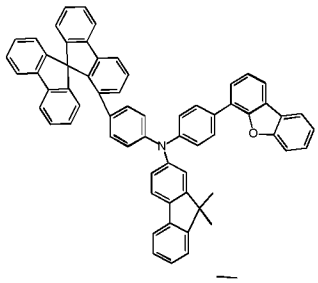
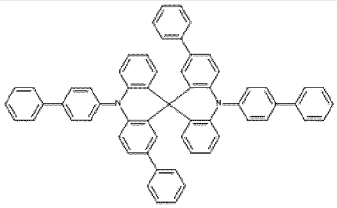
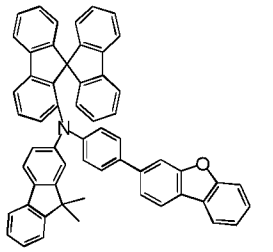
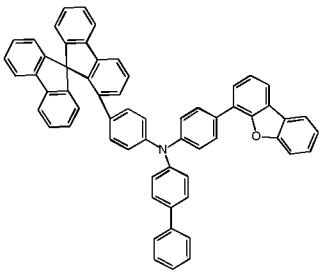
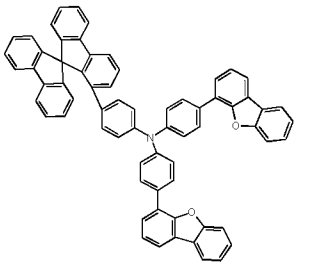
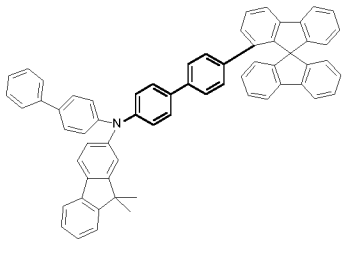
H-31	H-32	H-33
		
H-34	H-35	H-36
		
H-37	H-38	H-39
		
H-40	H-41	H-42
		
H-43	H-44	H-45
		
H-46	H-47	H-48

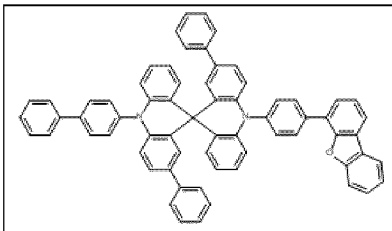
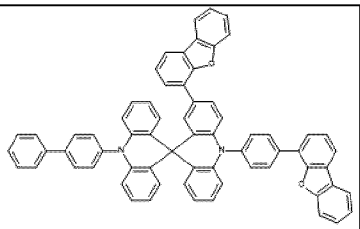
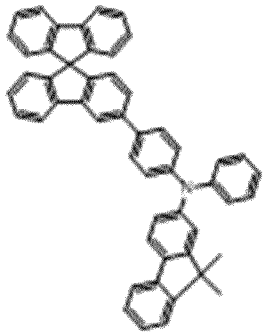
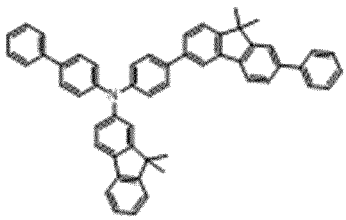
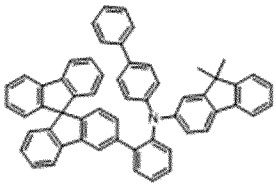
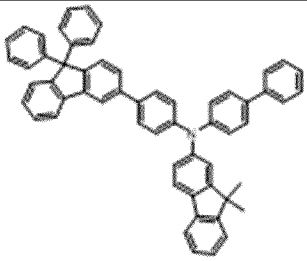
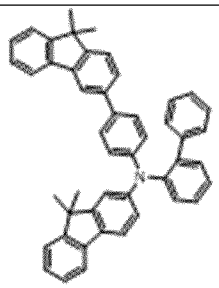
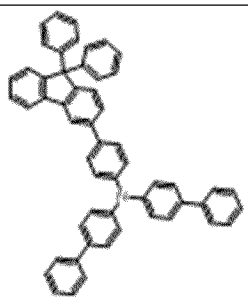
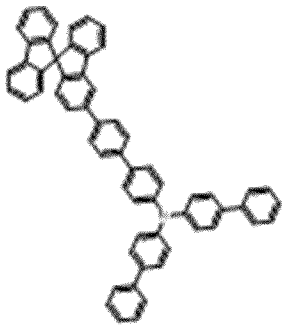
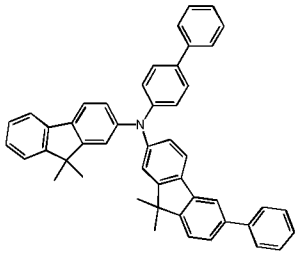
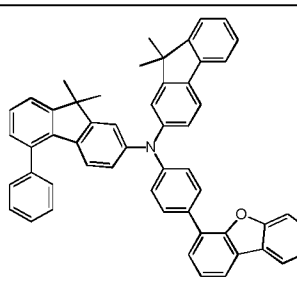
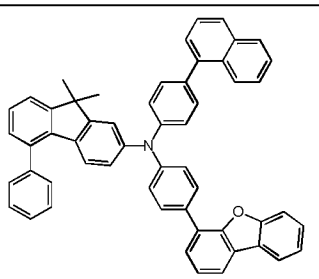
		
H-49	H-50	H-51
		
H-52	H-53	H-54
		
H-55	H-56	H-57
		
H-58	H-59	H-60
		
H-61	H-62	H-63

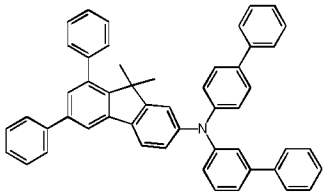
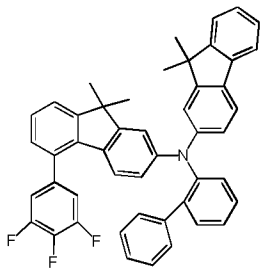
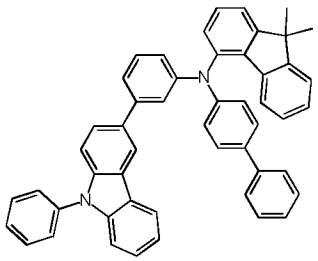
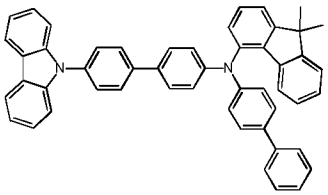
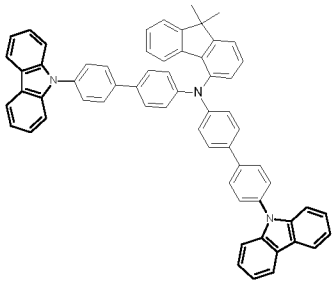
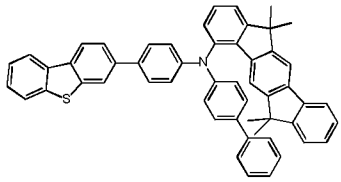
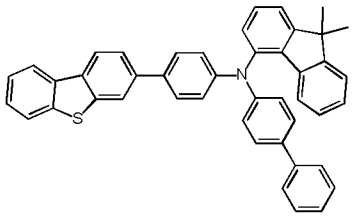
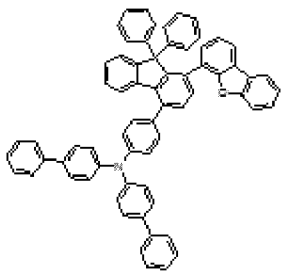
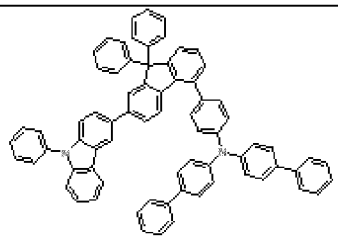
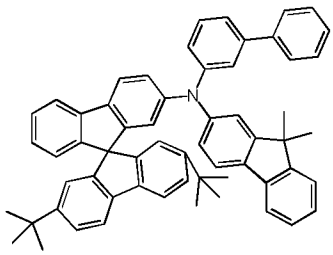
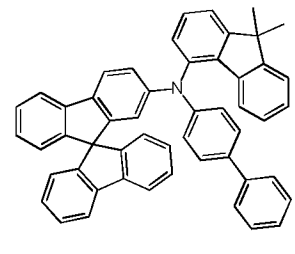
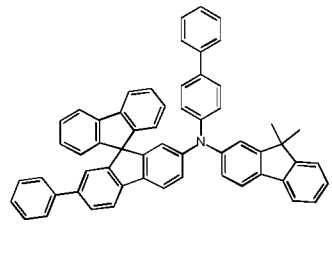
		
H-64	H-65	H-66

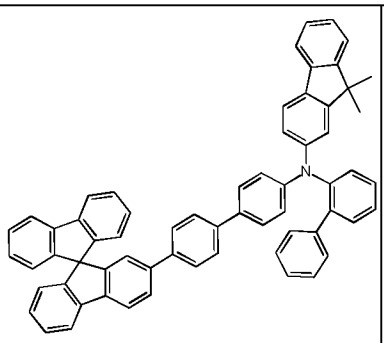
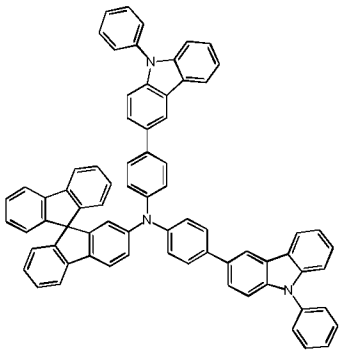
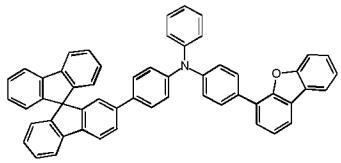
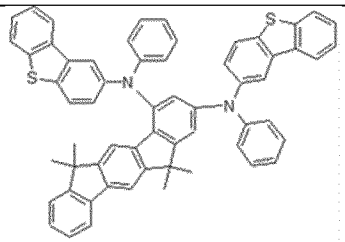
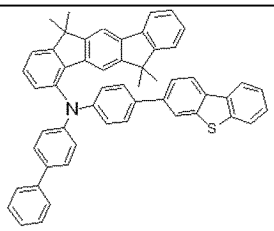
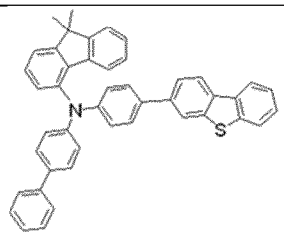
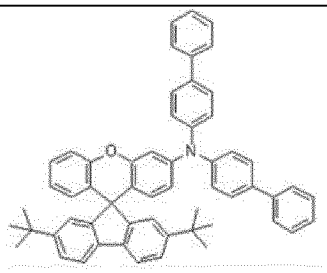
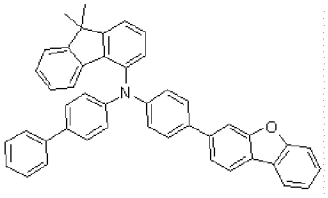
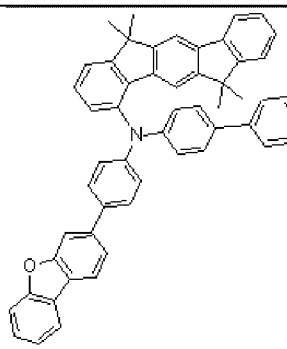
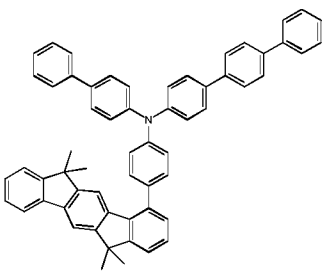
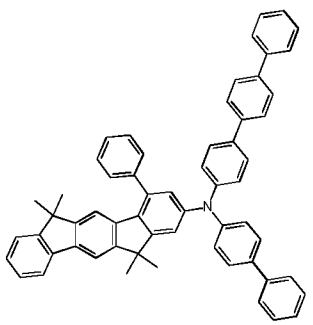
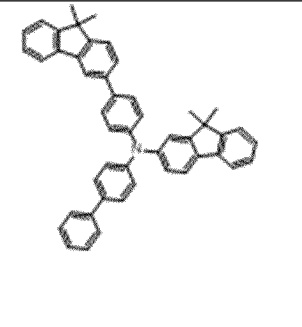
	
H-67	H-68

		
H-69	H-70	H-71
		
H-72	H-73	H-74

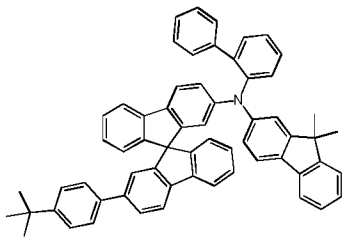
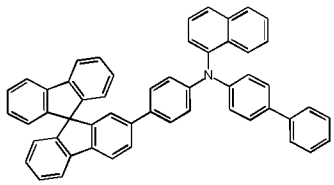
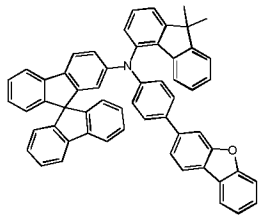
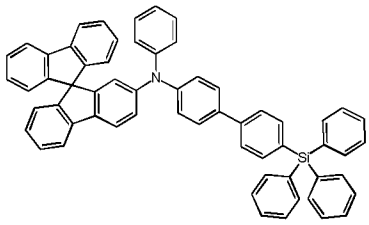
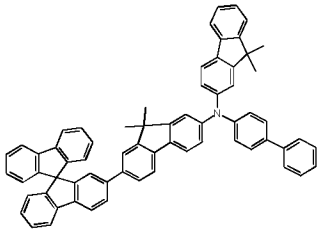
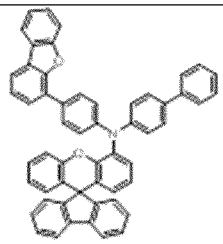
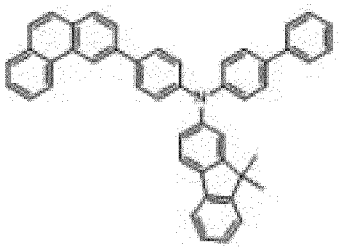
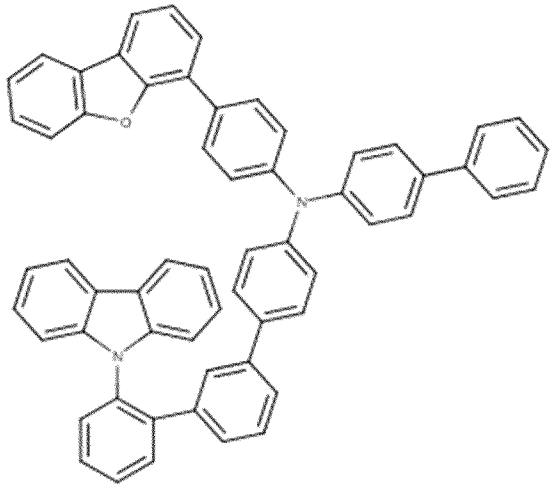
		
H-75	H-76	H-77
		
H-78	H-79	H-80
		
H-81	H-82	H-83
		
H-84	H-85	H-86

		
H-87	H-88	H-89
		
H-90	H-91	H-92
		
H-93	H-94	H-95
		
H-96	H-97	H-98

		
H-99	H-100	H-101
		
H-102	H-103	H-104
		
H-105	H-106	H-107
		
H-108	H-109	H-110

		
H-111	H-112	H-113
		
H-114	H-115	H-116
		
H-117	H-118	H-119
		
H-120	H-121	H-122

30

		
H-123	H-124	H-125
		
H-126	H-127	H-128
		
H-129	H-130	

21. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 20 in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, bevorzugt in einer lochtransportierenden Schicht und/oder in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial.

22. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Anspruch 20, bevorzugt enthaltend die Verbindung in einer Lochinjektionsschicht, einer Lochtransportschicht, einer Elektronenblockierschicht, und/oder einer emittierenden Schicht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/061982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013002514 A2 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]; LEE SUNHEE [KR] ET AL.) 03 January 2013 (2013-01-03) paragraph [0076] - paragraph [0102] paragraph [0322] - paragraph [0351]; claims 1-13; table 6	1-7,9-19
X	WO 2014044344 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 27 March 2014 (2014-03-27) page 15, line 35 - page 34, line 11 page 37, line 12 - page 38, line 22 page 43, line 17 - page 54, line 28; claims 1-15; tables 1-6	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 July 2020	**26 October 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Konrádsson, Ásgeir** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/061982

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-19
An electronic device containing an anode, a cathode, an emitting layer, a hole injection layer and a hole transport layer, wherein said hole transport layer contains two different compounds which correspond to a formula, the same or different, selected from formulas (I) and (II). A method for producing such an electronic device, and use of such a device.

2. claims: 20-22
An organic compound selected from structural formulas H-1 to H-130, the use of same in an organic electroluminescence device in a hole transporting layer and/or in an emitting layer.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☑ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **1-19**

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/061982

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2013002514 A2	03 January 2013	KR 101111413 B1	15 February 2012
		WO 2013002514 A2	03 January 2013
WO 2014044344 A1	27 March 2014	CN 104640958 A	20 May 2015
		EP 2898042 A1	29 July 2015
		JP 6239624 B2	29 November 2017
		JP 2015535818 A	17 December 2015
		KR 20150058396 A	28 May 2015
		US 2015236261 A1	20 August 2015
		WO 2014044344 A1	27 March 2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/061982

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/002514 A2 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]; LEE SUNHEE [KR] ET AL.) 3. Januar 2013 (2013-01-03) Absatz [0076] - Absatz [0102] Absatz [0322] - Absatz [0351]; Ansprüche 1-13; Tabelle 6 -----	1-7,9-19
X	WO 2014/044344 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 27. März 2014 (2014-03-27) Seite 15, Zeile 35 - Seite 34, Zeile 11 Seite 37, Zeile 12 - Seite 38, Zeile 22 Seite 43, Zeile 17 - Seite 54, Zeile 28; Ansprüche 1-15; Tabellen 1-6 -----	1-19

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juli 2020	26/10/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Konrádsson, Ásgeir

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/061982

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-19

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/** 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-19

   Eine elektronische Vorrichtung enthaltend eine Anode, Kathode, emittierender Schicht, Lochinjektionsschicht und Lochtransportschicht, wobei die Lochtransportschicht zwei unterschiedliche Verbindungen enthält, die einer gleichen oder verschiedenen Formel gewählt aus Formeln (I) und (II) entsprechen. Verfahren zur Herstellung einer solchen elektronischer Vorrichtung und Verwendung einer solchen Vorrichtung.

   ---

2. Ansprüche: 20-22

   Eine organische Verbindung, gewählt aus Strukturformeln H-1 bis H-130, dessen Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung in einer lochtransportierenden Schicht und/oder in einer emittierenden Schicht.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/061982

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013002514 A2	03-01-2013	KR 101111413 B1	15-02-2012
		WO 2013002514 A2	03-01-2013
WO 2014044344 A1	27-03-2014	CN 104640958 A	20-05-2015
		EP 2898042 A1	29-07-2015
		JP 6239624 B2	29-11-2017
		JP 2015535818 A	17-12-2015
		KR 20150058396 A	28-05-2015
		US 2015236261 A1	20-08-2015
		WO 2014044344 A1	27-03-2014