

(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
26. Juni 2014 (26.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/094964 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003584

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. November 2013 (27.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12008419.9 18. Dezember 2012 (18.12.2012) EP

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

(72) Erfinder: **PARHAM, Amir, Hossain**; Roemischer Ring
26, 60486 Frankfurt am Main (DE). **PFLUMM, Christof**;
Birngartenweg 131, 64291 Darmstadt (DE). **JATSCH,
Anja**; Grosse Nelkenstrasse 28, 60488 Frankfurt am Main
(DE). **EBERLE, Thomas**; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829
Landau (DE). **STOESSEL, Philipp**; Sophienstrasse 30,
60487 Frankfurt am Main (DE). **KROEBER, Jonas,
Valentin**; Fahrgasse 4, 60311 Frankfurt am Main (DE).
KAISER, Joachim; Elisabeth-Selbert-Strasse 13, 64289
Darmstadt (DE).

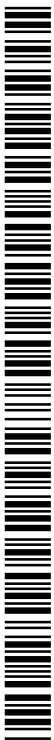
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2014/094964 A1

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) Bezeichnung : ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG

(57) Abstract: The invention relates to organic electroluminescent devices which contain mixtures of at least two electron transport materials, in particular as a matrix for phosphorescent emitters.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Mischungen aus mindestens zwei elektronenleitenden Materialien, insbesondere als Matrix für phosphoreszierende Emitter, enthalten.

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Mischungen aus mindestens zwei elektronenleitenden Materialien, insbesondere als Matrix für phosphoreszierende Emitter, enthalten.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettemission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, beispielsweise grün, emittieren.

Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind auch die anderen verwendeten Materialien, insbesondere auch die Matrixmaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

Gemäß dem Stand der Technik werden nicht nur Einzelmaterialien, sondern auch Mischungen aus zwei oder mehr Materialien als Matrix für phosphoreszierende Emitter verwendet. Dabei enthalten die Mischungen in der Regel entweder ein Lochtransportierendes und ein elektronentransportierendes Matrixmaterial, wie zum Beispiel in WO 2002/047457 beschrieben, oder sie enthalten ein Ladungstransportierendes Matrixmaterial und ein weiteres Matrixmaterial, welches durch eine große

- 2 -

Bandlücke nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport teilnimmt, wie zum Beispiel in WO 2010/108579 beschrieben.

5 Neben weiteren Materialklassen, die als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter eingesetzt werden können, sind auch Lactame als Matrixmaterialien bekannt, zum Beispiel gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951.

10 Jedoch sind auch mit den oben genannten Materialien und Deviceaufbauten noch Verbesserungen wünschenswert, insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Betriebsspannung.

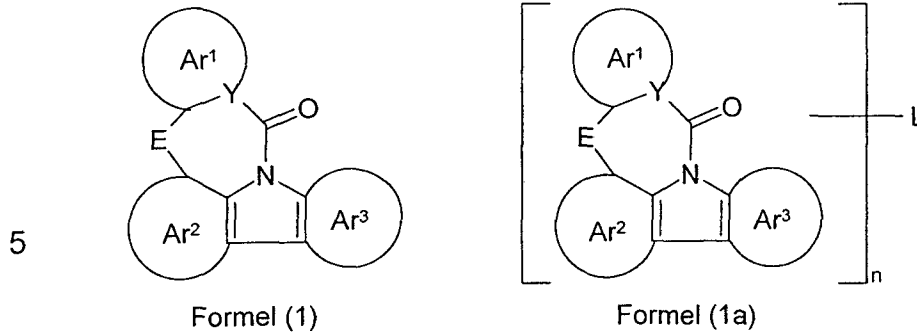
15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die eine verbesserte Lebensdauer und/oder eine verbesserte Betriebsspannung aufweisen.

20 Überraschend wurde gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die in einer Schicht eine Mischung aus einem bestimmten Lactamderivat und einem weiteren elektronentransportierenden Material enthalten, insbesondere als Matrixmaterialien für den phosphoreszierende Emitter, diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für grün bis rot phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen. Derartige organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind daher der
25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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

- 30 (A) mindestens eine elektronentransportierende Verbindung, die ein $\text{LUMO} \leq -2.4 \text{ eV}$ aufweist; und
(B) mindestens eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1) oder (1a),

35



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

10

E ist eine Einfachbindung oder NAr^4 ;

Y ist C, wenn Ar^1 eine 6-Ring-Aryl- oder 6-Ring-Heteroarylgruppe darstellt, bzw. ist C oder N, wenn Ar^1 eine 5-Ring-Heteroarylgruppe darstellt;

15

Ar^1 ist zusammen mit der Gruppe Y und dem explizit dargestellten Kohlenstoffatom ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

20

Ar^2, Ar^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

25

Ar^4 ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; dabei kann Ar^4 auch mit Ar^2 oder Ar^1 durch eine Einfachbindung verknüpft sein;

30

L ist für $n = 2$ eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, bzw. für $n = 3$ eine trivalente Gruppe bzw. für $n = 4$ eine tetravalente Gruppe, welche jeweils an eine beliebige Position an Ar^1, Ar^2, Ar^3 oder Ar^4 gebunden ist;

35

- 4 -

5
10
15
20

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁵)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar⁵, C(=O)R¹, P(=O)(Ar⁵)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

25
30
35

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁵)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar⁵, C(=O)R², P(=O)(Ar⁵)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem

- 5 -

5 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombi-
10 nation dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

10

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

15

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

20

25

n ist 2, 3 oder 4.

30 Dabei bedeutet 6-Ring-Aryl- bzw. 6-Ring-Heteroarylgruppe bzw. 5-Ring-Heteroarylgruppe in der Definition von Y, dass der Ring, der das explizit dargestellte Kohlenstoffatom und die Gruppe Y enthält, ein solcher Ring ist. An diesen Ring können noch weitere aromatische bzw. heteroaroma-
35 tische Gruppen ankondensiert sein.

35

- 6 -

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Aryl-
10 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

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

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-
35 Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl,

- 8 -

5 furan, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, 10 Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und 15 Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

20 Eine elektronentransportierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung, wie sie in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorliegt, ist eine Verbindung, die ein LUMO von kleiner oder gleich -2.4 eV aufweist. Dabei ist das LUMO das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*). Der Wert des LUMO der Verbindung wird durch quantenchemische Rechnung bestimmt, 25 wie hinten im Beispielteil allgemein beschrieben.

Dabei handelt es sich bei der Schicht, die die elektronentransportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und die Verbindung der Formel (1) bzw. (1a) enthält, insbesondere um eine emittierende Schicht, eine Elektronentransport- bzw. Elektroneninjektionsschicht oder eine Lochblockierschicht, bevorzugt um eine emittierende Schicht oder eine Elektronentransport- bzw. Elektroneninjektionsschicht und besonders bevorzugt um eine emittierende Schicht. Wenn es sich um eine emittierende Schicht handelt, dann ist es bevorzugt eine phosphoreszierende Schicht, die 35 dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zusätzlich zu der elektronentranspor-

- 9 -

5 tierenden Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und der Verbindung der Formel (1) bzw. (1a) eine phosphoreszierende Verbindung enthält. In diesem Fall sind die elektronentransportierende Verbindung mit einem LUMO von ≤ -2.4 eV und die Verbindung der Formel (1) bzw. (1a) Matrixmaterialien für die phosphoreszierende Verbindung, nehmen also selber nicht oder nicht in wesentlichem Umfang an der Lichtemission teil.

10 Eine phosphoreszierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthaniden, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

15 Das bevorzugte Verhältnis der elektronentransportierenden Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. (1a) hängt von der genauen Struktur der Materialien und genauer Anwendung ab. Allgemein bevorzugt ist ein Verhältnis der elektronentransportierenden Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV zu der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. (1a) zwischen 10:90 und 90:10, bevorzugt zwischen 20:80 und 80:20, besonders bevorzugt zwischen 30:70 und 70:30 und ganz besonders bevorzugt zwischen 40:60 und 60:40. Dabei ist das Verhältnis üblicherweise bezogen auf das Volumen, wenn die Schicht durch einen Aufdampfprozess hergestellt wird, bzw. ist bezogen auf das Gewicht, wenn die Schicht aus Lösung hergestellt wird. Das jeweils beste Verhältnis kann nicht unabhängig von den Materialien angegeben werden, kann jedoch durch den Fachmann in Routineexperimenten ohne Ausübung von erfinderischer Tätigkeit ermittelt werden. Dies gilt sowohl, wenn die Mischung als Matrixmaterialien für eine phosphoreszierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wie auch, wenn die Mischung als Elektronentransportmaterialien in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.

35 Wenn die elektronentransportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und die Verbindung der Formel (1) bzw. (1a) als Matrixmaterialien für

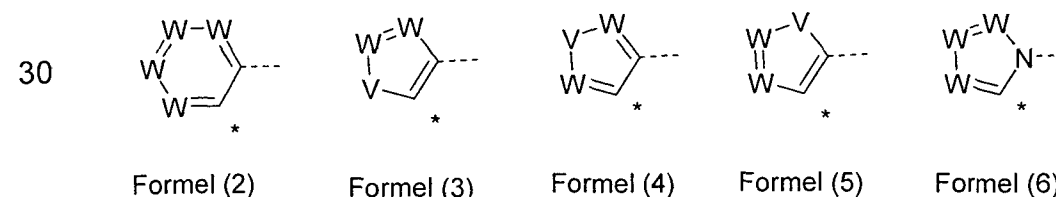
- 10 -

eine phosphoreszierende Verbindung eingesetzt werden, ist es bevorzugt, wenn deren Triplettenergie nicht wesentlich kleiner der Triplettenergie des phosphoreszierenden Emitters ist. Dabei gilt bevorzugt für das Triplett-niveau $T_1(\text{Emitter}) - T_1(\text{Matrix}) \leq 0.2 \text{ eV}$, besonders bevorzugt $\leq 0.15 \text{ eV}$, ganz besonders bevorzugt $\leq 0.1 \text{ eV}$. Dabei ist $T_1(\text{Matrix})$ das Triplett-niveau des Matrixmaterials in der Emissionsschicht, wobei diese Bedingung für jedes der beiden Matrixmaterialien gilt, und $T_1(\text{Emitter})$ ist das Triplett-niveau des phosphoreszierenden Emitters. Enthält die Emissionsschicht mehr als zwei Matrixmaterialien, so gilt die oben genannte Beziehung bevorzugt auch für jedes weitere Matrixmaterial.

Die Mischung aus der phosphoreszierenden Verbindung und den Matrixmaterialien, also der elektronentransportierenden Verbindung mit einem LUMO $\leq -2.4 \text{ eV}$ und der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. (1a), in der emittierenden Schicht enthält insgesamt zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Matrixmaterialien bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterialien. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterialien.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Verbindung der Formel (1) bzw. (1a) beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar^1 für eine Gruppe der folgenden Formel (2), (3), (4), (5) oder (6),

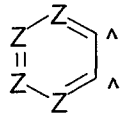


wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Carbonylgruppe andeutet, * die Position der Verknüpfung mit E andeutet und weiterhin gilt:

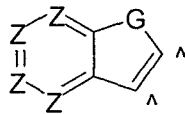
- 11 -

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der folgenden Formel (7) oder (8),

5



Formel (7)



Formel (8)

10

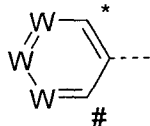
wobei G für CR₂, NR, O oder S steht, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und ^ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (2) bis (6) andeuten;

V ist NR, O oder S.

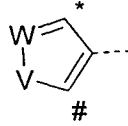
15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar² für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (9), (10) oder (11),

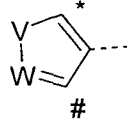
20



Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)

25

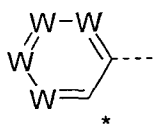
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, # die Position der Verknüpfung mit Ar³ andeutet, * die Verknüpfung mit E andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

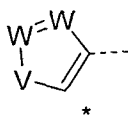
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar³ für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (12), (13), (14) oder (15),

35

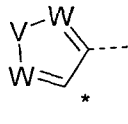
- 12 -



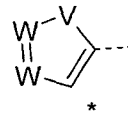
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

5 wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, * die Verknüpfung mit Ar² andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10 Dabei können die oben genannten bevorzugten Gruppen Ar¹, Ar² und Ar³ beliebig miteinander kombiniert werden.

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

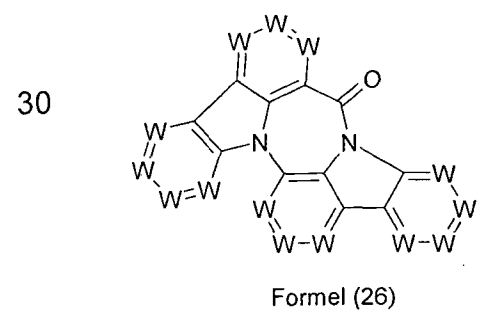
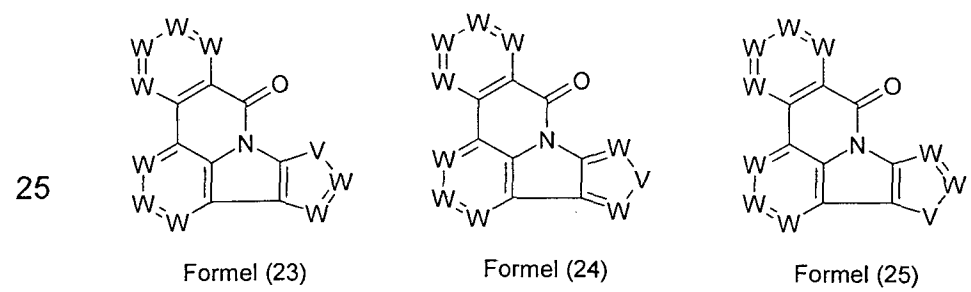
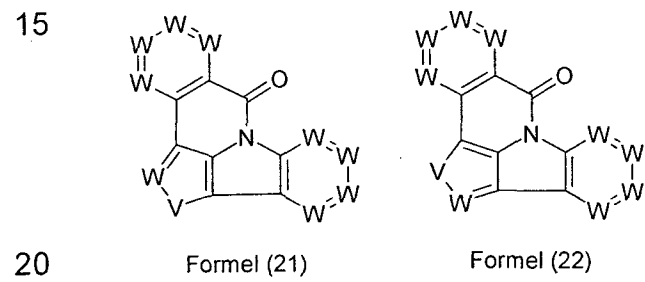
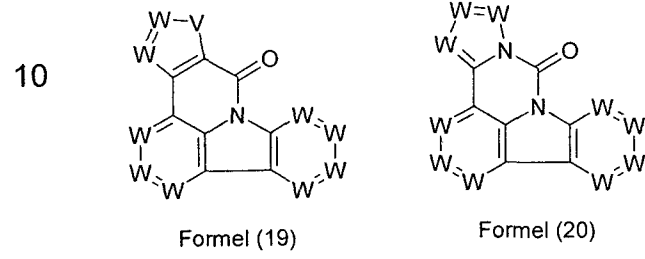
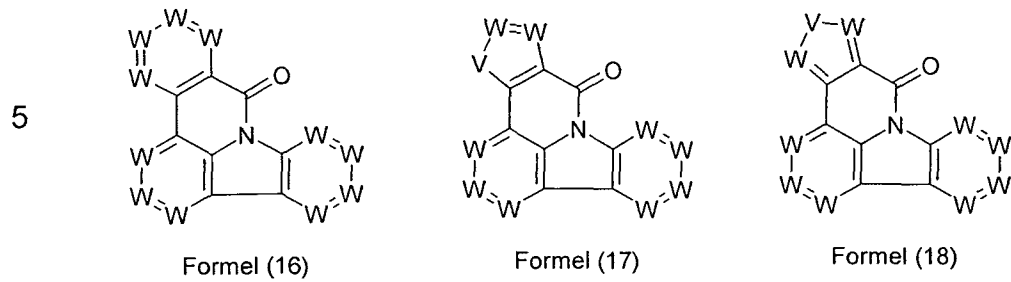
15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugt sind daher Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. (1a), für die gilt:

- 20 E ist eine Einfachbindung;
 Ar¹ ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (2), (3), (4), (5) oder (6);
 Ar² ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (9), (10) oder (11);
 25 Ar³ ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (12), (13), (14) oder (15).

30 Besonders bevorzugt stehen mindestens zwei der Gruppen Ar¹, Ar² und Ar³ für eine 6-Ring-Aryl- oder eine 6-Ring-Heteroarylgruppe. Besonders bevorzugt steht also Ar¹ für eine Gruppe der Formel (2) und gleichzeitig steht Ar² für eine Gruppe der Formel (9), oder Ar¹ steht für eine Gruppe der Formel (2) und gleichzeitig steht Ar³ für eine Gruppe der Formel (12), oder Ar² steht für eine Gruppe der Formel (9) und gleichzeitig steht Ar³ für eine Gruppe der Formel (12).

35

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1) sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (16) bis (26),

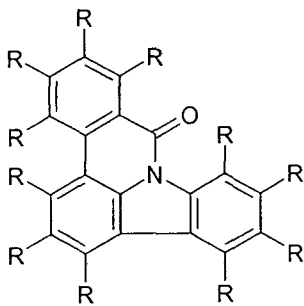


35

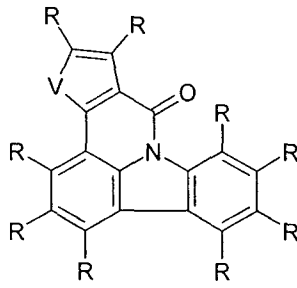
- 14 -

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

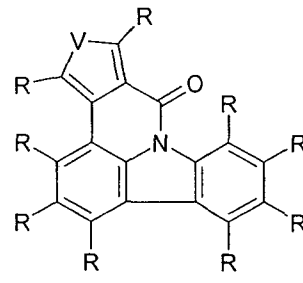
Es ist weiterhin bevorzugt, wenn W für CR oder N steht und nicht für eine Gruppe der Formel (7) oder (8). In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (16) bis (26) steht pro Cyclus insgesamt maximal ein Symbol W für N, und die verbleibenden Symbole W stehen für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Symbole W für CR. Besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (16a) bis (26a),



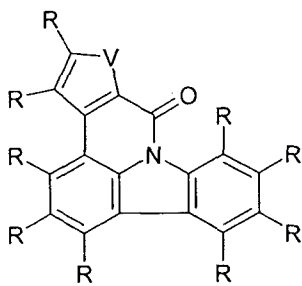
Formel (16a)



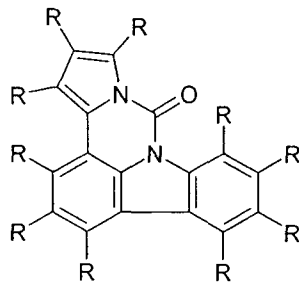
Formel (17a)



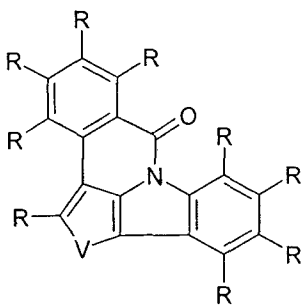
Formel (18a)



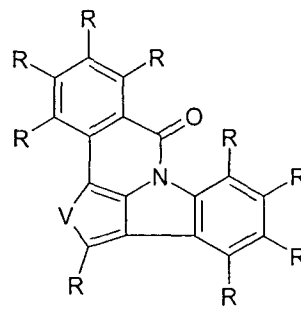
Formel (19a)



Formel (20a)

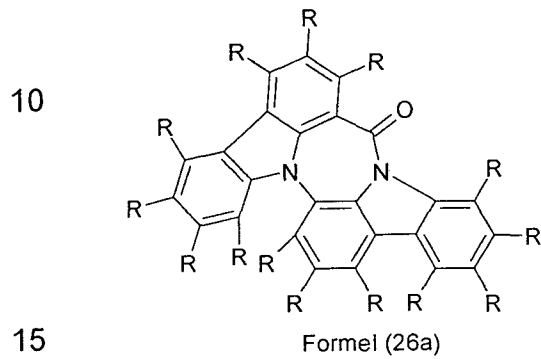
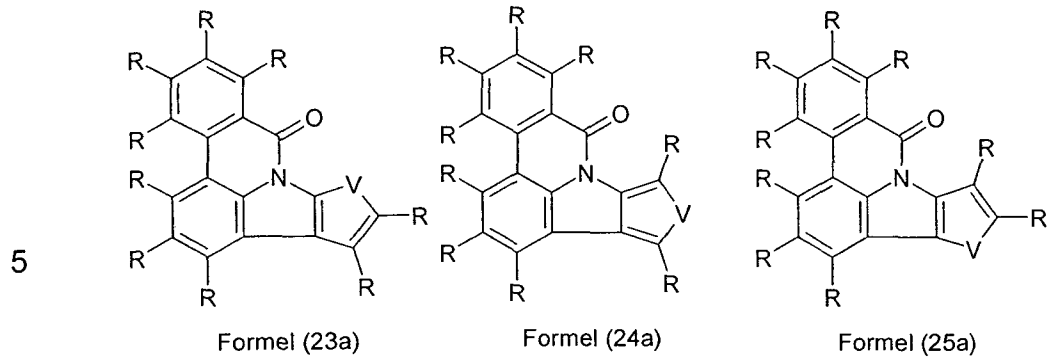


Formel (21a)



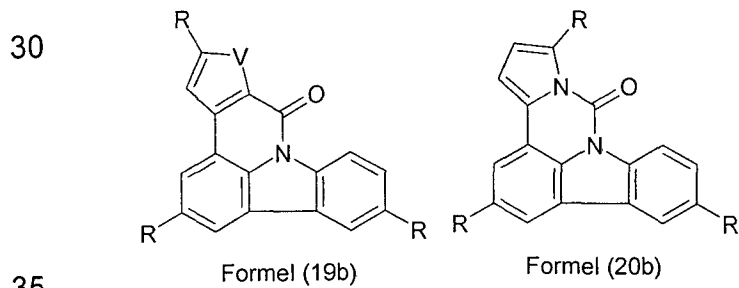
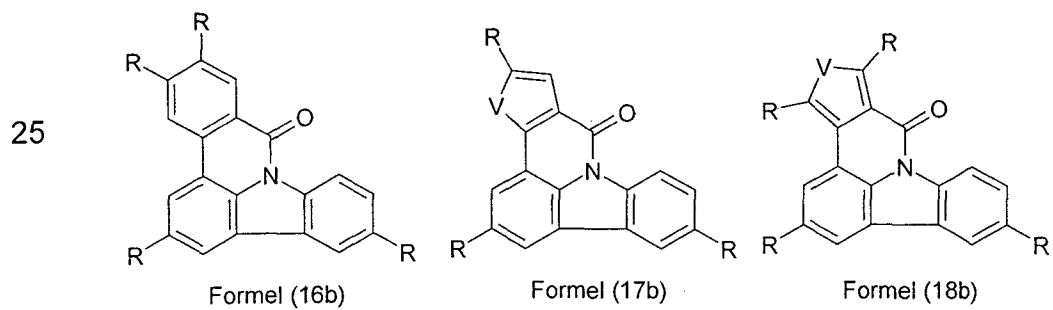
Formel (22a)

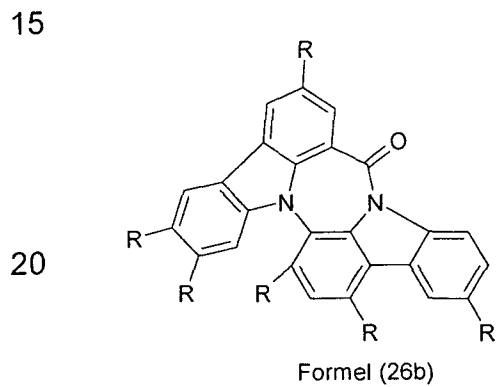
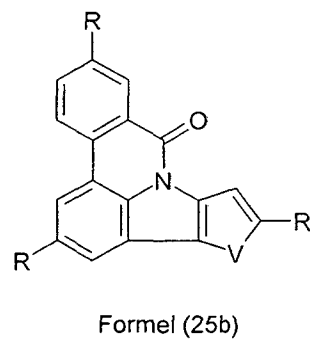
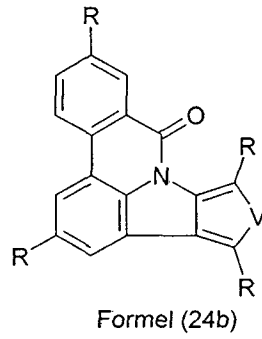
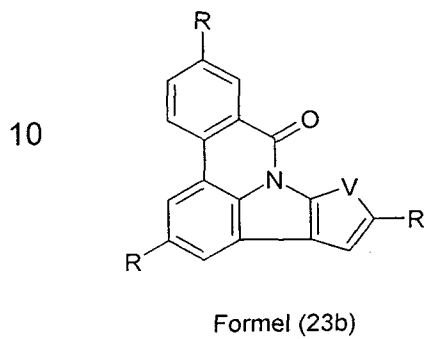
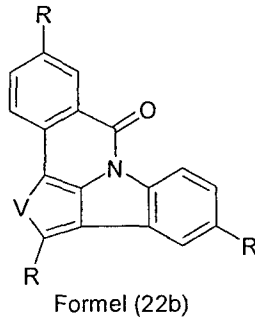
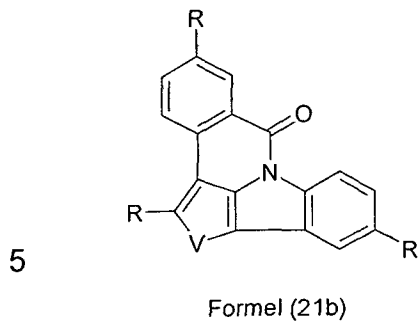
35



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20 Ganz besonders bevorzugt sind die Strukturen der Formeln (16b) bis (26b),





25 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (16) bzw. (16a) bzw. (16b).

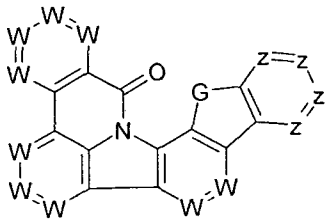
30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Ar^3 für eine Gruppe der Formel (12) und zwei benachbarte Gruppen W in dieser Gruppe Ar^3 stehen für eine Gruppe der Formel (8) und die anderen Gruppen W in dieser Gruppe Ar^3 stehen gleich oder verschieden für CR oder N, insbesondere für CR. Dabei kann die Gruppe der Formel (8) in

35 jeder möglichen Position ankondensiert sein. Besonders bevorzugt steht

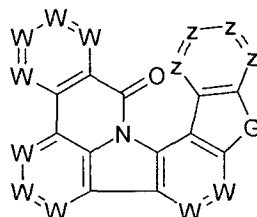
- 17 -

gleichzeitig Ar^1 für eine Gruppe der Formel (2), in der W gleich oder verschieden für CR oder N steht, insbesondere für CR, und Ar^2 steht für eine Gruppe der Formel (9), in der W gleich oder verschieden für CR oder N steht, insbesondere für CR. Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formel (1) sind also weiterhin die Verbindungen der folgenden Formeln (27) bis (32),

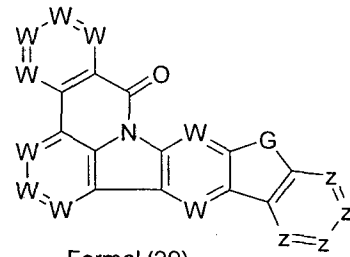
5



Formel (27)

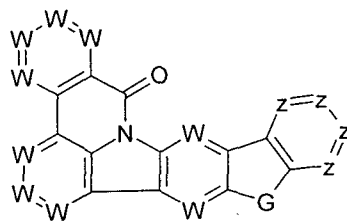


Formel (28)

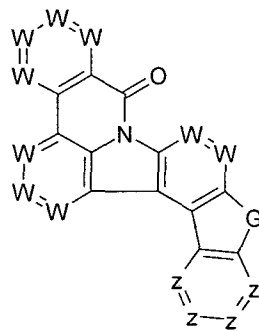


Formel (29)

10

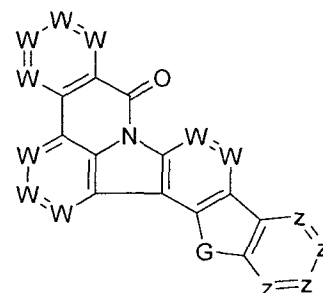


Formel (30)



Formel (31)

15



Formel (32)

wobei G und Z die oben genannten Bedeutungen aufweisen und W gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N stehen.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht pro Cyclus in den Verbindungen der Formel (27) bis (32) jeweils maximal eine Gruppe W bzw. Z für N und die anderen Gruppen W bzw. Z stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen W und Z für CR.

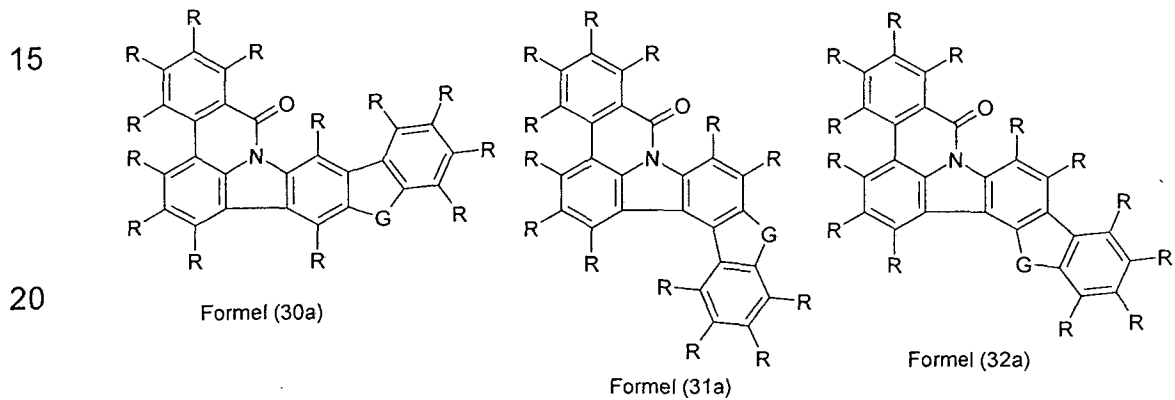
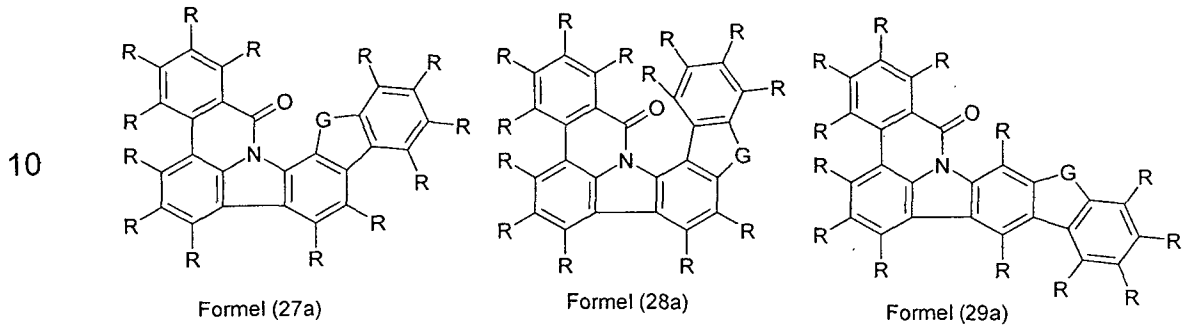
30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht G für CR_2 , NR oder O, besonders bevorzugt für CR_2 oder NR und ganz besonders bevorzugt für CR_2 .

35

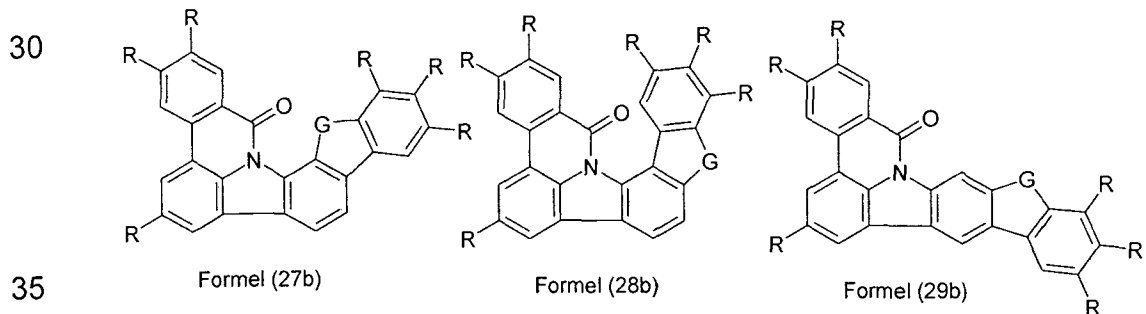
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen W und Z für CR und G steht gleichzeitig für CR₂, NR oder O, besonders bevorzugt für CR₂ oder NR und insbesondere für CR₂.

5 Bevorzugte Verbindungen der Formel (27) bis (32) sind somit die Verbindungen der folgenden Formeln (27a) bis (32a),

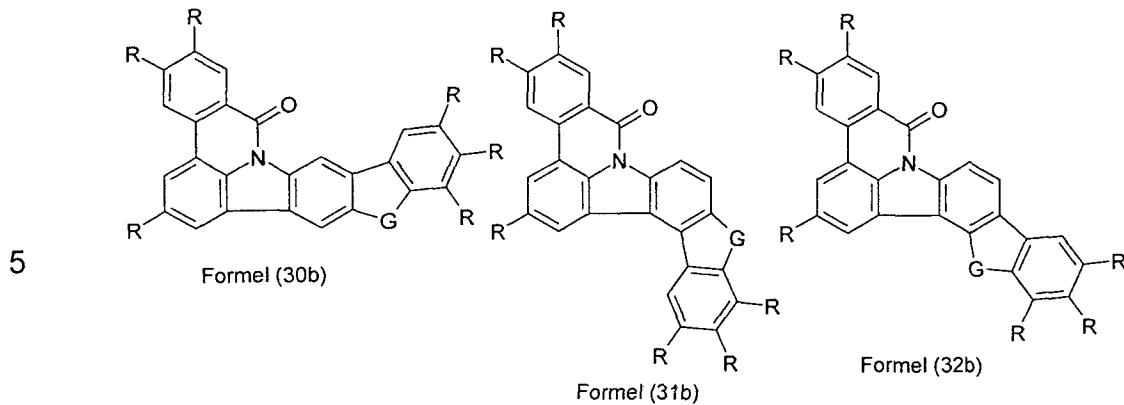


25 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Die folgenden Verbindungen der Formeln (27b) bis (32b) sind besonders bevorzugt:



- 19 -



10 Dabei weisen R und G die oben genannten Bedeutungen auf und die oben bzw. im Folgenden genannten bevorzugten Bedeutungen.

15 Die verbrückende Gruppe L in den Verbindungen der Formeln (1a) ist bevorzugt ausgewählt aus einer Einfachbindung oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ring-
 20 atomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Dabei enthalten die aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert
 sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index n in Verbindungen der Formel (1a) = 2 oder 3, insbesondere gleich 2. Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel (1) eingesetzt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar⁵)₂, C(=O)Ar⁵, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-
 35 Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O

- 20 -

ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme. Besonders bevorzugt ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme.

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

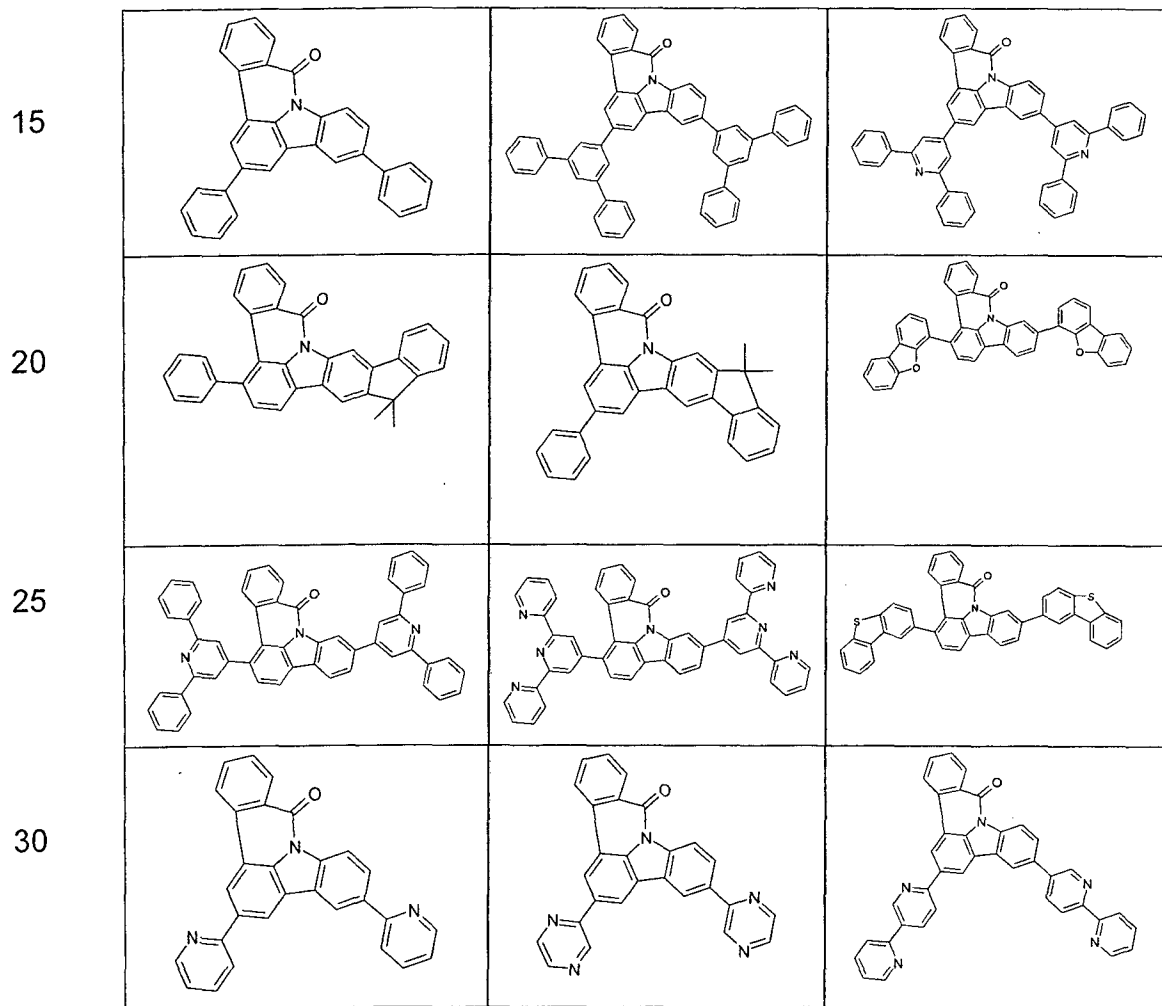
Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung ver-

- 21 -

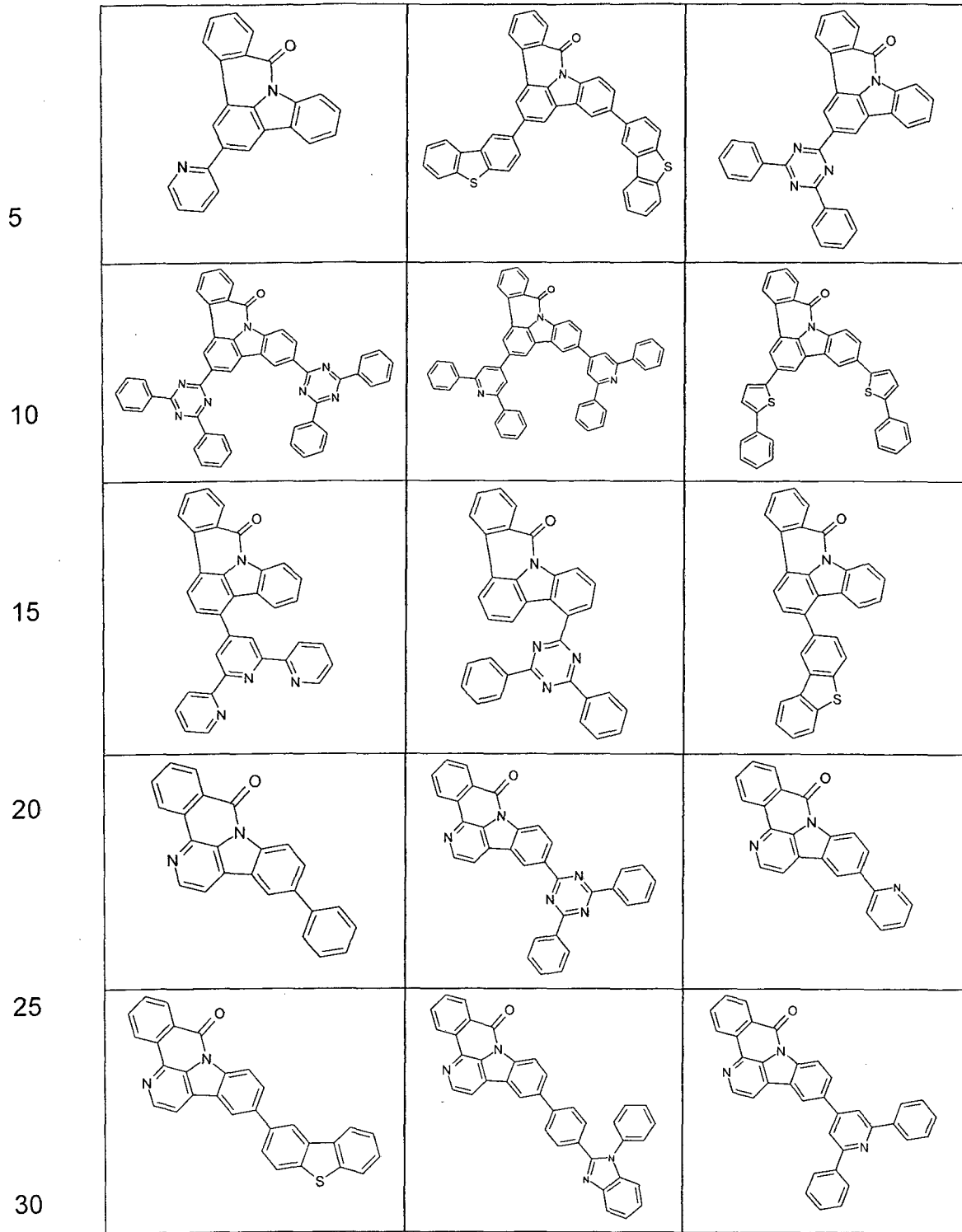
arbeitet werden, eignen sich auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylengruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenylgruppen, substituiert sind.

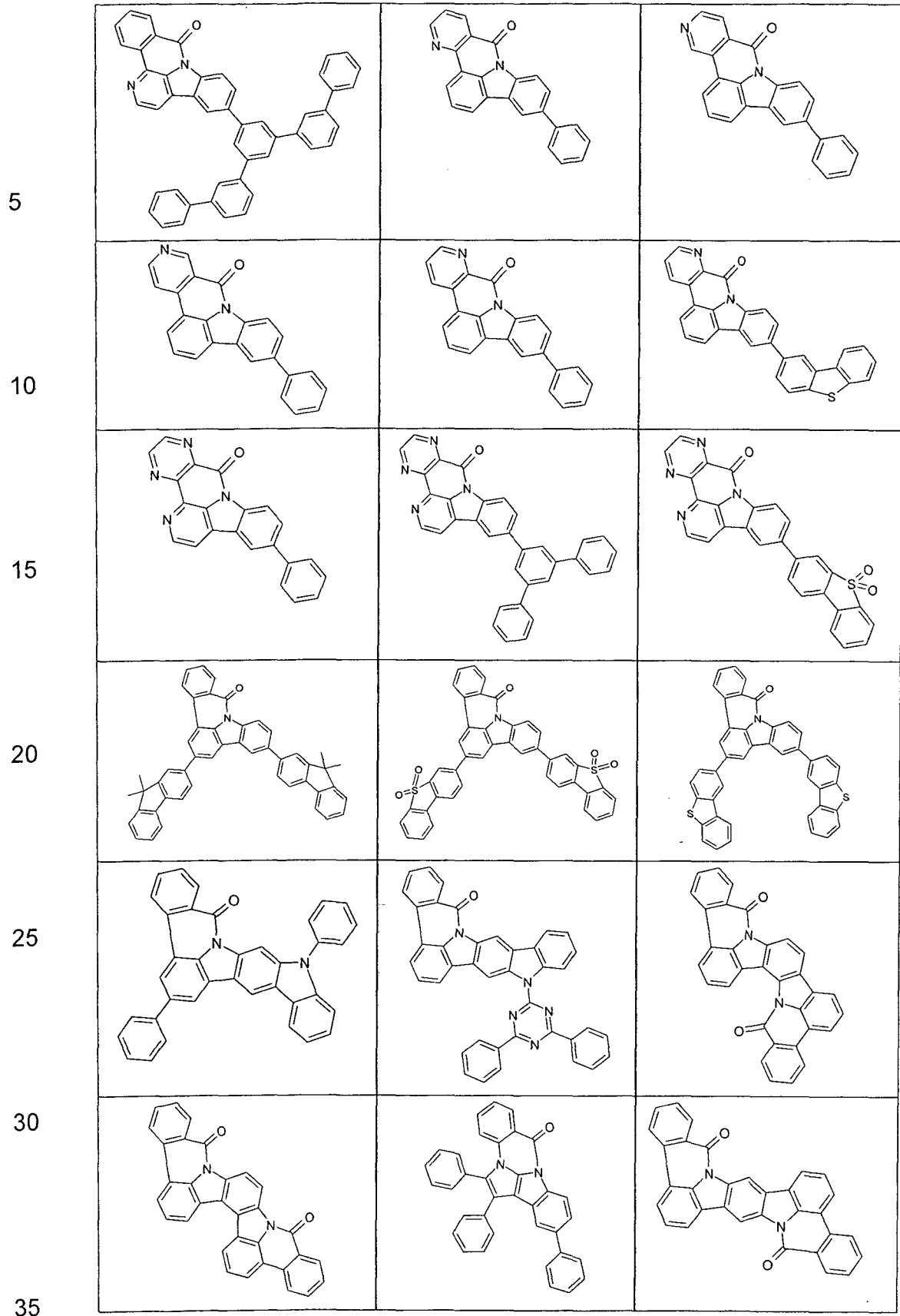
5 Die Synthese der Verbindungen der Formel (1) kann gemäß den in der WO 2011/116865 und WO 2011/137951 beschriebenen Verfahren erfolgen.

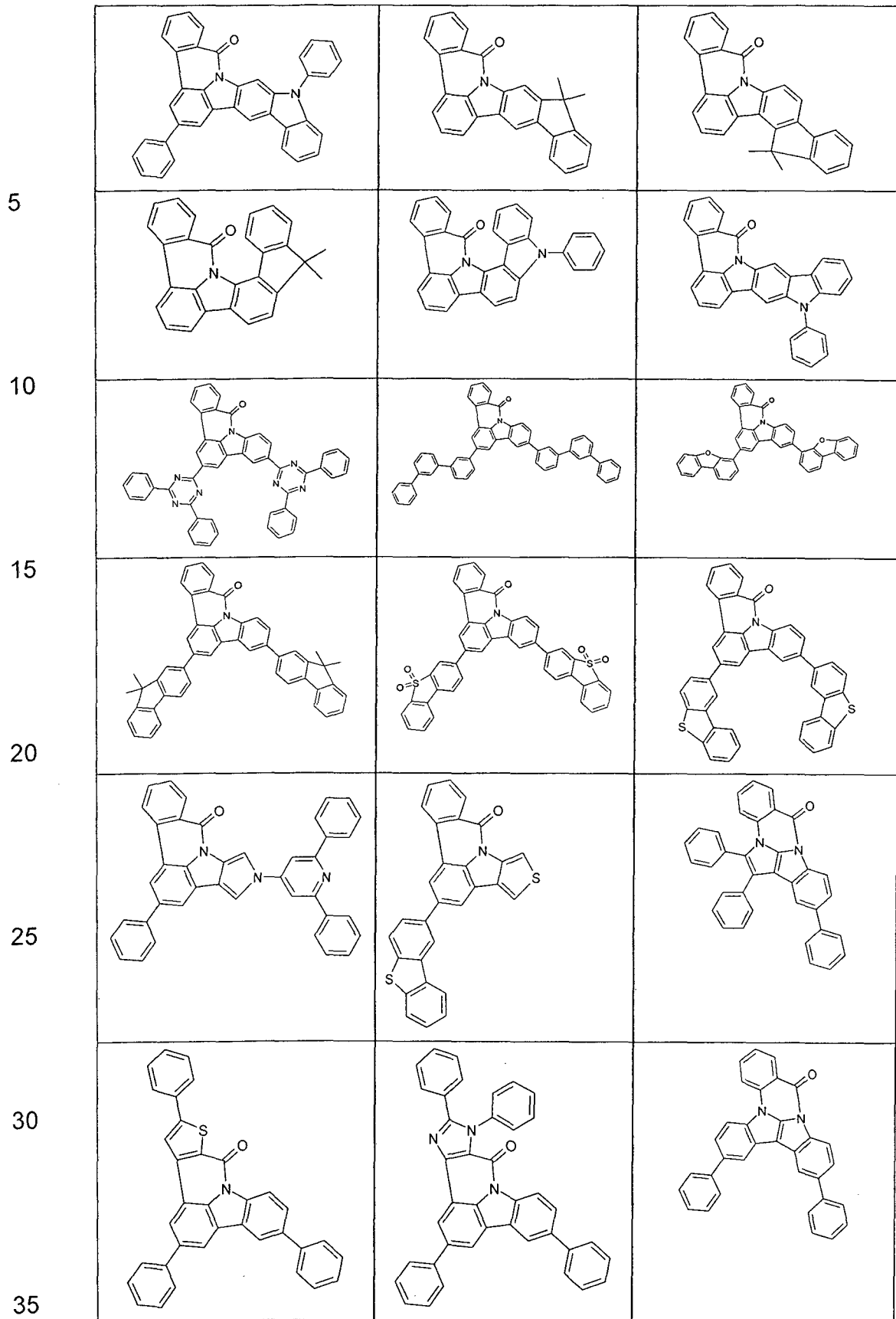
10 Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.



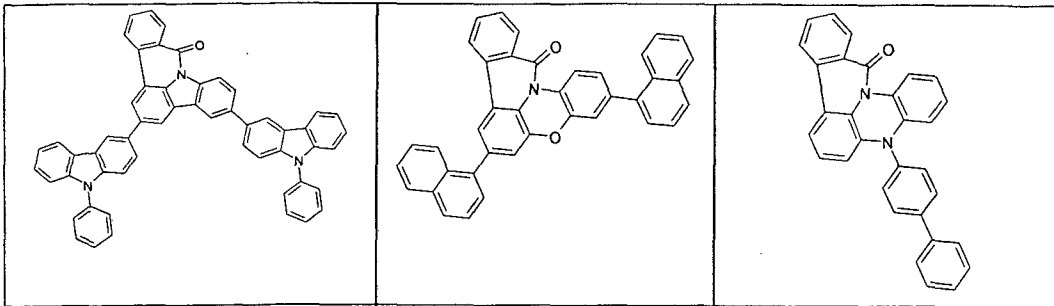
35



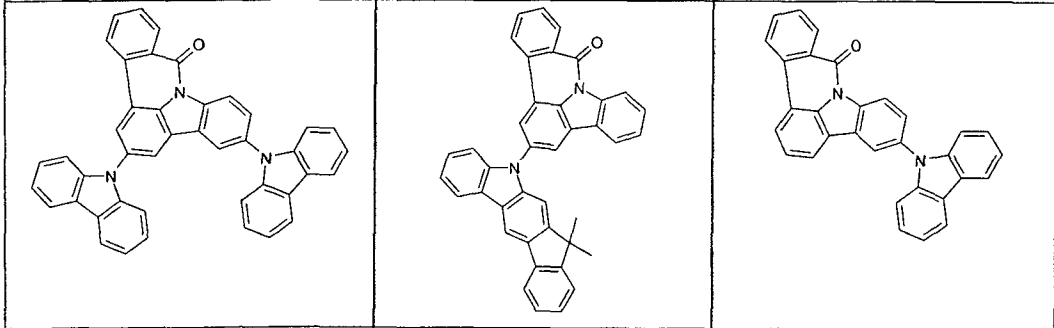




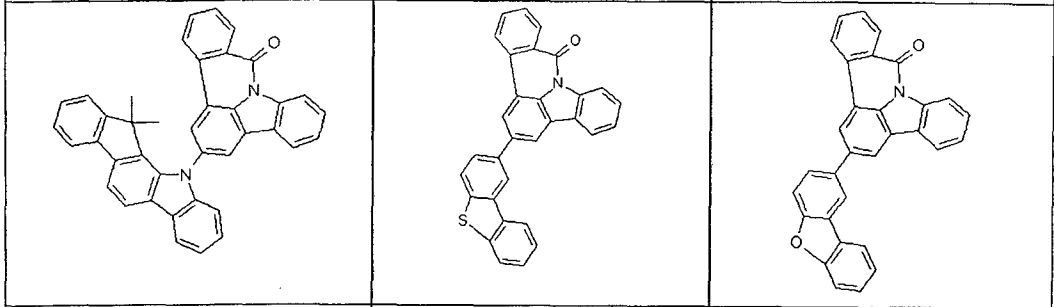
5



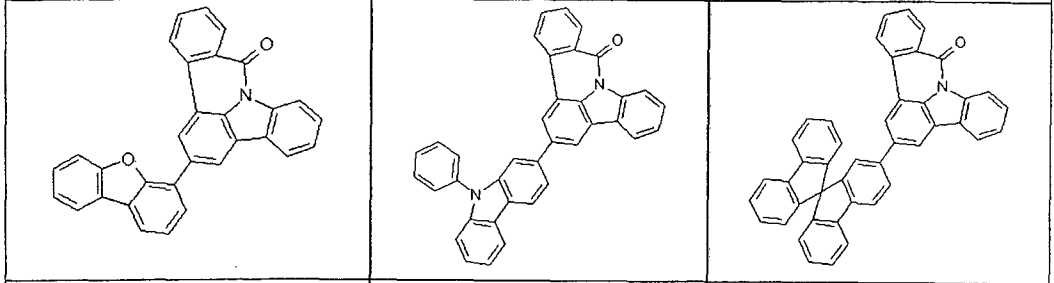
10



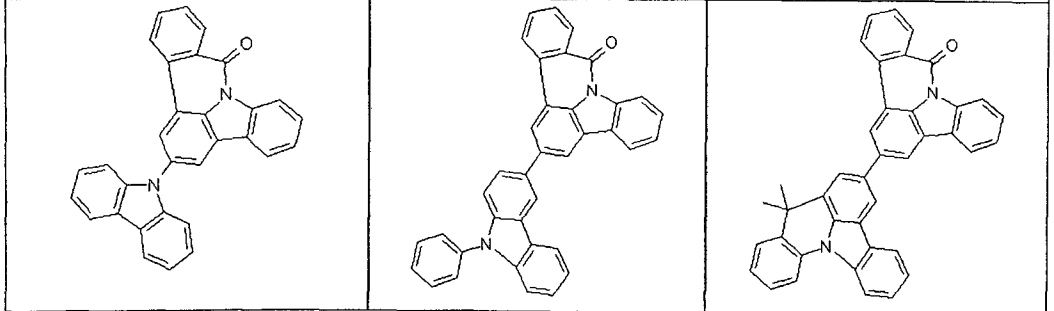
15



20



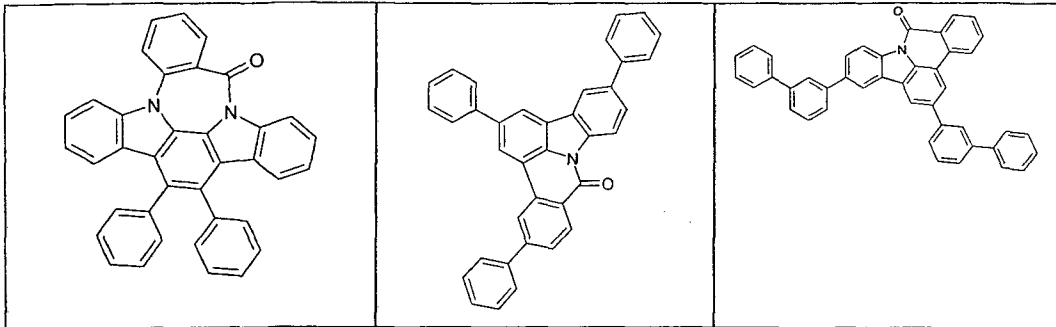
25



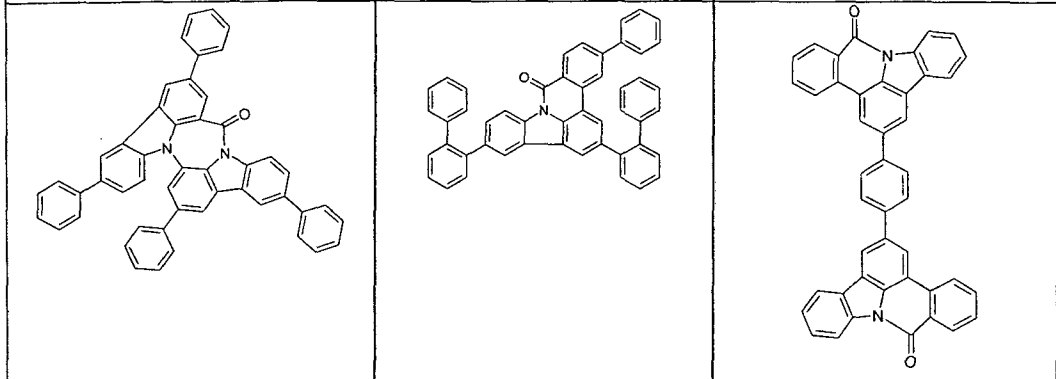
30

35

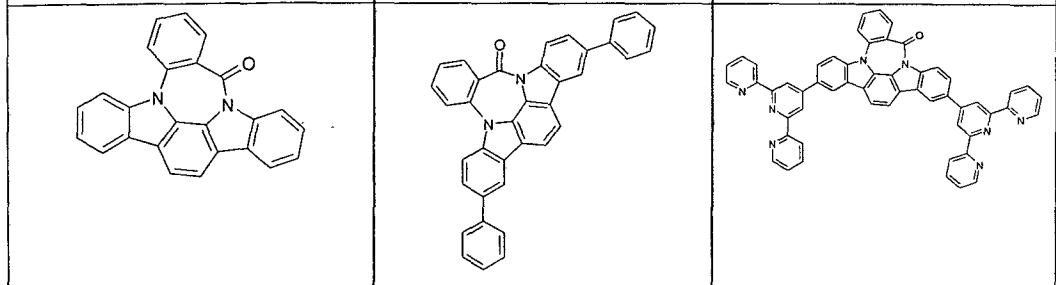
5



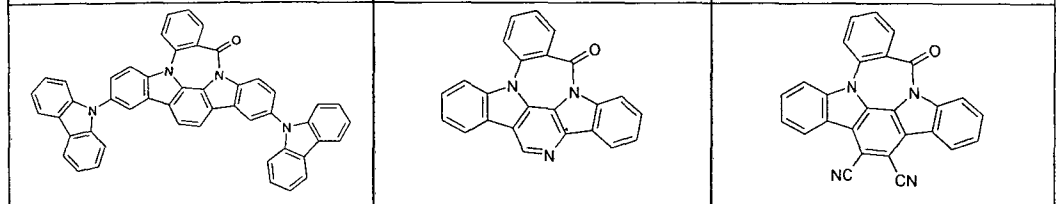
10



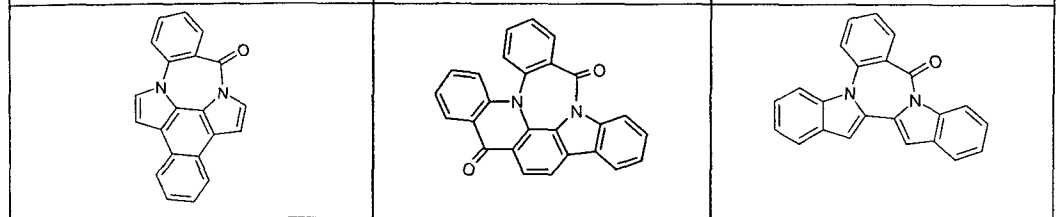
15



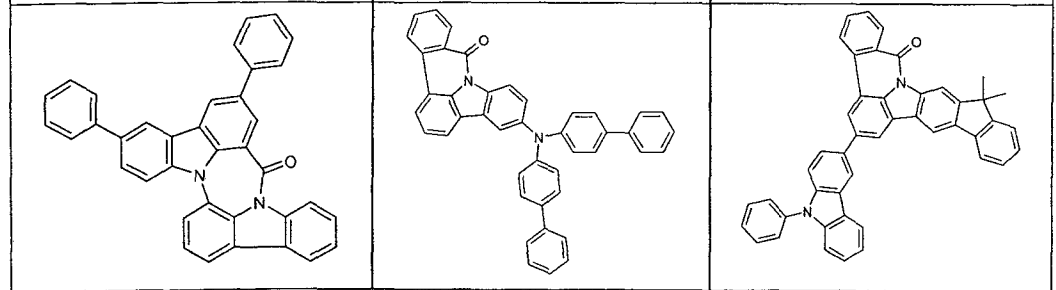
20



25

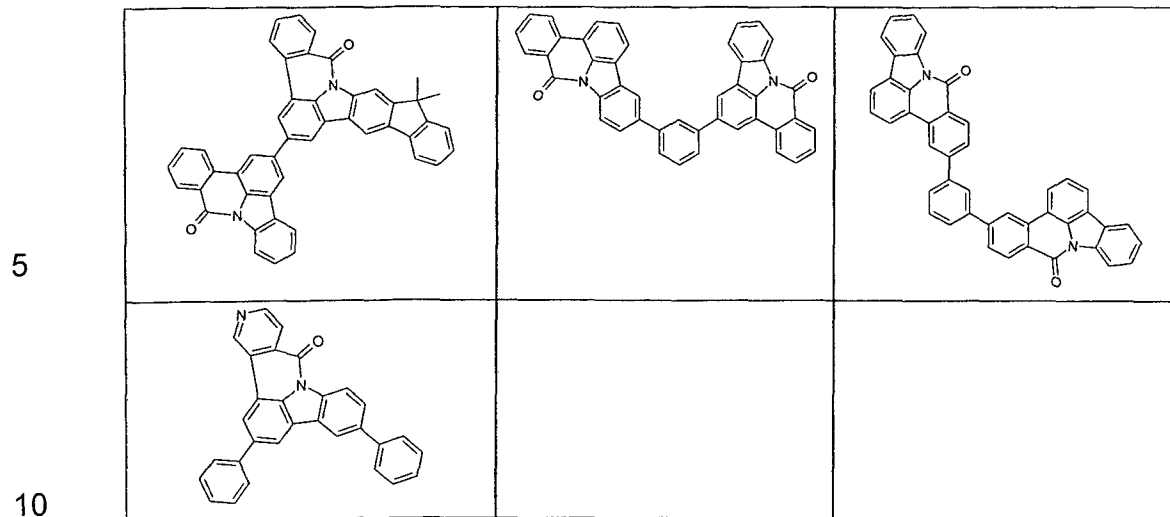


30



35

- 27 -



Im Folgenden werden bevorzugte elektrontransportierende Verbindungen beschrieben, wie sie erfindungsgemäß in Kombination mit Verbindungen der Formel (1) eingesetzt werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die elektrontransportierende Verbindung ein LUMO von ≤ -2.5 eV auf, besonders bevorzugt ≤ -2.55 eV.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Verbindung mindestens eine Triazingruppe, mindestens eine Pyrimidin-
gruppe und/oder mindestens eine Lactamgruppe.

25

Wenn es sich um eine Verbindung mit einer Lactamgruppe handelt, dann ist diese bevorzugt ausgewählt aus den Verbindungen der oben genannten Formel (1) bzw. den oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen. Dabei sind die elektrontransportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und die Verbindung der Formel (1) voneinander unterschiedlich, d.h. es handelt sich um eine Mischung aus zwei verschiedenen Verbindungen der Formel (1).

30

Wenn es sich um eine Verbindung mit einer Triazingruppe oder einer Pyrimidingruppe handelt, dann ist diese Gruppe bevorzugt an drei aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme mit jeweils 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt 6 bis 24 aromatischen Ringatomen,

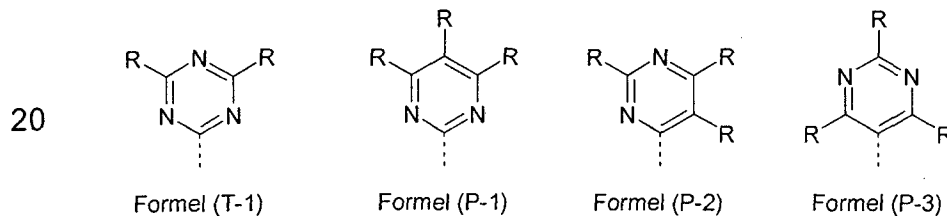
35

- 28 -

gebunden, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R, die wie oben definiert sind, substituiert sein können.

Wenn es sich um eine Verbindung mit einer Triazingruppe oder einer Pyrimidingruppe handelt, dann ist diese Gruppe bevorzugt direkt oder über eine verbrückende Gruppe an eine Indenocarbazolgruppe, eine Spiroindenocarbazolgruppe, eine Indolocarbazolgruppe, eine Carbazolgruppe oder eine Spirobifluorengruppe gebunden. Dabei können sowohl die Triazin- bzw. Pyrimidingruppe wie auch die Indenocarbazol- bzw. Indolocarbazol- bzw. Carbazolgruppe durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein, wobei R wie oben definiert ist und zwei Substituenten R, insbesondere auch den dem Indeno-Kohlenstoffatom des Indenocarbazols, auch miteinander einen Ring bilden können und so ein Spirosystem aufspannen können.

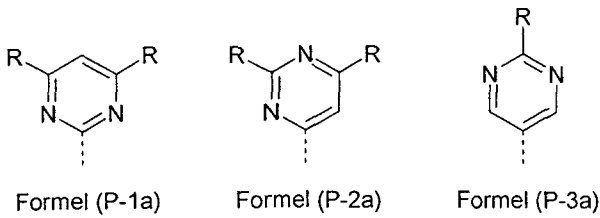
Bevorzugte Ausführungsformen der Triazin- bzw. Pyrimidingruppe sind die Strukturen der folgenden Formeln (T-1) bzw. (P-1), (P-2) oder (P-3),



wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Indenocarbazolgruppe, die Indolocarbazolgruppe oder die Carbazolgruppe darstellt oder die Bindung an die verbrückende Gruppe, die wiederum an die Indenocarbazolgruppe, die Indolocarbazolgruppe oder die Carbazolgruppe gebunden ist.

Besonders bevorzugte Pyrimidingruppen sind die Strukturen der folgenden Formeln (P-1a), (P-2a) bzw. (P-3a),

35



5

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

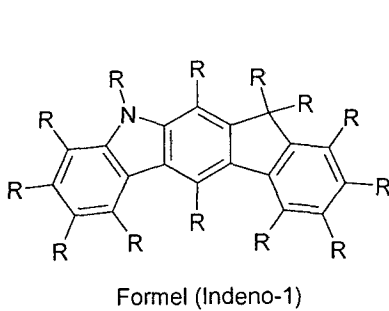
Dabei stehen die Reste R in Formel (T-1) bzw. (P-1a), (P-2a) oder (P-3a) bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30, bevorzugt 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann. Dabei enthalten die aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind.

15

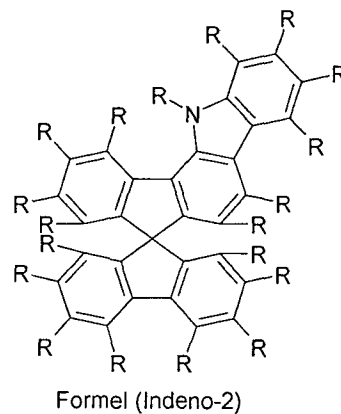
20

Bevorzugte Ausführungsformen der Indenocarbazolgruppe, der Indolocarbazolgruppe oder der Carbazolgruppe sind die Strukturen der folgenden Formeln (Indeno-1), (Indeno-2), (Indolo-1), (Carb-1) und (Spiro-1),

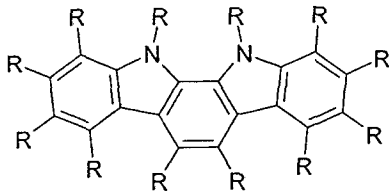
25



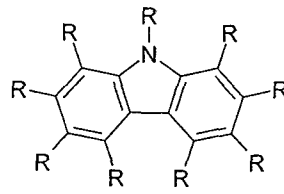
30



35

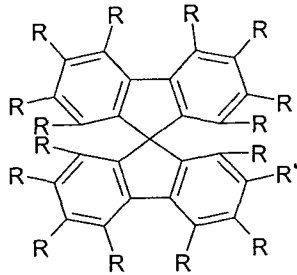


Formel (Indolo-1)



Formel (Carb-1)

5



Formel (Spiro-1)

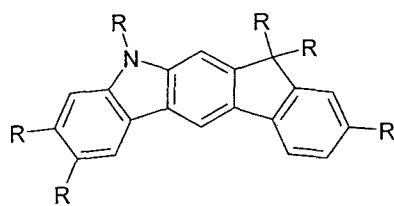
10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Dabei enthalten diese Gruppen statt einem der Reste R, der an ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom gebunden ist, eine Bindung zu der Pyrimidin- bzw. Triazingruppe bzw. zu der verbrückenden Gruppe, die wiederum an die Pyrimidin- bzw. Triazingruppe gebunden ist.

15

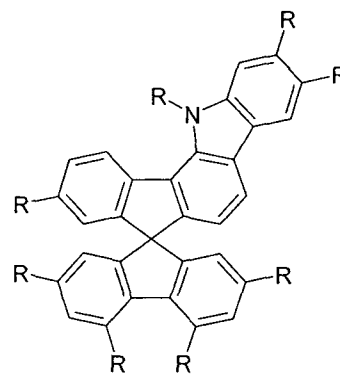
Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Indenocarbazolgruppe, der Indolocarbazolgruppe oder der Carbazolgruppe sind die Strukturen der folgenden Formeln (Indeno-1a), (Indeno-2a), (Indolo-1a), (Carb-1a) und (Spiro-1a),

20



Formel (Indeno-1a)

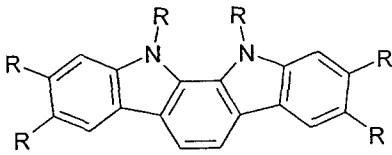
30



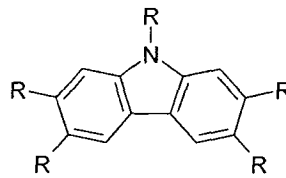
Formel (Indeno-2a)

35

- 31 -

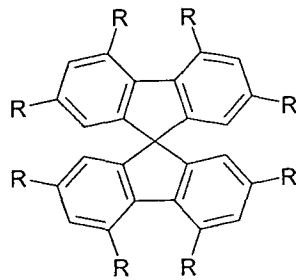


Formel (Indolo-1a)



Formel (Carb-1a)

5



Formel (Spiro-1a)

10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Dabei enthalten diese Gruppen statt einem der Reste R, der an ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom gebunden ist, eine Bindung zu der Pyrimidin- bzw. Triazingruppe bzw. zu der verbrückenden Gruppe, die wiederum an die Pyrimidin- bzw. Triazingruppe gebunden ist.

15

Bevorzugte verbrückende Gruppen, die die Pyrimidin- bzw. Triazingruppe mit der Indenocarbazolgruppe, der Indolocarbazolgruppe bzw. der Carbazolgruppe verknüpfen, sind ausgewählt aus bivalenten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können. Dabei enthalten die aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind.

20

25

Bevorzugte Reste R sind die oben unter der Beschreibung der Verbindungen der Formel (1) aufgeführten Reste R.

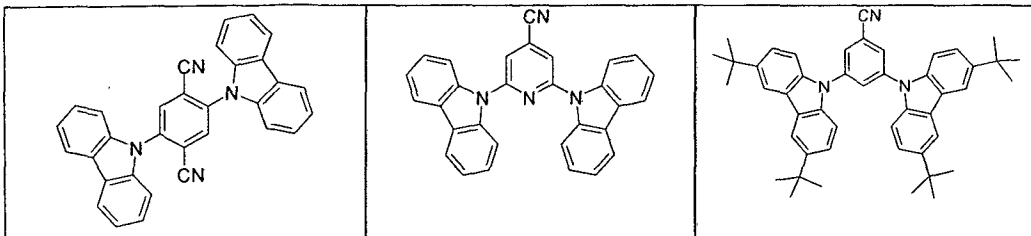
30

35

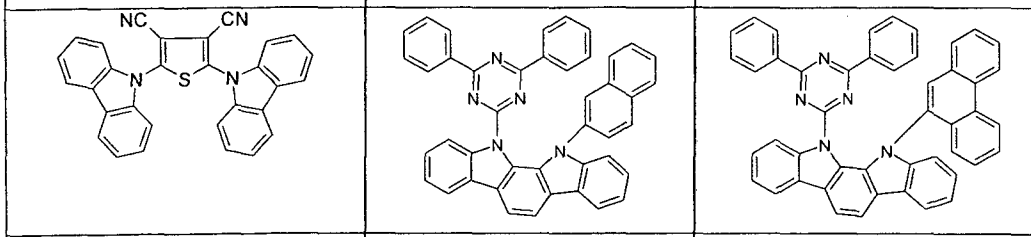
Beispiele für geeignete elektronentransportierende Verbindungen mit einem LUMO ≤ -2.4 eV sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen.

5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

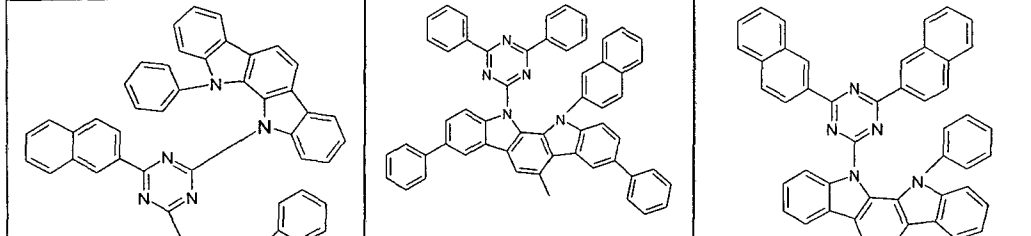
5



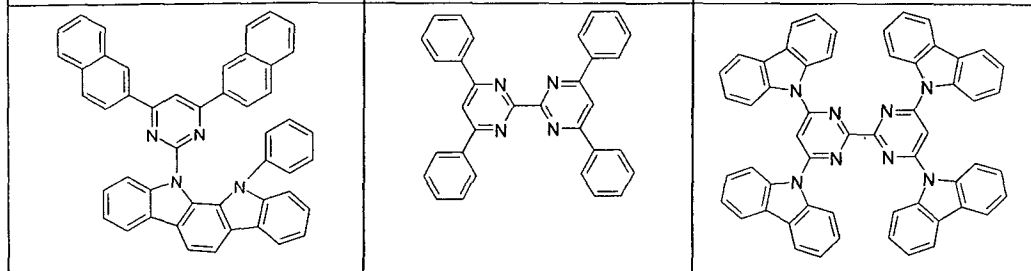
10



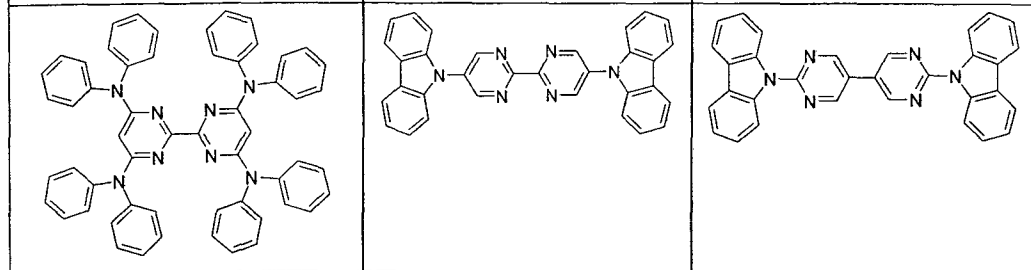
15



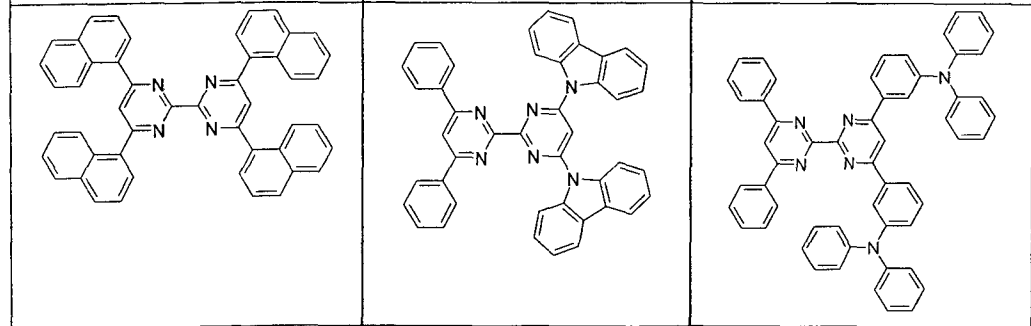
20



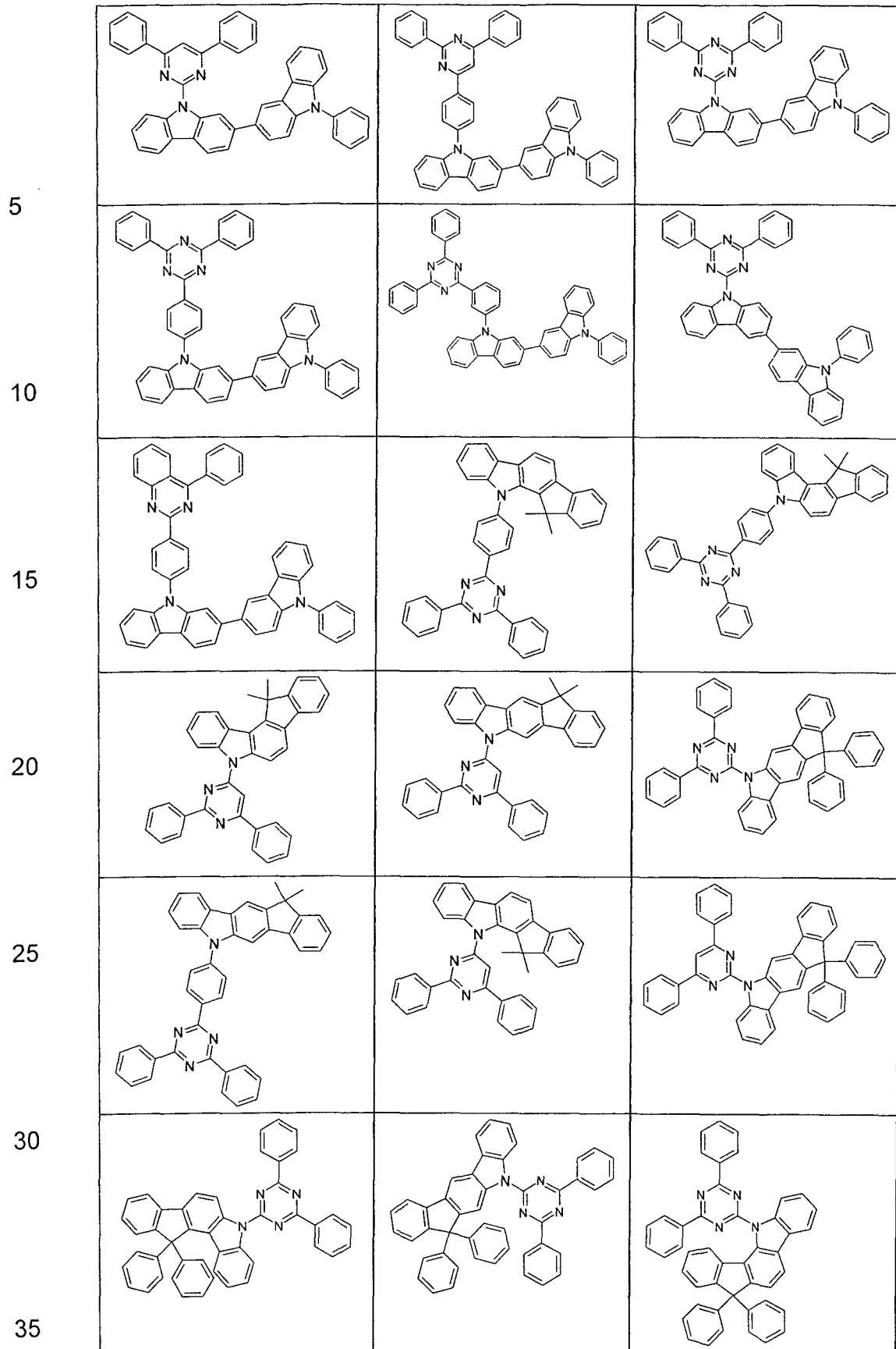
25



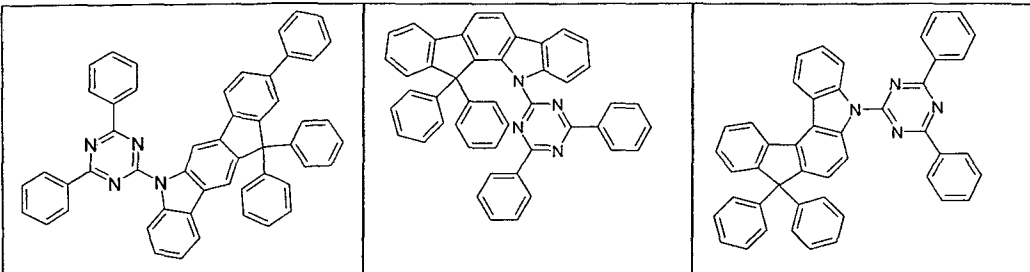
30



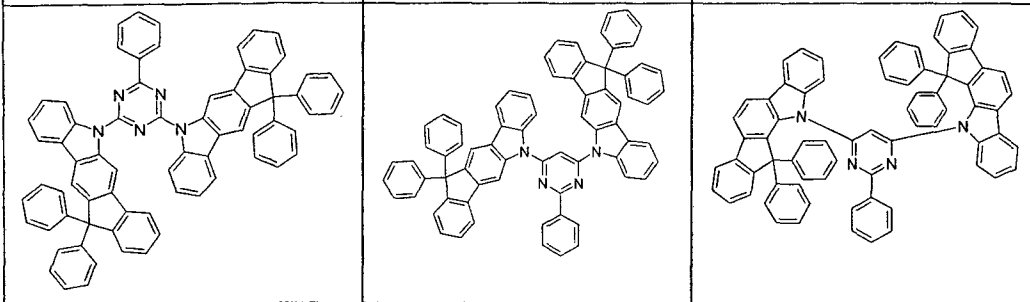
35



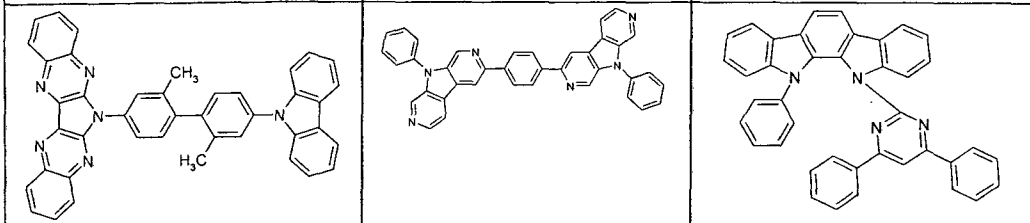
5



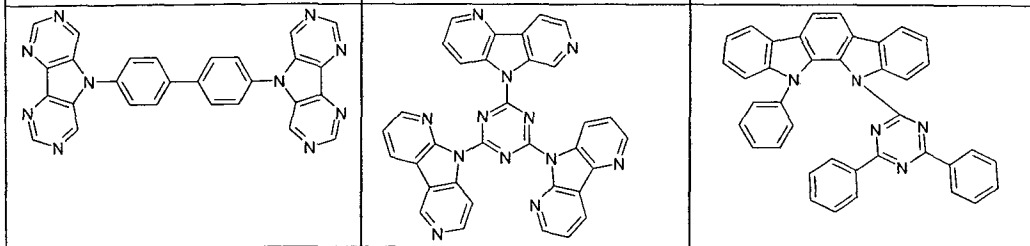
10



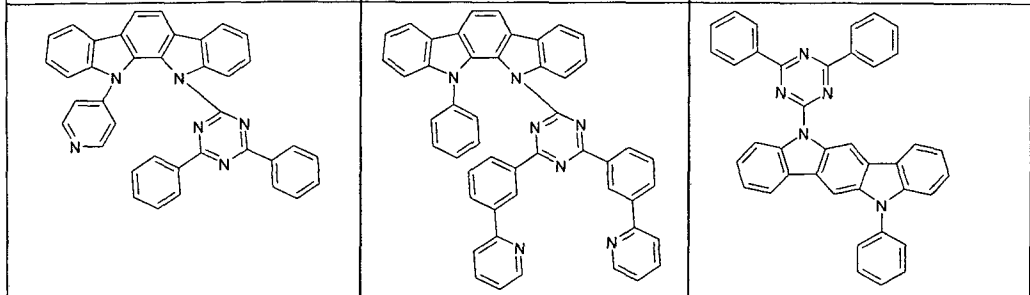
15



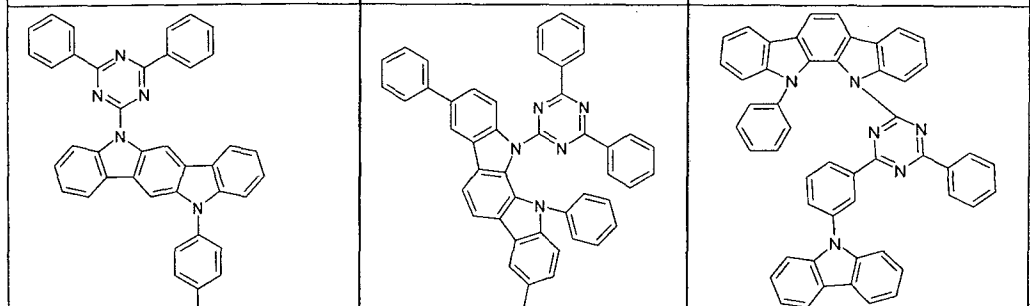
20



25

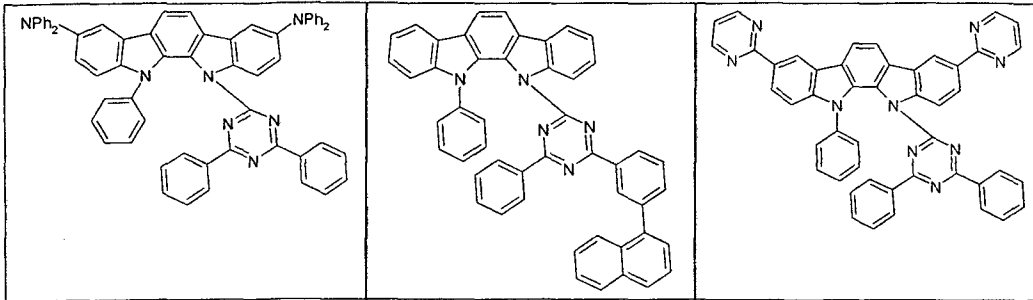


30

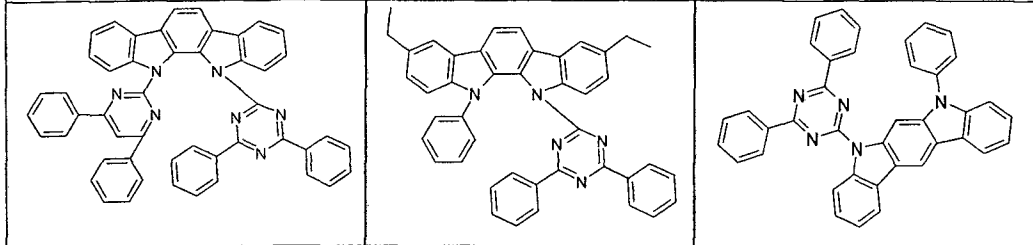


35

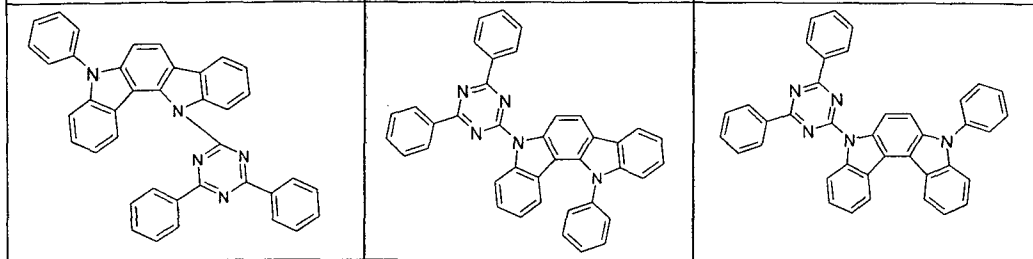
5



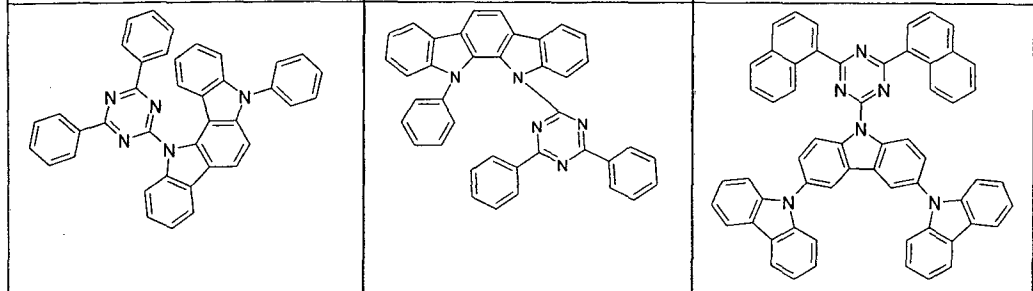
10



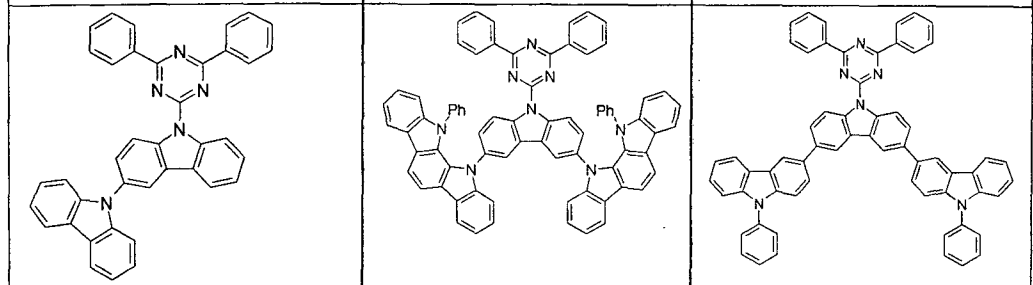
15



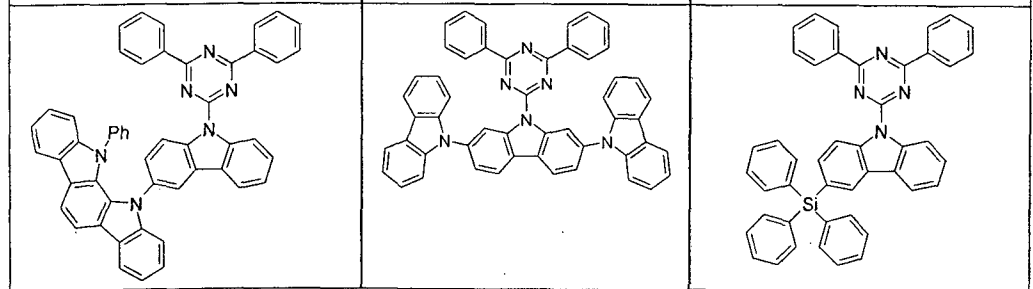
20



25

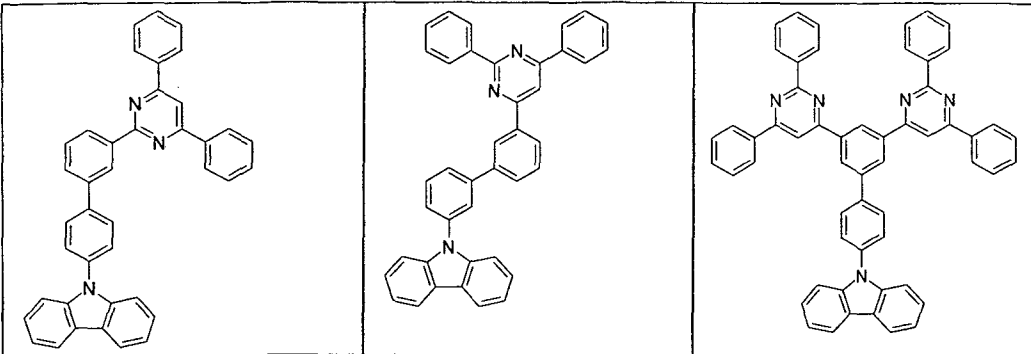


30

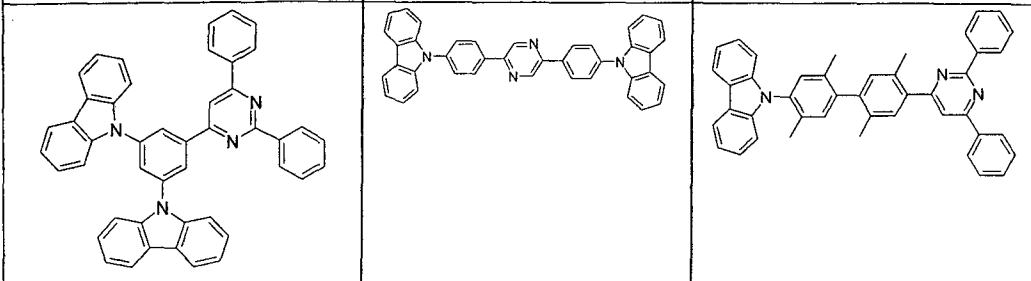


35

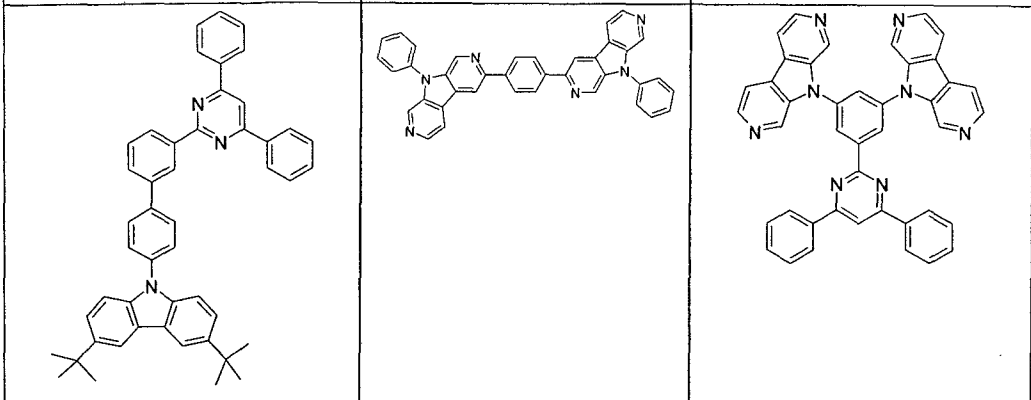
5



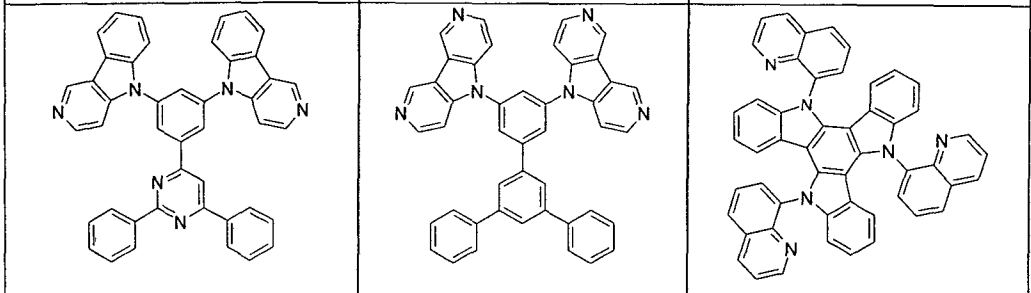
10



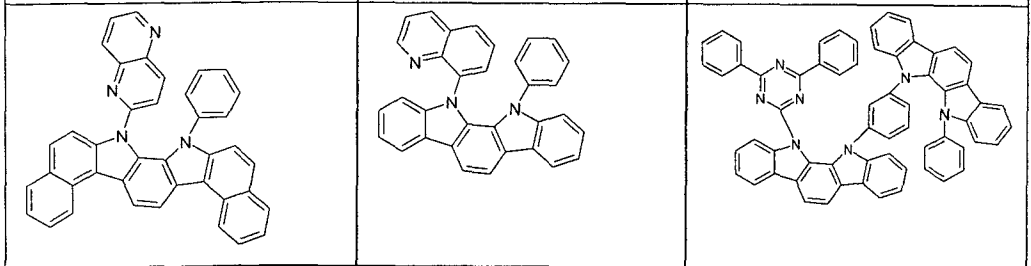
15



20



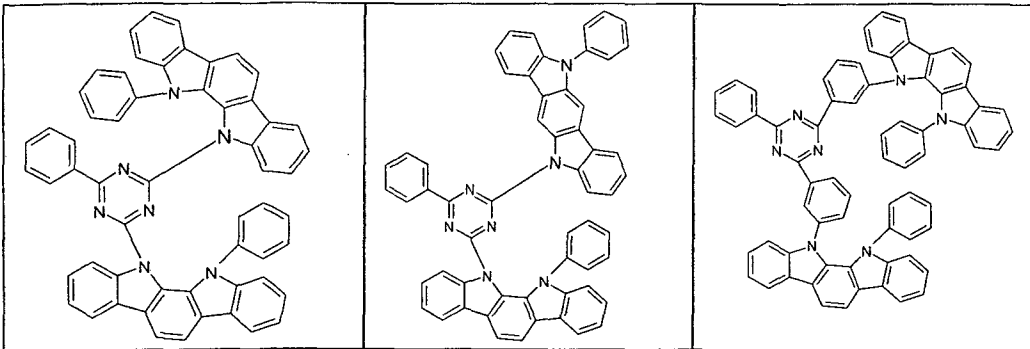
25



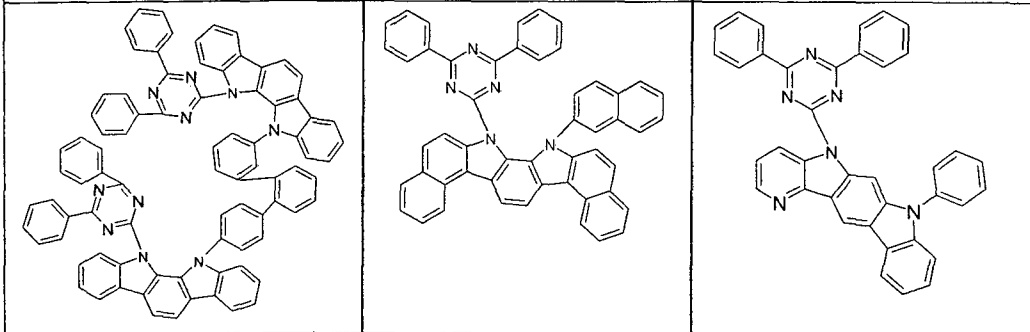
30

35

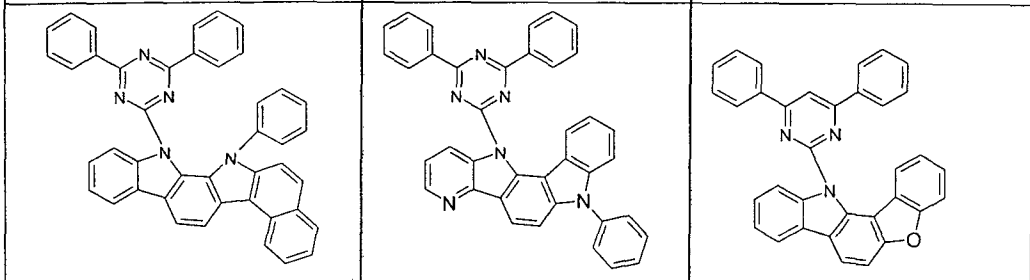
5



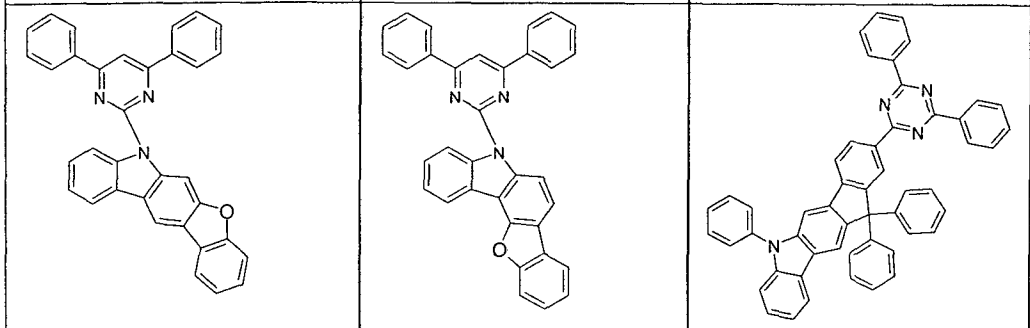
10



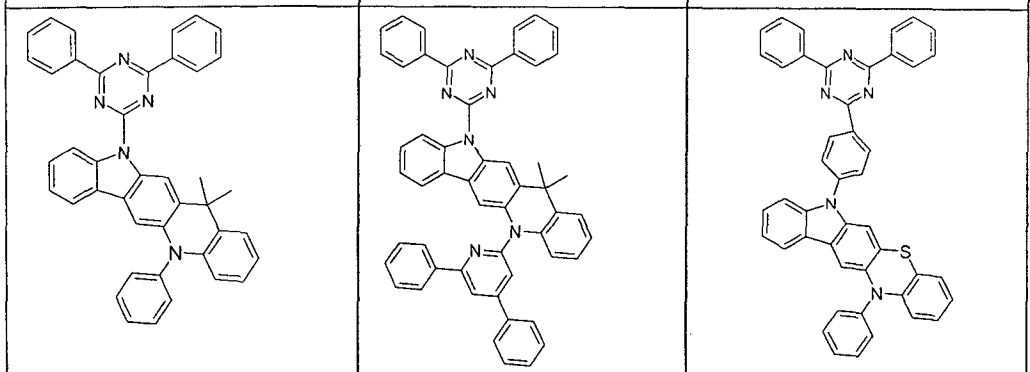
15



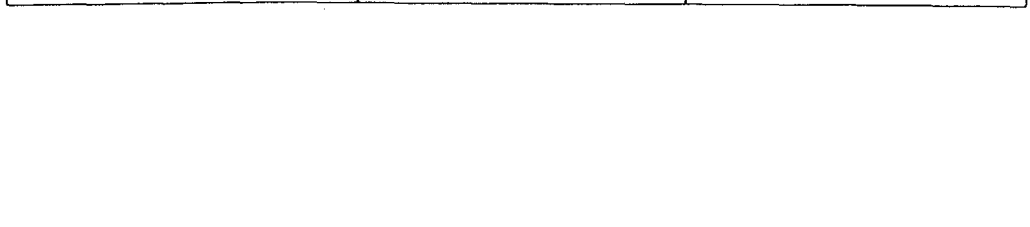
20



25

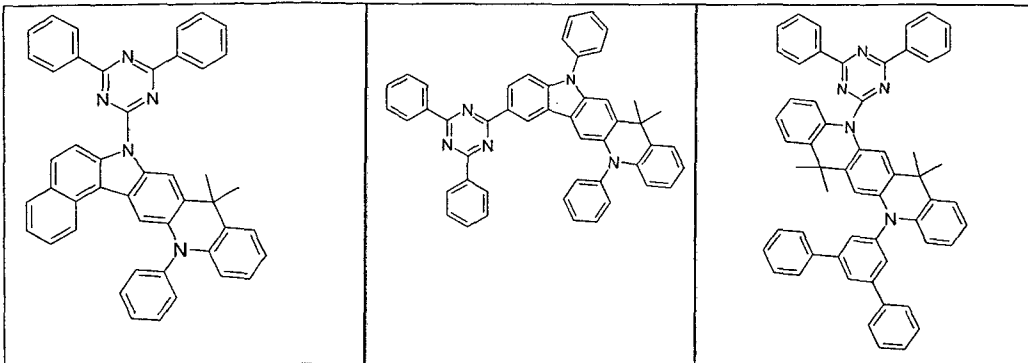


30

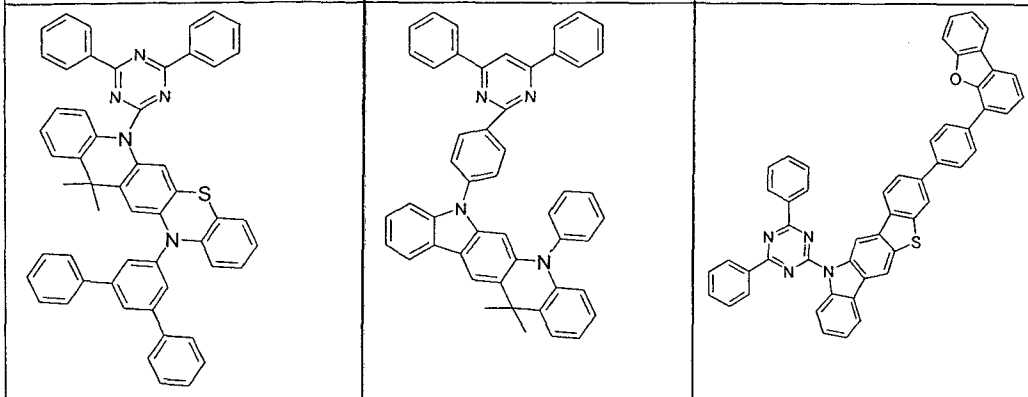


35

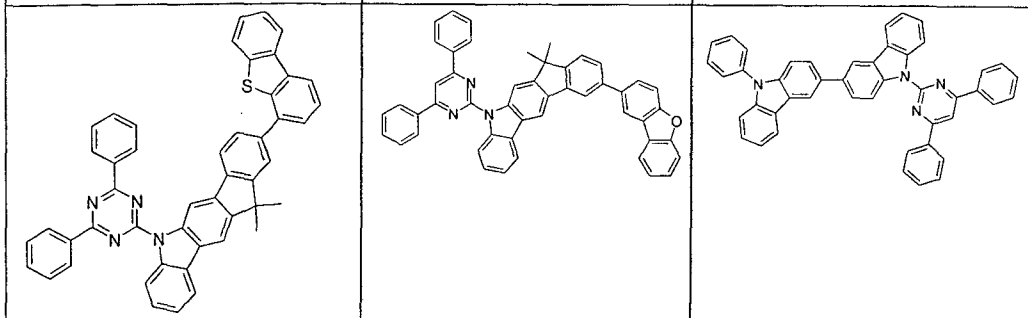
5



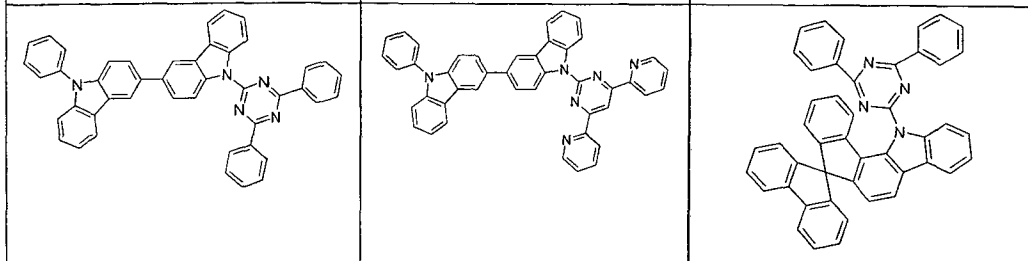
10



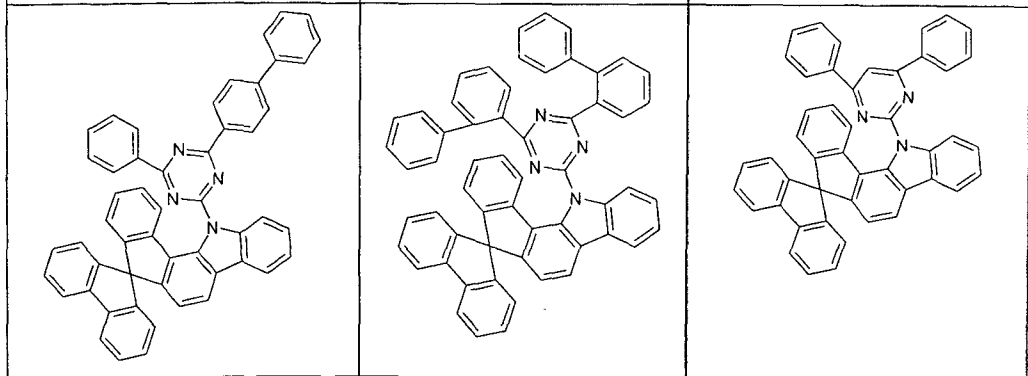
15



20



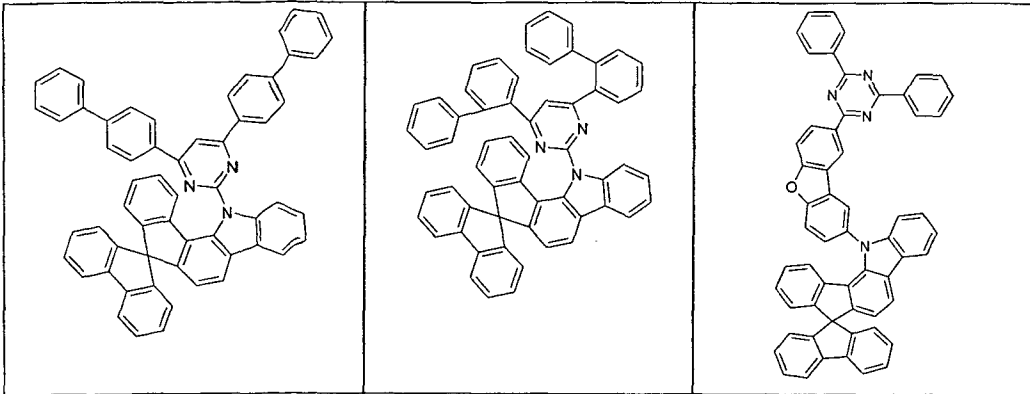
25



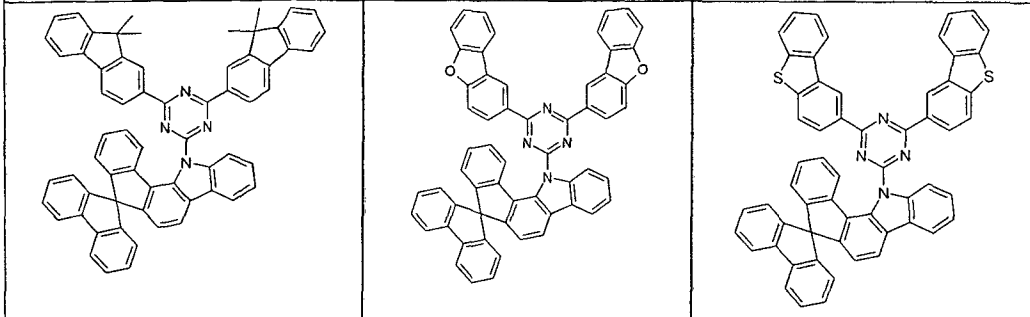
30

35

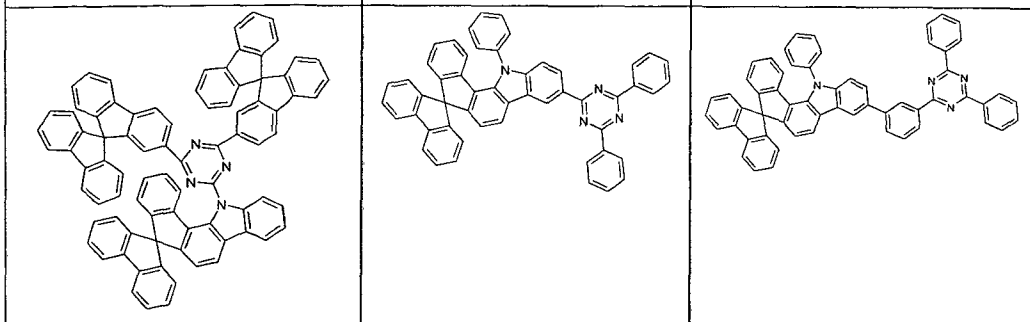
5



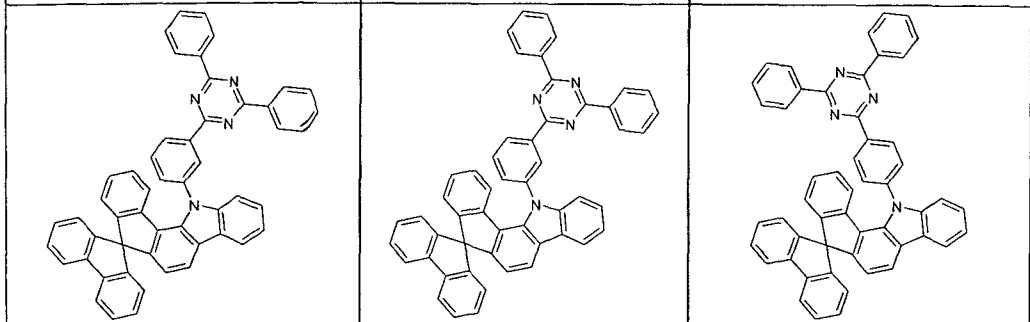
10



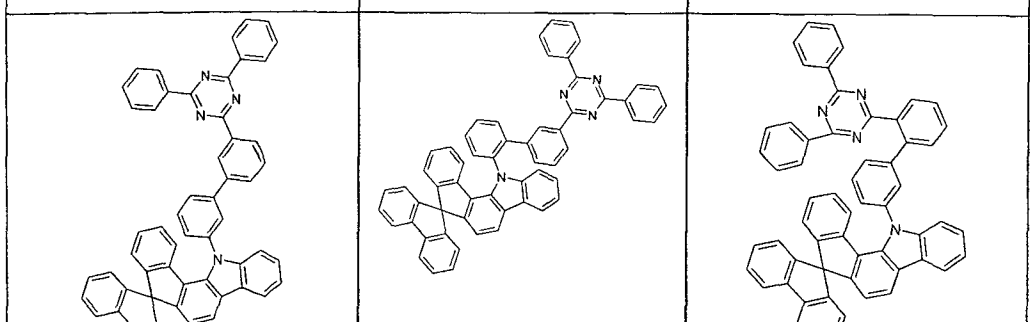
15



20



25

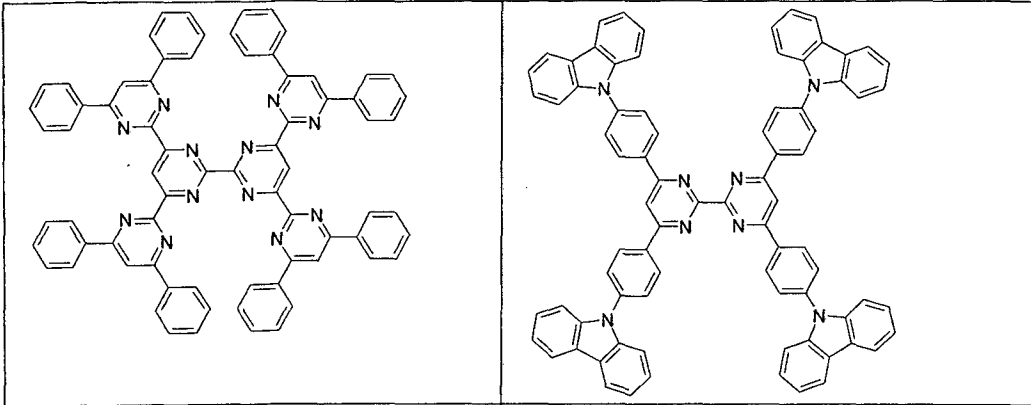


30

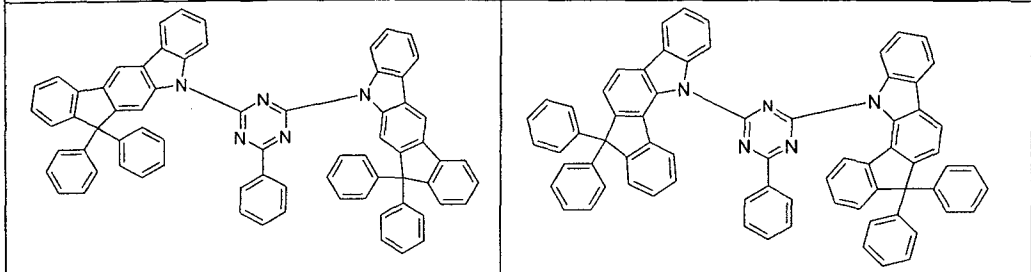


35

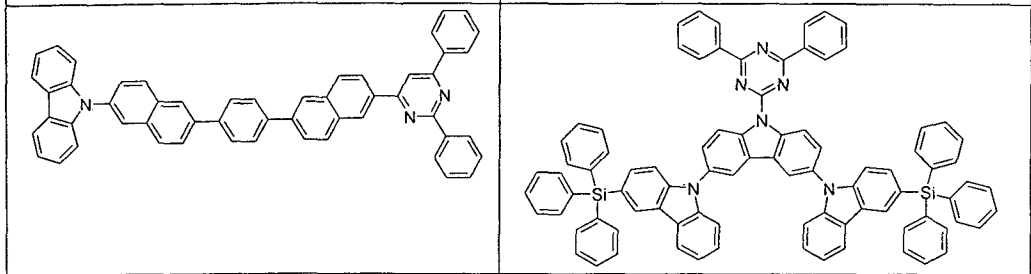
5



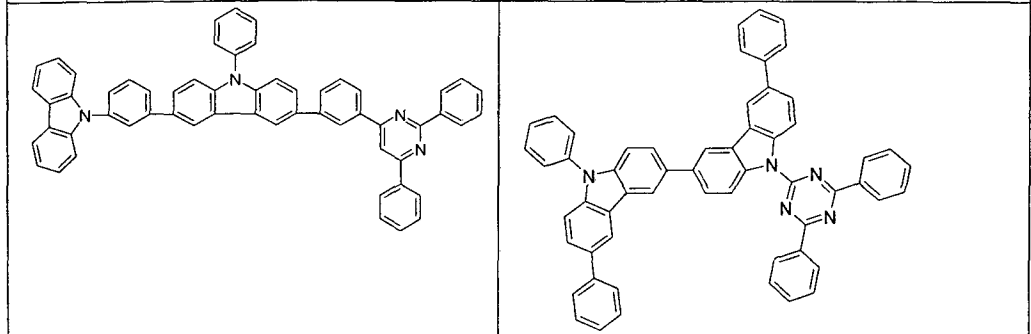
10



15

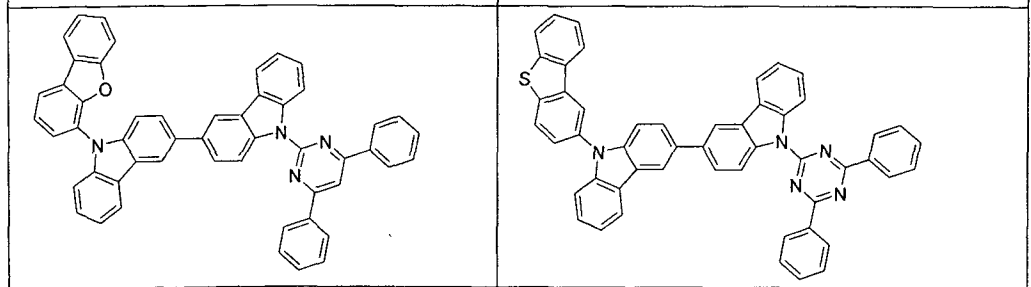


20



25

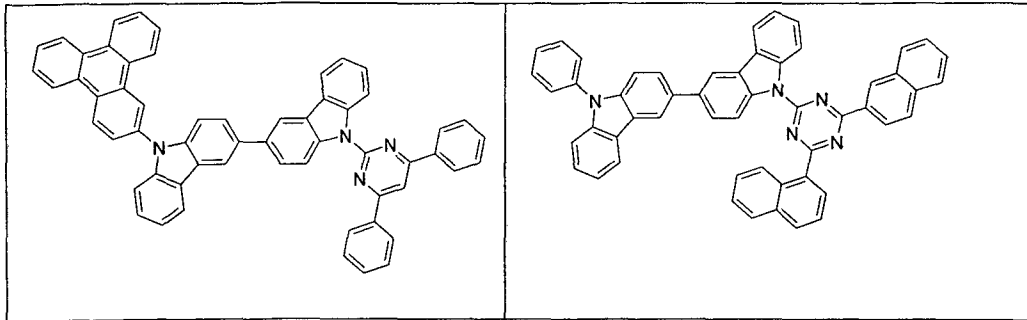
30



35

- 42 -

5



10

Im Folgenden werden bevorzugte phosphoreszierende Verbindungen beschrieben, wenn die Mischung der elektronentransportierenden Verbindung mit einem LUMO von ≤ -2.4 eV und der Verbindung der Formel (1) in einer emittierenden Schicht in Kombination mit einer phosphoreszierenden Verbindung eingesetzt wird.

15

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) 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, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-

20

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.

25

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373, US 2005/0258742, WO 2010/086089, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2012/163471, WO 2013/000531 und WO

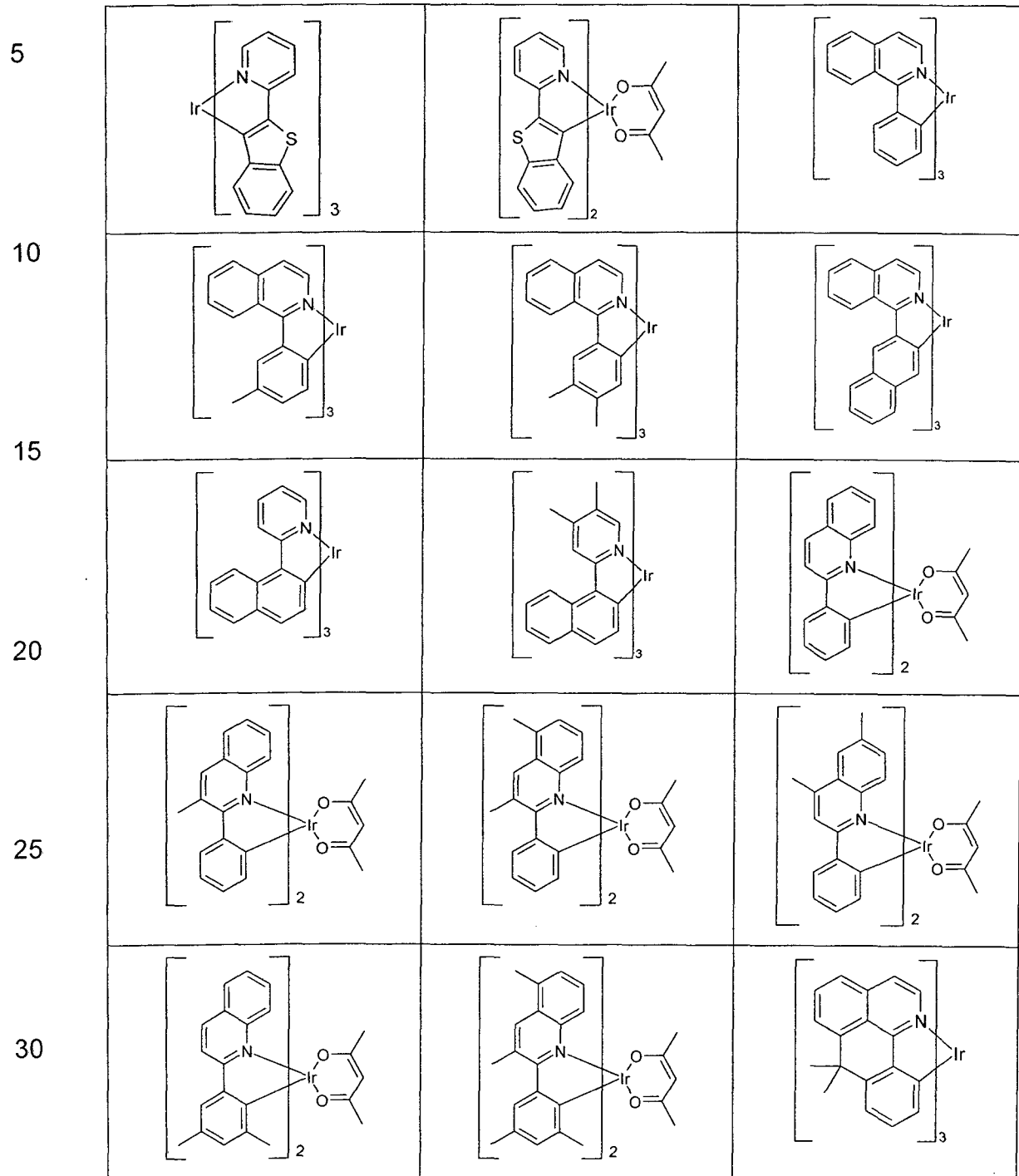
30

2013/020631 entnommen werden. 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 Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende

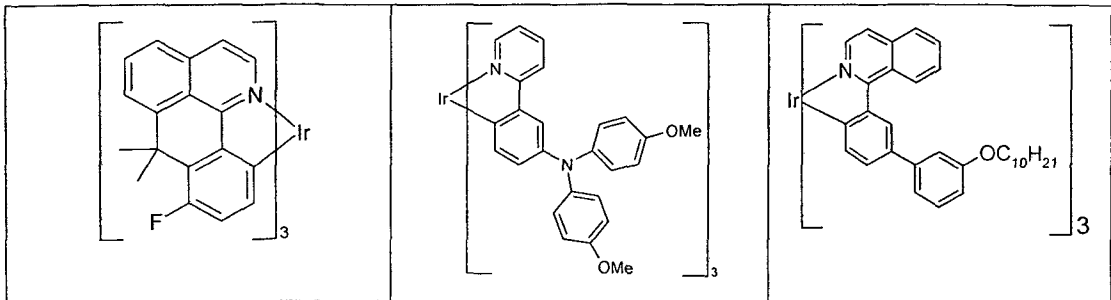
35

Komplexe verwenden.

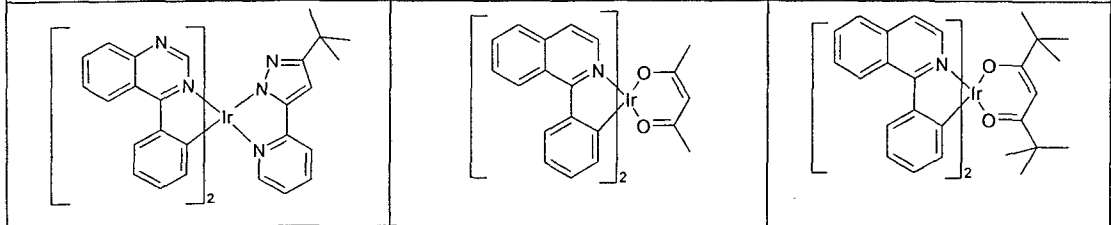
Beispiele für geeignete phosphoreszierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle abgebildet.



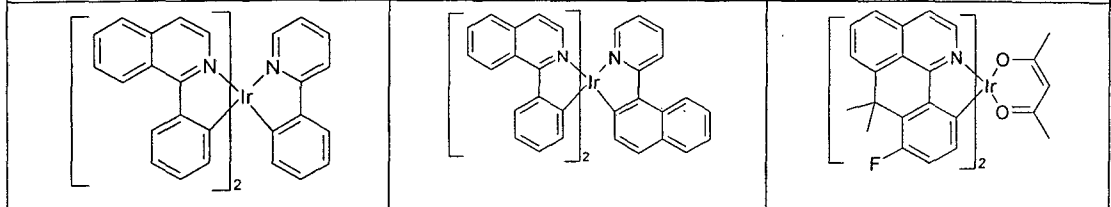
5



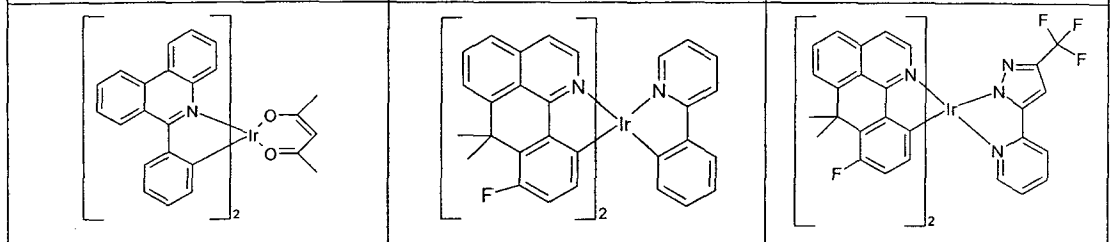
10



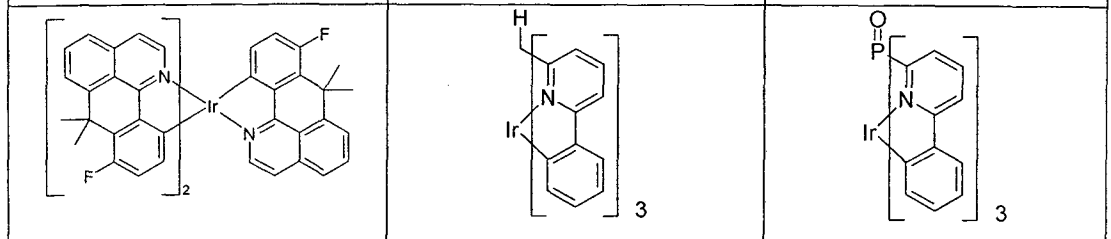
15



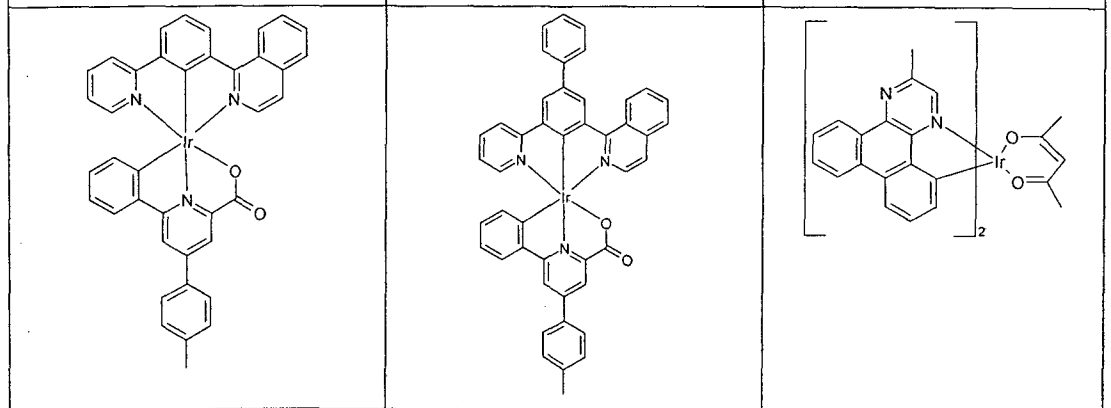
20



25



30



35

5

10

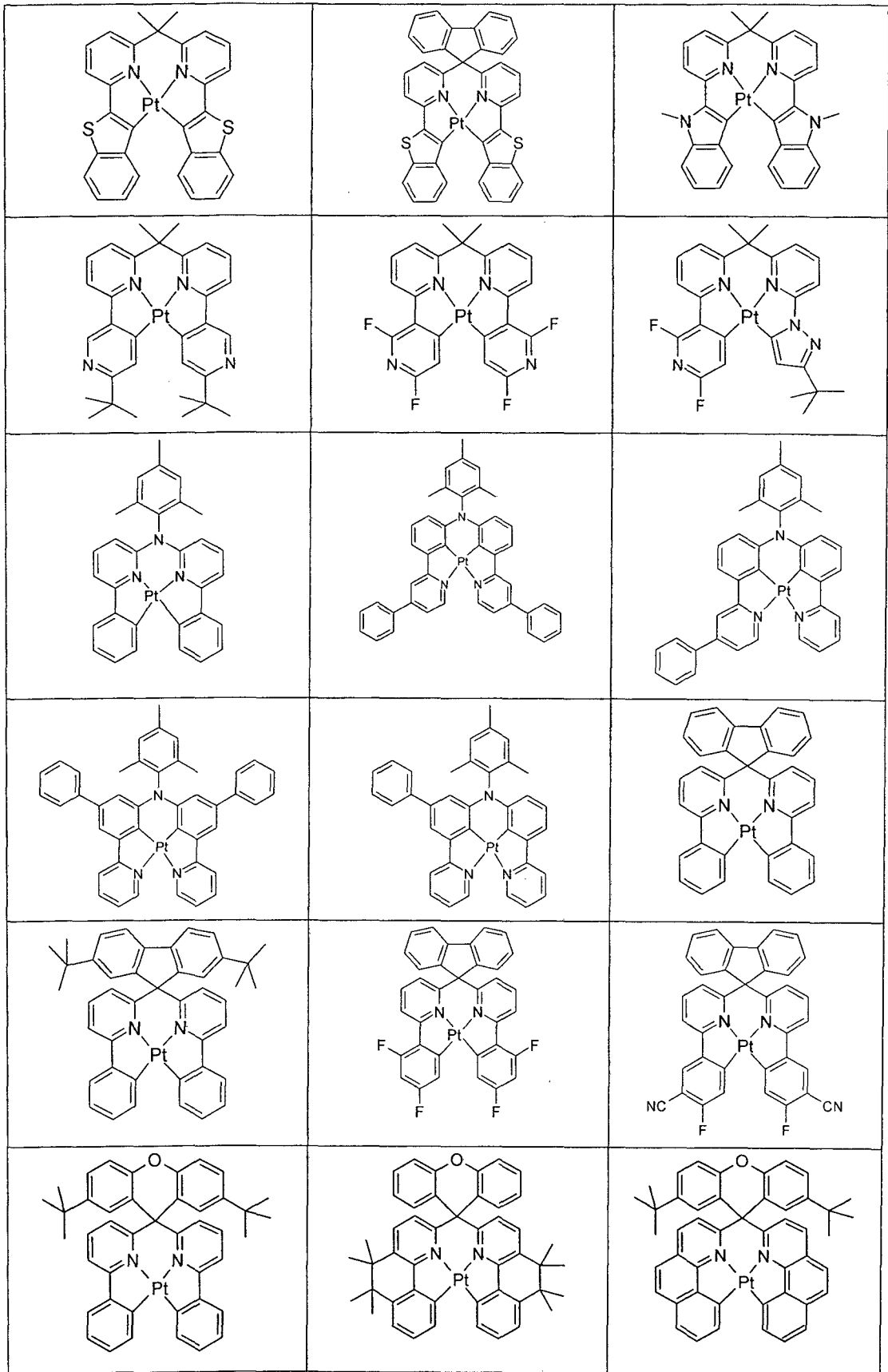
15

20

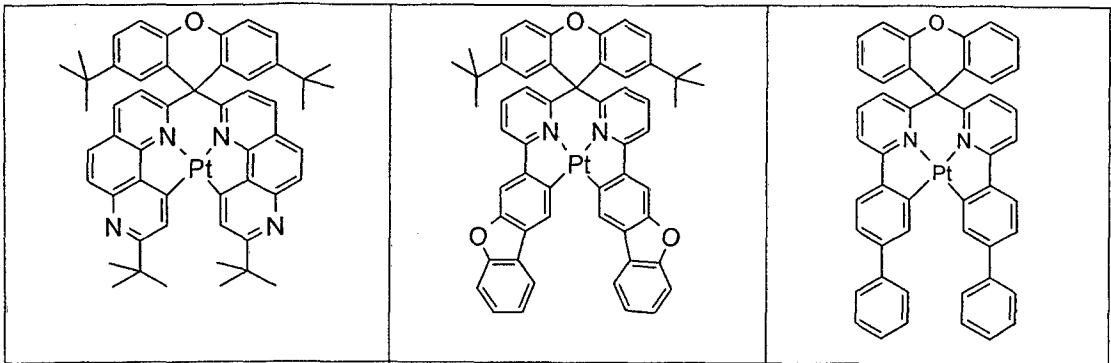
25

30

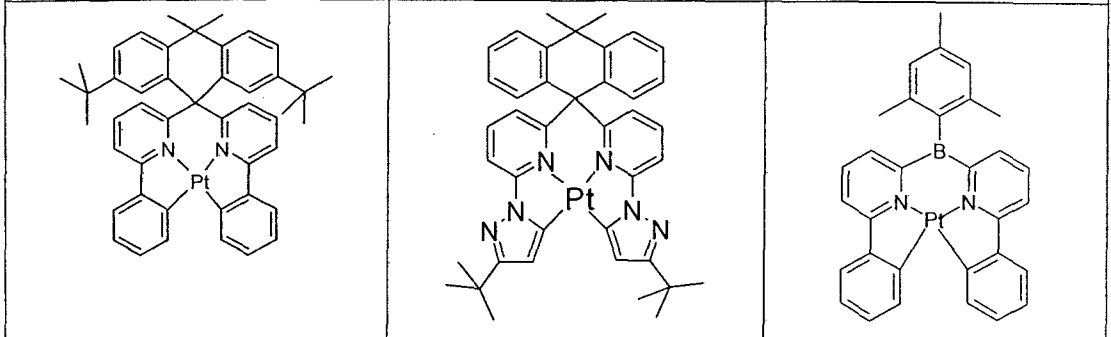
35



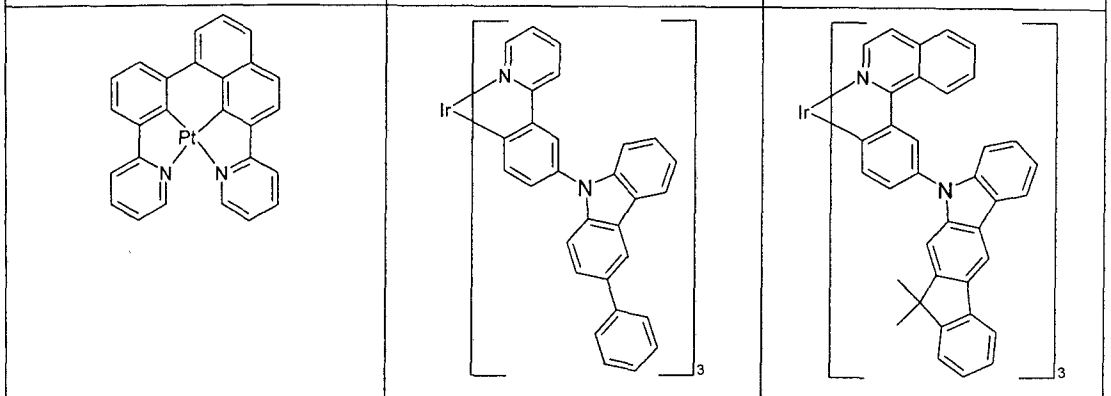
5



10

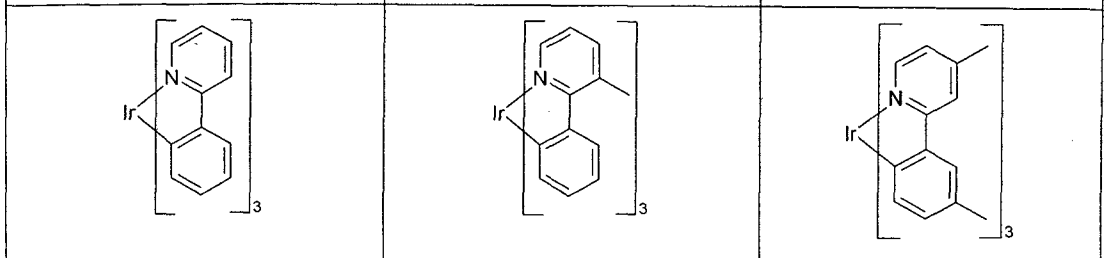


15

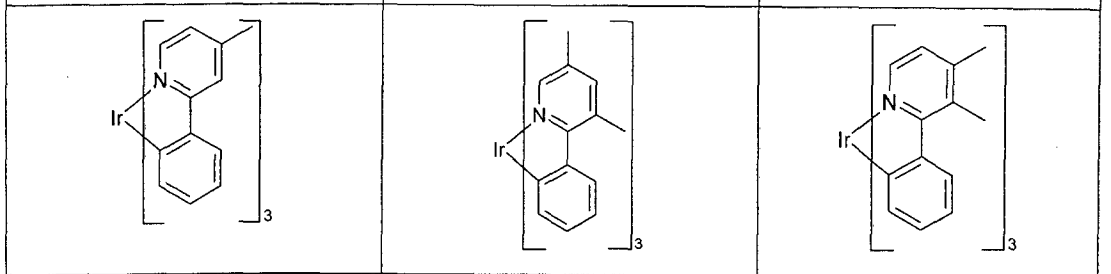


20

25

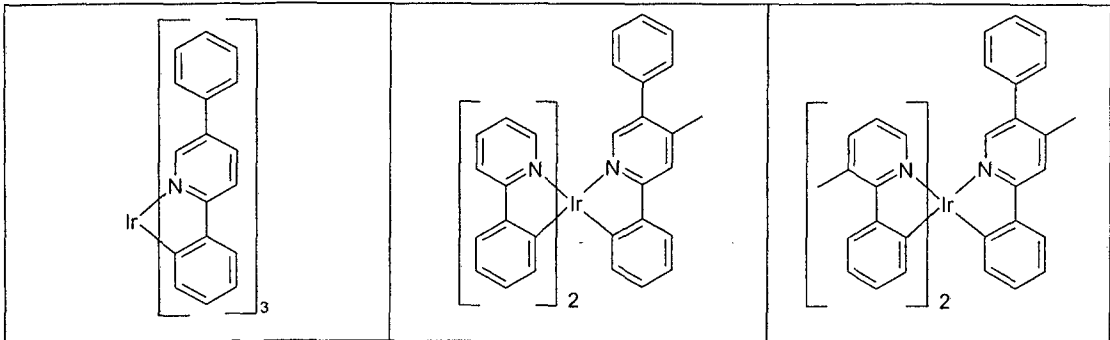


30

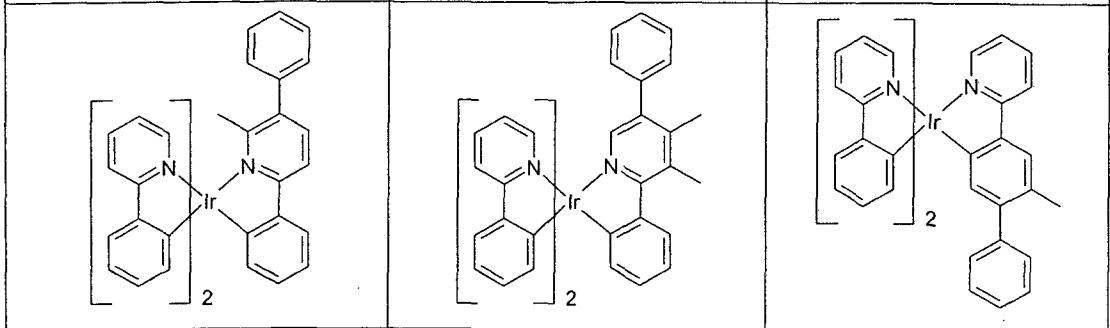


35

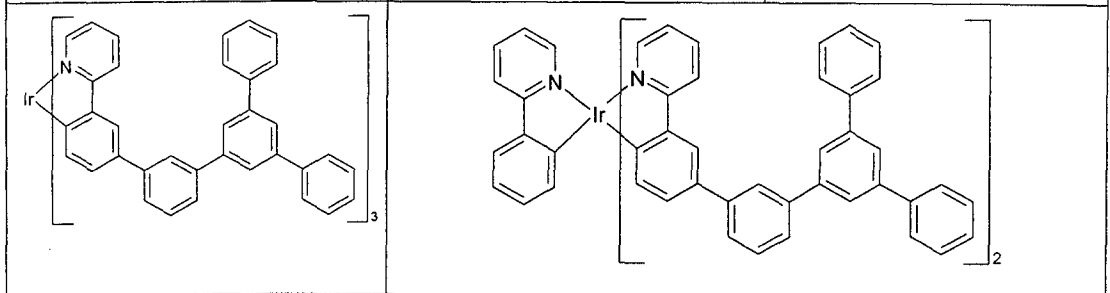
5



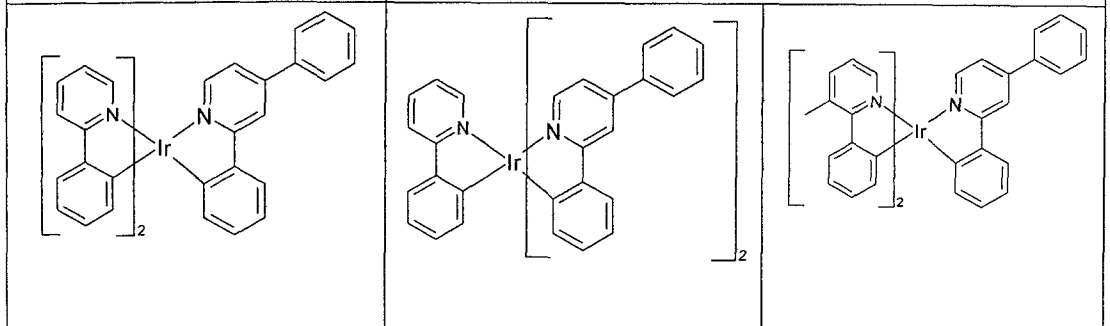
10



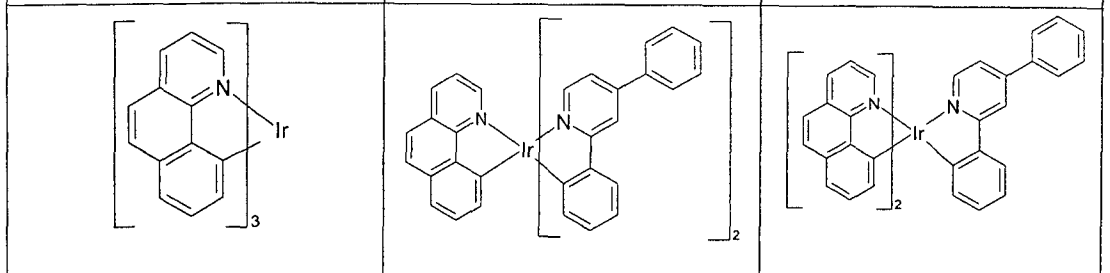
15



20

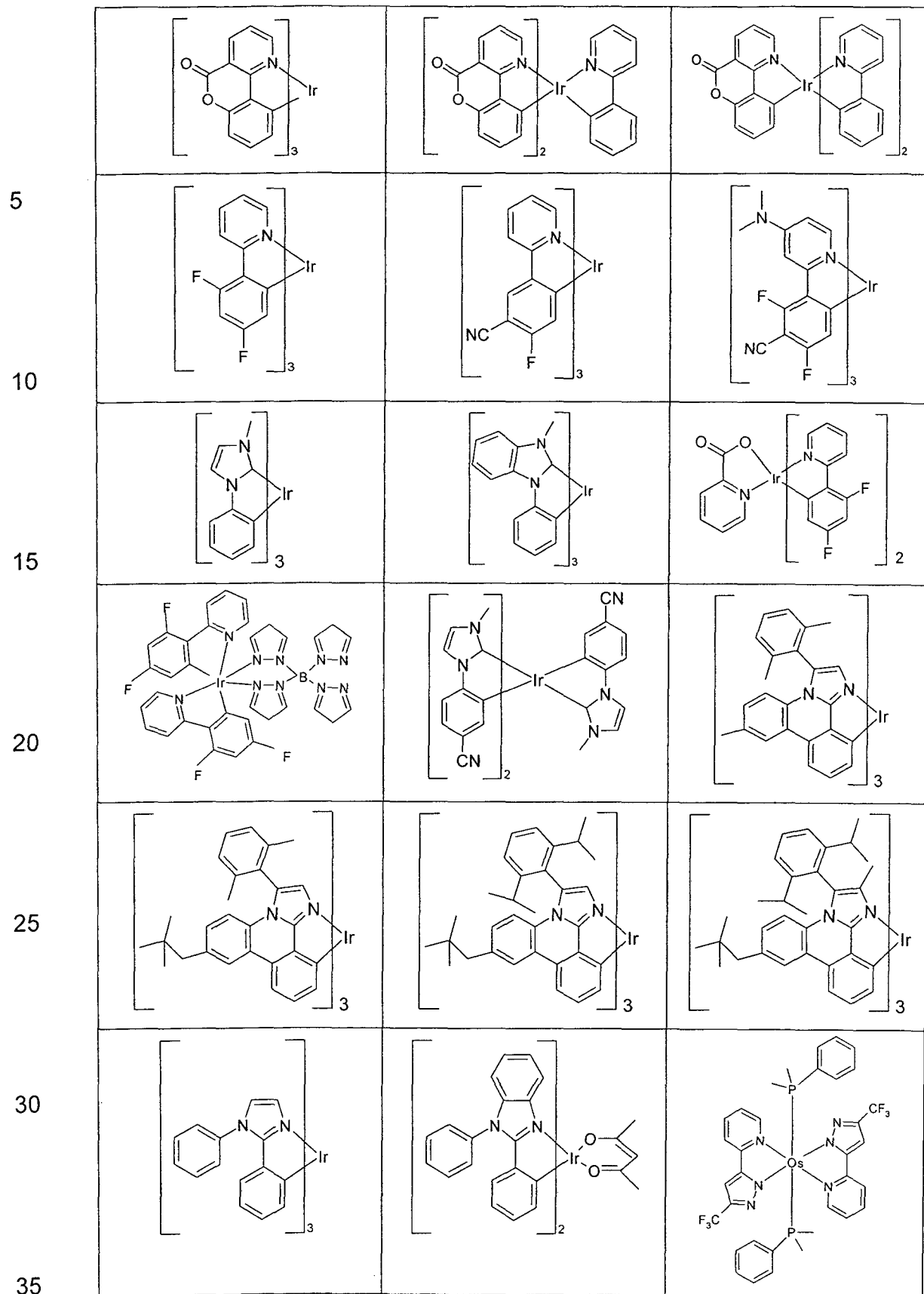


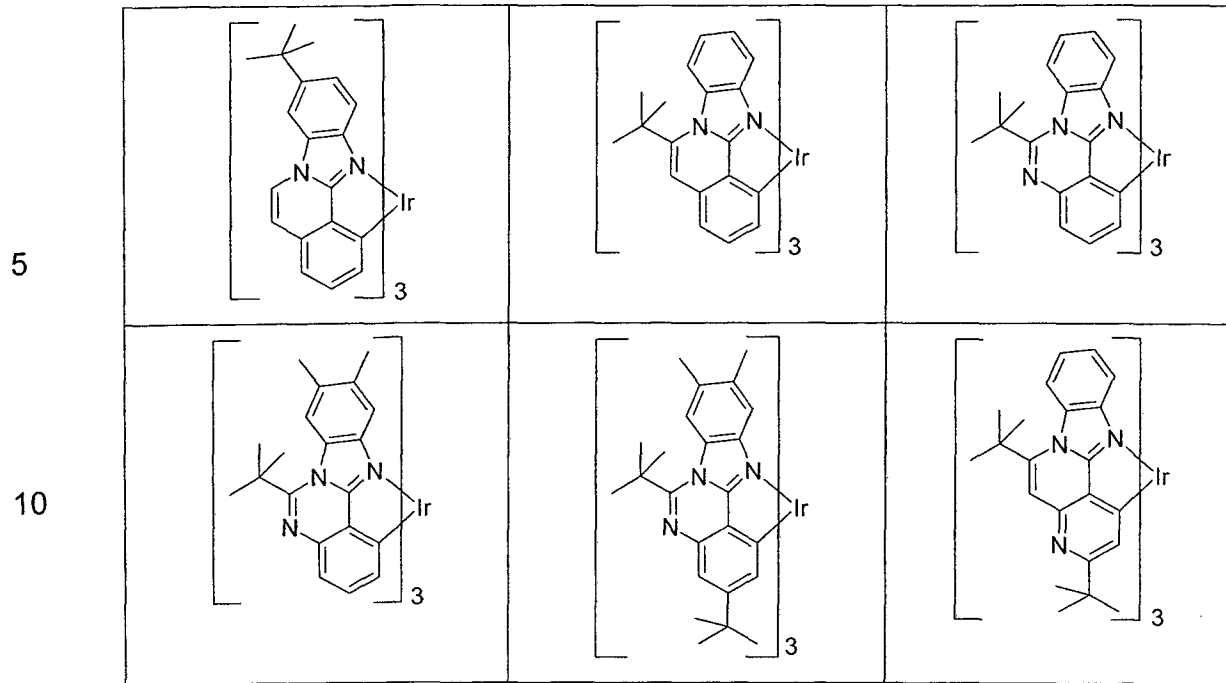
25



30

35





15

20

25

30

35

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Wenn mehr als eine emittierende Schicht vorhanden

- 50 -

ist, dann enthält mindestens eine dieser Schichten erfindungsgemäß eine phosphoreszierende Verbindung, eine elektronentransportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und eine Verbindung gemäß Formel (1) und/oder eine Elektronentransportschicht oder Elektroneninjectionsschicht enthält die elektronentransportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und die Verbindung gemäß Formel (1).

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjectionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjectionsschicht oder die Anode an, und/oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben.

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere in den Lochinjections- und -transportschichten und in den Elektroneninjections- und -transportschichten, können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit der erfindungsgemäßen emittierenden Schicht einsetzen.

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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer

5 Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

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

15 Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden.

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

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

35

- 52 -

5 Nochmals ein weiterer Gegenstand ist eine Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß der oben genannten Formel (1) bzw. (1a) und mindestens eine mindestens eine elektronentransportierende Verbindung, die ein LUMO ≤ -2.4 eV aufweist. Für die Mischung gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben für die organische Elektrolumineszenzvorrichtung ausgeführt. Insbesondere kann es auch bevorzugt sein, wenn die Mischung weiterhin eine phosphoreszierende Verbindung enthält.

10 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Mischung aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte
15 Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol,
20 Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethyleneglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, insbesondere eine Lösung oder Dispersion, enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung und mindestens ein Lösemittel.

35

Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 5
1. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr gute Lebensdauer auf. Dabei ist die Lebensdauer höher im Vergleich zu Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche entweder nur elektronentransportierende Verbindungen mit einem LUMO ≤ -2.4 eV oder nur Verbindungen der Formel (1) als Matrixmaterial enthalten.
- 10
2. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr niedrige Betriebsspannung auf. Dabei ist die Betriebsspannung niedriger im Vergleich zu Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche entweder nur elektronentransportierende Verbindungen mit einem LUMO ≤ -2.4 eV oder nur Verbindungen der Formel (1) als Matrixmaterial enthalten.
- 15

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

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

25

Beispiele:

Bestimmung der LUMO Lagen und des Triplett-Niveaus

30 Die LUMO Lagen sowie das Triplett-niveau der Materialien werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Hierzu wird das Programmpaket „Gaussian03W“ (Gaussian Inc.) verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle (in Tabelle 5 mit Methode „org.“ bezeichnet) wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit der Methode

35 „Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet“

- 54 -

durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SFC/DFT/Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31G(d)“ verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Für metallorganische Verbindungen (in Tabelle 5 mit Methode „M-org.“ bezeichnet) wird die Geometrie über die Methode „Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet“ optimiert. Die Energierechnung erfolgt analog zu den organischen Substanzen, wie oben beschrieben, mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz „LanL2DZ“ und für die Liganden der Basissatz „6-31G(d)“ verwendet wird. Aus der Energierechnung erhält man das LUMO LEh in Hartree-Einheiten. Daraus wird der anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierte LUMO-Wert in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

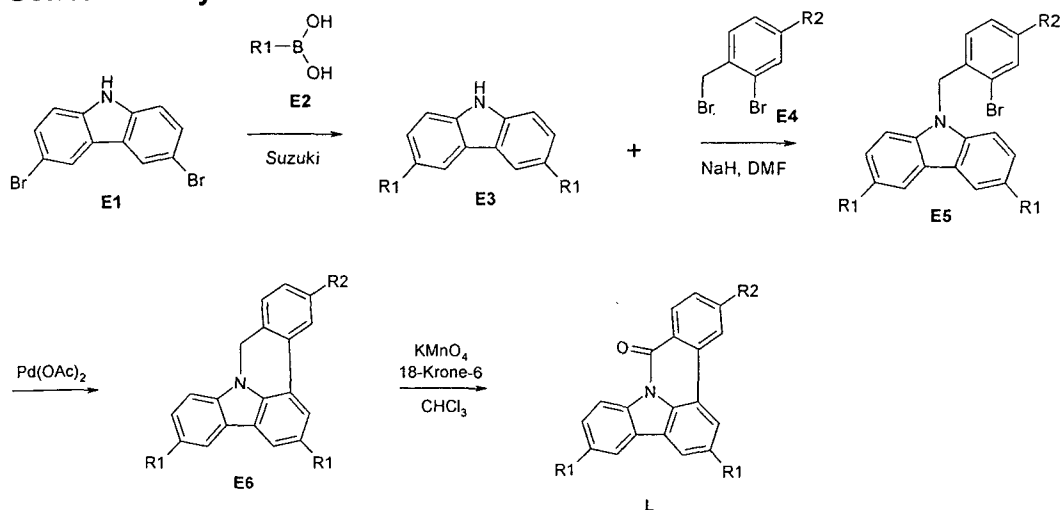
$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} \cdot 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

Dieser Wert ist im Sinne dieser Anmeldung als LUMO der Materialien anzusehen.

Das Triplettniveau T_1 eines Materials ist definiert als die Energie des Triplettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der quantenchemischen Rechnung ergibt.

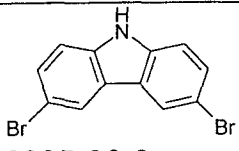
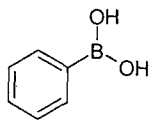
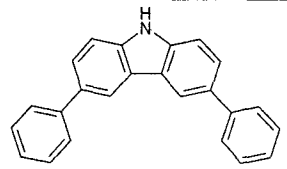
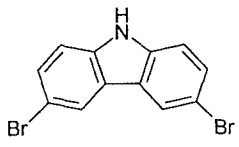
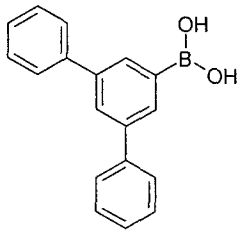
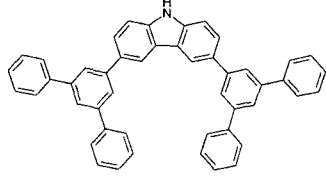
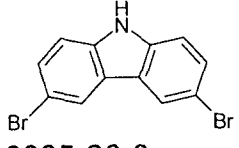
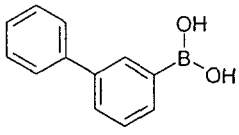
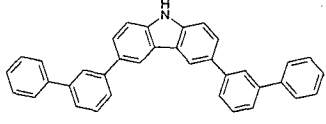
Synthese der nicht literaturbekannten Materialien

Schema 1: Synthese der Lactame

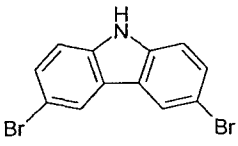
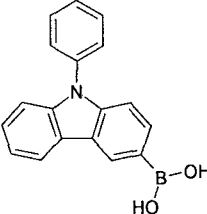
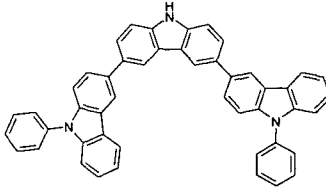
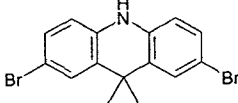
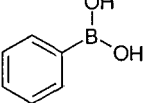
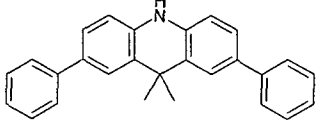


Synthese von E3 am Beispiel L1

In einem 4L-Vierhalskolben werden 100 g (310 mmol) 3,6-Dibromcarbazol (CAS 6825-20-3) **E1** zusammen mit 189 g (1550 mmol) Phenylboronsäure (CAS 98-80-6) **E2** und 430 g (3.1 mol) Kaliumcarbonat vorgelegt und in 1000 ml Tetrahydrofuran und 300 ml Wasser gelöst. Nach Entgasen des Gemisches für 30 Minuten werden 140 mg (0.62 mmol) Palladiumacetat und 650 mg Triphenylphosphin zugegeben und über Nacht am Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Ansatz mit 700 ml Wasser versetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittelgemisch im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in 1.5 L Dichlormethan gelöst und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und der Feststoff mit 600 ml Ethanol ausgerührt. Nach Filtration und Trocknung wurden 68 g (0.21 mol, 69%) des gewünschten Produkts erhalten.

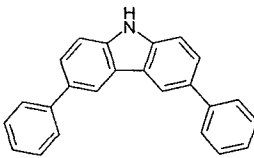
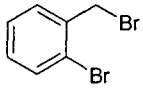
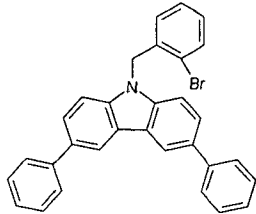
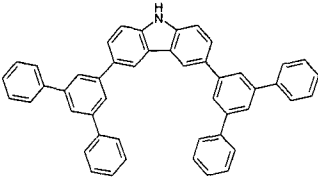
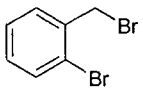
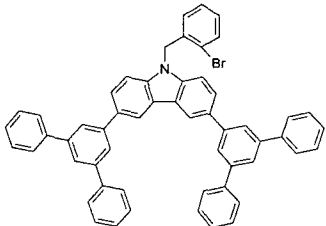
Edukt E1	Edukt E2	Produkt E3	Ausbeute
 6825-20-3	 98-80-6		69%
 6825-20-3	 128388-54-5		94%
 6825-20-3	 5122-95-2		89%

- 56 -

5	 6825-20-3	 854952-58-2	 86%
	 EP 11008708.7	 98-80-6	 93%

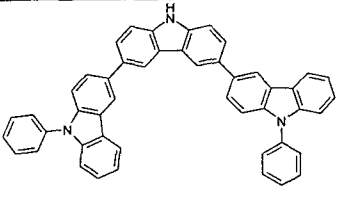
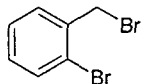
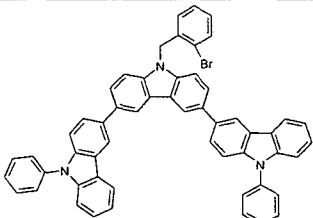
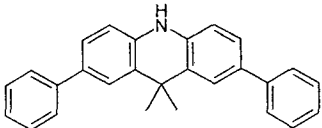
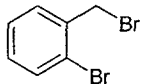
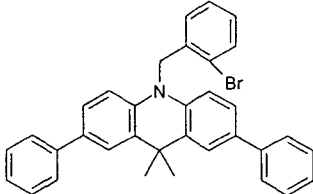
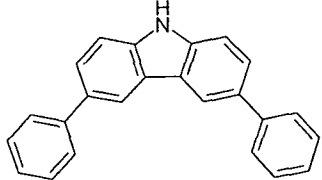
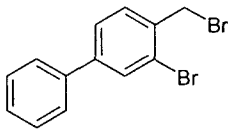
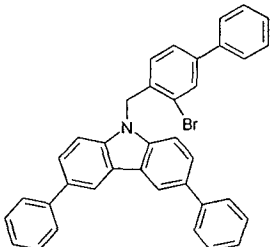
10 Synthese von E5 am Beispiel L1

In einem 2L-Vierhalskolben werden 100 g (313 mmol) 3,6-Diphenylcarbazol **E3** in 1 L getrocknetem DMF gelöst und unter Schutzgas und Eiskühlung portionsweise mit 24 g (610 mmol) Natriumhydrid (60% in Öl) versetzt. Anschließend werden 82 g (320 mmol) 1-Brom-2-brommethylbenzol in 360 ml DMF zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wird 1 L Wasser zugegeben und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Es werden 149 g (305 mmol, 97%) des Produkts **E5** erhalten.

20	Edukt E3	Edukt E4	Produkt E5	Ausbeute
25		 3433-80-5		97%
30		 3433-80-5		89%

35

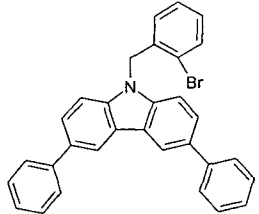
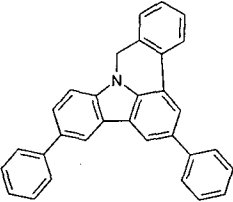
- 57 -

5		 3433-80-5		98%
10		 3433-80-5		91%
15		 172976-02-2		94%

Synthese von E6 am Beispiel L1

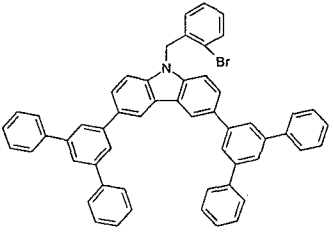
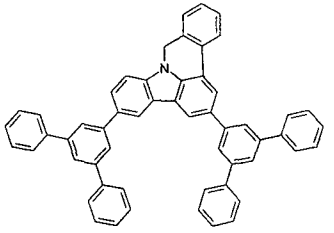
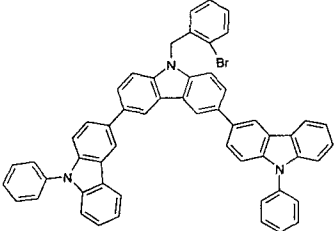
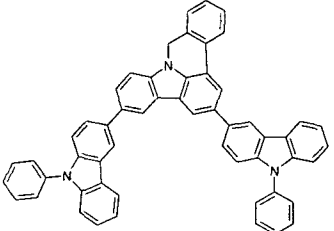
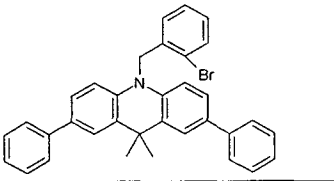
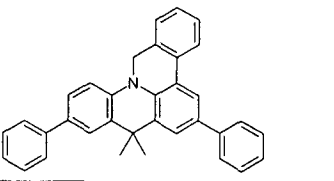
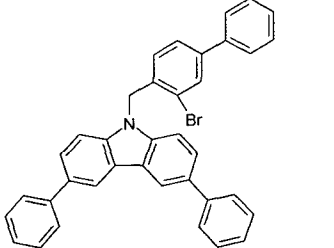
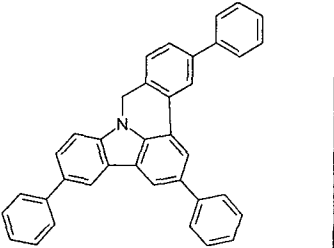
In einem 4L-Kolben werden 149 g (305 mmol) des Eduktes **E5** zusammen mit 10 g (46 mmol) Palladiumacetat, 35 g (150 mmol) Benzyltrimethylammoniumbromid und 63 g (460 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und mit 2 L DMF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 48 h gerührt und nach Zugabe von 1 L Wasser das entstandene Produkt gefällt. Der Rückstand wird abfiltriert und in 1.5 L Ethanol ausgerührt. Nach Trocknung im Vakuumtrockenschrank werden 125 g (304 mmol, 99%) des Produktes **E6** erhalten.

25

Edukt E5	Produkt E6	Ausbeute
		99%

35

- 58 -

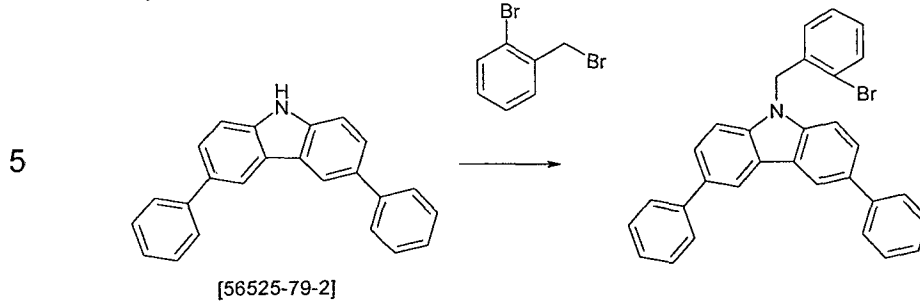
5			97%
10			79%
15			93%
20			86%

Synthesebeispiel L1:

In einem 4L-Kolben werden 124 g des Eduktes **E6** zusammen mit 430 g (2700 mmol) Kaliumpermanganat und 28 g (109 mmol) 18-Krone-6 in 3 L Chloroform gelöst und die erhaltene Suspension über Nacht am Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und wiederholt mit Chloroform ausgewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden mit 1N HCl ausgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird mehrfach aus Toluol umkristallisiert bis eine Reinheit von 99.9% (mittels HPLC bestimmt) erreicht wird. Nach Sublimation werden 64 g (150 mmol, 49%) der Zielverbindung **L1** erhalten.

35

	Edukt E6	Produkt L	Aus- beute
5			49%
10			36%
15			56%
20			44%
25			57%
30			
35			

Synthesebeispiel L8 und L9:**A) 9-(2-Brom-benzyl)-3,6-diphenyl-9H-carbazol**

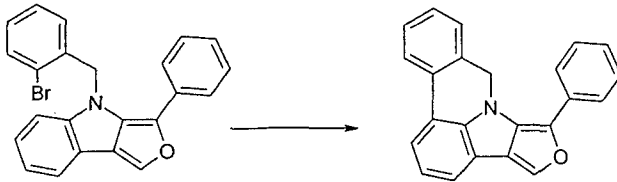
10 9.7 g (224 mmol) NaH (60 %ig in Mineralöl) werden in 1000 mL THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst. 60 g (50mmol) 3,6-Diphenyl-9H-carbazol und 11.5 g (52.5 mmol) 15-Krone-5, gelöst in 200 ml THF, werden zugegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 61 g (224 mmol) 2-Brombenzoylbromid in 250 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert.

15 Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 73 g (80 %).

20 Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt		Produkt	Ausbeute
A1	 [1257220-47-5]	 [3433-80-5]		89%
A3	 [850264-93-6]	 [3433-80-5]		87%
A4	 [850264-93-6]	 [1396865-04-5]		

- 61 -

B: Cyclisierung

5

10

Unter Schutzgasatmosphäre werden 43 ml Tributylzinnhydrid (16 mmol) und 30 g (12.5 mmol) 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril) in 600 ml Toluol über einen Zeitraum von 4 h zu einer siedenden Lösung aus 5.2 g (12.5 mmol) 2-Brom-phenyl-(3-phenyl-furo[3,4-b]indol-4-yl)methanon in 600 ml Toluol getropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeignet. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 3.1 g (76 %).

15

Analog werden folgende Verbindungen erhalten.

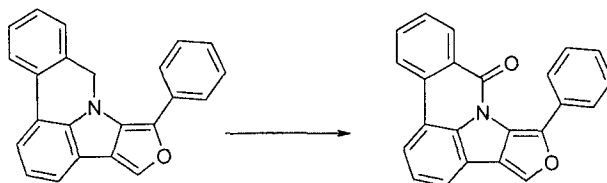
Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute
B1			75%
B3			80%
B4			85%

20

25

C: Oxidation

30



35

25 g (62 mmol) Benzylderivat werden in 1000 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 98 g (625 mmol) KMnO_4 zugegeben und 14 h bei

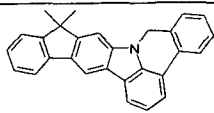
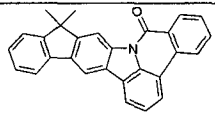
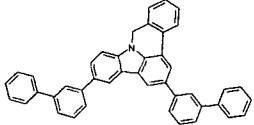
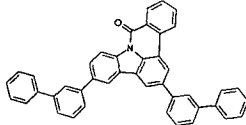
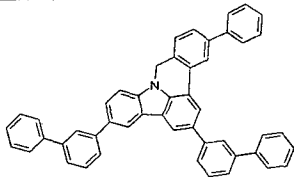
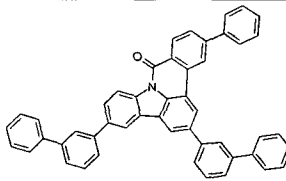
- 62 -

Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das das Rückstand abfiltriert, in Dichlormethan gelöst und über Kieselgel gesäult. Nach dem Einengen wird der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Ausbeute beträgt nach Sublimation 20 g (59 mmol, 77 %) mit einer Reinheit von 99.9 %.

5

Analog werden folgende Verbindungen erhalten.

10

Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute
C1			75%
C3			80%
C4			

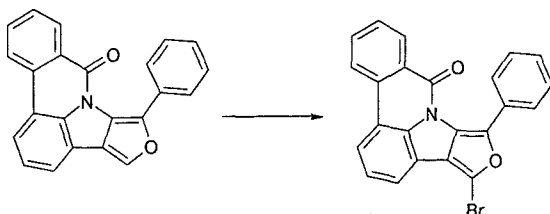
15

20

Synthesebeispiel L6 and L7:

D: Monobromierung

25



30

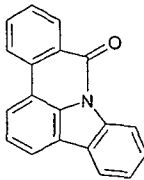
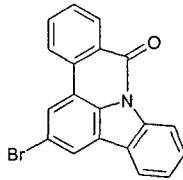
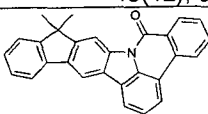
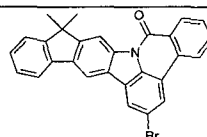
7.4 g (22.2 mmol) 3a werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 4 g (22.5 mmol) NBS in 100 ml Acetonitril zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abge-

35

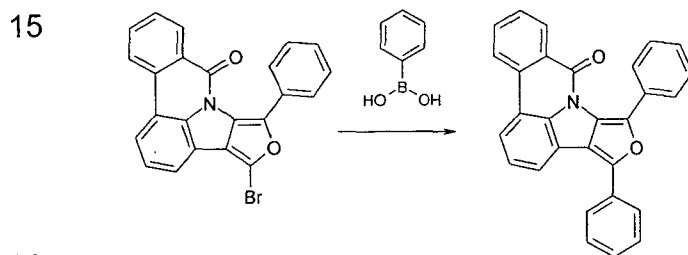
- 63 -

saugt. Ausbeute: 7.3 g (17.7 mmol), 80 % d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 97 %.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute
5 D1	 Tetrahedron (1989), 45(12), 3775-86.		48%
10 D3			69%

C: Suzuki-Reaktion



20

13.3 g (110.0 mmol) Phenylboronsäure, 45 g (110.0 mmol) 4a und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)-acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 37 g (90 mmol), entsprechend 83 % der Theorie.

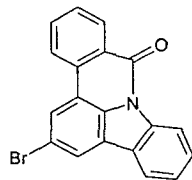
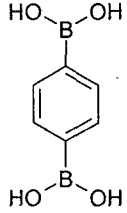
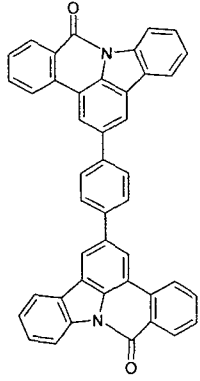
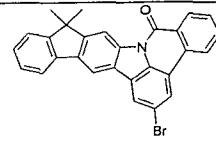
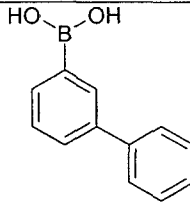
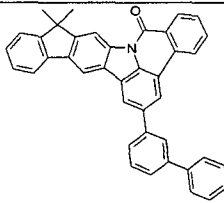
25

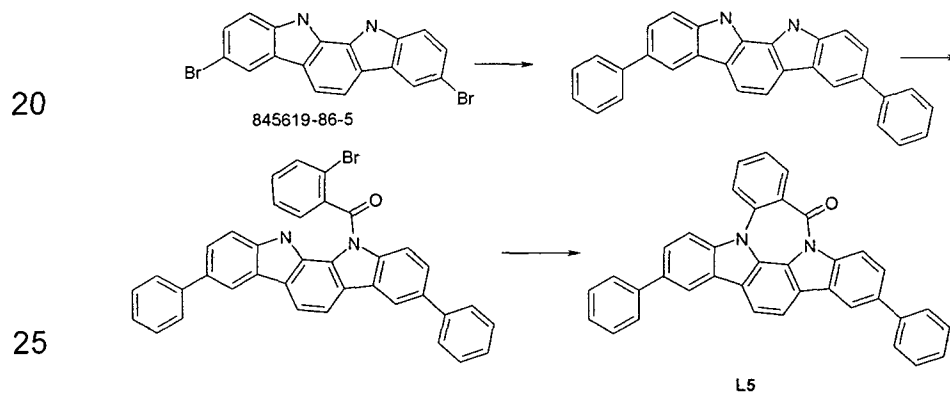
30

35

- 64 -

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute.
5 C1			 L6	64 %
10 15 C2		 [5122-95-2]	 L7	87%

Schema 2**1. Stufe: 3-[(Z)-1-Eth-(E)-ylidene-penta-2,4-dienyl]-8-phenyl-11,12-dihydro-11,12-diaza-indeno[2,1-a]fluoren**

30 13.3 g (110 mmol) Phenylboronsäure, 20 g (50 mmol) 3,8-Dibrom-11,12-dihydroindolo[2,3-a]carbazol und 45 g (210 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toulol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 910 mg (3.0 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die

35 Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200

- 65 -

mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 16 g (39 mmol), entsprechend 80% der Theorie.

5 **2. Stufe: (2-Bromphenyl)-(3,8-diphenyl-12H-11,12-diaza-indeno[2,1-a]fluoren-11-yl)-methanon**

2.1 g (53 mmol) NaH (60 %ig in Mineralöl) werden in 500 mL THF unter Schutzatmosphäre gelöst. 20 g (50 mmol) 3-[(Z)-1-Eth-(E)-ylidene-penta-2,4-dienyl]-8-phenyl-11,12-dihydro-11,12-diaza-indeno[2,1-a]fluoren und
10 12 g (53 mmol) 15-Krone-5 gelöst in 200 ml THF werden zugegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 12 g (55 mmol) 2-Brombenzoylchlorid in 250 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch
15 auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol/*n*-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 22 g (75%).

20 **3. Stufe Beispiel L5**

85 g (145 mmol) (2-Bromphenyl)-(3,8-diphenyl-12H-11,12-diaza-indeno[2,1-a]fluoren-11-yl)-methanon werden mit 150 ml Di-*n*-butylether versetzt und die Lösung entgast. Anschließend wird die Mischung mit 10 g (158 mmol) Kupferpulver, 1.38 g (7 mmol) Kupfer(I)iodid und 22 g (160 mmol) K₂CO₃ versetzt und 4 Tage unter Schutzgas bei 144 °C gerührt. Die
25 organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 63 g (124 mmol), 86% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9 %.

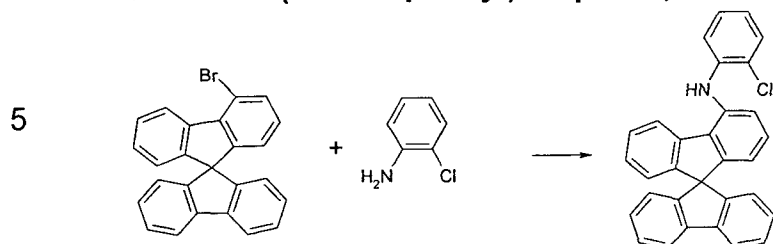
30

35

- 66 -

Synthese der nicht literaturbekannten Triazinderivate IC4 und IC5

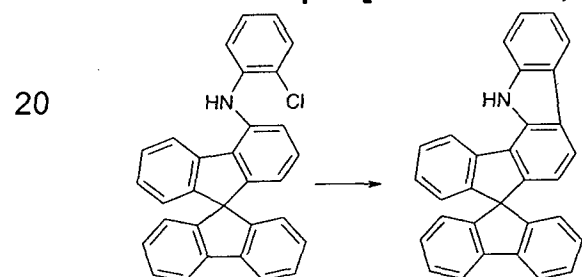
Vorstufe: (2-Chlorphenyl)-4-spiro-9,9'-bifluorenyl-amin



15

54 g (137 mmol) 4-Bromospiro-9,9'-bifluoren, 17.9 g (140 mmol) 2-Chloranilin, 68.2 g (710 mmol) Natrium-tert-butylat, 613 mg (3 mmol) Palladium-(II)acetat und 3.03 g (5 mmol) dppf werden in 1.3 L Toluol gelöst und 5 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Toluol erweitert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand aus Toluol/Heptan kristallisiert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff isoliert. Ausbeute: 52.2 g (118 mmol) 86% d.Th..

Vorstufe: Spiro[9H-fluoren-9,7'(1'H)-indeno[1,2-a]carbazol]



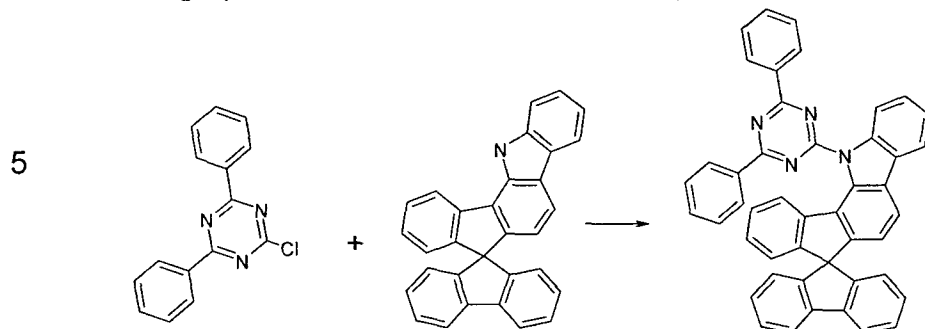
30

45 g (102 mmol) (2-Chlorphenyl)-4-spiro-9,9'-bifluorenyl-amin, 56 g (409 mmol) Kaliumcarbonat, 4.5 g (12 mmol) Tricyclohexylphosphintetrafluoroborat, 1.38 g (6 mmol) Palladium(II)acetat werden in 500 mL Dimethylacetamid suspendiert und 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser versetzt und die organische Phase mit 600 ml Dichlormethan erweitert. Man rührt 30 min. nach, trennt die organische Phase ab, filtriert diese über ein kurzes Celite-Bett und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Das Rohprodukt wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wird als beige-farbener Feststoff isoliert (32.5 g, 80 mmol, 78 % d.Th.).

35

- 67 -

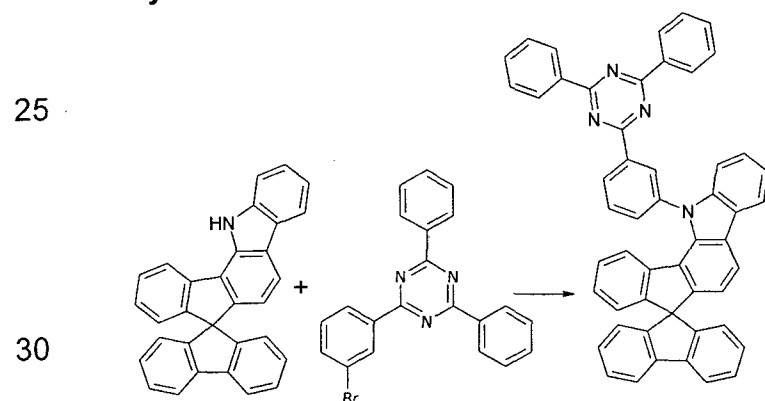
Synthese von IC4 (Spiro[9H-fluoren-9,7'(12'H)-indeno[1,2-a]carbazol]-12'-[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)])



10
15
20

4.2 g NaH 60%ig in Mineralöl (0.106 mol) werden in 300 mL Dimethylformamid unter Schutzatmosphäre gelöst. 43 g (0.106 mol) Spiro[9H-fluoren-9,7'(1H)-indeno[1,2-a]carbazol] werden in 250 mL DMF gelöst und zu der Reaktionsmischung zugetropft. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (34.5 g, 0.122 mol) in 200 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Eis gegossen. Der dabei ausgefallene Feststoff wird nach Erwärmen auf Raumtemperatur filtriert und mit Ethanol und Heptan gewaschen. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 28.4 g (44.5 mmol; 42 %).

Synthese von IC5



35

20.9 g (51.5 mmol) Spiro[9H-fluoren-9,7'(1H)-indeno[1,2-a]carbazol], 20 g (51.5 mmol) 2-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (CAS 864377-31-1) und 15 g NaOtBu werden in 1 L p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.23 g (1 mmol) Pd(OAc)₂ und 2 ml einer 1M Tri-tert-butyl-

- 68 -

phosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9% bei einer Ausbeute von 13.8 g (19.3mmol; 38%)

Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen V1 bis E93 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt.

Vorbehandlung für die Beispiele E1-E25: Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethyldioxythiophen) poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Die Proben werden anschließend bei 180 °C für 10 min ausgeheizt. Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

Vorbehandlung für die Beispiele E26-E64: Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden 130 s lang mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die Substrate verbleiben vor der Beschichtung im Vakuum. Die Beschichtung beginnt innerhalb 10min nach der Plasmabehandlung.

Vorbehandlung für die Beispiele E65-E93: Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden 130 s lang mit einem Sauerstoffplasma und anschließend 150 s lang mit einem Argonplasma behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht

- 69 -

werden. Die Substrate verbleiben vor der Beschichtung im Vakuum. Die Beschichtung beginnt innerhalb 10min nach der Plasmabehandlung.

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Loch-
5 transportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronen-
blockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockier-
schicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektronen-
injektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird
durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau
10 der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs
benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt. Die LUMO-Werte und T₁-
Niveaus der Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft.
15 Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrix-
material (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff
(Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien
durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt
wird. Eine Angabe wie ST1:L2:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei,
20 dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 55%, L2 in einem
Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt.
Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von
zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die
25 Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die
Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz
(EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet
aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter
Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebens-
30 dauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leucht-
dichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farb-
koordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die
Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird.
SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die
35 bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die

- 70 -

5 externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m². Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstanter Stromdichte j_0 von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe L1 = 80% in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Leuchtdichte auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

10 Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiel V1-V8 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E93 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen OLEDs zu verdeutlichen.

15 **Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in der Emissionsschicht phosphoreszenter OLEDs**

20 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination mit dem Wide-Bandgap Material WB1 lassen sich gute externe Quanteneffizienzen realisieren (Beispiele V1-V8). Bei Verwendung einer elektronenleitenden zweiten Komponente erhält man nur eine leichte Verbesserung der EQE, aufgrund der niedrigeren Spannung aber deutlich verbesserte Leistungseffizienzen von bis zu etwa 30% mehr (Beispiele V1, E7). Weiterhin erhält man ausgezeichnete Verbesserungen bezüglich Lebensdauer um mehr als das doppelte (Beispiele V2, E15).

25 Insbesondere mit einer Mischung der Verbindungen IC4 und L8 erhält man hervorragende Lebensdauern (Beispiel E45), mit CbzT4 und L1 herausragende Effizienz (Beispiel E61).

30 Weiterhin erhält man mit Mischungen von unterschiedlichen Lactamen, elektronenleitenden Verbindungen und phosphoreszierenden Emittern ausgezeichnete Leistungsdaten, was die breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Schichten demonstriert.

35

Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen als Elektronentransportschicht

Verwendet man statt einer Mischung aus L1 und LiQ gemäß dem Stand der Technik eine erfindungsgemäße Mischung aus L1 und ST1 als Elektronentransportschicht, so erhält man eine deutlich bessere Spannung sowie bessere Effizienz und Lebensdauer (Beispiele V3, E25).

5

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
10 V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:WB1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:WB1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	IC1 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 25nm	---
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	L1:LiQ (50%:50%) 40nm	LiQ 3nm
15 V4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:TEG1 (90%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V6	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC3:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
20 V7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L2:WB1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L2:WB1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2 30nm	LiQ 3nm
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:IC1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25 E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:IC1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	IC1 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 25nm	---
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:IC2:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30 E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2 30nm	LiQ 3nm
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:CbzT1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2 30nm	LiQ 3nm
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:CbzT1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
35 E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L2:CbzT1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2 30nm	LiQ 3nm
E9	SpA1	HATCN	SpMA1	L2:CbzT1:TEG1	---	ST2:LiQ (50%:50%)	---

5

10

15

20

25

30

35

	70nm	5nm	90nm	(45%:45%:10%) 40nm		30nm	
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L2:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L2:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ET1 30nm	LiF 1.5nm
E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L2:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ET2:LiQ(50%:50%) 30nm	---
E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L2:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2 30nm	LiQ 3nm
E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	L1:IC3:TER1 (46%:46%:8%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:CRL1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	IC1 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 25nm	---
E16	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L3:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E17	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L4:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E18	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L5:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E19	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L5:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2 30nm	LiQ 3nm
E20	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L6:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E21	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L7:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	
E22	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:ST1:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E23	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:CbzT2:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	IC1 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 25nm	---
E24	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	L1:CbzT3:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	IC1 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 25nm	---
E25	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	L1:ST1 (50%:50%) 40nm	LiQ 3nm
E26	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---
E27	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (60%:30%:10%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---
E28	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (30%:60%:10%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---
E29	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (20%:70%:10%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---
E30	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (48%:47%:5%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---
E31	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (47%:46%:7%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---

- 73 -

5	E32	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (43%:42%:15%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---	
	E33	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	E34	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (60%:30%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	E35	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (30%:60%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	E36	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (20%:70%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
10	E37	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (48%:47%:5%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	E38	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (47%:46%:7%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	E39	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	IC3:L1:TEY1 (43%:42%:15%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	E40	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	IC3:L7:TEY2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E41	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	IC3:L8:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
15	E42	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	IC3:L8:TEY2 (47%:48%:15%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E43	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	L1:L8:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E44	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	L8:IC4:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E45	HATCN 5nm	---	SpMA5 90m	L8:IC4:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E46	HATCN 5nm	---	SpMA4 90m	L8:IC4:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
20	E47	HATCN 5nm	---	SpMA6 90m	L8:IC4:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E48	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	L8:CbzT3:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E49	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E50	HATCN 5nm	---	SpMA5 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E51	HATCN 5nm	---	SpMA4 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
25	E52	HATCN 5nm	---	SpMA6 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E53	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 10nm	IC3:L9:TEY2 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	E54	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 10nm	IC3:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm	
	30	E55	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm
		E56	HATCN 5nm	---	SpMA4 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm
E57		HATCN 5nm	---	SpMA6 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
E58		HATCN 5nm	---	SpMA5 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
E59		HATCN 5nm	---	SpMA4 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
35	E60	HATCN 5nm	---	SpMA6 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E61	HATCN 5nm	---	SpMA2 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E62	HATCN 5nm	---	SpMA4 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E63	HATCN 5nm	---	SpMA6 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	
	E64	HATCN 5nm	---	SpMA5 90m	L8:IC6:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3nm	

5	E55	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	SpMA2 15nm	CbzT1:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2 40nm	LiQ 3nm
	E56	HATCN 5nm	SpMA7 70nm	SpMA2 15nm	CbzT1:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2 40nm	LiQ 3nm
	E57	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	SpMA8 15nm	CbzT1:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2 40nm	LiQ 3nm
	E58	HATCN 5nm	SpMA7 70nm	SpMA8 15nm	CbzT1:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2 40nm	LiQ 3nm
	E59	HATCN 5nm	CbzA1 70nm	SpMA2 15nm	CbzT1:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2 40nm	LiQ 3nm
10	E60	HATCN 5nm	SpMA9 70nm	SpMA2 15nm	CbzT1:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2 40nm	LiQ 3nm
	E61	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	SpMA2 15nm	CbzT4:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm
	E62	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	SpMA2 15nm	CbzT5:L1:TEY2 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm
	E63	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	CbzT1:L1:TEY1 (45%:45:10%) 25nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 45nm	---
	E64	HATCN 5nm	SpMA1 75nm	SpMA2 15nm	CbzT1:L1:TEY1 (45%:45:10%) 25nm	---	ST2 45nm	LiQ 3nm
15	E65	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	IC4:L1:TEG2 (53%:30%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E66	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	IC4:L1:TEG2 (38%:50%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E67	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	IC4:L1:TEG2 (33%:50%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E68	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	IC5:L1:TEG2 (53%:30%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E69	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	IC5:L1:TEG2 (38%:50%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
20	E70	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	L8:IC5:TEG2 (58%:25%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E71	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA10 20nm	L8:IC5:TEG2 (58%:25%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E72	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	IC5:L7:TEG2 (63%:25%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E73	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA3 20nm	IC5:L7:TEG2 (23%:65%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E74	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 210nm	SpMA3 10nm	IC3:L9:TEG2 (40%:45%:15%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
25	E75	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 210nm	SpMA3 10nm	IC3:L9:TEG2 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E76	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 220nm	SpMA2 10nm	IC3:L9:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E77	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	---	SpMA1 220nm	IC4:L9:TEG2 (35%:45%:20%)	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

5	E78	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	---	SpMA1 220nm	IC4:L9:TEG2 (45%:45%:10%)	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E79	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	---	SpMA1 220nm	IC4:L9:TEG2 (40%:45%:15%)	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E80	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 210nm	SpMA2 10nm	IC4:L9:TEG2 (35%:45%:20%)	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
10	E81	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 210nm	SpMA2 10nm	IC4:L9:TEG2 (40%:45%:15%)	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E82	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	L8:IC4:TEG2 (63%:25%:12%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E83	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	L8:IC4:TEG2 (58%:25%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
15	E84	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	L8:IC4:TEG2 (38%:45%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E85	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	L8:IC4:TEG2 (18%:65%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E86	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA4 20nm	L8:IC4:TEG2 (63%:25%:12%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
20	E87	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA4 20nm	L8:IC4:TEG2 (43%:45%:12%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E88	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA4 20nm	L8:IC4:TEG2 (58%:25%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E89	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA4 20nm	L8:IC4:TEG2 (38%:45%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
25	E90	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA4 20nm	L8:IC4:TEG2 (18%:65%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E91	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	L8:L7:TEG2 (58%:25%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E92	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA4 20nm	L8:L7:TEG2 (58%:25%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E93	SpMA1:F4T (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA4 20nm	L8:L7:TEG2 (38%:45%:17%)	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm

Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	j ₀	L1 %	LD (h)
V1	4.0	64	51	17.1%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	130
V2	3.9	62	50	16.9%	0.32/0.63	20mA/cm ²	80	125
V3	3.8	56	46	15.6%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	120
V4	3.4	58	54	16.1%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	140
V5	3.6	56	49	15.7%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	145
V6	4.5	11.2	7.8	12.1%	0.67/0.33	40mA/cm ²	80	340
V7	3.5	60	55	16.2%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	120
V8	3.3	58	55	16.0%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	100

- 76 -

	E1	3.3	61	58	16.5%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	205
	E2	3.3	62	59	16.6%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	210
	E3	3.1	63	63	17.3%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	230
	E4	3.2	61	60	17.0%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	190
	E5	2.9	62	67	17.1%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	155
5	E6	2.7	61	70	16.9%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	170
	E7	2.9	62	67	17.2%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	260
	E8	2.6	59	71	16.4%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	165
	E9	3.0	62	65	17.2%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	140
	E10	2.9	57	61	15.8%	0.32/0.63	20mA/cm ²	80	200
	E11	4.0	49	38	13.6%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	260
10	E12	3.5	58	52	16.0%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	235
	E13	2.7	57	66	15.9%	0.32/0.63	20mA/cm ²	80	135
	E14	4.2	12.0	8.9	13.0%	0.67/0.33	40mA/cm ²	80	455
	E15	3.0	52	55	14.7%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	290
	E16	3.2	61	60	16.7%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	175
	E17	3.3	57	55	16.0%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	130
15	E18	3.4	58	54	16.2%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	145
	E19	3.2	58	57	16.1%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	120
	E20	3.0	59	62	16.5%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	255
	E21	3.2	60	59	16.0%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	240
	E22	3.1	60	60	16.5%	0.32/0.62	20mA/cm ²	80	155
	E23	3.5	53	48	14.8%	0.32/0.63	20mA/cm ²	80	190
	E24	3.4	55	51	15.4%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	215
20	E25	3.3	58	54	16.4%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	140
	E26	2.8	72	80	20.6%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	110
	E27	2.8	73	81	20.8%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	90
	E28	2.9	72	78	20.8%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	105
	E29	3.0	72	77	20.7%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	105
	E30	2.8	72	79	20.0%	0.42/0.57	50mA/cm ²	95	85
25	E31	2.8	72	79	20.3%	0.43/0.56	50mA/cm ²	95	105
	E32	2.9	63	68	18.4%	0.45/0.55	50mA/cm ²	95	100
	E33	2.6	75	89	21.5%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	42
	E34	2.6	74	90	21.6%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	43
	E35	2.7	74	87	21.5%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	45
	E36	2.7	75	86	21.6%	0.44/0.55	50mA/cm ²	95	50
30	E37	2.6	74	89	20.7%	0.43/0.56	50mA/cm ²	95	50
	E38	2.6	74	89	20.9%	0.43/0.56	50mA/cm ²	95	48
	E39	2.7	68	81	19.8%	0.45/0.54	50mA/cm ²	95	40
	E40	3.0	84	87	24.9%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	165
	E41	2.7	76	89	22.4%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	350
	E42	2.7	75	87	22.0%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	375
	E43	2.6	86	103	24.9%	0.43/0.56	50mA/cm ²	90	100
35	E44	2.9	87	95	25.6%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	345
	E45	2.8	86	96	25.5%	0.45/0.55	50mA/cm ²	90	480

	E46	2.9	88	94	26.0%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	210
	E47	2.9	85	92	25.1%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	400
	E48	3.0	86	90	25.3%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	130
	E49	2.7	84	97	24.4%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	190
	E50	2.9	83	91	24.6%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	225
5	E51	3.0	86	91	25.4%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	140
	E52	2.9	80	86	23.5%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	180
	E53	2.6	78	93	22.8%	0.45/0.55	50mA/cm ²	90	195
	E54	2.7	82	94	23.8%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	115
	E55	2.7	81	95	23.8%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	255
	E56	2.5	82	102	23.9%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	330
	E57	2.9	84	92	24.3%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	190
10	E58	2.7	85	100	24.8%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	300
	E59	2.9	79	85	23.5%	0.45/0.54	50mA/cm ²	90	110
	E60	2.9	85	91	24.7%	0.43/0.56	50mA/cm ²	90	170
	E61	2.8	90	103	26.0%	0.43/0.56	50mA/cm ²	90	105
	E62	2.8	88	93	25.9%	0.45/0.55	50mA/cm ²	90	140
	E63	2.9	66	73	19.0%	0.43/0.56	50mA/cm ²	95	125
15	E64	2.7	69	81	19.6%	0.44/0.56	50mA/cm ²	95	48
	E65	3.3	71	68	18.9%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	235
	E66	3.4	70	65	18.8%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	170
	E67	3.3	71	68	18.9%	0.34/0.63	40mA/cm ²	80	270
	E68	3.2	74	72	19.7%	0.34/0.63	40mA/cm ²	80	210
	E69	3.3	74	71	19.7%	0.34/0.63	40mA/cm ²	80	165
20	E70	3.4	59	55	16.6%	0.32/0.63	40mA/cm ²	80	345
	E71	3.4	56	52	15.6%	0.32/0.63	40mA/cm ²	80	370
	E72	3.4	82	77	22.2%	0.33/0.63	40mA/cm ²	80	190
	E73	3.7	78	66	20.9%	0.33/0.63	40mA/cm ²	80	225
	E74	3.1	60	60	16.1%	0.31/0.64	20mA/cm ²	90	410
	E75	3.1	61	63	16.9%	0.30/0.64	20mA/cm ²	90	235
25	E76	3.2	63	62	17.3%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	340
	E77	3.1	52	53	14.4%	0.31/0.64	20mA/cm ²	90	395
	E78	3.2	53	52	14.4%	0.31/0.64	20mA/cm ²	90	420
	E79	3.1	58	60	16.0%	0.31/0.64	20mA/cm ²	90	460
	E80	3.3	58	56	15.7%	0.31/0.64	20mA/cm ²	90	365
	E81	3.2	65	64	17.9%	0.31/0.64	20mA/cm ²	90	300
30	E82	3.5	69	63	18.4%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	235
	E83	3.4	65	60	17.3%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	405
	E84	3.3	68	64	18.2%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	320
	E85	3.3	71	69	19.0%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	220
	E86	3.2	67	67	18.0%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	325
	E87	3.1	70	71	18.8%	0.35/0.61	40mA/cm ²	80	245
	E88	3.1	67	69	18.0%	0.35/0.62	40mA/cm ²	80	425
35	E89	3.2	67	67	18.1%	0.35/0.61	40mA/cm ²	80	315
	E90	3.0	69	72	18.5%	0.35/0.61	40mA/cm ²	80	220

E91	3.2	73	71	19.6%	0.33/0.64	40mA/cm ²	80	155
E92	3.0	73	77	19.4%	0.33/0.63	40mA/cm ²	80	185
E93	3.0	78	81	20.8%	0.33/0.63	40mA/cm ²	80	160

5

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

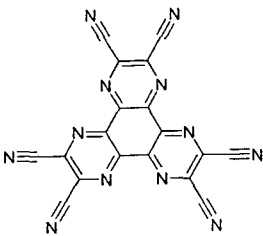
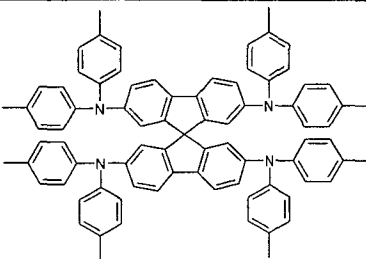
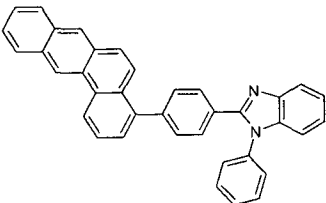
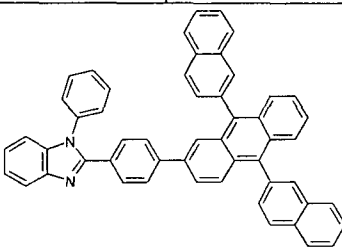
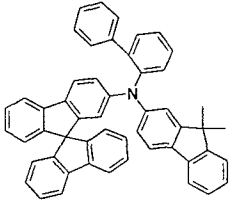
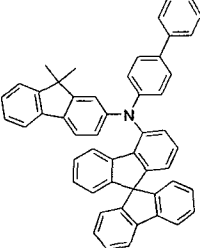
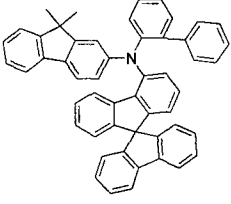
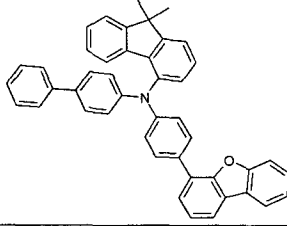
10

15

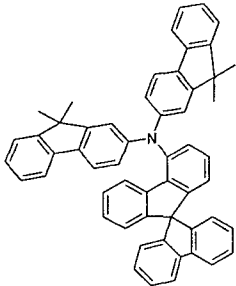
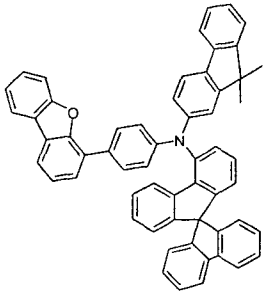
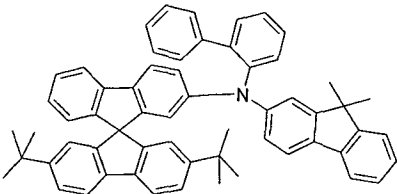
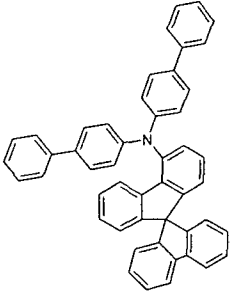
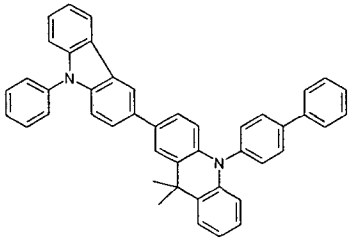
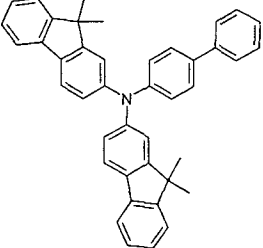
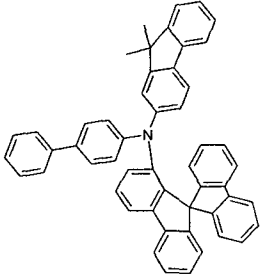
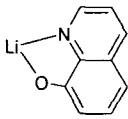
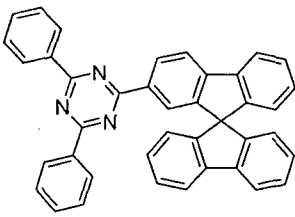
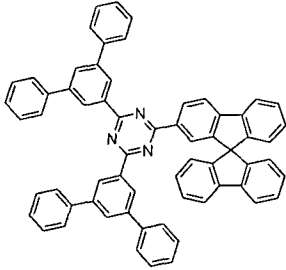
20

25

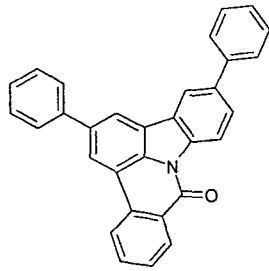
30

	
HATCN	SpA1
	
ET1	ET2
	
SpMA1	SpMA2
	
SpMA3	SpMA4

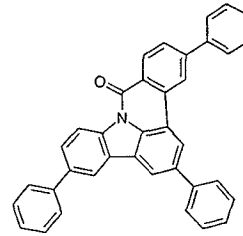
35

5		
	SpMA5	SpMA6
10		
	SpMA7	SpMA8
15		
	CbzA1	SpMA9
25		
	SpMA10	LiQ
30		
	ST1	ST2
35		

5

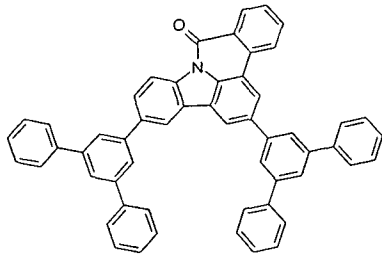


L1

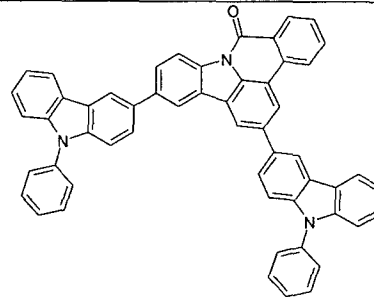


L2

10

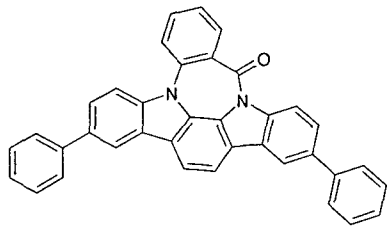


L3

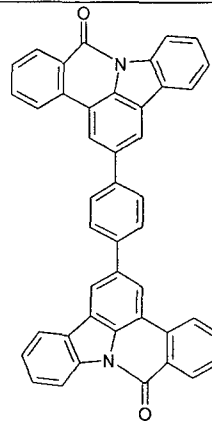


L4

15



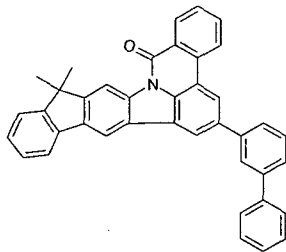
L5



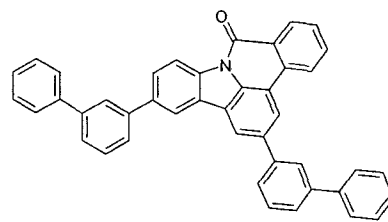
L6

20

25



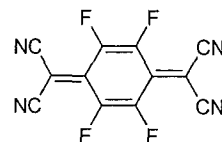
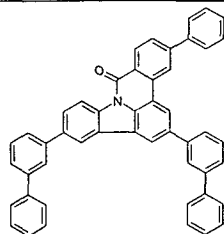
L7

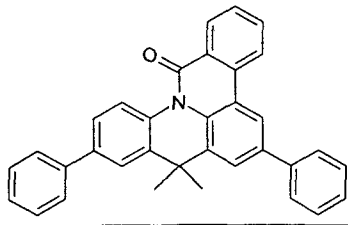
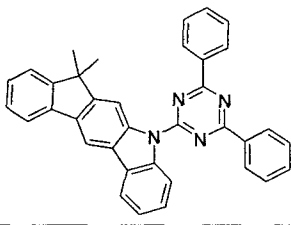
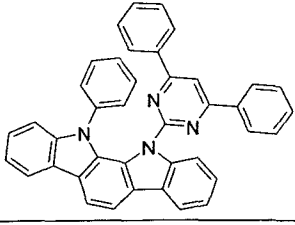
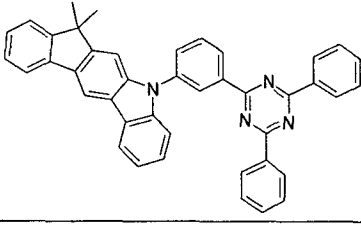
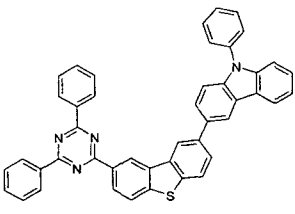
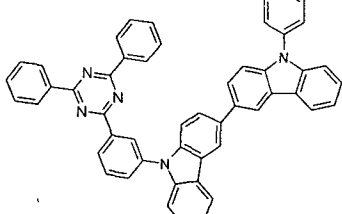
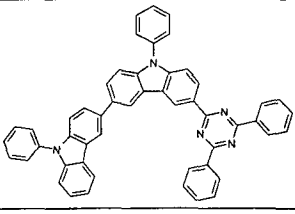
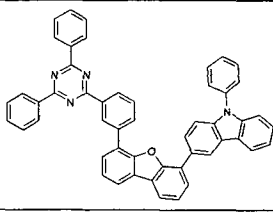
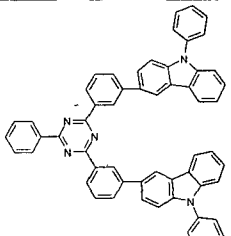
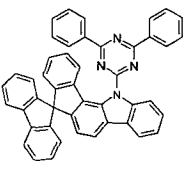
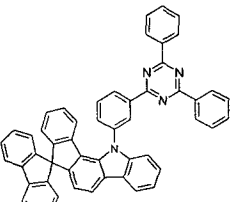
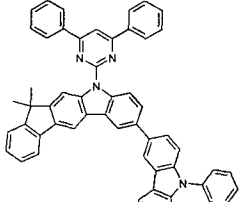


L8

30

35



5	<p style="text-align: center;">L9</p> 	<p style="text-align: center;">F4T</p> 
10	<p style="text-align: center;">CRL1</p> 	<p style="text-align: center;">IC1</p> 
15	<p style="text-align: center;">IC2</p> 	<p style="text-align: center;">IC3</p> 
20	<p style="text-align: center;">CbzT1</p> 	<p style="text-align: center;">CbzT2</p> 
25	<p style="text-align: center;">CbzT3</p> 	<p style="text-align: center;">CbzT4</p> 
30	<p style="text-align: center;">CbzT5</p> 	<p style="text-align: center;">IC4</p> 
35		

- 82 -

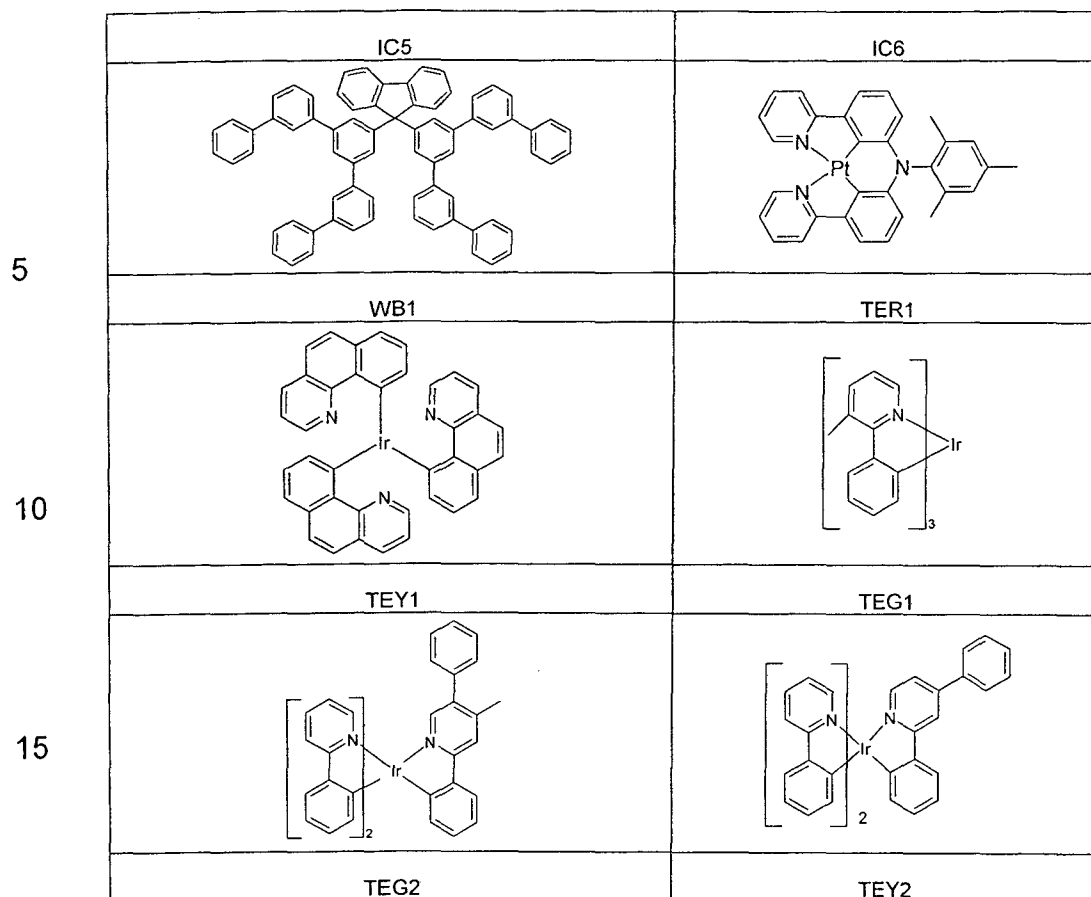


Tabelle 4: LUMO-Werte

Material	LUMO (eV)	T1 (eV)	Methode
IC1	-2.83	2.69	org.
IC2	-2.68	2.79	org.
IC3	-2.87	2.72	org.
IC4	-2.85	2.72	org.
IC5	-2.87	2.72	org.
IC6	-2.74	2.73	org.
CRL1	-2.59	2.71	org.
CbzT1	-2.76	2.84	org.
CbzT2	-2.85	2.72	org.
CbzT3	-2.68	2.80	org.
CbzT4	-2.76	2.83	org.
CbzT5	-2.73	2.90	org.
WB1	-2.24	2.95	org.
LiQ	-2.30	1.81	M-org.
TEG1	-2.26	2.68	M-org.
TEG2	-2.31	2.71	M-org.
TER1	-2.64	2.03	M-org.

- 83 -

TEY1	-2.51	2.60	M-org.
TEY2	-2.52	2.57	M-org.
L1	-2.82	2.68	org.
L7	-2.80	2.58	org.
L8	-2.83	2.68	org.

5

10

15

20

25

30

35

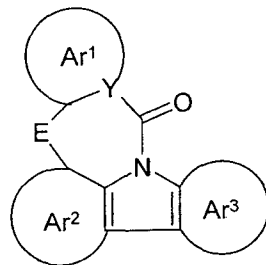
Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine Schicht, die die folgenden Verbindungen enthält:

5

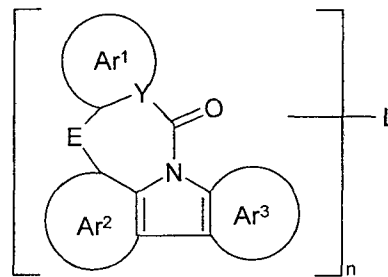
- a) mindestens eine elektronentransportierende Verbindung, die ein $\text{LUMO} \leq -2.4 \text{ eV}$ aufweist; und
 b) mindestens eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1) oder (1a),

10



Formel (1)

15



Formel (1a)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

E ist eine Einfachbindung oder NAr^4 ;

Y ist C, wenn Ar^1 eine 6-Ring-Aryl- oder 6-Ring-Heteroarylgruppe darstellt, bzw. ist C oder N, wenn Ar^1 eine 5-Ring-Heteroarylgruppe darstellt;

25

Ar^1 ist zusammen mit der Gruppe Y und dem explizit dargestellten Kohlenstoffatom ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

30

Ar^2 , Ar^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

35

- 5
10
15
20
25
30
35
- Ar^4 ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; dabei kann Ar^4 auch mit Ar^2 oder Ar^1 durch eine Einfachbindung verknüpft sein;
- L ist für $n = 2$ eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, bzw. für $n = 3$ eine trivalente Gruppe bzw. für $n = 4$ eine tetravalente Gruppe, welche jeweils an eine beliebige Position an Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 oder Ar^4 gebunden ist;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar^5)_2$, $N(R^1)_2$, $C(=O)Ar^5$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(Ar^5)_2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

- 86 -

5
10
15
20

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar^5)_2$, $N(R^2)_2$, $C(=O)Ar^5$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar^5)_2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

25
30

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

35

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem

- 87 -

Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

5

n ist 2, 3 oder 4.

10

2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schicht, die die elektronentransportierende Verbindung mit einem $LUMO \leq -2.4$ eV und die Verbindung der Formel (1) bzw. (1a) enthält, um eine emittierende Schicht, um eine Elektronentransport- bzw. Elektroneninjectionsschicht oder um eine Lochblockierschicht handelt.

15

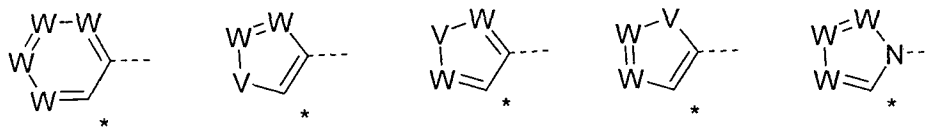
20

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der elektronentransportierenden Verbindung mit einem $LUMO \leq -2.4$ eV zu der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. (1a) zwischen 10:90 und 90:10, bevorzugt zwischen 20:80 und 80:20, besonders bevorzugt zwischen 30:70 und 70:30 und ganz besonders bevorzugt zwischen 40:60 und 60:40 liegt.

25

4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) die Gruppe Ar^1 für eine Gruppe der Formel (2), (3), (4), (5) oder (6) steht,

30



Formel (2)

Formel (3)

Formel (4)

Formel (5)

Formel (6)

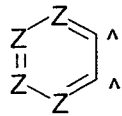
35

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

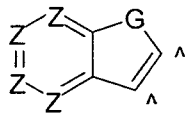
- 88 -

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der folgenden Formel (7) oder (8),

5



Formel (7)



Formel (8)

10

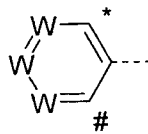
wobei G für CR₂, NR, O oder S steht, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und ^ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (2) bis (6) andeuten;

V ist NR, O oder S;

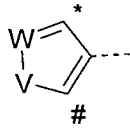
15

und dass die Gruppe Ar² für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (9), (10) oder (11) steht,

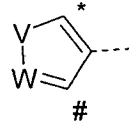
20



Formel (9)



Formel (10)

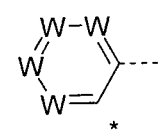


Formel (11)

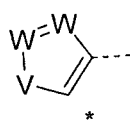
25

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

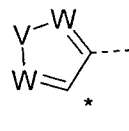
30



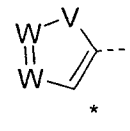
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



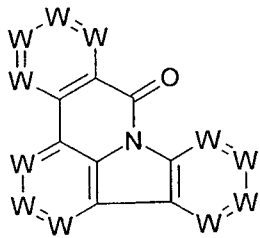
Formel (15)

35

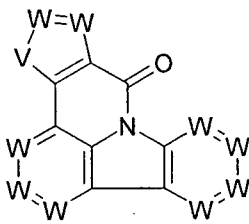
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, * die Verknüpfung mit Ar² andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (16) bis (32),

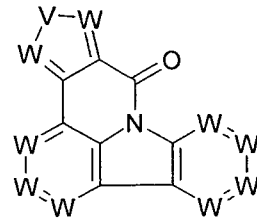
10



Formel (16)

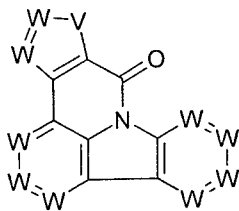


Formel (17)

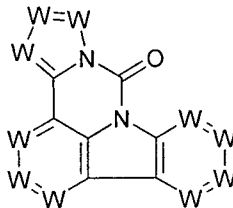


Formel (18)

15

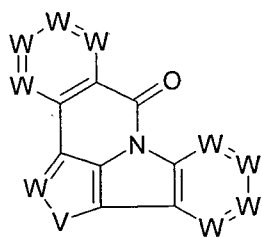


Formel (19)

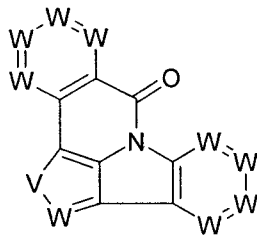


Formel (20)

20

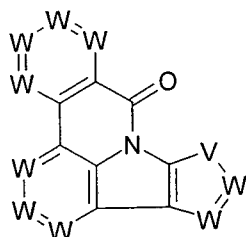


Formel (21)

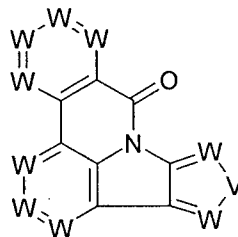


Formel (22)

25

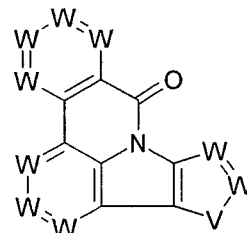


Formel (23)



Formel (24)

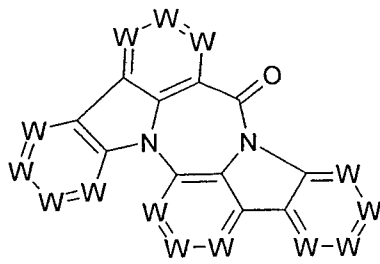
30



Formel (25)

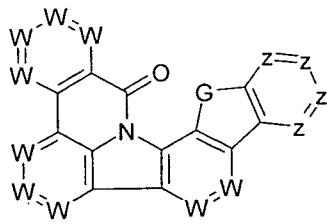
35

5

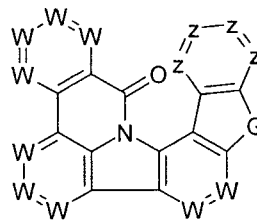


Formel (26)

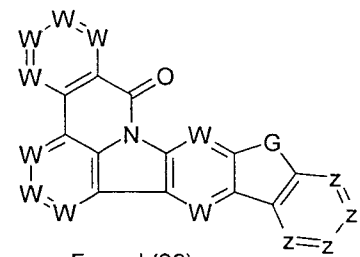
10



Formel (27)

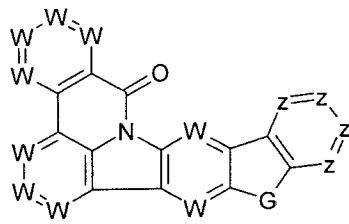


Formel (28)

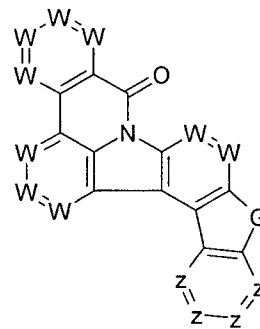


Formel (29)

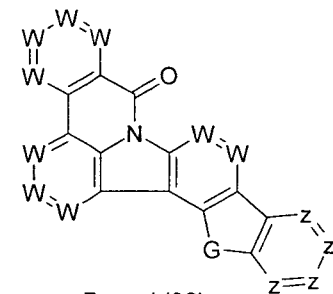
15



Formel (30)



Formel (31)



Formel (32)

20

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 4 genannten Bedeutungen aufweisen.

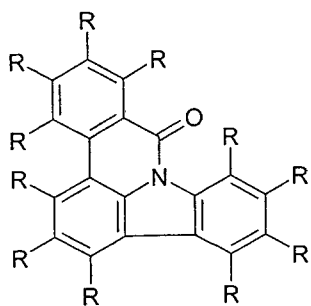
25

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen gemäß den Formeln (16a) bis (32a),

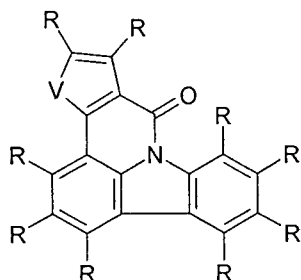
30

35

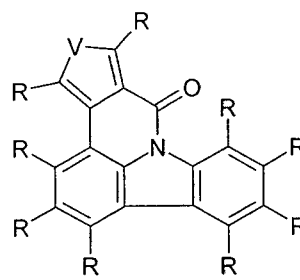
5



Formel (16a)

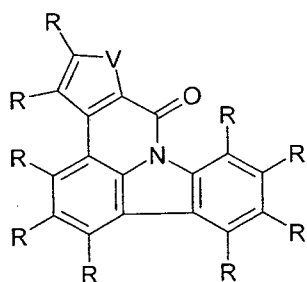


Formel (17a)

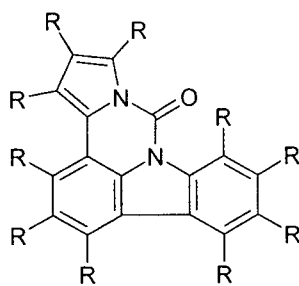


Formel (18a)

10

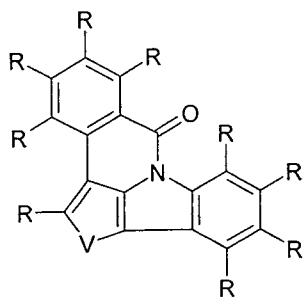


Formel (19a)

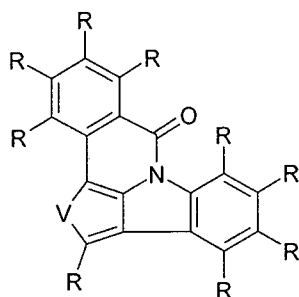


Formel (20a)

15



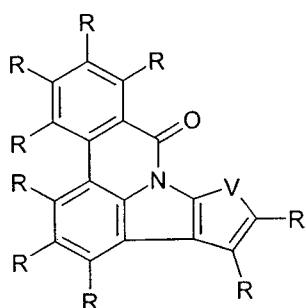
Formel (21a)



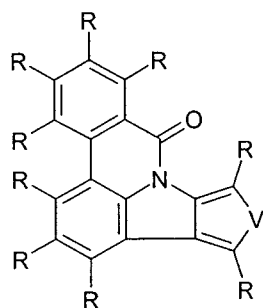
Formel (22a)

20

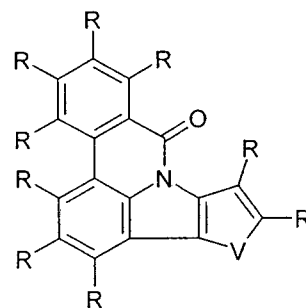
25



Formel (23a)



Formel (24a)



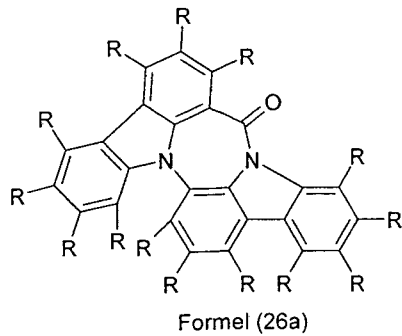
Formel (25a)

30

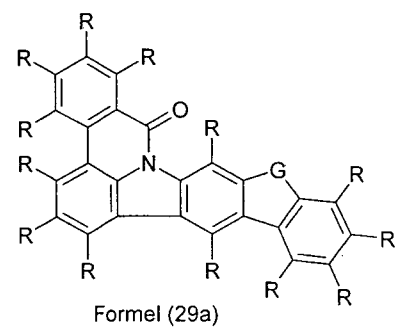
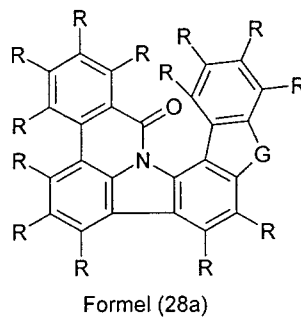
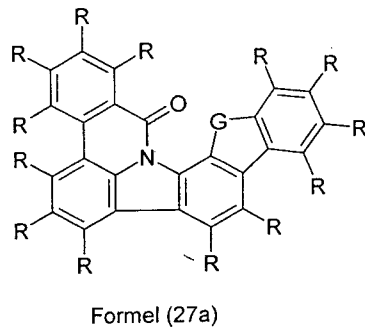
35

- 92 -

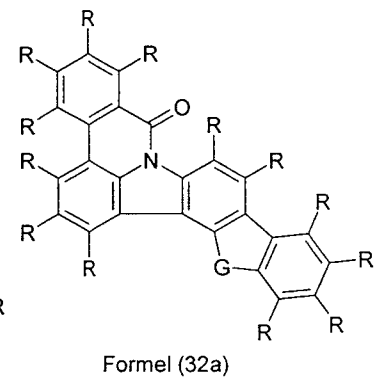
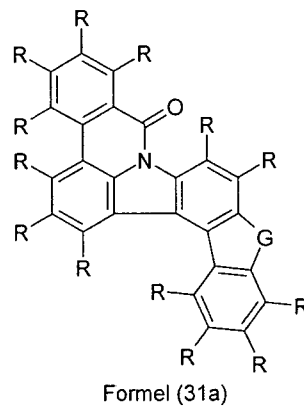
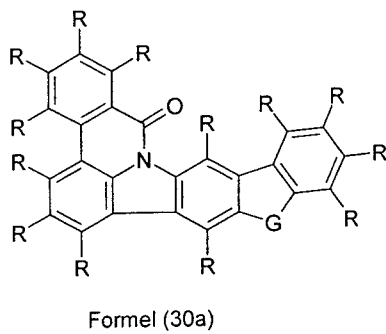
5



10



15



20

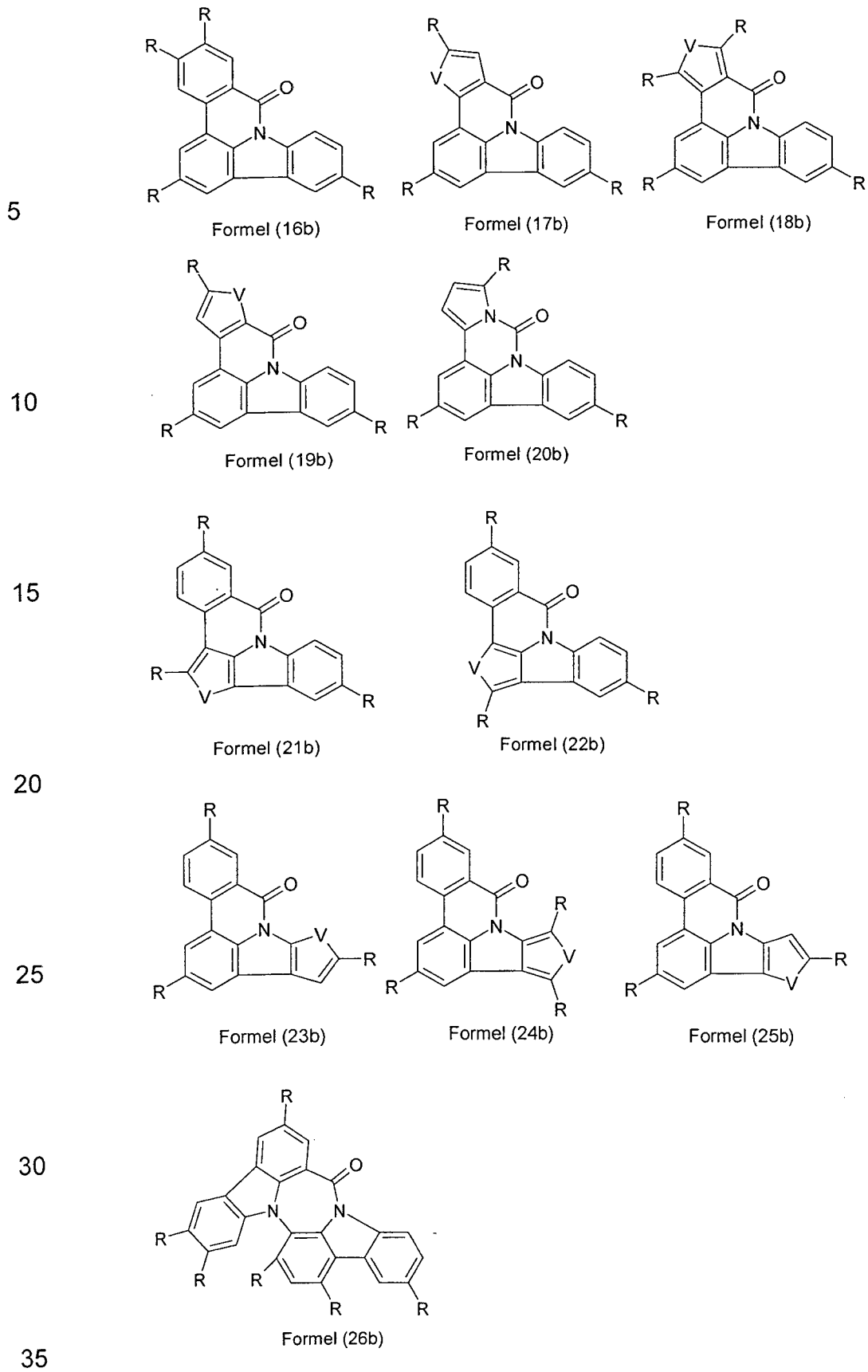
25

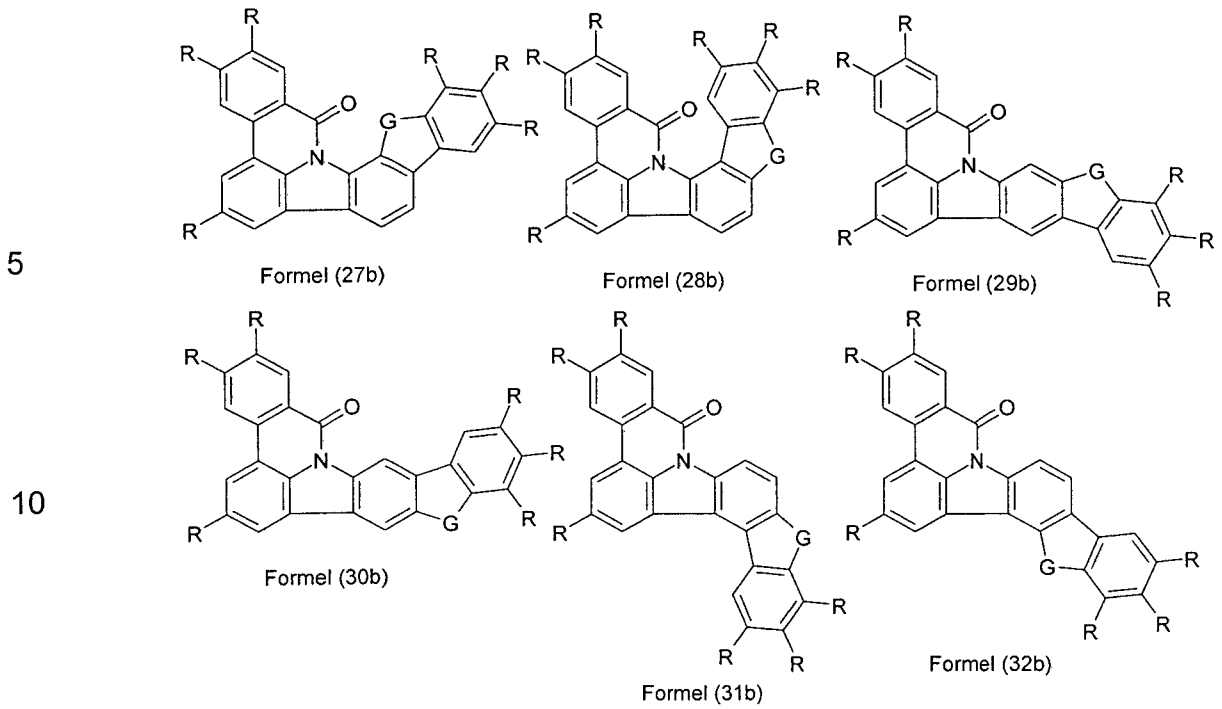
wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 4 genannten Bedeutungen aufweisen.

30

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen gemäß den Formeln (16b) bis (32b),

35

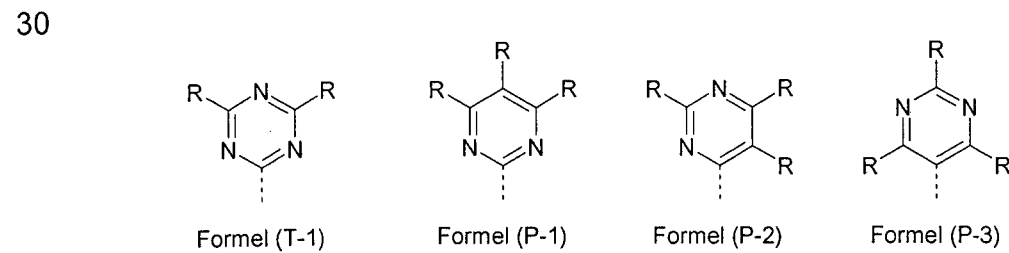




wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 4 genannten Bedeutungen aufweisen.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV ein LUMO von ≤ -2.5 eV aufweist, bevorzugt ≤ -2.55 eV.

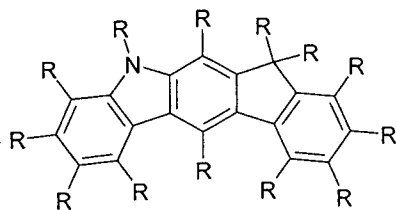
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV mindestens eine Lactamgruppe, mindestens eine Triazingruppe der Formel (T-1) oder mindestens eine Pyrimidingruppe der Formel (P-1), (P-2) oder (P-3) enthält,



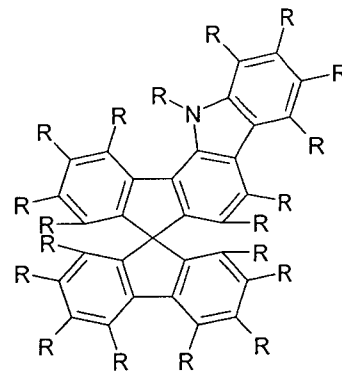
- 95 -

wobei R die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt.

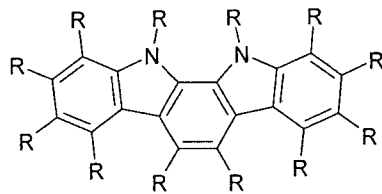
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronentransportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV eine Triazingruppe der Formel (T-1) oder eine Pyrimidingruppe der Formel (P-1), (P-2) oder (P-3) enthält, die direkt oder über eine verbrückende Gruppe an eine Indenocarbazolgruppe, eine Indolocarbazolgruppe oder eine Carbazolgruppe gebunden ist, wobei sowohl die Triazin- bzw. Pyrimidingruppe wie auch die Indenocarbazol- bzw. Indolocarbazol- bzw. Carbazolgruppe durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können und R wie in Anspruch 1 definiert ist.
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Indenocarbazolgruppe, die Indolocarbazolgruppe bzw. die Carbazolgruppe ausgewählt sind aus den Strukturen der folgenden Formeln (Indeno-1), (Indeno-2), (Indolo-1), (Carb-1) und (Spiro-1),



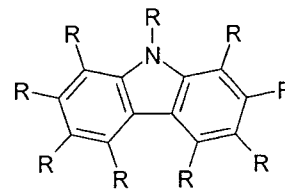
Formel (Indeno-1)



Formel (Indeno-2)



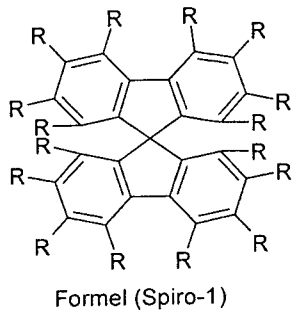
Formel (Indolo-1)



Formel (Carb-1)

35

- 96 -



wobei R die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und diese Gruppen statt einem der Reste R eine Bindung zu der Pyrimidin- bzw. Triazingruppe bzw. zu der verbrückenden Gruppe, die wiederum an die Pyrimidin- bzw. Triazingruppe gebunden ist aufweist.

10

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronen-transportierende Verbindung mit einem LUMO ≤ -2.4 eV und die Verbindung der Formel (1) bzw. (1a) in einer emittierenden Schicht zusammen mit einer phosphoreszierenden Verbindung eingesetzt werden und dass es sich bei der phosphoreszierenden Verbindung um eine Verbindung handelt, die Iridium, Platin oder Kupfer enthält.

15

13. Verfahren zur Herstellung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mit einem Sublimationsverfahren aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht mit einem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht aus Lösung, durch Spincoating oder mit einem Druckverfahren aufgebracht wird.

20

25

14. Mischung enthaltend

a) mindestens eine elektronentransportierende Verbindung, die ein LUMO ≤ -2.4 eV aufweist; und

b) mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (1a) gemäß Anspruch 1.

30

35

15. Formulierung enthaltend eine Mischung gemäß Anspruch 14 und mindestens ein Lösemittel.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/003584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/00 H01L51/50 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/137951 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 10 November 2011 (2011-11-10) cited in the application table 1	1-15
A	----- WO 2011/116865 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 29 September 2011 (2011-09-29) cited in the application table 1 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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	
25 April 2014	09/05/2014	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Welter, Steve	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/003584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011137951 A1	10-11-2011	CN 102869662 A	09-01-2013
		DE 102010019306 A1	10-11-2011
		JP 2013531617 A	08-08-2013
		KR 20130098173 A	04-09-2013
		US 2013053555 A1	28-02-2013
		WO 2011137951 A1	10-11-2011

WO 2011116865 A1	29-09-2011	CN 102822174 A	12-12-2012
		DE 102010012738 A1	29-09-2011
		DE 112011101037 A5	03-01-2013
		JP 2013523606 A	17-06-2013
		KR 20130069594 A	26-06-2013
		US 2013012700 A1	10-01-2013
WO 2011116865 A1	29-09-2011		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003584

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01L51/00 H01L51/50
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/137951 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 10. November 2011 (2011-11-10) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 -----	1-15
A	WO 2011/116865 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 29. September 2011 (2011-09-29) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 -----	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. April 2014	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09/05/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Welter, Steve

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003584

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011137951 A1	10-11-2011	CN 102869662 A	09-01-2013
		DE 102010019306 A1	10-11-2011
		JP 2013531617 A	08-08-2013
		KR 20130098173 A	04-09-2013
		US 2013053555 A1	28-02-2013
		WO 2011137951 A1	10-11-2011

WO 2011116865 A1	29-09-2011	CN 102822174 A	12-12-2012
		DE 102010012738 A1	29-09-2011
		DE 112011101037 A5	03-01-2013
		JP 2013523606 A	17-06-2013
		KR 20130069594 A	26-06-2013
		US 2013012700 A1	10-01-2013
WO 2011116865 A1	29-09-2011		
