

(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

7. Juli 2016 (07.07.2016)

W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/107663 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP20 15/002422

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Dezember 2015 (02.12.2015)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

14004452.0 30. Dezember 2014 (30.12.2014)

EP

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

(72) Erfinder: LUDEMANN, Aurelie; Lersnerstrasse 24,
60322 Frankfurt am Main (DE). TRAUT, Nina; Rua Volta
Redonda 270, Apto. 273, 04608-010 São Paulo, SP (BR).
KLUGE, Edgar; Mainzer Strasse 29, 64521 Gross-Gerau
(DE). AVLASEVICH, Yu; Budenheimer Weg 37 a,
55262 Heidesheim (DE). BALOUCHEV, Stanislav; Am
Muellerwaeldchen 17, 55122 Mainz (DE).
LANDFESTER, Katharina; Gonsenheimer Hoehe 5,
55122 Mainz (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, 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, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
V



WO 2016/107663 A1

(54) Title: FORMULATIONS AND ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : FORMULIERUNGEN UND ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to a formulation containing at least one solvent and nanoparticles comprising at least one surface-active polymer and at least one organically functional material, which material can be used for the production of functional layers of electronic devices. The invention further relates to electronic devices that can be obtained from said formulations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Formulierung enthaltend mindestens ein Lösungsmittel und Nanopartikel umfassend mindestens ein grenzflächenaktives Polymer und mindestens ein organisch funktionelles Material, welches zur Herstellung von Funktionsschichten elektronischer Vorrichtungen einsetzbar ist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung elektronische Vorrichtungen, die aus diesen Formulierungen erhältlich sind.

Formulierungen und elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen zur Herstellung von elektronischen Vorrichtungen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung elektronische Vorrichtungen und Verfahren zu deren Herstellung.

5

Elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische und/oder polymere Halbleiter enthalten, gewinnen zunehmend an Bedeutung, wobei diese aus Kostengründen und aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit in vielen kommerziellen Produkten eingesetzt werden.

10

Als Beispiele seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (z.B. Lochtransporter auf Triarylamin-Basis) in Kopiergeräten, organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) und in Anzeige- und Displayvorrichtungen oder organische Photorezeptoren in Kopierern genannt. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnfilm-Transistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker und organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand und können in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

15

Viele dieser elektronischen Vorrichtungen weisen unabhängig von dem jeweiligen Verwendungszweck folgenden allgemeinen Schichtaufbau auf, der für die jeweilige Anwendung angepasst werden kann:

20

- (1) Substrat,
- (2) Elektrode, häufig metallisch oder anorganisch, aber auch aus organischen bzw. polymeren, leitfähigen Materialien,
- (3) Ladungsinjektionsschicht/en bzw. Zwischenschicht/en, beispielsweise zum Ausgleich von Unebenheiten der Elektrode („planarisation layer“), häufig aus einem leitfähigen, dotierten Polymer,
- (4) organische Halbleiter,
- (5) evtl. weitere Ladungstransport-, Ladungsinjektions- bzw. Ladungsblockierschichten,

25

30

- (6) Gegenelektrode, Materialien wie unter (2) genannt,
- (7) Verkapselung.

Die obige Anordnung stellt den allgemeinen Aufbau einer organischen,

- 5 elektronischen Vorrichtung dar, wobei verschiedene Schichten zusammengefasst werden können, so dass im einfachsten Fall eine Anordnung aus zwei Elektroden resultiert, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet. Die organische Schicht erfüllt in diesem Fall alle Funktionen, einschließlich der Emission von Licht im Fall von OLEDs.
- 10 Ein derartiges System wird beispielsweise in der WO 90/13148 A 1 auf der Basis von Poly-(p-phenylenen) beschrieben.

Ein Problem, das sich in einem derartigen „Dreischichtsystem“ ergibt, ist jedoch die fehlende Steuerung der Ladungstrennung oder die fehlende

- 15 Möglichkeit, die einzelnen Bestandteile in unterschiedlichen Schichten bezüglich ihrer Eigenschaften zu optimieren, wie es beispielsweise bei SMOLEDs („small-molecule OLEDs“) durch einen mehrschichtigen Aufbau einfach gelöst ist.

- 20 Eine „small molecule OLED“ umfasst vielfach eine oder mehrere organische Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Emissions-schichten, Elektronentransportschichten und/oder Elektroneninjektions-schichten sowie eine Anode und eine Kathode, wobei sich das ganze System gewöhnlich auf einem Glassubstrat befindet. Der Vorteil einer
25 solchen Mehrlagenstruktur besteht darin, dass die verschiedenen Funktionen der Ladungsinjektion, des Ladungstransports und der Emission auf die verschiedenen Schichten verteilt und somit die Eigenschaften der jeweiligen Schichten separat modifiziert werden können. Durch diese Modifikation kann die Leistungsfähigkeit der elektronischen Vorrichtungen
30 stark verbessert werden.

Nachteilig an elektronischen Vorrichtungen, die auf den zuvor beschriebenen „small molecules“, also nicht polymeren Verbindungen beruhen, ist deren Herstellung. Üblicherweise werden nicht polymere Verbindungen über Verdampfungstechniken zu elektronischen

5 Vorrichtungen verarbeitet. Dies stellt vor allem für großflächige Vorrichtungen einen großen Kostennachteil dar, da ein mehrstufiger Vakuumprozeß in verschiedenen Kammern sehr kostenintensiv ist und sehr genau gesteuert werden muss. Hier wären kostengünstigere und etablierte Beschichtungsverfahren aus Lösung, wie z.B. Tintenstrahldruck,

10 Airbrushverfahren, Rolle-zu-Rolle-Prozesse, usw., von großem Vorteil.

Problematisch an diesen Verfahren ist unter anderem, dass die in einer für die zuvor dargelegten Druckverfahren eingesetzten Lösungsmittel vielfach bereits auf dem Substrat aufgetragene Schichten an- oder ablösen. Durch

15 diese Löslichkeit bereits aufgetragener Schichten in den nachfolgend eingesetzten Lösungsmitteln werden die Schichten zerstört, zumindest wird die Funktionsfähigkeit und die Lebensdauer der Vorrichtungen nachteilig beeinflusst.

20 Als Lösungsweg für diese Problematik wurden bisher orthogonale Lösungsmittel eingesetzt, die zwar das Funktionsmaterial einer aufzutragenden Schicht lösen, nicht jedoch die Schicht, auf die das Funktionsmaterial aufgetragen wird. Problematisch ist hierbei die Suche nach einem geeigneten orthogonalen Lösungsmittel, so dass die Art des

25 auf eine Funktionsschicht aufzutragenden Funktionsmaterials stark eingeschränkt ist.

Ein weiterer Ansatz besteht in der Vernetzung von Schichten, auf die weitere Schichten zur Herstellung von elektronischen Vorrichtungen

30 aufgetragen werden, wie dies beispielsweise in der EP 0 637 899 A 1 dargelegt ist. Nachteilig an diesem Ansatz sind die zur Vernetzung notwendigen vernetzbaren Gruppen, die zu einer Verringerung der

Lebensdauer und der Leistungsfähigkeit der elektronischen Vorrichtungen führen können.

Ferner sind aus der WO 201 1/076314 A 1 wässrige Formulierungen bekannt, die Nanopartikel enthalten. Diese Formulierungen zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsprofil. Allerdings wird in dieser Anmeldung dargelegt, dass vorzugsweise hohe Anteile an Tensiden zur Herstellung der darin offenbarten Formulierungen eingesetzt werden. Diese Tenside können nachteilige Wirkungen auf die Lebensdauer und die Leistungsfähigkeit der aus diesen Formulierungen erhältlichen elektronischen Vorrichtungen haben. Daher wird ausgeführt, dass die zur Herstellung der Formulierung einsetzbaren Tenside zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit abgetrennt werden sollten. Allerdings verteuert sich die Herstellung von bevorzugten Formulierungen durch diesen Schritt erheblich.

Bekannte Verfahren zur Herstellung von elektronischen Vorrichtungen weisen ein brauchbares Eigenschaftsprofil auf. Allerdings besteht die dauerhafte Notwendigkeit, die Eigenschaften dieser Verfahren zu verbessern.

Insbesondere sollte das Verfahren kostengünstig in der Durchführung sein. Weiterhin sollte das Verfahren zur Herstellung von sehr kleinen Strukturen geeignet sein, so dass hochauflösende Bildschirme durch das Verfahren erhältlich sind. Weiterhin sollte das Verfahren unter Verwendung von gängigen Druckmethoden durchgeführt werden können.

Diese Vorteile sollten einzeln oder gemeinsam erreicht werden. Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist hierbei, dass die durch das Verfahren erhältlichen elektronischen Vorrichtungen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen sollten.

Zu diesen Eigenschaften gehört insbesondere die Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen. Ein weiteres Problem stellt insbesondere die Energieeffizienz dar, mit der eine elektronische Vorrichtung die vorgegebene Aufgabe löst. Bei organischen Leuchtdioden, die sowohl auf niedermolekularen Verbindungen als auch auf polymeren Materialien basieren können, sollte insbesondere die Lichtausbeute hoch sein, so dass zum Erreichen eines bestimmten Lichtflusses möglichst wenig elektrische Leistung aufgebracht werden muss. Weiterhin sollte auch zum Erzielen einer vorgegebenen Leuchtdichte eine möglichst geringe Spannung notwendig sein. Demgemäß sollten diese Eigenschaften durch das Verfahren nicht nachteilig beeinflusst werden.

Weiterhin sollten die elektronischen Vorrichtungen für viele Zwecke eingesetzt oder angepasst werden können. Insbesondere sollte die Leistungsfähigkeit der elektronischen Vorrichtungen über einen breiten Temperaturbereich erhalten bleiben.

Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, elektronische Vorrichtungen mit einer ausgezeichneten Leistungsfähigkeit möglichst kostengünstig und in konstanter Qualität bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne Weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Formulierungen mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst werden. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Formulierungen werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine Formulierung enthaltend mindestens ein Lösungsmittel und Nanopartikel umfassend mindestens ein grenzflächenaktives Polymer und mindestens

ein organisch funktionelles Material, welches zur Herstellung von Funktionsschichten elektronischer Vorrichtungen einsetzbar ist.

5 Eine erfindungsgemäße Formulierung umfasst mindestens ein Lösungsmittel und Nanopartikel.

Das Lösungsmittel kann das grenzflächenaktive Polymer lösen, welches von den Nanopartikel umfasst ist, und stellt die kontinuierliche Phase einer Emulsion oder einer Dispersion dar, je nachdem ob die Nanopartikel in 10 flüssiger oder fester Phase vorliegen. Im Gegensatz hierzu lösen sich nur geringe, vorzugsweise keine Anteile des in den Nanopartikeln enthaltenen organisch funktionellen Materials in dem Lösungsmittel, so dass in Bezug auf das organisch funktionelle Material die in der kontinuierlichen Phase enthaltenen Lösungsmittel als Dispergiermittel bezeichnet werden können.

15 Als Lösungsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen bezeichnet, die während der Herstellung der elektronischen Vorrichtung aus den Schichten zumindest zum großen Teil, d.h. zu vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Wesentlichen vollständig abgetrennt werden und nicht in der elektronischen Vorrichtung verbleiben.

Bevorzugt ist das Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel, wobei das 25 Lösungsmittel vorzugsweise einen ET(30)-Wert von mindestens 180 kJ/mol, vorzugsweise mindestens 200 kJ/mol aufweist, gemessen bei 25°C gemäß C. Reichardt, Angew. Chem., 91, 119 (1979).

Ferner kann vorgesehen sein, dass das Lösungsmittel, welches in der 30 kontinuierlichen Phase der Formulierung enthalten ist, Wasser und/oder einen Alkohol mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen umfasst. Hierbei sind Formulierungen bevorzugt, die als Lösungsmittel vorzugsweise mindestens

60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Wasser und/oder einen Alkohol mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen umfassen.

- 5 Alkohol mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen sind unter anderem Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Butanol, 2-Methyl-2-propanol, 1-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, n-Butanol, Isobutanol, 1-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, Neopentyl-alkohol, 3-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Methyl-2-butanol und 2-Methyl-2-butanol. Bevorzugt sind hierbei Methanol, Ethanol sowie Alkohole mit bis zu 4, vorzugsweise bis zu 3 Kohlenstoffatomen, wobei Methanol und Ethanol besonders bevorzugt sind. Wasser ist gegenüber Methanol und/oder Ethanol als Lösungsmittel bevorzugt.
- 10 Besonders bevorzugt ist hierbei Wasser als Lösungsmittel, so dass bevorzugte Formulierungen vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Wasser als Lösungsmittel umfassen.
- 15 Das grenzflächenaktive Polymer kann vorzugsweise eine Löslichkeit in dem Lösungsmittel der kontinuierlichen Phase, vorzugsweise in Wasser bei 25°C von mindestens 1 g/l, bevorzugt mindestens 10 g/l und besonders bevorzugt mindestens 20 g/l aufweisen. Die Löslichkeit kann mittels bekannter Methoden, wie beispielsweise dynamische Lichtstreuung (DLS), turbidimetrische Messungen und Viskosimetrie gemessen werden (B.A. Wolf., Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 2, pp. 323-336, 1985).
- 20 Je nach Art der Nanopartikel stellt die vorliegende Formulierung vorzugsweise eine Emulsion oder eine Dispersion dar. Hierbei kann die Formulierung sowohl feste als auch flüssige Teilchen enthalten. Daher werden die Teilchen der diskontinuierlichen Phase unabhängig vom Aggregatzustand, d.h. ob die Teilchen fest oder flüssig sind, als

Nanopartikel bezeichnet. Vorzugsweise liegen die Nanopartikel in fester Form vor und umfassen demgemäß bevorzugt nur einen geringen Anteil an organischem Lösungsmittel.

- 5 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Formulierung eine diskontinuierliche Phase aufweisen, deren Nanopartikel in flüssigem Zustand vorliegen, hierin auch Nanotröpfchen genannt, mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 7000 nm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 3000 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 2000
10 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 1000 nm, aufweisen.

- In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Formulierung eine diskontinuierliche Phase aufweisen, deren Nanopartikel
15 in fester Phase vorliegen, wobei diese festen Nanopartikel vorzugsweise einen mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 5000 nm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 2000 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 300 nm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 nm, aufweisen.

- 20 In noch einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Formulierung, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 75% der Nanopartikel, vorzugsweise mehr als 80%, besonders bevorzugt mehr als 90% und ganz besonders bevorzugt mehr als 98% einen Durchmesser aufweisen, der um 55% oder weniger, vorzugsweise 50% oder weniger, besonders bevorzugt 20% oder weniger, und ganz besonders vorzugsweise 10% oder weniger von dem mittleren Durchmesser aller Nanopartikel abweicht.
- 25

- 30 Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Anteil an Nanopartikeln, unabhängig ob flüssig oder fest, mit einem Durchmesser im Bereich von bevorzugt 10 bis 300 nm, besonders bevorzugt im Bereich

von 20 bis 100 nm vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, betragen, bezogen auf das Gewicht aller Nanopartikel.

- 5 Die zuvor genannten Mittelwerte der Teilchendurchmesser beziehen sich auf das Zahlenmittel.

Die Größe und die Größenverteilung der Nanotröpfchen und Nanopartikel in Emulsionen und Dispersionen können unter Verwendung von
10 Standardtechniken, die dem Fachmann bekannt sind, erhalten werden. Vorzugsweise können die Durchmesser und die Größenverteilung durch Dynamische Lichtstreuung gemessen werden (Chu, B., Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice, 2nd Edition. Academic Press (1992)).

- 15 Die Nanopartikel, ob flüssig oder fest, umfassen mindestens ein organisch funktionelles Material und mindestens ein grenzflächenaktives Polymer. Das Gewichtsverhältnis von organisch funktionellem Material zu grenzflächenaktivem Polymer liegt vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis
20 50:1, besonders bevorzugt im Bereich von 4:1 bis 12:1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 6:1 bis 8:1. Hierbei bezieht sich diese Angabe auf das Gesamtgewicht an funktionellem Material und an grenzflächenaktivem Polymer, welches zur Herstellung der Formulierung eingesetzt wurde.

- 25 Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass das grenzflächenaktive Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw im Bereich von 5000 bis 1000000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 500000 g/mol, besonders bevorzugt 15000 bis 100000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 20000 bis 80000 g/mol aufweist. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw kann durch
30 Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen übliche Standards, vorzugsweise Polymere mit identischen oder ähnlichen Wiederholungs-einheiten bei 25°C gemessen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das grenzflächenaktive Polymer eine Oberflächenspannung im Bereich von 30 bis 70 mN/m, besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 60 mN/m aufweisen, gemessen 5 gemäß Oberflächentensiometrie (Ringmethode).

Bevorzugte grenzflächenaktive Polymere weisen im Wesentlichen keine Carboxyl-Gruppen ($-CO_2^-$) auf. Vorzugsweise beträgt der Gewichtsanteil an Carboxyl-Gruppen im grenzflächenaktiven Polymer höchstens 5 %,

10 bevorzugt höchstens 1 % und ganz besonders bevorzugt höchstens 0,5 %.

Bevorzugte grenzflächenaktive Polymere weisen im Wesentlichen keine anionischen Gruppen, beispielsweise Carboxyl- und/oder Sulfat-Gruppen auf. Vorzugsweise beträgt der Gewichtsanteil an anionischen Gruppen im 15 grenzflächenaktiven Polymer höchstens 5 %, bevorzugt höchstens 1 % und besonders bevorzugt höchstens 0,5 %. Die Anionizität der anionischen Gruppen bezieht sich auf einen pH-Wert von 6,0, so dass die den anionischen Gruppen zugrundeliegenden Säuregruppen einen pK_s-Wert von kleiner als 6,0 aufweisen.

20

Die Art des grenzflächenaktiven Polymers ist an sich nicht kritisch, wobei jedoch starre grenzflächenaktive Polymere bevorzugt sind. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung kann die Persistenzlänge des grenzflächen-aktiven Polymers sein als die Persistenzlänge von Polyethylenglycol oder 25 Polyvinylalkohol. Besonders bevorzugt kann vorgesehen sein, dass die Persistenzlänge des grenzflächenaktiven Polymers mindestens 20 % größer ist als die Persistenzlänge von Polyethylenglycol oder Polyvinyl-alkohol. Die Persistenzlänge kann unter anderem gemäß der zuvor dargelegten Lichtstreuemethode aus dem hydrodynamischen Volumen 30 bestimmt werden.

Ferner kann vorgesehen sein, dass das grenzflächenaktive Polymer ein Polysaccharid oder ein Polypeptid ist, wobei Polysaccharide besonders bevorzugt sind.

5 Polysaccharide sind gut bekannt, wobei hierunter polymere Verbindungen verstanden werden, in denen eine große Anzahl monomerer Zuckereinheiten über eine glycosidische Bindung verbunden sind.

10 Polysaccharide können hierbei neben Wiederholungseinheiten, die auf Zucker basieren weitere Gruppen oder Substituenten aufweisen. So können die Polysaccharide beispielsweise durch Hydroxyethylgruppen oder ähnliche Substituenten modifiziert werden. Ferner kann das Polysaccharid beispielsweise durch Proteingruppen modifiziert werden.

15 Bevorzugte Polysaccharide zeichnen sich dadurch aus, dass vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% des Polysaccharids aus monomeren Zucker-Einheiten, bevorzugt den nachfolgend dargelegten Pentosen und Hexosen aufgebaut sind.

20 Zu den bevorzugten Speicherpolysacchariden zählen unter anderem Dextrane und Stärke, beispielsweise Amylose, Amylopektin und Glykogen. Weiterhin bevorzugt sind Hemicellulosen und Galactomannane, die vorzugsweise in Wasser löslich sind. Zu den bevorzugten Hemicellulosen 25 gehören Xyloglucane.

Zu den bevorzugten Zuckern, auf denen Polysaccharide basieren, zählen Pentosen, bevorzugt Xylose und Arabinose; sowie Hexosen, bevorzugt Fructose, Glucose, Mannose und Galactose.

30 Zu den bevorzugten Polysacchariden zählen insbesondere Speicherpolysaccharide, die eine hohe Löslichkeit in Wasser aufweisen.

Vorzugsweise kann ein Polysaccharid als grenzflächenaktives Polymer eingesetzt werden, welches auf Glucose, Mannose, Fructose, Galactose und/oder Xylose basiert. Speziell bevorzugt, als grenzflächenaktives Polymer einsetzbare Polysaccharide sind bevorzugt ausgewählt aus
5 Glucanen, besonders bevorzugt Xyloglucanen und/oder Mannanen, besonders bevorzugt Galactomannanen.

Weiterhin zählen Polypeptide zu den bevorzugten grenzflächenaktiven Polymeren. Polypeptide sind in der Fachwelt weithin bekannt, wobei diese
10 Polymere auf Monomeren mit mindestens einer Aminogruppe und mindestens einer Carboxylgruppe basieren, die über Amidbindungen verknüpft sind. Bevorzugte Polypeptide weisen ähnliche Eigenschaften auf, wie die zuvor dargelegten Polysaccharide. Dies gilt insbesondere für Eigenschaften, wie die Steifigkeit der Polymere (Persistenzlänge), die
15 Löslichkeit und die Grenzflächenaktivität.

Bevorzugte Polypeptide zeichnen sich dadurch aus, dass vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% des Polypeptids aus
20 monomeren Peptid-Einheiten, bevorzugt aus natürlichen Aminosäure-Einheiten aufgebaut sind. Im Allgemeinen sind Polysaccharide gegenüber Polypeptiden bevorzugt.

Ferner kann vorgesehen sein, dass das grenzflächenaktive Polymer,
25 vorzugsweise das Polysaccharid verzweigt ist. Vorzugsweise kann der Verzweigungsgrad im Bereich von 0 (linear) bis 0,6 (hyperverzweigt), besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,55 liegen, wobei diese Größe durch dem Fachmann bekannte Methoden ermittelt werden kann, beispielsweise durch eine Kombination aus Lichtstreuung bei kleinen
30 Winkeln (LALLS) - Gelpermeationschromatographie (GPC) der Polysaccharide in wässriger Lösung (Li-Ping Yu, J. E. Rollings; J. Appl. Polym. Sei. 33, 5, 1909-1921 (198)) und Kern-Resonanz-Spektroskopie

(NMR) (D. Holtel, A. Burgath, H. Frey; Acta Polymer., 48, 30-35 (1997)) und/oder einer Kombination aus GPC/LSA/Viskosität-Kopplung (Bestimmung der Langkettenverzweigung) und einer Kombination aus Endgruppentitration und HPLC/MS-MS (Bestimmung der Kurzkettenverzweigung).

5 HPLC/MS-MS ist ein Analysensystem, bei dem zwei Massenspektrometer gekoppelt werden, wobei eine Auftrennung der Substanzen durch HPLC erfolgt (J.P. Benskin, M.G. Ikonomou, Woudneh, B. Million; J. Chromatography A, 1247, 165-170, 2012)). Bevorzugt kann der Verzweigungsgrad durch LALLS-GPC ermittelt werden.

10 Ein bevorzugtes grenzflächenaktives Polymer, vorzugsweise ein Polysaccharid kann Seitenketten mit einer durchschnittlichen Kettenlänge im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 5 Wiederholungseinheiten aufweisen, gemessen mittels einer

15 Kombination aus LS-DLS/SLS und/oder GPC/LS/Viskosität-Kopplung und einer Kombination aus Endgruppentitration und HPLC/MS-MS sowie Kernresonanzspektroskopie (NMR), wobei die Wiederholungseinheiten vorzugsweise auf Zuckermolekülen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen basieren, die besonders bevorzugt einen Ring mit 6 Ringatomen bilden. Die

20 durchschnittliche Kettenlänge bezieht sich hierbei auf das Zahlenmittel.

Ein bevorzugtes grenzflächenaktives Polymer, vorzugsweise ein Polysaccharid kann eine Hauptkette mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von mindestens 30, vorzugsweise mindestens 40 und besonders bevorzugt mindestens 60 Wiederholungseinheiten aufweisen, wobei diese Größe durch dem Fachmann bekannte Methoden ermittelt werden kann, beispielsweise durch eine Kombination aus LS-DLS/SLS und/oder GPC/LS/Viskosität-Kopplung und einer Kombination aus Endgruppentitration und HPLC/MS-MS sowie Kernresonanzspektroskopie (NMR), wobei die Methoden zuvor beschrieben wurden und LS-DLS/SLS besonders bevorzugt ist. Vorzugsweise basieren die Wiederholungseinheiten auf Zuckermolekülen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, die

besonders bevorzugt einen Ring mit 6 Ringatomen bilden. Die durchschnittliche Kettenlänge bezieht sich hierbei auf das Zahlenmittel.

Ferner kann vorgesehen sein, dass das grenzflächenaktive Polymer,
5 vorzugsweise das Polysaccharid und/oder das Polypeptid überwiegend auf der Oberfläche der Nanopartikel angeordnet ist.

Die Nanopartikel, die in der erfindungsgemäßen Formulierung enthalten sind, umfassen mindestens ein organisch funktionelles Material.

10 Funktionelle Materialien sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode einer elektronischen Vorrichtung eingebracht sind.

Der Begriff organisch funktionelles Material bezeichnet unter anderem
15 organische Leiter, organische Halbleiter, organische Farbmittel, insbesondere organische Farbstoffe, organische fluoreszierende Verbindungen, organische phosphoreszierende Verbindungen, organische lichtabsorbierende Verbindungen, organische lichtempfindliche Verbindungen, organische Photosensibilisierungsmittel und andere
20 organische photoaktive Verbindungen. Der Begriff organisch funktionelles Material umfasst desweiteren organo-metallische Komplexe von Übergangsmetallen, Seltenerden, Lanthaniden und Actiniden.

Vorzugsweise ist das organisch funktionelle Material ausgewählt aus der
25 Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emittern, phosphoreszierenden Emittern, Host Materialien, Matrix-Materialien, Excitonenblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleitermaterialien, Lochinjektionsmaterialien, n-Dotanden, Wide-Band-Gap-Materialien, Elektronenblockiermaterialien, Lochblockiermaterialien und Farbmitteln.

Bevorzugte Ausführungsformen von organisch funktionellen Materialien werden ausführlich in der WO 201 1/076314 A 1 offenbart, wobei dieses Dokument durch Referenz hierauf in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

5

Besonders bevorzugt ist das organisch funktionelle Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emittern, phosphoreszierenden Emittern, Host-Materialien, Matrix-Materialien, Excitonenblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien,

10

Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleitermaterialien, Lochinjektionsmaterialien, n-Dotanden, Wide-Band-Gap-Materialien, Elektronenblockiermaterialien und Lochblockiermaterialien.

15

Das organisch funktionelle Material kann eine Verbindung mit einem geringen Molekulargewicht, ein Polymer, ein Oligomer oder ein Dendrimer sein, wobei das organisch funktionelle Material auch als Mischung vorliegen kann. So können die genannten Nanopartikel zwei unterschiedliche Verbindungen mit einem geringen Molekulargewicht umfassen, eine Verbindung mit einem geringen Molekulargewicht und ein Polymer und/oder zwei Polymere (Blend).

20

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das organisch funktionelle Material in der kontinuierlichen Phase unlöslich.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Material oder eine Verbindung in einem Lösungsmittel unlöslich, wenn seine Löslichkeit bei 25°C weniger als 0,4 g/100 ml, vorzugsweise weniger als 0,1 g/100 ml, besonders bevorzugt weniger als 0,001 g/100 ml beträgt. Löslich ist ein Material oder eine Verbindung, falls die Löslichkeit des Materials größer ist als die eines unlöslichen Materials oder einer unlöslichen Verbindung.

30

Organisch funktionelle Materialien werden vielfach über die Eigenschaften der Grenzorbitale beschrieben, die nachfolgend näher dargelegt werden.

Molekülorbitale, insbesondere auch das highest occupied molecular orbital (HOMO) und das lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), deren

- 5 Energieniveaus sowie die Energie des niedrigsten Triplettzustands Ti bzw. des niedrigsten angeregten Singulettzustands Si der Materialien werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird zuerst eine Geometrieeoptimierung mit der Methode „Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge
10 O/Spin Singlet“ durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierrechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31 G(d)“ verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Für metallhaltige Verbindungen wird die Geometrie über die Methode „Ground State/ Hartree-Fock/Default
15 Spin/LanL2MB/Charge O/Spin Singlet“ optimiert. Die Energierrechnung erfolgt analog zu der oben beschriebenen Methode für die organischen Substanzen mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz „LanL2DZ“ und für die Liganden der Basissatz „6-31 G(d)“ verwendet wird. Aus der Energierrechnung erhält man das HOMO-Energieniveau HEh bzw.
20 LUMO-Energieniveau LEh in Hartree-Einheiten. Daraus werden die anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierten HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

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

$$25 \quad \text{LUMO (eV)} = ((\text{LEh} * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

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

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

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

5

Die hierin beschriebene Methode ist unabhängig von dem verwendeten Softwarepaket und liefert immer dieselben Ergebnisse. Beispiele oft benutzter Programme für diesen Zweck sind „Gaussian09W“ (Gaussian Inc.) und Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.).

10

Verbindungen mit Lochinjektionseigenschaften, hierin auch Lochinjektionsmaterialien genannt, erleichtern oder ermöglichen die Übertragung von Löchern, d.h. positiven Ladungen, aus der Anode in eine organische Schicht. Im Allgemeinen weist ein Lochinjektionsmaterial ein HOMO-Niveau auf, das im Bereich des Niveaus der Anode ist oder darüber liegt, d.h. im Allgemeinen mindestens -5,3 eV.

15

Verbindungen mit Lochtransporteigenschaften, hierin auch Lochtransportmaterialien genannt, sind in der Lage Löcher, d.h. positive Ladungen, zu transportieren, die im Allgemeinen aus der Anode oder einer angrenzenden Schicht, beispielsweise einer Lochinjektionsschicht injiziert werden. Ein Lochtransportmaterial weist im Allgemeinen ein hohes HOMO-Niveau von vorzugsweise mindestens -5.4 eV auf. Je nach Aufbau einer elektronischen Vorrichtung kann ein Lochtransportmaterial auch als Lochinjektionsmaterial eingesetzt werden.

20

Zu den bevorzugten Verbindungen, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, gehören beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylen-diamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und

25

30

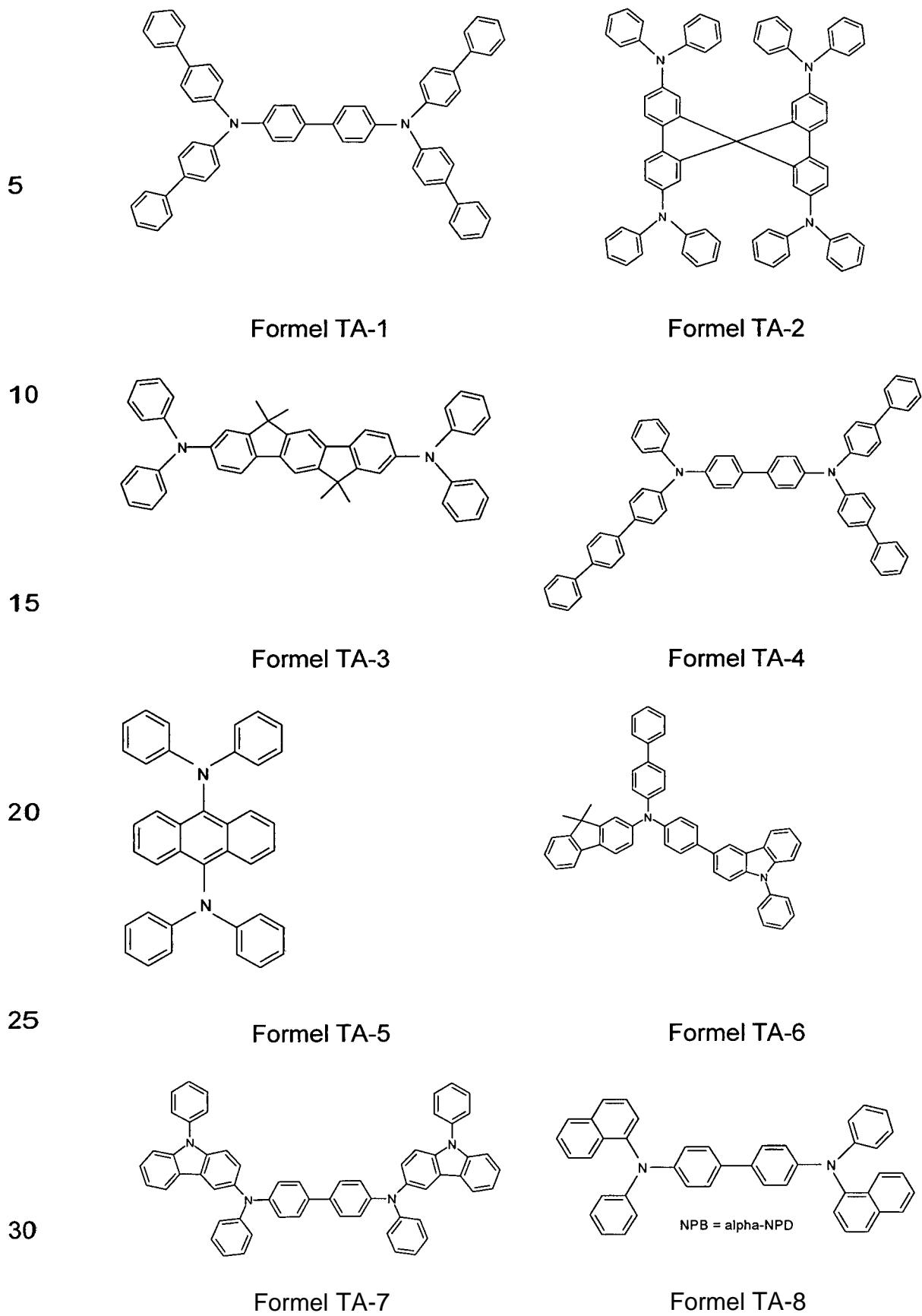
Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital).

Insbesondere zu nennen sind als Verbindungen, die Lochinjektions-

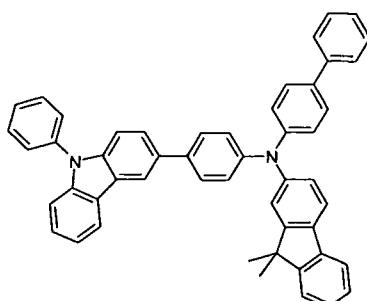
- 5 und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, Phenylendiamin-Derivate (US 3615404), Arylamin-Derivate (US 3567450), Amino-substituierte Chalcon-Derivate (US 3526501), Styrylanthracen-Derivate (JP-A-56-46234), Polzyklische aromatische Verbindungen (EP 1009041), Polyarylalkan-Derivate (US 3615402), Fluoren-Derivate (JP-A-54-110837), Hydrazon-Derivate (US 3717462), Acylhydrazone, Stilben-Derivate (JP-A-61-210363), Silazan-Derivate (US 4950950), Polysilane (JP-A-2-204996), Anilin-Copolymere (JP-A-2-282263), Thiophen-Oligomere (JP Heisei 1 (1989) 211399), Polythiophene, Poly(N-vinylcarbazol) (PVK), Polypyrrole, Polyaniline und andere elektrisch leitende Makromoleküle,
- 10 Porphyrin-Verbindungen (JP-A-63-2956965, US 4720432), aromatische Dimethyliden-Typ-Verbindungen, Carbazol-Verbindungen wie z.B. CDBP, CBP, mCP, aromatische tertiäre Amin- und Styrylamin-Verbindungen (US 4127412) wie z.B. Tnphenylamine vom Benzidin-Typ, Tnphenylamine vom Styrylamin-Typ und Tnphenylamine vom Diamin-Typ. Auch Arylamin-15 Dendrimere können verwendet werden (JP Heisei 8 (1996) 193191), monomere Triarylamine (US 3180730), Triarylamine mit einem oder mehreren Vinylradikalen und/oder mindestens einer funktionellen Gruppe mit aktivem Wasserstoff (US 3567450 und US 3658520) oder Tetraaryldiamine (die zwei Tertiäramineinheiten sind über eine Arylgruppe verbunden). Es können auch noch mehr Triarylaminogruppen im Molekül vorhanden sein. Auch Phthalocyanin-Derivate, Naphthalocyanin-Derivate, Butadien-Derivate und Chinolinderivate wie z.B. Dipyrazino[2,3-f:2'3'-20 h]quinoxalinhexacarbonitril sind geeignet.
- 25 Bevorzugt sind aromatische tertiäre Amine mit mindestens zwei Tertiäramin-Einheiten (US 2008/010231 1 A 1, US 4720432 und US 5061569), wie z.B. NPD (α -NPD = 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-

phenylamino]biphenyl) (US 5061569), TPD 232 (= N,N'-Bis-(N,N'-diphenyl-4-aminophenyl)-N,N-diphenyl-4,4'-diamino-1',1'-biphenyl) oder MTDATA (MTDATA oder m-MTDA= 4, 4', 4"-Tris[3-methylphenyl]phenyl-amino]triphenylamin) (JP-A-4-308688), TBDB (= N,N,N',N'-Tetra(4-biphenyl)diaminobiphenylen), TAPC (= 1,1-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-cyclohexan), TAPPP (= 1,1-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-3-phenylpropan), BDTAPVB (= 1,4-Bis[2-[4-[N,N-di(p-tolyl)amino]phenyl]vinyl]benzol), TTB (= N.N.N'.N'-Tetra-p-tolyl^{1,4}-diaminobiphenyl), TPD (= 4,4'-Bis[N-3-methylphenyl]-N-phenylamino)biphenyl), N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4"-diamino-1',1',4\1",4",1""-quaterphenyl, ebenso tertiäre Amine mit Carbazol-Einheiten wie z.B. TCTA (= 4-(9H-Carbazol-9-yl)-N,N-bis[4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl]benzolamin). Ebenfalls bevorzugt sind Hexaaza-Triphenylen-Verbindungen gemäß US 2007/0092755 A 1 sowie Phthalocyanin-Derivate (z.B. H₂Pc, CuPc (= Kupfer-Phthalocyanin), CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, CIAIPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl₂SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc).

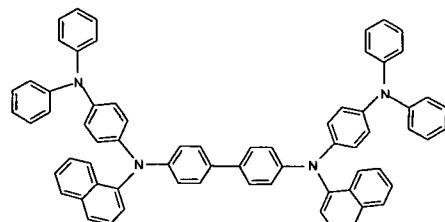
Besonders bevorzugt sind folgende Triarylamin-Verbindungen gemäß den Formeln (TA-1) bis (TA-6), die in den Dokumenten EP 1162193 B 1, EP 650 955 B 1, *Synth. Metals* 1997, 91(1-3), 209, DE 196461 19 A 1, WO 2006/122630 A 1, EP 1 860 097 A1, EP 1834945 A 1, JP 08053397 A, US 6251531 B 1, US 2005/0221 124, JP 08292586 A, US 7399537 B2, US 2006/0061265 A 1, EP 1 661 888 und WO 2009/041635. Die genannten Verbindungen gemäß den Formeln (TA-1) bis (TA-12) können auch substituiert sein:



5

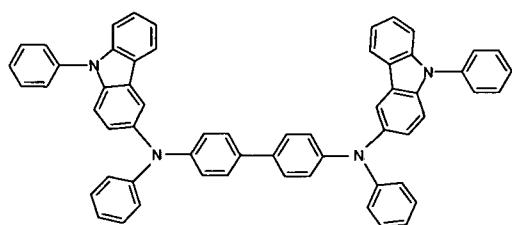


Formel TA-9

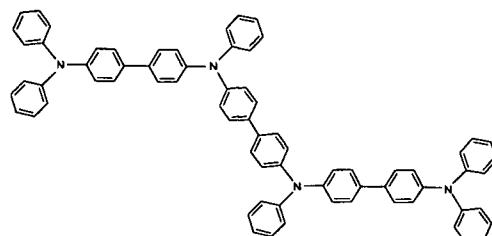


Formel TA-10

10



Formel TA-11



Formel TA-12

15

Weitere Verbindungen, die als Lochinjektionsmaterialien eingesetzt werden können, sind beschrieben in der EP 0891 121 A 1 und der EP 1029909 A 1, Injektionsschichten allgemein in der US 2004/01741 16 A 1.

20

Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen, die im allgemeinen als Lochinjektions- und/oder Lochtransportmaterialien eingesetzt werden, zu einem HOMO von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV.

25

Verbindungen, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransport-eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Tnarylborane und weitere

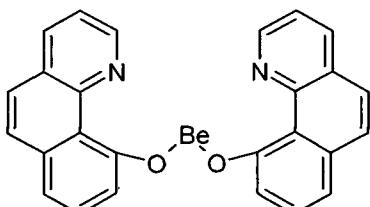
30

O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital).

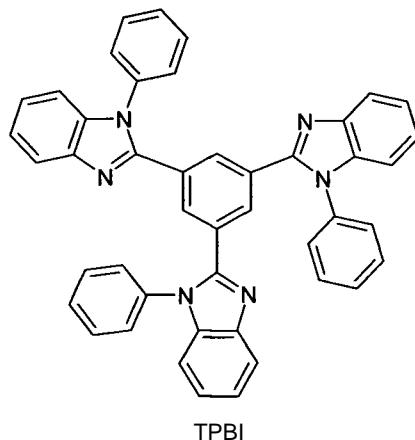
Besonders geeignete Verbindungen für elektronentransportierende und elektroneninjizierende Schichten sind Metallchelate von 8-Hydroxychinolin (z.B. LiQ, **AlQ₃**, GaQ₃, MgQ₂, ZnQ₂, InQ₃, ZrQ₄), BAIQ, Ga-Oxinoid-Komplexe, 4-Azaphenanthren-5-ol-Be-Komplexe (US 5529853 A, vgl.

- 5 Formel ET-1), Butadienderivate (US 4356429), heterozyklische optische Aufheller (US 4539507), Benzimidazol-Derivate (US 2007/0273272 A1), wie z.B. TPBI (US 5766779, vgl. Formel ET-2), 1,3,5-Triazine, z.B. Spirobifluoren-Triazin-Derivate (z.B. gemäß der DE 102008064200), Pyrene, Anthracene, Tetracene, Fluorene, Spirofluorene, Dendrimere, 10 Tetracene (z.B. Rubren-Derivate), 1,10-Phenanthrolin-Derivate (JP 2003-115387, JP 2004-31 1184, JP-2001 -267080, WO 2002/043449), Sila-Cyclopentadien-Derivate (EP 1480280, EP 1478032, EP 1469533), Boran-Derivate wie z.B. Triarylboranderivate mit Si (US 2007/0087219 A1, vgl. Formel ET-3), Pyridin-Derivate (JP 2004-200162), Phenanthroline, vor 15 allem 1,10-Phenanthrolinderivate, wie z.B. BCP und Bphen, auch mehrere über Biphenyl oder andere aromatische Gruppen verbundene Phenanthroline (US-2007-0252517 A1) oder mit Anthracen verbundene Phenanthroline (US 2007-0122656 A1, vgl. Formeln ET-4 und ET-5).

20



25



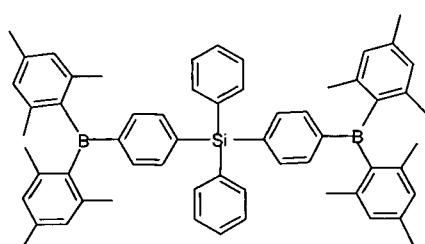
2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tris(1-phenyl-1 H-benzimi

30

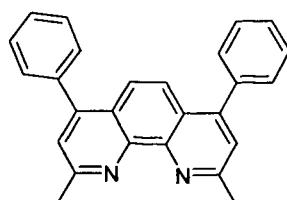
Formel ET-1

Formel ET-2

5

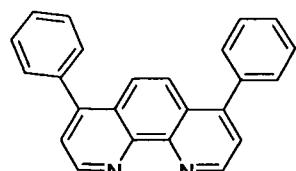


Formel ET-3



Formel ET-4

10

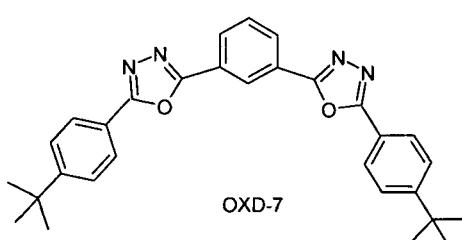


Formel ET-5

Ebenfalls geeignet sind heterozyklische organische Verbindungen wie z.B.

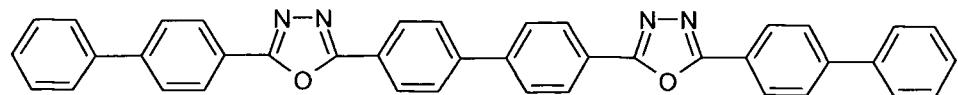
15 Thiopyrandioxide, Oxazole, Triazoie, Imidazole oder Oxadiazole. Beispiele für die Verwendung von Fünfringen mit N wie z.B. Oxazole, vorzugsweise 1,3,4-Oxadiazole, beispielsweise Verbindungen gemäß Formeln ET-6, ET-7, ET-8 und ET-9, die unter anderem in der US 2007/0273272 A 1 dargelegt sind; Thiazole, Oxadiazole, Thiadiazole, Triazoie, u.a. siehe US 2008/010231 1 A 1 und Y.A. Levin, M.S. Skorobogatova, Khimiya 20 Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967 (2), 339-341 , vorzugsweise Verbindungen gemäß Formel ET-10, Silacyclopentadien-Derivate. Bevorzugte Verbindungen sind folgende gemäß den Formeln (ET-6) bis (ET-10):

25



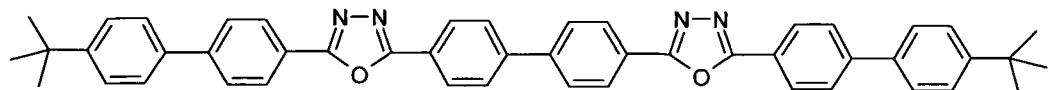
30

Formel ET-6



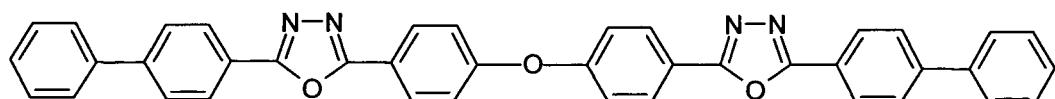
5

Formel ET-7



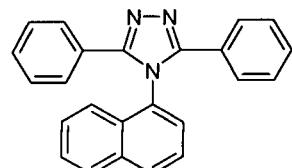
10

Formel ET-8



15

Formel ET-9



20

Formel ET-10

Auch organische Verbindungen wie Derivate von Fluoren, Fluorenylidemethan, Perylentetrakohlensäure, Anthrachinondimethan, Diphenochinon,

25 Anthron und Anthrachinondiethylendiamin können eingesetzt werden.

Bevorzugt sind 2,9,10-substituierte Anthracene (mit 1- oder 2-Naphthyl und

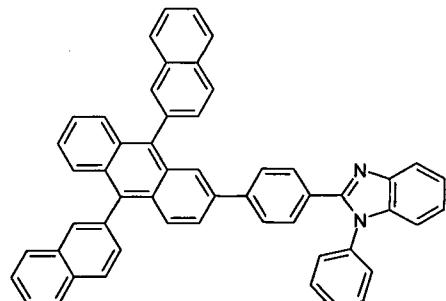
4- oder 3-Biphenyl) oder Moleküle, die zwei Anthraceneinheiten enthalten

(US2008/01 93796 A 1, vgl. Formel ET-11). Sehr vorteilhaft ist auch die

30 Verbindung von 9,10-substituierten Anthracen-Einheiten mit Benzimidazol-

Derivaten (US 2006 147747 A und EP 1551206 A1, vgl. Formeln ET-12 und ET-13).

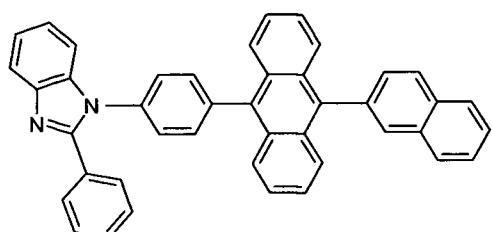
5



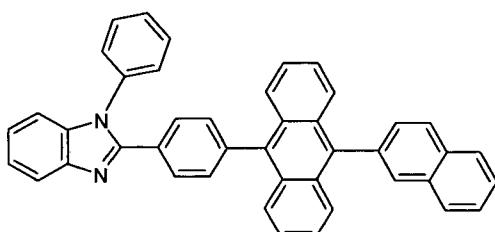
10

Formel ET-11

15



Formel ET-12



Formel ET-13

20

Vorzugsweise führen die Verbindungen, die die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften erzeugen können, zu einem LUMO von weniger als -2,5 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,7 eV.

25

Die Nanopartikel der vorliegenden Formulierung können Emitter umfassen. Der Begriff Emitter bezeichnet ein Material, welches, nach einer Anregung, die durch Übertragung jeder Art von Energie erfolgen kann, einen strahlungsbehafteten Übergang unter Emission von Licht in einen Grundzustand erlaubt. Im Allgemeinen sind zwei Klassen von Emittoren bekannt, nämlich fluoreszierende und phosphoreszierende Emitter. Der Begriff fluoreszierender Emitter bezeichnet Materialien oder Verbindungen,

30

bei welchen ein strahlungsbehafteter Übergang von einem angeregten Singulettzustand in den Grundzustand erfolgt. Der Begriff phosphoreszierender Emitter bezeichnet vorzugsweise lumineszierende Materialien oder Verbindungen, die Übergangsmetalle umfassen.

5

Emitter werden häufig auch als Dotanden bezeichnet, falls die Dotanden die zuvor dargelegten Eigenschaften in einem System hervorrufen. Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der

10

Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist. Unter dem Begriff phosphoreszierende Emitter können demgemäß beispielsweise auch phosphoreszierende Dotanden verstanden werden.

15

Verbindungen, welche Licht emittieren können, umfassen unter anderem fluoreszierende Emitter und phosphoreszierende Emitter. Hierzu gehören unter anderem Verbindungen mit Stilben-, Stilbenamin-, Styrylamin-, Coumarin-, Rubren-, Rhodamin-, Thiazol-, Thiadiazol-, Cyanin-, Thiophen-,

20

Paraphenylen-, Perylen-, Phatolocyanin-, Porphyrin-, Keton-, Chinolin-, Imin-, Anthracen- und/oder Pyren-Strukturen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind

25

Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die o.g. Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Verbindungen, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als funktionale Verbindungen kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z.B. in der WO 02/068435 A 1, der WO

02/081488 A 1, der EP 1239526 A2 und der WO 04/026886 A2 beschrieben werden.

Nachfolgend werden beispielhaft bevorzugte Verbindungen dargelegt, die als fluoreszierende Emitter dienen können. Bevorzugte fluoreszierende Emitter sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine.

- 5 Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält.
- 10 Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, vorzugsweise mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in
- 15
- 20
- 25
- 30

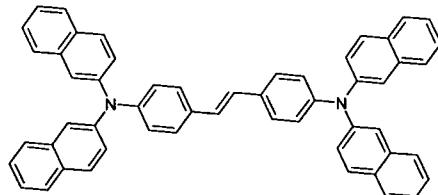
der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 2,6- oder 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren vorzugsweise in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind.

Weitere bevorzugte fluoreszierende Emitter sind ausgewählt aus Indeno-fluorenaminen bzw. -diaminen, die unter anderem in der WO 06/122630 dargelegt sind; Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, die unter anderem in der WO 2008/006449 dargelegt sind; und Dibenzoindeno-fluorenaminen bzw. -diaminen, die unter anderem in der WO 2007/140847 dargelegt sind.

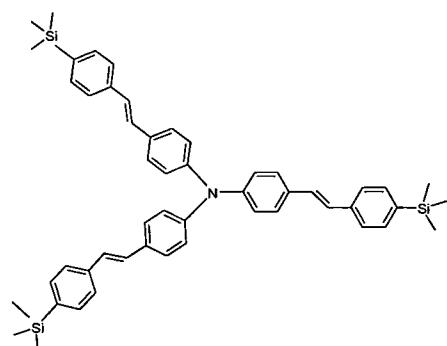
Beispiele für Verbindungen, die als fluoreszierende Emitter eingesetzt werden können, aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in der WO 06/000388, der WO 06/058737, der WO 06/000389, der WO 07/065549 und der WO 07/1 15610 beschrieben sind. Distyrylbenzol- und Distyrylbiphenyl-Derivate sind beschrieben in der US 5121029. Weitere Styrylamine sind in der US 2007/0122656 A 1 zu finden.

Besonders bevorzugte Styrylamin-Verbindungen sind die in der US 7250532 B2 beschriebenen Verbindungen der Formel EM-1 und die in der DE 10 2005 058557 A 1 dargelegten Verbindungen der Formel EM-2:

5



Formel EM-1

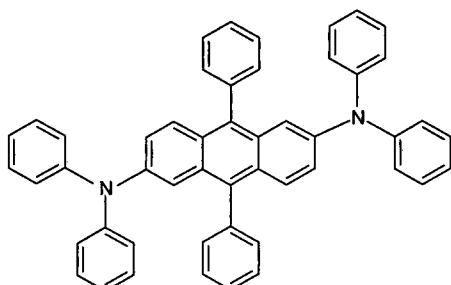


Formel EM-2

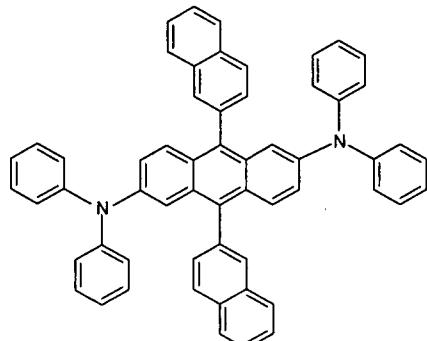
10

Besonders bevorzugte Triarylamin-Verbindungen sind die in der CN 1583691 A, der JP 08/053397 A, der US 6251531 B1, der EP 1957606 A1, der US 2008/0113101 A1, der US 2006/210830 A, der WO 08/006449 und der DE 102008035413 dargelegten Verbindungen der Formeln EM-3 bis EM-15 und deren Derivate:

15



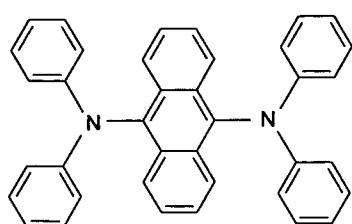
20



Formel EM-3

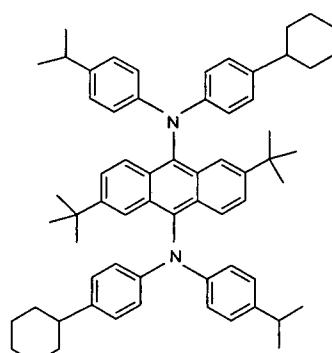
Formel EM-4

25

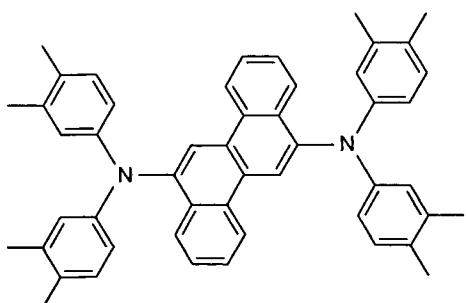


30

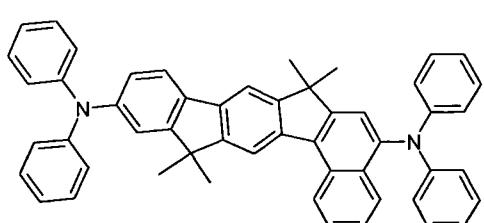
Formel EM-5



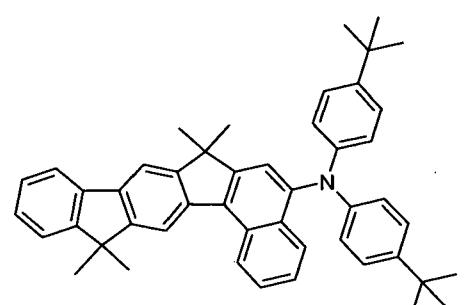
Formel EM-6



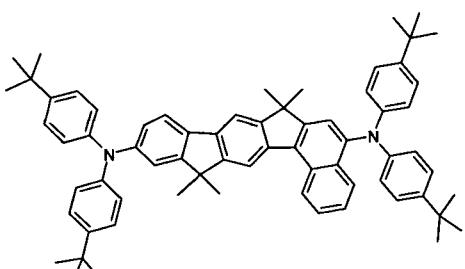
Formel EM-7



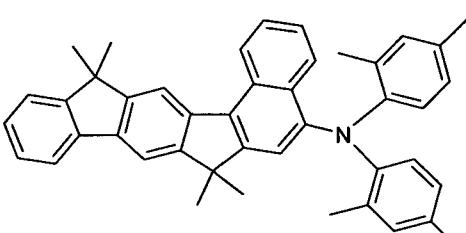
Formel EM-8



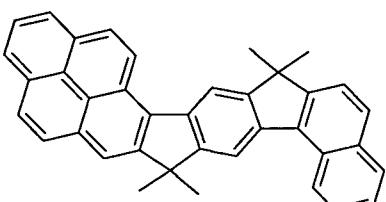
Formel EM-9



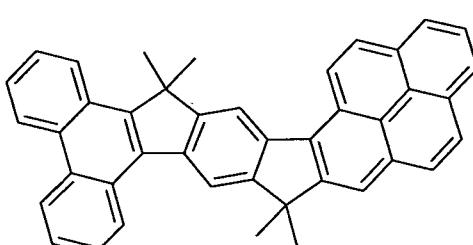
Formel EM-10



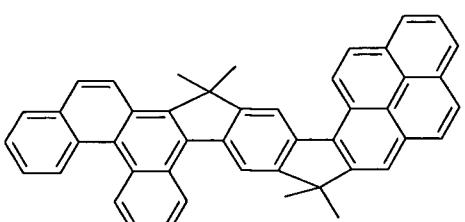
Formel EM-11



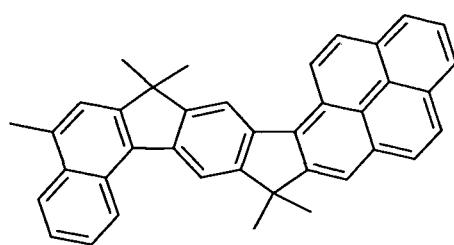
Formel EM-12



Formel EM-13



Formel EM-14



5

Formel EM-15

Weitere bevorzugte Verbindungen, die als fluoreszierende Emitter eingesetzt werden können, sind ausgewählt aus Derivaten von Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Benzanthracen, Benzphenanthren (DE 10 2009 10 005746), Fluoren, Fluoranthen, Periflanthen, Indenoperlylen, Phenanthren, Perylen (US 2007/0252517 A1), Pyren, Chrysen, Decacyclen, Coronen, Tetraphenylcyclopentadien, Pentaphenylcyclopentadien, Fluoren, Spirofluoren, Rubren, Cumarin (US 4769292, US 6020078, US 15 2007/0252517 A1), Pyran, Oxazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Pyrazin, Zimtsäureestern, Diketopyrrolopyrrol, Acridon und Chinacridon (US 2007/0252517 A1).

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

Ebenfalls bevorzugt sind Derivate von Rubren, Cumarin, Rhodamin, Chinacridon, wie z.B. DMAQ (= N,N'-dimethylchinacridon), Dicyano-methylenpyran, wie z.B. DCM (= 4-(dicyanoethylen)-6-(4-dimethylamino-styryl-2-methyl)-4H-pyran), Thiopyran, Polymethin, Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen, Periflanthen und Indenoperlylen.

30 Blaue Fluoreszenzemitter sind vorzugsweise Polyaromaten wie z.B. 9,10-Di(2-naphthylanthracen) und andere Anthracen-Derivate, Derivate von Tetracen, Xanthen, Perylen, wie z.B. 2,5,8,11-Tetra-f-butyl-perylen,

Phenylen, z.B. 4,4'-(Bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1',1'-biphenyl, Fluoren, Fluoranthen, Arylpyrene (US 2006/0222886 A1), Arylenvinylene (US 5121029, US 5130603), Bis(azinyl)imin-Bor-Verbindungen (US 2007/0092753 A1), Bis(azinyl)methenverbindungen und Carbostyryl-
5 Verbindungen.

Weitere bevorzugte blaue Fluoreszenzmitter sind in C.H.Chen et al.: „Recent developments in organic electroluminescent materials“ Macromol. Symp. 125, (1997) 1-48 und "Recent progress of molecular organic
10 electroluminescent materials and devices" Mat. Sei. and Eng. R, 39 (2002), 143-222 beschrieben.

Weitere bevorzugte blau fluoreszierende Emitter sind die in der DE
· 102008035413 offenbarten Kohlenwasserstoffe.

15 Nachfolgend werden beispielhaft bevorzugte Verbindungen dargelegt, die als phosphoreszierende Emitter dienen können.

Beispiele für phosphoreszierende Emitter können der WO 00/70655, der
20 WO 01/41512, der WO 02/02714, der WO 02/15645, der EP 1191613, der EP 1191612, der EP 1191614 und der WO 05/033244 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
25 Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

Phosphoreszierende Metallkomplexe enthalten vorzugsweise Ir, Ru, Pd, Pt, Os oder Re.

30 Bevorzugte Liganden sind 2-Phenylpyridin-Derivate, 7,8-Benzochinolin-Derivate, 2-(2-Thienyl)pyridin-Derivate, 2-(1-Naphthyl)pyridin-Derivate, 1-

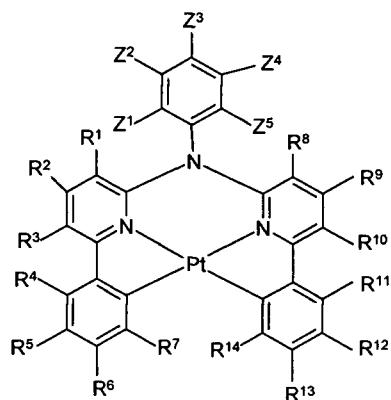
Phenylisochinolin-Derivate, 3-Phenylisochinolin-Derivate oder 2-Phenyl-chinolin-Derivate. Alle diese Verbindungen können substituiert sein, z.B. für Blau mit Fluor-, Cyano- und/oder Trifluormethylsubstituenten. Auxiliäre Liganden sind vorzugsweise Acetylacetonat oder Picolinsäure.

5

Insbesondere sind Komplexe von Pt oder Pd mit tetridentaten Liganden gemäß Formel EM-16 als Emitter geeignet.

10

15



Formel EM-16

20

25

30

Die Verbindungen gemäß Formel EM-16 sind detaillierter in der US 2007/0087219 A1 dargelegt, wobei zur Erläuterung der Substituenten und Indices in obiger Formel auf diese Druckschrift zu Offenbarungszwecken verwiesen wird. Weiterhin sind Pt-Porphyrinkomplexe mit vergrößertem Ringsystem (US 2009/0061681 A1) und Ir-Komplexe geeignet, z.B. 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H-, 23H-porphyrin-Pt(II), Tetraphenyl-Pt(II)-tetrabenzoporphyrin (US 2009/0061681 A1), c/s-Bis(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})Pt(II), c/s-Bis(2-(2'-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})Pt(II), c/s-Bis(2-(2'-thienyl)chinolinato-N,C^{5'})Pt(II), (2-(4,6-Difluorophenyl)pyridinato-N,C^{2'})Pt(II)(acetylacetonat), oder Tris(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})Ir(III) (= Ir(ppy)₃, grün), Bis(2-phenyl-pyridinato-N,C^{2'})Ir(III)(acetylacetonat) (= Ir(ppy)₂acetylacetonat, grün, US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson et al. *Nature* 403, (2000), 750-753), Bis(1-phenylisochinolinato-N,C^{2'})(2-

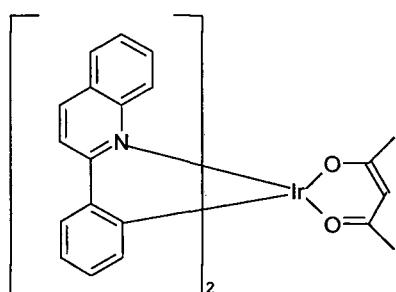
phenylpyridinato-N,C^{2'})Iridium(III), Bis(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})(1-phenylisochinolinato-N,C^{2'})Iridium(III), Bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C^{3'})Iridium(III)(acetylacetone), Bis(2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-N,C^{2'})Iridium(III)(picolinat) (Flrpic, blau), Bis(2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-N,C^{2'})Ir(III)(tetrakis(1-pyrazolyl)borate), Tris(2-(biphenyl-3-yl)-4-tertbutylpyridin)iridium(III), (ppz)₂Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), (45ooppz)₂Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), Derivate von 2-Phenylpyridin-Ir-Komplexen, wie z.B. PQIr (= Iridium(III)-bis(2-phenylquinolyl-N,C^{2'})acetylacetone), Tris(2-phenylisochinolinato-N,C)Ir(III) (rot), Bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C^{3'})Ir(acetyl-acetone) ([Btp₂Ir(acac)], rot, Adachi et al.; *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), 1622-1624).

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

Weitere phosphoreszierende Emittoren mit tridentaten Liganden werden beschrieben in der US 6824895 und der US 10/729238. Rot emittierende phosphoreszente Komplexe findet man in der US 6835469 und der US 6830828.

Besonders bevorzugte Verbindungen, die als phosphoreszierende Dotanden Verwendung finden, sind unter anderem die in US 2001/0053462 A 1 und *Inorg. Chem.* 2001, 40(7), 1704-1711, JACS 2001, 123(18), 4304-4312 beschriebenen Verbindungen gemäß Formel EM-17 sowie Derivate hiervon.

5

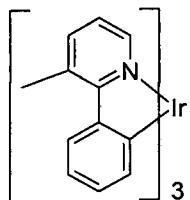


Formel EM-17

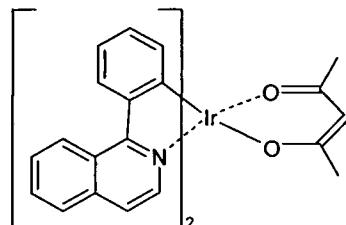
10 Derivate sind beschrieben in der US 7378162 B2, der US 6835469 B2 und
der JP 2003/253145 A.

15 Ferner können die in der US 7238437 B2, der US 2009/008607 A1 und der
EP 134871 1 beschriebenen Verbindungen gemäß Formel EM-18 bis EM-
21 sowie deren Derivate als Emitter eingesetzt werden.

20

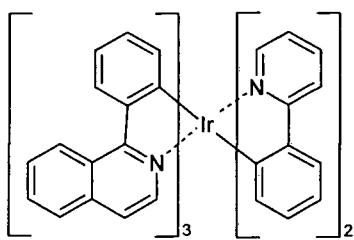


Formel EM-18



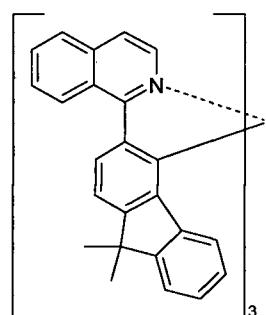
Formel EM-19

25



30

Formel EM-20



Formel EM-21

Quantum Dots können ebenfalls als Emitter eingesetzt werden, wobei diese Materialien ausführlich in der WO 2011/076314 A1 offenbart werden.

Verbindungen, die als Hostmaterialien, insbesondere zusammen mit
5 emittierenden Verbindungen eingesetzt werden, umfassen Materialien
verschiedener Stoffklassen.

Hostmaterialien weisen im Allgemeinen größere Bandlücken zwischen
HOMO und LUMO auf als die eingesetzten Emittormaterialien. Zusätzlich
10 zeigen bevorzugte Hostmaterialien entweder Eigenschaften eines Loch- oder Elektronentransportmaterials. Weiterhin können Hostmaterialien sowohl Elektronen- als auch Lochtransporteigenschaften aufweisen.

Hostmaterialien werden zum Teil auch als Matrixmaterial bezeichnet,
15 insbesondere falls das Hostmaterial in Kombination mit einem phosphoreszierenden Emitter in einer OLED eingesetzt wird.

Bevorzugte Host-Materialien oder Co-Host-Materialien, die insbesondere zusammen mit fluoreszierenden Dotanden eingesetzt werden, sind
20 ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z.B. 2,2',7,7'-Tetraphenyl-spirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, wie z.B. Anthracen, Benzantracen, Benzphenanthren (DE 10 2009 005746, WO 09/069566), Phenanthren, Tetracen, Coronen, Chrysen, Fluoren,

25 Spirobifluoren, Perylen, Phthaloperylen, Naphthaloperylen, Decacylen, Rubren, der Oligoarylevinylene (z.B. DPVBi = 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z.B. gemäß WO 04/081017), insbesondere Metallkomplexe von 8-Hydroxychinolin, z.B. AIQ3 (= Aluminium(III)tris(8-hydroxychinolin)) oder Bis(2-methyl-8-chinolinolato)-4-(phenylphenolino-lato)aluminium, auch mit Imidazol-Chelat (US 2007/0092753 A1) sowie der Chinolin-Metallkomplexe, Aminochinolin-Metallkomplexe, Benzochinolin-

Metallkomplexe, der lochleitenden Verbindungen (z.B. gemäß der WO 04/05891 1), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z.B. gemäß der WO 05/084081 und der WO 05/084082), der Atropisomere (z.B. gemäß der WO 06/048268), der Boronsäurederivate (z.B. gemäß der WO 06/1 17052) oder der Benzanthracene (z.B. gemäß der WO 08/145239).

Besonders bevorzugte Verbindungen, die als Host-Materialien oder Co-Host-Materialien dienen können, sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne der vorliegenden Anmeldung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

Bevorzugte Hostmaterialien sind ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen der Formel (H-1):

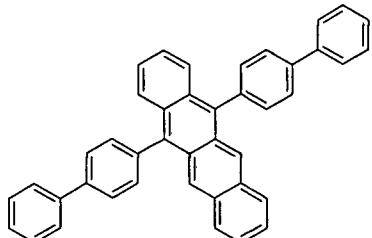


wobei Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen ist, die gegebenenfalls substituiert sein kann, und p eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5 darstellt; dabei gilt, dass die Summe der π -Elektronen in Ar^3 , Ar^4 und Ar^5 mindestens 30 beträgt, wenn $p = 1$ ist, und mindestens 36 beträgt, wenn $p = 2$ ist, und mindestens 42 beträgt, wenn $p = 3$ ist.

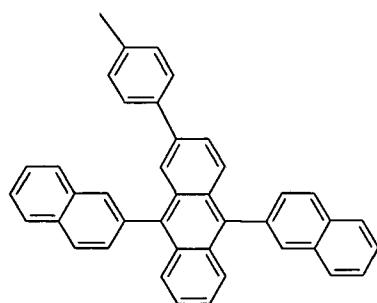
Besonders bevorzugt steht in den Verbindungen der Formel (H-1) die Gruppe Ar^4 für Anthracen und die Gruppen Ar^3 und Ar^5 sind in 9- und 10-Position gebunden, wobei diese Gruppen gegebenenfalls substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt ist mindestens eine der Gruppen Ar^3 und/oder Ar^5 eine kondensierte Arylgruppe, ausgewählt aus 1- oder 2-Naphthyl, 2-, 3- oder 9-Phenanthrenyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-

- Benzanthracenyl. Anthracen-basierte Verbindungen sind beschrieben in der US 2007/0092753 A 1 und der US 2007/0252517 A 1, z.B. 2-(4-Methylphenyl)-9, 10-di-(2-naphthyl)anthracen, 9-(2-Naphthyl)-1 0-(1 ,1'-biphenyl)anthracen und 9,10-Bis[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]anthracen, 5 9,10-Diphenylanthracen, 9,10-Bis(phenylethylyn)anthracen und 1,4-Bis(9'-ethynylanthracenyl)benzol. Bevorzugt sind auch Verbindungen mit zwei Anthraceneinheiten (US 2008/0193796 A1), z.B. 10,10--~~Bis~~[1,1\4', 1"]terphenyl-2-yl-9,9'-bisanthracenyl.
- 10 Weitere bevorzugte Verbindungen sind Derivate von Arylamin, Styrylamin, Fluorescein, Diphenylbutadien, Tetraphenylbutadien, Cyclopentadiene, Tetraphenylcyclopentadien, Pentaphenylcyclopentadien, Cumarin, Oxadiazol, Bisbenzoxazolin, Oxazol, Pyridin, Pyrazin, Imin, Benzothiazol, Benzoxazol, Benzimidazol (US 2007/0092753 A1), z.B. 2,2',2"- (1 ,3,5-Phenyl)tris[1-phenyl-1 H-benzimidazol], Aldazin, Stilben, Styrylarylen-derivate, z.B. 9,10-Bis[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]anthracen und Distyrylarylen-Derivate (US 5121029), Diphenylethylen, Vinylanthracen, Diaminocarbazol, Pyran, Thiopyran, Diketopyrrolopyrrol, Polymethin, Zimtsäureestern und Fluoreszenzfarbstoffen.
- 15 20 Besonders bevorzugt sind Derivate von Arylamin und Styrylamin, z.B. TNB (= 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-(2-naphthyl)amino]biphenyl). Metall-Oxinoid-Komplexe wie LiQ oder **AIQ3** können als Co-Hosts verwendet werden.
- 25 30 Bevorzugte Verbindung mit Oligoarylen als Matrix sind in der US 2003/0027016 A 1, der US 7326371 B2, der US 2006/043858 A, der WO 2007/1 14358, der WO 08/145239, der JP 3148176 B2, der EP 1009044, der US 2004/018383, der WO 2005/061656 A 1, der EP 0681019 B1, der WO 2004/013073 A 1, der US 5077142, der WO 2007/065678 und der DE 102009005746 dargelegt, wobei besonders bevorzugte Verbindungen durch die Formeln H-2 bis H-8 beschrieben sind.

5

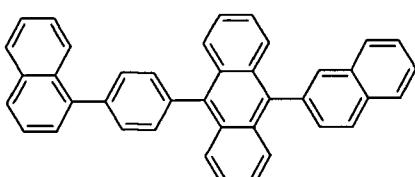


Formel H-2

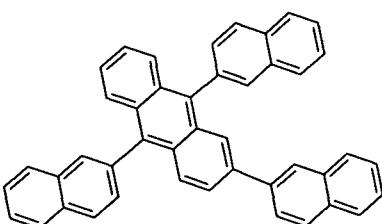


Formel H-3

10

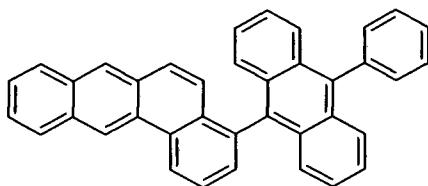


Formel H-4

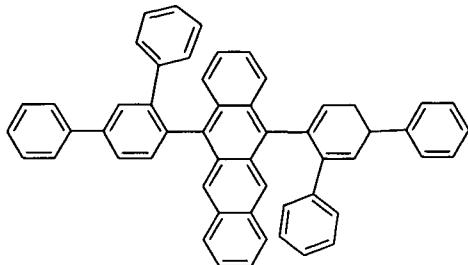


Formel H-5

15

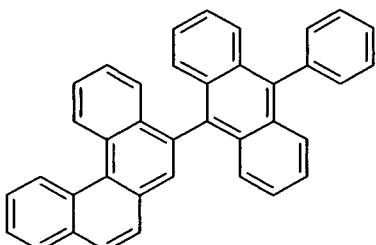


Formel H-6



Formel H-7

20



Formel H-8

25

Weiterhin umfassen Verbindungen, die als Host- oder Matrixmaterialien eingesetzt werden können, Materialien, die zusammen mit phosphoreszierenden Emittoren eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen, die auch 30 als Strukturelemente in Polymeren eingesetzt werden können, gehören

CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), Carbazolderivate (z.B. gemäß der WO 05/039246, der US 2005/0069729, der JP 2004/288381, der EP 1205527 oder der WO 08/086851), Azacarbazole (z.B. gemäß der EP 1617710, der EP 161771 1, der EP 1731584 oder der JP 2005/347160),

5 Ketone (z.B. gemäß der WO 04/093207 oder der DE 102008033943), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z.B. gemäß der WO 05/003253), Oligophenylene, aromatische Amine (z.B. gemäß der US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z.B. gemäß der WO 07/137725), Silane (z.B. gemäß der WO 05/111172), 9,9-Diarylfluorenderivate (z.B. gemäß der

10 DE 102008017591), Azaborole oder Boronester (z.B. gemäß der WO 06/117052), Triazin-Derivate (z.B. gemäß der DE 102008036982), Indolocarbazolderivate (z.B. gemäß der WO 07/063754 oder der WO 08/056746), Indenocarbazolderivate (z.B. gemäß der DE 102009023155 und der DE 102009031021), Diazaphosphholderivate (z.B. gemäß der DE

15 102009022858), Triazol-Derivate, Oxazole und Oxazol-Derivate, Imidazol-Derivate, Polyarylalkan-Derivate, Pyrazolin-Derivate, Pyrazolon-Derivate, Distyrylpyrazin-Derivate, Thiopyrandioxid-Derivate, Phenylendiamin-Derivate, tertiäre aromatische Amine, Styrylamine, Amino-substituierte Chalcon-Derivate, Indole, Hydrazon-Derivate, Stilben-Derivate, Silazan-

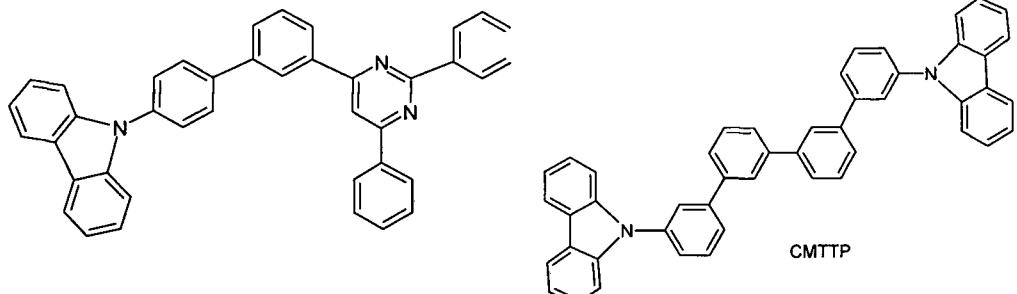
20 Derivate, aromatische Dimethyliden-Verbindungen, Carbodiimid-Derivate, Metallkomplexe von 8-Hydroxychinolin-Derivaten wie z.B. **AIQ3**, die 8-Hydroxychinolin-Komplexe können auch Triarylaminophenol-Liganden enthalten (US 2007/0134514 A1), Metallkomplex-Polysilan-Verbindungen sowie Thiophen-, Benzothiophen- und Dibenzothiophen-Derivate.

25

Beispiele für bevorzugte Carbazol-Derivate sind mCP (= 1,3-N,N-dicarbazol-benzol (= 9,9'-(1,3-Phenylen)bis-9H-carbazol)) (Formel H-9), CDBP (= g,g'^-Dimethylfl 1'-biphenylH^diyObis-gH-carbazol), 1,3-Bis(N,N'-dicarbazol)benzol (= 1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzol), PVK (Polyvinylcarbazol), 3,5-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl sowie CMTTP (Formel H10). Besonders bevorzugte Verbindungen sind in der

US 2007/0128467 A 1 und der US 2005/0249976 A 1 dargelegt (Formeln H-11 bis H-13).

5

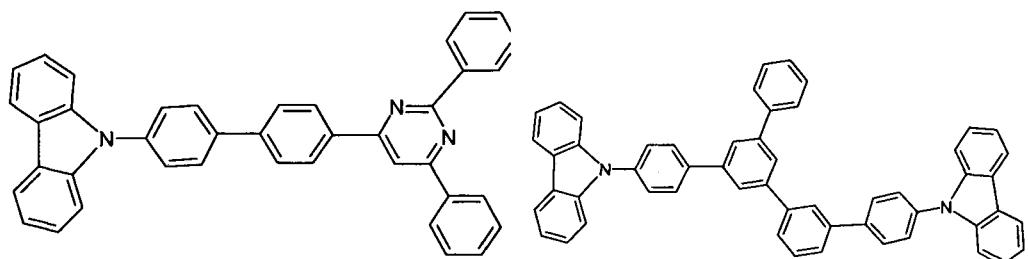


10

Formel H-9

Formel H-10

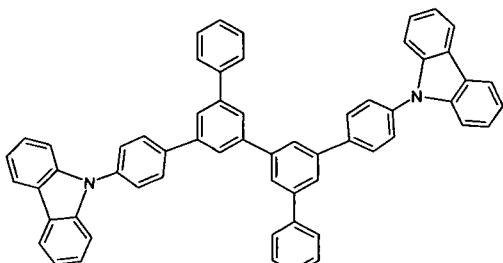
15



Formel H-11

Formel H-12

20

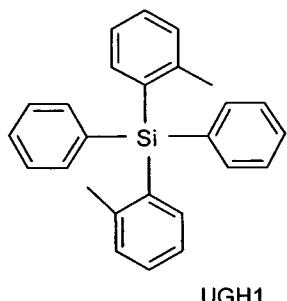


25

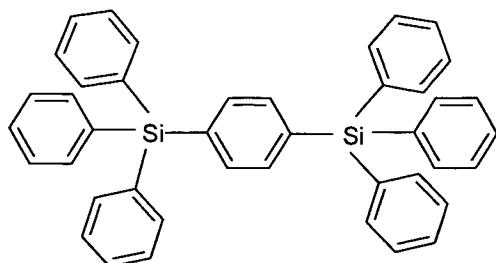
Formel H-13

30

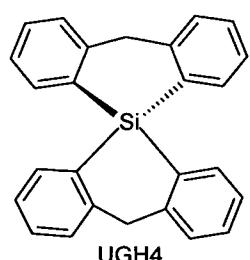
Bevorzugte Si-Tetraaryle werden z.B. in der US 2004/02091 15, der US 2004/02091 16, der US 2007/0087219 A 1 und in H. Gilman, E.A. Zuech, Chemistry & Industry (London, United Kingdom), 1960, 120 dargelegt. Besonders bevorzugte Si-Tetraaryle werden durch die Formeln H-14 bis H-21 beschrieben.



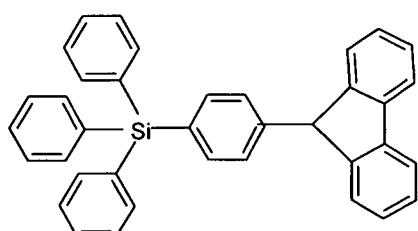
Formel H-14



UGH2

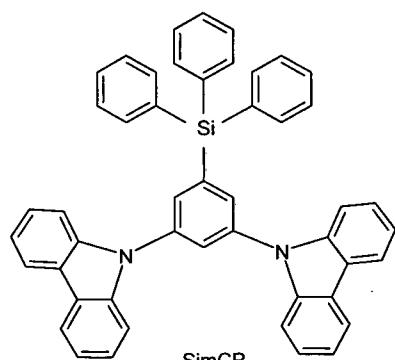


Formel H-1 6

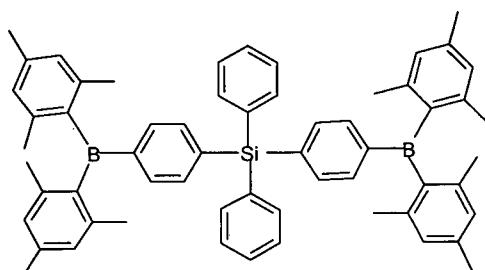


TPSi-F

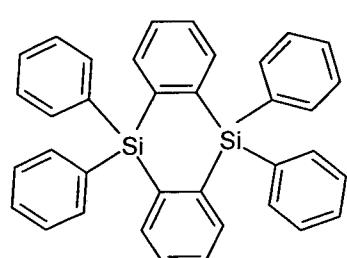
Triphenyl-[4-(9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)phenyl]silane



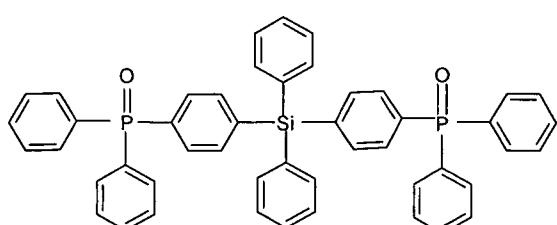
Formel H-18



Formel H-19



Formel H-20

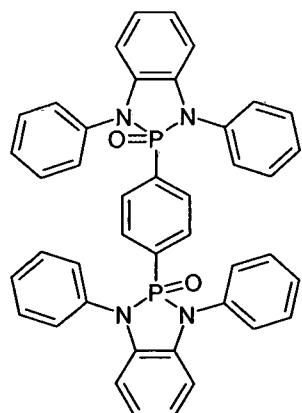


Formel H-21

Besonders bevorzugte Verbindungen zur Herstellung der Matrix für phosphoreszierende Dotanden sind unter anderem in der DE 102009022858, der DE 102009023155, der EP 652273 B 1, der WO 07/063754 und der WO 08/056746 dargelegt, wobei besonders bevorzugte

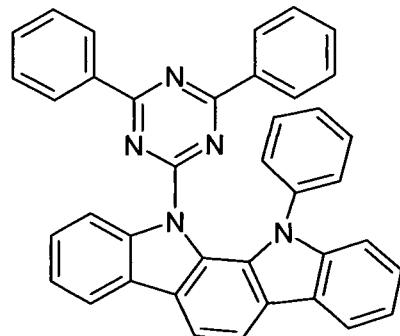
5 Verbindungen durch die Formeln H-22 bis H-25 beschrieben werden.

10



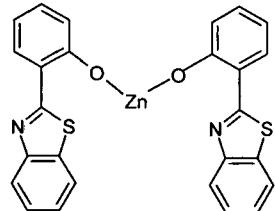
15

Formel H-22

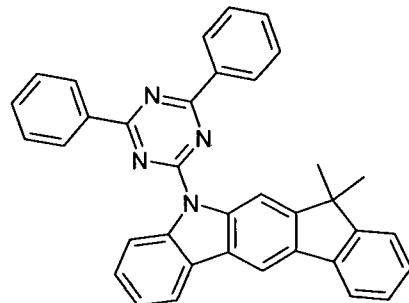


Formel H-23

20



Formel H-24



Formel H-25

25

Im Hinblick auf die erfindungsgemäß einsetzbaren funktionalen Verbindungen, die als Hostmaterial dienen können, sind insbesondere Stoffe bevorzugt, die mindestens ein Stickstoffatom aufweist. Hierzu gehören vorzugsweise aromatische Amine, Triazin- und Carbazol-Derivate. So zeigen insbesondere Carbazol-Derivate eine überraschend hohe Effizienz. Triazin-Derivate führen unerwartet zu hohen Lebensdauern der elektronischen Vorrichtungen mit den genannten Verbindungen.

30

- Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem Ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z.B. in der WO 2010/108579 beschrieben.
- 5
- 10 Weiterhin können Verbindungen eingesetzt werden, welche den Übergang vom Singulett- zum Tripletzustand verbessern und welche, unterstützend zu den funktionalen Verbindungen mit Emittereigenschaften eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Verbindungen verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z.B. in der WO 04/070772 A2 und der WO 04/1 13468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z.B. in der WO 05/040302 A 1 beschrieben werden.
- 15
- 20 Unter n-Dotanden werden hierin Reduktionsmittel, d.h. Elektronendonatoren verstanden. Bevorzugte Beispiele für n-Dotanden sind W(hpp)4 und weitere elektronenreiche Metallkomplexe gemäß der WO 2005/086251 A2, P=N-Verbindungen (z.B. WO 2012/175535 A 1, WO 2012/175219 A1), Naphthylencarbodiimide (z.B. WO 2012/168358 A1), Fluorene (z.B. WO 2012/031735 A1), Radikale und Diradikale (z.B. EP 1837926 A 1, WO 2007/107306 A1), Pyridine (z.B. EP 2452946 A 1, EP 2463927 A1), N-heterocyclische Verbindungen (z.B. WO 2009/000237 A1) und Acridine sowie Phenazine (z.B. US 2007/145355 A1).
- 25
- 30 Weiterhin können die Nanopartikel als funktionales Material ein Wide-Band-Gap-Material enthalten. Unter Wide-Band-Gap-Material wird ein Material im Sinne der Offenbarung der US 7,294,849 verstanden. Diese Systeme

zeigen besondere vorteilhafte Leistungsdaten in elektrolumineszierenden Vorrichtungen.

Vorzugsweise kann die als Wide-Band-Gap-Material eingesetzte
5 Verbindung eine Bandlücke (band gap) von 2.5 eV oder mehr, bevorzugt
3.0 eV oder mehr und ganz bevorzugt von 3.5 eV oder mehr aufweisen. Die
Bandlücke kann unter anderem durch die Energieniveaus des highest
occupied molecular orbital (HOMO) und des lowest unoccupied molecular
orbital (LUMO) berechnet werden.

10 Weiterhin können die Nanopartikel als funktionales Material ein
Lochblockiermaterial (hole blocking material; HBM) umfassen. Ein
Lochblockiermaterial bezeichnet ein Material welches in einem
Mehrschichtverbund die Durchleitung von Löchern (positive Ladungen)
15 verhindert oder minimiert, insbesondere falls dieses Material in Form einer
Schicht benachbart zu einer Emissionsschicht oder einer lochleitenden
Schicht angeordnet ist. Im Allgemeinen hat ein Lochblockiermaterial ein
niedrigeres HOMO-Niveau als das Lochtransportmaterial in der
benachbarten Schicht. Lochblockierschichten werden häufig zwischen der
20 lichtemittierenden Schicht und der Elektronentransportschicht in OLEDs
angeordnet.

Grundsätzlich kann jedes bekannte Lochblockiermaterial eingesetzt
werden. Zusätzlich zu weiteren Lochblockiermaterialien, die an anderen
25 Stellen in der vorliegenden Anmeldung dargelegt werden, sind
zweckmäßige Lochblockiermaterialien Metallkomplexe (US 2003/0068528),
wie z.B. Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(4-phenylphenolato)-aluminium(III)
(BAIQ). Fac-tris(1-phenylpyrazolato-N,C2)iridium(III) (Ir(ppz)3) wird
ebenfalls für diese Zwecke eingesetzt (US 2003/0175553 A1).
30 Phenanthrolin-Derivate, wie z.B. BCP, oder Phthalimide, wie z.B. TMPP
können ebenfalls eingesetzt werden.

Weiterhin werden zweckmäßige Lochblockiermaterialien in der WO 00/70655 A2, der WO 01/41512 und der WO 01/93642 A 1 beschrieben.

Weiterhin können die Nanopartikel als funktionelles Material ein

- 5 Elektronenblockiermaterial (electron blocking material; EBM) umfassen. Ein Elektronenblockiermaterial bezeichnet ein Material welches in einem Mehrschichtverbund die Durchleitung von Elektronen verhindert oder minimiert, insbesondere falls dieses Material in Form einer Schicht benachbart zu einer Emissionsschicht oder eine elektronenleitenden 10 Schicht angeordnet ist. Im Allgemeinen hat ein Elektronenblockiermaterial ein höheres LUMO Niveau als das Elektronentransportmaterial in der benachbarten Schicht.

Grundsätzlich kann jedes bekannte Elektronenblockiermaterial eingesetzt

- 15 werden. Zusätzlich zu weiteren Elektronenblockiermaterialien, die an anderen Stellen in der vorliegenden Anmeldung dargelegt werden, sind zweckmäßige Elektronenblockiermaterialien Übergangsmetall-Komplexe wie beispielsweise Ir(ppz)₃ (US 2003/0175553).

- 20 Vorzugsweise kann das Elektronenblockiermaterial ausgewählt sein aus Aminen, Triarylaminen und deren Derivativen.

Weiterhin können die Nanopartikel als funktionelles Material ein

- Excitonenblockiermaterial (exciton blocking material; ExBM) umfassen. Ein 25 Excitonenblockiermaterial bezeichnet ein Material welches in einem Mehrschichtverbund die Durchleitung von Excitonen verhindert oder minimiert, insbesondere falls dieses Material in Form einer Schicht benachbart zu einer Emissionsschicht angeordnet ist.

- 30 Das Excitonenblockiermaterial sollte vorzugsweise ein höheres Triplett- oder Singulett-Niveau aufweisen als die Emissionsschicht oder eine andere benachbarte Schicht.

- In der Fachwelt ist die Auswahl geeigneter Verbindungen weithin bekannt, wobei die Eignung von Verbindungen als Excitonenblockiermaterial von der Energiefülle der benachbarten Schicht abhängig ist. Vorzugsweise kann
- 5 angenommen werden, dass ein zweckmäßiges Excitonenblockiermaterial eine größere Energiefülle - Singulett- oder Triplett-Energiefülle - aufweist als das funktionale Material der benachbarten Schicht, vorzugsweise der Emitterschicht.
- 10 Zusätzlich zu weiteren Excitonenblockiermaterialien, die an anderen Stellen in der vorliegenden Anmeldung dargelegt werden, zählen zu den zweckmäßigen Excitonenblockiermaterialien substituierte Triarylamine, wobei substituierte Triarylamine unter anderem in der US 2007/0134514 A 1 ausführlich dargelegt werden. Beispiele sind unter anderem MTDATA oder
- 15 4,4',4"-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamin (TDATA), wobei diese Verbindungen bevorzugt als Excitonenblockiermaterialien für Elektronenblockiermaterial eingesetzt werden können.
- Weiterhin sind N-substituierte Carbazol-Verbindungen, wie z.B. TCTA, oder
- 20 Heterocyclen, wie z.B. BCP, zweckmäßig.
- Metallkomplexe, beispielsweise Ir(ppz)₃ or Alq₃, können ebenfalls für diesen Zweck eingesetzt werden.
- 25 Ein Farbmittel ist nach DIN 55943 die Sammelbezeichnung für alle farbgebenden Stoffe. Zu den farbgebenden Stoffen gehören unter anderem lösliche Farbstoffe und anorganische oder organische Pigmente. Diese Farbmittel können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren eingesetzt werden. So können insbesondere Mischungen organischer
- 30 Farbpigmente mit löslichen organischen Farbstoffen eingesetzt werden. Weiterhin können Mischungen eingesetzt werden, die anorganische und organische Farbpigmente umfassen. Darüber hinaus können Mischungen

verwendet werden, die zusätzlich zu den anorganischen Farbpigmenten lösliche organische Farbstoffe enthalten. Weiterhin sind Mischungen zweckmäßig, die lösliche Farbstoffe und anorganische und organische Pigmente umfassen.

5

Die von den Farbmitteln aufgenommene Lichtenergie kann auf andere Materialien in Form von Licht oder jeder anderen Energieform übertragen werden.

10 Vorzugsweise werden Farbmittel eingesetzt, die im Zusammenhang mit organischen Solarzellen (O SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen elektrischen Sensoren oder anderen elektronischen Vorrichtungen, die Licht absorbieren, Verwendung finden.

15

Zusätzlich zu weiteren Farbmitteln, die an anderen Stellen in der vorliegenden Anmeldung dargelegt werden, gehören zu den zweckmäßigen Farbmitteln Phthalocyanine, Azo-Farbstoffe, Perylen-Diimide, Porphyrine, Squarainen sowie Isomere und Derivate dieser Verbindungen.

20

Vorzugsweise kann das Farbmittel ausgewählt sein aus der Gruppe der Perylene, Ruthenium-Farbstoffe, Phthalocyanine, Azo-Farbstoffe, Perylen-Diimide, Porphyrine und Squarainen. Ferner sind die von Yu Bai et. al., in Nature Materials, Vol. 7, 626 (2008) und von B. O'Regan et. al., in Nature 353, 737 (1991), beschriebenen Ruthenium-Komplexe und die von Bessho et al, in Chem. Commun. 3717 (2008), dargelegten Komplexe auf Basis von Kupfer.

25 Weitere geeignete Farbmittel stammen aus der Gruppe der Acridine, Anthrachinone, Arylmethane, Diarylmethane, Triarylmethan-, Azo-Farbstoffe, Cyanin-, Diazonium-Farbstoffe, Nitro-Farbstoffe, Nitroso-Farbstoffe, Chinon-Imine, Azin-Farbstoffe, Eurhodinen, Safranine, Induline,

Indamine, Indophenole, Oxazine, Oxazone, Thiazine, Thiazole, Xanthene, Fluorene, Pyronine, Fluorone und Rhodamine.

- Neben den zuvor dargelegten Farbmitteln können die Nanopartikel
- 5 ladungsgenerierende Materialien enthalten, die eine ähnliche Funktion wie die Farbmittel aufweisen. Ladungsgenerierende Materialien werden beispielsweise für elektrophotographische Vorrichtungen verwendet. So werden ladungsgenerierende Materialien beispielsweise von Paul M.Borsenberger und David S.Weiss in Organic Photoreceptors for
- 10 Xerography; Marcel Dekker, Inc., 1998, Chapter 6, und bei K. Y. Law, Chem. Rev. Vol. 93, 449-486 (1993) zusammengefasst, so dass diese ladungsgenerierenden Materialien ebenfalls als zweckmäßiges Farbmittel angesehen werden können.
- 15 Ferner stellen organische Verbindungen, die ein kondensiertes Ringsystem umfassen, wie beispielsweise Anthracen-, Naphthalin-, Pentacen- und Tetracen-Derivate, geeignete Farbmittel dar.
- Weiterhin können bevorzugte funktionelle Verbindungen, die in den
- 20 Nanopartikeln als organisch funktionelles Material eingesetzt werden können, ein Molekulargewicht von höchstens 10000 g/mol, besonders bevorzugt von höchstens 5000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von höchstens 3000 g/mol aufweisen.
- 25 Von besonderem Interesse sind des Weiteren funktionale Verbindungen, die sich durch eine hohe Glasübergangstemperatur auszeichnen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere funktionelle Verbindungen, die in den Nanopartikeln als organisch funktionelles Material eingesetzt werden können, bevorzugt, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens
- 30 70°C, besonders bevorzugt von mindestens 100°C, ganz besonders bevorzugt von mindestens 125°C und insbesondere bevorzugt von mindestens 150°C aufweisen, bestimmt nach DIN 51005.

Die Nanopartikel können als organisch funktionelle Materialien auch Polymere enthalten. Die zuvor als organisch funktionellen Materialien dargelegten Verbindungen, die vielfach ein relativ geringes
5 Molekulargewicht aufweisen, können auch mit einem Polymer gemischt werden. Ebenso ist es möglich, diese Verbindungen kovalent in ein Polymer einzubauen. Dies ist insbesondere möglich mit Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie
10 Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind. Diese können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die
15 Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Polymere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

Polymere, die als organisch funktionelle Materialien eingesetzt werden
20 können, umfassen vielfach Einheiten oder Strukturelemente, die im Rahmen der zuvor dargelegten Verbindungen beschrieben wurden, u.a. solche, wie sie in der WO 02/077060 A 1, in der WO 2005/014689 A2 und in der WO 2011/076314 A 1 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung betrachtet.
25 Die funktionellen Materialen können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

Gruppe 1: Strukturelemente, die Lochinjektions- und/oder
30 Lochtransporteigenschaften erzeugen können;

Gruppe 2: Strukturelemente, die Elektroneninjektions- und/oder
Elektronentransporteigenschaften erzeugen können;

Gruppe 3: Strukturelemente, welche die in Bezug auf Gruppe 1 und 2 dargelegten Eigenschaften kombinieren;

5 Gruppe 4: Strukturelemente, welche lichtemittierende Eigenschaften aufweisen, insbesondere phosphoreszierende Gruppen;

Gruppe 5: Strukturelemente, welche den Übergang vom so genannten Singulett- zum Tripletzustand verbessern;

10 Gruppe 6: Strukturelemente, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;

15 Gruppe 7: Strukturelemente, welche typischerweise als Backbone verwendet werden;

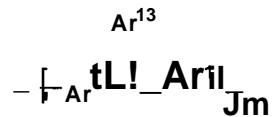
Gruppe 8: Strukturelemente, welche die Absorptionseigenschaften des Polymers beeinflussen, so dass diese als Farbmittel angesehen werden können.

20 Die Strukturelemente können hierbei auch verschiedene Funktionen aufweisen, so dass eine eindeutige Zuordnung nicht zweckmäßig sein muss. Beispielsweise kann ein Strukturelement der Gruppe 1 ebenfalls als Backbone dienen.

25 Vorzugsweise kann das als organisch funktionelles Material eingesetzte Polymer mit Lochtransport- oder Lochinjektionseigenschaften, umfassend Strukturelemente gemäß Gruppe 1, Einheiten aufweisen, die den Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterialien entsprechen, die zuvor 30 dargelegt wurden.

Weitere bevorzugte Strukturelemente der Gruppe 1 sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylen-diamin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO. Diese Arylamine und
 5 Heterocyclen weisen vorzugsweise ein HOMO von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV auf.

Bevorzugt sind unter anderem Polymere mit Lochtransport- oder
 Lochinjektionseigenschaften, umfassend zumindest eine der folgenden
 10 Wiederholungseinheit gemäß Formel HTP-1



HTP-1

15

worin die Symbole die folgende Bedeutung aufweisen:

Ar^{11} ist für unterschiedliche Wiederholungseinheiten jeweils gleich oder
 verschiedene, eine Einfachbindung, oder eine einkernige oder
 20 mehrkernige Arylgruppe, die optional substituiert sein kann;

Ar^{12} ist für unterschiedliche Wiederholungseinheiten jeweils gleich oder
 verschiedene, eine einkernige oder mehrkernige Arylgruppe, die
 optional substituiert sein kann;

25

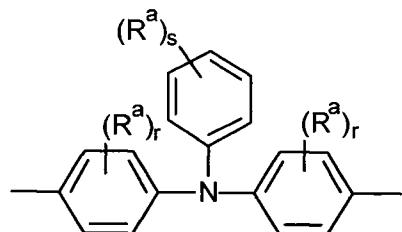
Ar^{13} ist für unterschiedliche Wiederholungseinheiten jeweils gleich oder
 verschiedene, eine einkernige oder mehrkernige Arylgruppe, die
 optional substituiert sein kann;

30

m ist 1, 2 or 3.

Besonders bevorzugt sind Wiederholungseinheiten der Formel HTP-1, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Einheiten der Formeln HTP-1 A bis HTP-1 C:

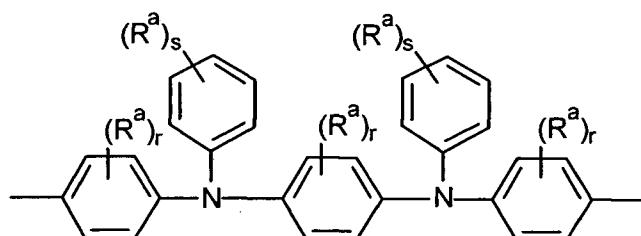
5



10

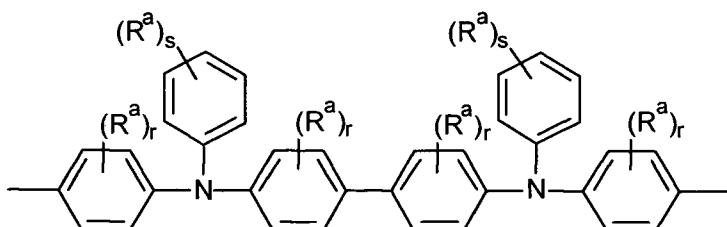
HTP-1A

15



HTP-1B

20



25

HTP-1 C

worin die Symbole die folgende Bedeutung aufweisen:

R^a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Gruppe, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Aralkyl-, Aryloxy-, Arylthio-,

30

Alkoxycarbonyl-, Silyl-, Carboxygruppe, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitro-Gruppe oder eine Hydroxy-Gruppe;

r ist 0, 1, 2, 3 oder 4 und

5

s ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5.

Bevorzugt sind unter anderem Polymere mit Lochtransport- oder Lochinjektionseigenschaften, umfassend zumindest eine der folgenden Wiederholungseinheit gemäß Formel HTP-2



worin die Symbole die folgende Bedeutung aufweisen:

15

T¹ und T² sind unabhängig ausgewählt aus Thiophen, Selenophen, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Pyrrol, Anilin, wobei diese Gruppen mit einem oder mehreren Resten R^b substituiert sein können;

20

R^b ist bei jedem Auftreten unabhängig ausgewählt aus Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X, -C(=O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₂H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, einer optional substituierten Silyl-, Carbyl- oder Hydrocarbyl-Gruppe mit 1 bis 40

25 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann und optional eine oder mehrere Heteroatome umfassen kann;

30 R⁰ und R⁰⁰ sind jeweils unabhängig H oder eine optional substituierte Carbyl- oder Hydrocarbyl-Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann und optional eine oder mehrere Heteroatome umfassen kann;

Ar⁷ und Ar⁸ stellen unabhängig voneinander eine einkernige oder mehrkernige Aryl- oder Heteroarylgruppe dar, die optional substituiert sein kann und optional an die 2,3 Position von einer oder beiden benachbarten

5 Thiophen- oder Selenophen-Gruppen gebunden sein kann;

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

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

10

Bevorzugte Beispiele für Polymere mit Lochtransport- oder Lochinjektionseigenschaften sind unter anderem in der WO 2007/131582 A 1 und der WO 2008/009343 A 1 beschrieben.

15

Vorzugsweise kann das als organisch funktionelles Material eingesetzte Polymer mit Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransport-eigenschaften, umfassend Strukturelemente gemäß Gruppe 2, Einheiten aufweisen, die den Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransport-materialien entsprechen, die zuvor dargelegt wurden.

20

Weitere bevorzugte Strukturelemente der Gruppe 2, die Elektronen-injektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften umfassen, sind z.B.

von Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin- und Phenazin-Gruppen abgeleitet, aber auch Triarylboran-

25

gruppen oder weitere O, S-oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO-Niveau. Vorzugsweise weisen diese Strukturelemente der Gruppe 2 ein LUMO von weniger als -2,7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,8 eV auf.

30

Vorzugsweise kann das organisch funktionelle Material ein Polymer sind, welches Strukturelemente gemäß Gruppe 3 umfasst, wobei

Strukturelemente, welche die Loch- und die Elektronenmobilität verbessern

(d.h. Strukturelemente gemäß Gruppen 1 und 2) direkt miteinander verbunden sind. Einige dieser Strukturelemente können hierbei als Emitter dienen, wobei die Emissionsfarben beispielsweise ins Grüne, Rote oder Gelbe verschoben werden können. Ihre Verwendung ist daher
5 beispielsweise für die Erzeugung von anderen Emissionsfarben oder einer Breitband-Emission durch Polymere zweckmäßig, die ursprünglich blau emittieren.

Vorzugsweise kann das als organisch funktionelles Material eingesetzte
10 Polymer mit lichtemittierenden Eigenschaften, umfassend Strukturelemente gemäß Gruppe 4, Einheiten aufweisen, die den Emittermaterialien entsprechen, die zuvor dargelegt wurden. Hierbei sind Polymere mit phosphoreszierenden Gruppen bevorzugt, insbesondere die zuvor dargelegten emittierenden Metall-Komplexe, welche entsprechende
15 Einheiten mit Elementen der Gruppe 8 bis 10 enthalten (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).

Vorzugsweise kann das als organisch funktionelles Material eingesetzte
20 Polymer mit Einheiten der Gruppe 5, welche den Übergang vom so genannten Singulett- zum Triplettzustand verbessern, zur Unterstützung von phosphoreszierenden Verbindungen, vorzugsweise die zuvor dargelegten Polymere mit Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt werden. Hierbei kann eine polymere Triplett-Matrix verwendet werden.

25 Geeignet für diesen Zweck sind insbesondere Carbazol- und verbundene Carbazoldimereinheiten, wie in der DE 10304819 A 1 und der DE 10328627 A 1 beschrieben. Auch für diesen Zweck geeignet sind Keton-, Phosphinoxid-, Sulfoxid-, Sulfon-, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen, wie in der DE 10349033 A 1 beschrieben. Weiterhin können
30 bevorzugte Struktureinheiten von Verbindungen abgeleitet sein, die zuvor im Zusammenhang mit den Matrixmaterialien beschrieben wurden, die zusammen mit phosphoreszierenden Verbindungen eingesetzt werden.

Vorzugsweise ist das weitere organische funktionelle Material ein Polymer, das Einheiten der Gruppe 6 umfasst, die die Morphologie und/oder Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen. Dies sind neben den oben
5 genannten Polymeren, solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht zu den oben genannten Gruppen zählen. Diese Gruppen haben demgemäß nur geringe oder keine Auswirkungen auf die Ladungsträgermobilitäten, die nicht metallorganische Komplexe oder den Singulett-
10 Tripletts-Übergang.

Derartige Struktureinheiten können die Morphologie und/oder Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Struktureinheit können diese Polymere daher auch als Emitter verwendet
15 werden.

Im Fall von fluoreszierenden OLEDs sind daher aromatische Strukturelemente mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivat-Einheiten, von denen jede mit einem oder mehreren
20 Resten substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Gruppen, die 1,4-Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthrylen-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 3,9- oder 3,10-Perylenylen-, 4,4'-Biphenylen-, 4,4"-Terphenylylen-, 4,4' bis 1,1"-Naphthylylen-, 4,4'-Tolanylen-, 4,4'-Stilbenylen- oder 4,4"-Bisstyrylarylen- Derivaten abgeleitet
25 sind.

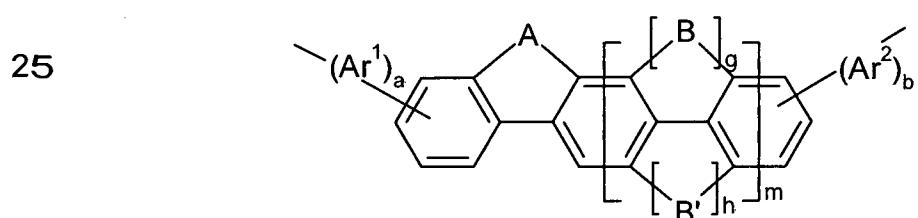
Vorzugsweise umfasst das als organisch funktionelle Material eingesetzte Polymer Einheiten der Gruppe 7, die bevorzugt aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen, die vielfach als Backbone verwendet werden, enthalten.
30

Hierzu gehören unter anderem 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, die z.B. in der US 5962631 , der

WO 2006/052457 A2 und der WO 2006/1 18345 A 1 offenbart sind,
 9,9-Spirobifluoren-Derivate, die z.B. in der WO 2003/020790 A 1 offenbart
 sind, 9,10-Phenanthren-Derivate, die z.B. in WO 2005/1 04264 A 1 offenbart
 sind, 9,10-Dihydrophenanthren-Derivate, die z.B. in der WO 2005/014689
 5 A2 offenbart sind, 5,7-Dihydrodibenzooxepin-Derivate und eis- und trans-
 Indenofluoren-Derivate, die z.B. in der WO 2004/041901 A 1 und WO
 2004/1 13412 A2 offenbart sind, und Binaphthylen-Derivate, die z.B. in der
 WO 2006/063852 A 1 offenbart sind, und weitere Einheiten, die z.B. in der
 WO 2005/056633 A 1, der EP 1344788 A 1, der WO 2007/043495 A 1, der
 10 WO 2005/033174 A 1, der WO 2003/099901 A 1 und der DE
 1020060037103 offenbart sind.

Besonders bevorzugt sind Struktureinheiten der Gruppe 7, die ausgewählt
 sind aus Fluoren-Derivaten, die z.B. in der US 5962631, der
 15 WO 2006/052457 A2 und der WO 2006/1 18345 A 1 dargelegt sind;
 Spirobifluoren-Derivate, die z.B. in der WO 2003/020790 A 1 offenbart sind;
 Benzofluoren-, Dibenzofluoren-, Benzothiophen-, Dibenzofluoren-Gruppen
 und deren Derivate, die z.B. in der WO 2005/056633 A 1, der EP 1344788
 A 1 und der WO 2007/043495 A 1 offenbart sind.

20 Ganz besonders bevorzugte Strukturelemente der Gruppe 7 werden durch
 die allgemeine Formel PB-1 dargelegt:



Formel PB-1

30 worin die Symbole die folgende Bedeutung aufweisen:

A, B und B' sind jeweils, auch für unterschiedliche Wiederholungseinheiten, gleich oder verschieden eine divalente Gruppe, die vorzugsweise ausgewählt ist aus -CR^cR^d-, -NR^C, -PR^C, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CS-, -CSe-, -P(=O)R^c-, -P(=S)R^C und -SiR^cR^d-;

5

R^c und R^d sind bei jedem Auftreten unabhängig ausgewählt aus H, Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X, -C(=O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, einer optional substituierten Silyl-, Carbyl- oder Hydrocarbyl-Gruppe

10 mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann und optional eine oder mehrere Heteroatome umfassen kann, wobei die Gruppen R^c und R^d optional eine Spirogruppe mit einem Fluorenrest bilden können, an den sie gebunden sind;

15 X ist Halogen;

R⁰ und R⁰⁰ sind jeweils unabhängig H oder eine optional substituierte Carbyl- oder Hydrocarbyl-Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann und optional eine oder mehrere Heteroatome 20 umfassen kann;

g ist jeweils unabhängig 0 oder 1 und h ist jeweils unabhängig 0 oder 1, wobei in einer Untereinheit die Summe von g und h vorzugsweise 1 ist;

25 m ist eine ganze Zahl ≥ 1 ;

Ar¹ und Ar² stellen unabhängig voneinander eine einkernige oder mehrkernige Aryl- oder Heteroarylgruppe dar, die optional substituiert sein kann und optional an die 7,8-Position oder die 8,9-Position von einer 30 Indenofluoren-Gruppen gebunden sein kann;

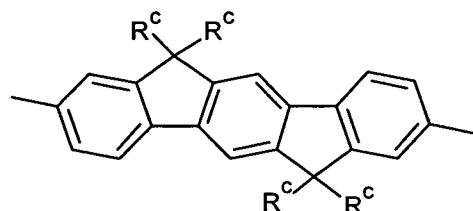
a und b sind unabhängig voneinander 0 oder 1.

Falls die Gruppen R^c und R^d eine Spirogruppe mit der Fluorengruppe, an die diese Gruppen gebunden sind, bilden, so stellt diese Gruppe vorzugsweise ein Spirobifluoren dar.

5

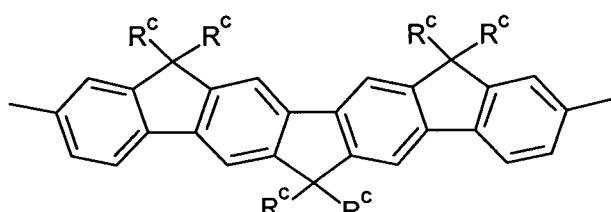
Besonders bevorzugt sind Wiederholungseinheiten der Formel PB-1, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Einheiten der Formeln PB-1A bis PB-1E:

10



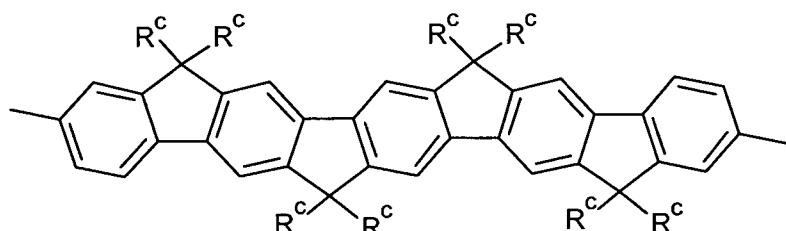
Formel PB-1A

15



Formel PB-1B

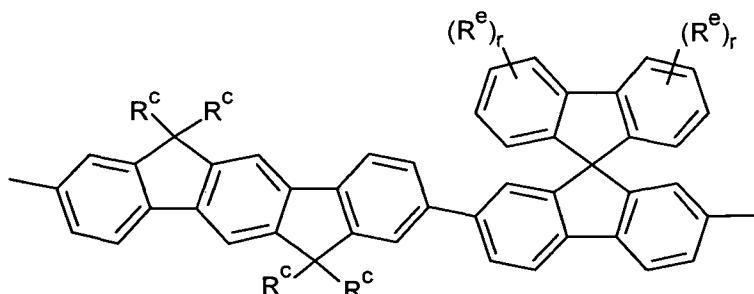
20



Formel PB-1C

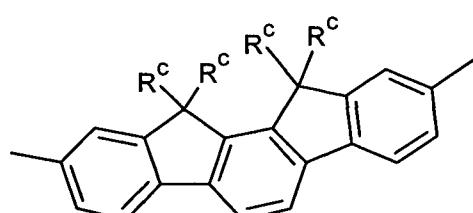
30

5



Formel PB-1D

10



Formel PB-1E

15

wobei R^c die zuvor für Formel PB-1 dargelegte Bedeutung hat, r 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, und R^e die gleiche Bedeutung hat wie der Rest R^c .

20

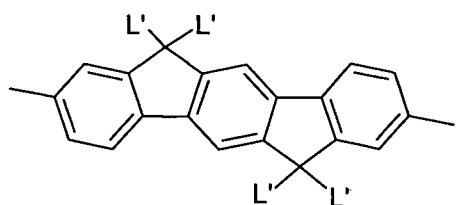
R^e ist vorzugsweise F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰⁰, -C(=O)X, -C(=O)R°, -NR°R⁰⁰, eine optional substituierte Silyl-, Aryl oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 40, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylcarbonlyoxy- oder Alkoxycarbonyloxy-Gruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, wobei eine oder mehrere Wasserstoffatome optional durch F oder Cl substituiert sein können, und die Gruppen $R^°$, R^{00} und X die zuvor für Formel PB-1 dargelegte Bedeutung haben.

25

30

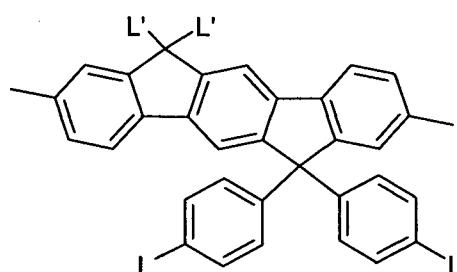
Besonders bevorzugt sind Wiederholungseinheiten der Formel PB-1, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Einheiten der Formeln PB-1 F bis PB-1 1:

5



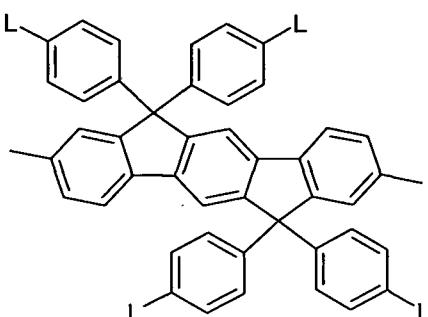
Formel PB-1F

10



Formel PB-1G

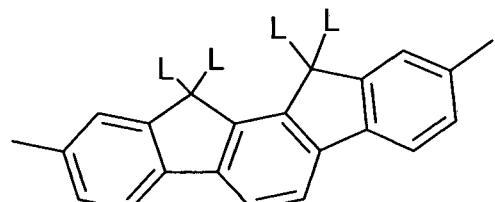
15



20

Formel PB-1H

25



Formel PB-1 I

30

worin die Symbole die folgende Bedeutung aufweisen:

L ist H, Halogen oder eine gegebenenfalls fluorierte, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 12 C-Atomen und steht vorzugsweise für H, F, Methyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Pentoxy oder Trifluormethyl; und

5

L' eine gegebenenfalls fluorierte, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 12 C-Atomen und steht vorzugsweise für n-Octyl oder n-Octyloxy.

10 Bevorzugt sind zur Durchführung der vorliegenden Erfindung Polymere, welche mehr als eine der zuvor dargelegten Strukturelemente der Gruppen 1 bis 7 aufweisen. Weiterhin kann vorgesehen sein, dass vorzugsweise die Polymere mehr als eine der zuvor dargelegten Strukturelemente aus einer Gruppe aufweisen, also Mischungen von Strukturelementen, die aus einer
15 Gruppe ausgewählt sind, umfassen.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Polymere, die neben mindestens einem Strukturelement, welches lichtemittierende Eigenschaften (Gruppe 4), vorzugsweise mindestens eine phosphoreszierende Gruppe aufweist,
20 zusätzlich mindestens ein weiteres Strukturelement der zuvor dargelegten Gruppen 1 bis 3, 5 oder 6 umfassen, wobei diese vorzugsweise ausgewählt sind aus den Gruppen 1 bis 3.

Der Anteil der verschiedenen Klassen von Gruppen, falls im Polymer
25 vorhanden, kann in weiten Bereichen liegen, wobei diese dem Fachmann bekannt sind. Überraschende Vorteile können dadurch erzielt werden, dass der Anteil einer in einem Polymer vorhandenen Klasse, die jeweils ausgewählt ist aus den zuvor dargelegten Strukturelementen der Gruppen 1 bis 7, vorzugsweise jeweils mindestens 5 Mol-%, besonders bevorzugt
30 jeweils mindestens 10 Mol-% beträgt.

Die Herstellung von weiß emittierenden Copolymeren wird unter anderem in der DE 10343606 A 1 detailliert dargelegt.

Zur Verbesserung der Löslichkeit können die Polymere entsprechende

- 5 Gruppen aufweisen. Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass die
Polymere Substituenten aufweisen, so dass im Mittel pro
Wiederholungseinheit zumindest 2 nicht-aromatische Kohlenstoffatome,
besonders bevorzugt mindestens 4 und ganz besonders bevorzugt
mindestens 8 nicht-aromatische Kohlenstoffatome enthalten sind, wobei
10 sich der Mittelwert auf das Zahlenmittel bezieht. Hierbei können einzelne
Kohlenstoffatome z.B. durch O oder S ersetzt sein. Es ist jedoch möglich,
dass ein gewisser Anteil, gegebenenfalls alle Wiederholungseinheiten
keine Substituenten aufweisen, die nicht-aromatische Kohlenstoffatome
umfassen. Hierbei sind kurzkettige Substituenten bevorzugt, da langkettige
15 Substituenten nachteilige Auswirkungen auf Schichten haben können, die
unter Verwendung der organisch funktionellen Materialien erhalten werden
können. Vorzugsweise weisen die Substituenten höchstens 12
Kohlenstoffatome, bevorzugt höchstens 8 Kohlenstoffatome und besonders
bevorzugt höchstens 6 Kohlenstoffatome in einer linearen Kette auf.

- 20 Das als organisch funktionelle Material erfindungsgemäß eingesetzte
Polymer kann ein statistisches, alternierendes oder regioreguläres
Copolymer, ein Blockcopolymer oder eine Kombination dieser
Copolymerformen sein.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform kann das als organisch funktionelle
Material eingesetzte Polymer ein nicht-konjugiertes Polymer mit
Seitenketten sein, wobei diese Ausführungsform insbesondere für
phosphoreszierende OLEDs wichtig ist, die auf Polymeren basieren. Im
30 allgemeinen können phosphoreszierende Polymere durch radikalische
Copolymerisation von Vinylverbindungen erhalten werden, wobei diese
Vinylverbindungen mindestens eine Einheit mit einem

phosphoreszierenden Emitter und/oder mindestens eine Ladungstransport-einheit enthalten, wie dies unter anderem in der US 7250226 B2 offenbart wird. Weitere phosphoreszierende Polymere werden unter anderem in der JP 2007/21 1243 A2, der JP 2007/197574 A2, der US 7250226 B2 und der JP 2007/059939 A beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die nicht-konjugierten Polymere auf Basis von Backbone-Einheiten, die durch Spacer-Einheiten miteinander verbunden sind. Beispielhaft für solche Triplet-Emitter, die auf nicht-konjugierten Polymeren auf Basis von Backbone-Einheiten basieren, werden in der DE 102009023154 dargelegt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das nicht-konjugierte Polymer als fluoreszierender Emitter ausgestaltet sein. Bevorzugte fluoreszierende Emitter, die auf nicht-konjugierten Polymeren mit Seitenketten basieren, umfassen Anthracen-, Benzanthracen-Gruppen oder Derivate dieser Gruppen in der Seitenkette, wobei diese Polymere z.B. in der JP 2005/108556, der JP 2005/285661 und der JP 2003/338375 dargelegt sind.

Diese Polymere können vielfach als Elektronen- oder Lochtransport-materialien eingesetzt werden, wobei diese Polymere vorzugsweise als nicht-konjugierte Polymere ausgestaltet sind.

Die zuvor zitierten Druckschriften zur Beschreibung der funktionellen Verbindungen werden in die vorliegende Anmeldung zu Offenbarungszwecken durch Referenz hierauf eingefügt.

Die Nanopartikel, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sind, können sämtliche organisch funktionellen Materialien enthalten, welche zur Herstellung der jeweiligen Funktionsschicht der elektronischen Vorrichtung notwendig sind. Ist beispielsweise eine Lochtransport-,

Lochinjektions-, Elektronentransport-, Elektroneninjektionsschicht genau aus einer funktionalen Verbindung aufgebaut, so umfassen die Nanopartikel der zur Herstellung dieser Funktionsschicht eingesetzten Formulierung als organisch funktionelles Material genau diese Verbindung.

- 5 Weist eine Emissionsschicht beispielsweise einen Emitter im Kombination mit einem Matrix- oder Hostmaterial auf, so umfassen die Nanopartikel der zur Herstellung dieser Funktionsschicht eingesetzten Formulierung als organisch funktionelles Material genau die Mischung von Emitter und Matrix- oder Hostmaterial, wie dies in dieser Anmeldung an anderer Stelle
10 ausführlicher dargelegt ist.

Die Nanopartikel können unterschiedliche Mengen an Flüssigkeiten, insbesondere Lösungsmittel, bevorzugt organische Lösungsmittel aufweisen, die nach dem Auftragen der Formulierung auf ein Substrat oder
15 eine der nachfolgend auf das Substrat aufgetragenen Schichten entfernt werden.

- Diese bevorzugt organischen Lösungsmittel können zur Herstellung der Nanopartikel eingesetzt werden und/oder dazu dienen ein
20 Zusammenfließen der Nanopartikel nach oder während der Entfernung des Lösungsmittels der kontinuierlichen Phase zu erleichtern.

- Geeignete organische Lösungsmittel umfassen Ketone, Ester, Amide, Schwefelverbindungen, Nitroverbindungen, halogenierte
25 Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe.

Aromatische und heteroaromatische Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe sind bevorzugte organische Lösungsmittel.

- 30 Besonders bevorzugte organische Lösungsmittel sind z.B. Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Morpholin, Toluol, Chloroform, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan,

Aceton, Methylethyketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Ethylacetat, n-Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetralin, Decalin, Indan und/oder Mischungen dieser Verbindungen.

5

Die Lösungsmittel können einzeln oder als Mischung von zwei, drei oder mehreren Verbindungen eingesetzt werden.

Vorzugsweise umfassen die Nanopartikel geringe Mengen an

10 Lösungsmitteln, die mit dem Lösungsmittel der kontinuierlichen Phase schwer mischbar sind. Die zur Applikation eingesetzte Formulierung weist vorzugsweise höchstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt höchstens 10 Gew.-% und ganz speziell bevorzugt höchstens 5 Gew.-% an Lösungsmittel auf, die in der kontinuierlichen Phase schwer löslich oder unlöslich sind, bezogen auf das Gewicht der in der Formulierung enthaltenen Feststoffe. Die Feststoffe sind die Stoffe, die in der jeweiligen Schicht der organischen Vorrichtung nach der Herstellung derselben verbleiben.

15

20 Der Anteil an organisch funktionellem Material, welches zur Herstellung von Funktionsschichten elektronischer Vorrichtungen einsetzbar ist, liegt in der Formulierung vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10% besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 8%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 25 6% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 3 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

30 Der Anteil an grenzflächenaktivem Polymer in der Formulierung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 %, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 4 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 2 % und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,8 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Der Anteil an Lösungsmittel, welches die kontinuierliche Phase der Formulierung bildet, liegt in der Formulierung vorzugsweise im Bereich von 80 bis 99,9 %, besonders bevorzugt im Bereich von 85 bis 99 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 90 bis 98 % und insbesondere bevorzugt im Bereich von 95 bis 97 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Neben den genannten Komponenten kann die erfindungsgemäße Formulierung weitere Additive und Verarbeitungshilfsmittel umfassen.

Hierzu gehören unter anderem oberflächenaktive Stoffe, Tenside, Gleit- und Schmiermittel, Additive, die die Leitfähigkeit erhöhen, Dispergiermittel, Hydrophobisierungsmittel, Haftvermittler, Fließverbesserer, Entschäumer, Entlüfter, Verdünnungsmittel, die reaktiv oder unreakтив sein können, Füllstoffe, Hilfsstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoffe, Pigmente,

Stabilisatoren, Sensibilisatoren, Nanopartikel und Inhibitoren.

Überraschend zeigt die Formulierung auch ohne die Zugabe großer Mengen an Verarbeitungshilfsmittel oder anderen Additiven, die keine der zuvor dargelegten Funktionen in einer elektronischen Vorrichtung ausüben,

ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Applikationsfähigkeit. Daher umfasst eine Formulierung gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung vorzugsweise höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt höchstens 1 Gew.-% und ganz speziell bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-% an Additiven, beispielsweise

Verarbeitungshilfsmittel, die keine funktionelle Wirkung in den elektronischen Vorrichtungen der vorliegenden Erfindung haben und nicht zu den zuvor dargelegten grenzflächenaktiven Polymeren, vorzugsweise Polysacchariden und/oder Polypeptiden zählen.

Die kontinuierliche Phase kann neben den zuvor dargelegten Lösungsmitteln und den grenzflächenaktiven Polymeren weitere Additive

enthalten, wie dies zuvor dargelegt ist, wobei vorzugsweise geringe Anteile an Additiven enthalten sind. Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass die kontinuierliche Phase mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 97 Gew.-% an Lösungsmittel umfasst, bezogen auf das Gewicht der kontinuierlichen Phase.

Die Herstellung der Formulierung kann durch Verfahren erfolgen, die unter anderem in der US 2009/081357 A 1 und in der WO 2011/076314 A 1 offenbart sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung umfassend die Schritte:

15

- a) Herstellung einer ersten Zusammensetzung umfassend ein erstes Lösungsmittel;
- b) Herstellung einer zweiten Zusammensetzung umfassend ein zweites Lösungsmittel, wobei die zweite Zusammensetzung mindestens ein organisch funktionelles Material, welches zur Herstellung von Funktionsschichten elektronischer Vorrichtungen einsetzbar ist, umfasst;
- c) Mischen der in Schritt a) erhaltenen ersten Zusammensetzung und der in Schritt b) erhaltenen zweiten Zusammensetzung in einem vorgesehenen Verhältnis;
- d) Herstellen einer Formulierung aus der in Schritt c) erhaltenen Mischung durch ein physikalisches Verfahren.

25

20

30

Die durch dieses Verfahren erhaltene Formulierung kann als Emulsion bezeichnet werden, falls das zweite Lösungsmittel im ersten Lösungsmittel schwer löslich oder unlöslich ist. Aus der erhaltenen Emulsion kann durch Abtrennung des zweiten Lösungsmittels, welches im ersten Lösungsmittel schwer löslich oder unlöslich ist, aus der Formulierung eine Dispersion erhalten werden.

Wasser und/oder die zuvor dargelegten Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome sind bevorzugte erste Lösungsmittel für die erste Zusammensetzung.

Das zweite Lösungsmittel stellt im Allgemeinen ein organisches Lösungsmittel dar, welches mit dem ersten Lösungsmittel nur schwer mischbar ist. Beispiele wurden zuvor genannt.

Das Mischungsverhältnis der ersten und der zweiten Zusammensetzung in Schritt c) unterliegt keinen besonderen Begrenzungen. Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass das Gewichtsverhältnis der ersten Zusammensetzung zur zweiten Zusammensetzung im Bereich von 1:1 bis 50:1, besonders bevorzugt im Bereich von 3:1 bis 15:1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5:1 bis 10:1 liegt.

Das Herstellen einer Dispersion und/oder einer Emulsion gemäß Schritt d) kann mit bekannten Mitteln erfolgen. Hierzu gehören insbesondere mechanische Verfahren, wie Hochdruckhomogenisierung oder Düsen-dispergierer sowie die Anwendung von Ultraschall, wobei der Einsatz von Ultraschall bevorzugt ist.

Zur Herstellung der ersten und/oder der zweiten Zusammensetzung kann ein Tensid zugegeben werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Gehalt an Tensiden jedoch sehr gering gehalten werden, wobei besonders bevorzugt kein Tensid zugegeben wird. Der Anteil an Tensiden

beträgt vorzugsweise höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Zusammensetzung. Besonders bevorzugt werden

5 keine Tenside eingesetzt, so dass die Zusammensetzungen und/oder die Formulierung keine wesentlichen Anteile an Tensiden umfasst, wobei dieser Anteil vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 0,05 Gew.-% und insbesondere bevorzugt höchstens 0,01 Gew.-%, bezogen auf das

10 Gewicht der jeweiligen Zusammensetzung oder der Formulierung, beträgt.

Tenside sind hierbei oberflächenaktive Stoffe mit einem geringen Molekulargewicht. Geeignete Tenside umfassen anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside oder

15 Mischungen dieser Tenside.

Bevorzugte Klassen von nichtionischen Tensiden sind:

- 1) Polyethylenoxidkondensate von Alkylphenolen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer Alkylgruppe, enthaltend etwa 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatome, die geradkettig oder verzweigt sein können, mit Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in Mengen enthalten ist, welche etwa 10 bis etwa 60 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkylphenol entspricht;
- 2) nichtionische Tenside, die aus der Kondensation von Ethylenoxid mit dem Produkt abgeleitet sind, welches aus der Reaktion von Propylenoxid und Ethylen diamin erhalten wurde;
- 3) Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen, die geradkettig oder verzweigt sein können, mit Ethylenoxid, z. B. ein Kokosnussalkohol-Ethylenoxid-

Kondensat mit etwa 10 bis etwa 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Kokosnussalkohol, wobei die Kokosnussalkoholfraktion etwa 10 bis etwa 14 Kohlenstoffatome umfasst;

- 5 4) langkettige tertiäre Aminoxide;

5) langkettige tertiäre Phosphinoxide;

10 6) langkettige Dialkylsulfoxide mit einem kurzkettigen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit etwa 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen (üblicherweise Methyl) und einer langen hydrophoben Kette, welche durch Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder Ketoalkylreste mit etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen gebildet werden kann, die 0 bis etwa 10 Ethylenoxidgruppen und 0 bis etwa 1 Glycerylrest enthalten kann;

15 7) Alkylpolysaccharid (APS)-Tenside, wie die Alkylpolyglyco-Seiten, wie in der US 4565647 beschrieben, die eine hydrophobe Gruppe mit etwa 6 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen und einen Polysaccharid-Rest (z. B. Polyglykosid) als hydrophile Gruppe und gegebenenfalls eine Polyalkylenoxid-Gruppe aufweist, wobei die Alkylgruppe (d.h. die hydrophobe Einheit) gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und unsubstituiert oder substituiert (z. B. mit Hydroxy oder cyclischen Ringen) sein kann; und

20 8) Polyethylenglycol (PEG)-Glycerylfettsäureester, wie solche der Formel $R(O)OCH_2CH(OH)CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, worin n etwa 5 bis etwa 200, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 100, und R ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen darstellt.

25 Weitere Verfahren zur Herstellung von Dispersionen und/oder Emulsionen werden in der US 2009/081357 A 1 offenbart, welche zu Zwecken der Offenbarung in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird. So kann

eine Dispersion unter anderem direkt durch die Verwendung von Kolloidmühlen hergestellt werden.

Eine Formulierung gemäß der vorliegenden Erfindung kann zur Herstellung

- 5 einer Schicht oder Mehrschichtstruktur eingesetzt werden, in der die organischen funktionellen Materialien lagenweise vorhanden sind, wie diese für die Herstellung von bevorzugten elektronischen oder opto-elektronischen Bauelementen wie OLEDs benötigt werden. Zur weiteren Verarbeitung ist es manchmal vorteilhaft, das zweite Lösungsmittel, das gegebenenfalls als Mischung vorliegt aus einer oder mehreren diskontinuierlichen Phasen der Formulierung vor der Applikation der Formulierung zu entfernen. Vorzugsweise kann demgemäß vorgesehen sein, eine zunächst erhaltene Emulsion in eine Dispersion zu überführen.

- 10 15 Die Nanotröpfchen der Emulsion gemäß der vorliegenden Erfindung können durch das Entfernen des zweiten, organischen Lösungsmittels in feste Nanopartikel überführt werden, die in der kontinuierlichen Phase(n) der Formulierung dispergiert sind.

- 20 Der Begriff Dispersion bezeichnet hierin ein System, umfassend mindestens ein flüssiges Medium (vorzugsweise eine wässrige und/oder alkoholische Phase) und eine organische Phase, die durch suspendierte Festteilchen gebildet wird, vorzugsweise als Nanopartikel.

- 25 30 Die Formulierung der vorliegenden Erfindung kann vorzugsweise zur Bildung von funktionellen Schichten auf einem Substrat oder eine der auf das Substrat aufgetragenen Schichten eingesetzt werden.

Ein Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung, bei dem eine erfindungsgemäße Formulierung auf ein Substrat aufgetragen und getrocknet wird, ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Erzeugung der funktionellen Schichten kann beispielsweise durch Flutbeschichtung, Tauchbeschichtung, Sprühbeschichtung, Spincoating, Siebdruck, Hochdruck, Tiefdruck, Rotationsdruck, Walzenbeschichtung, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, vorzugsweise Ink-Jet-Druck auf ein Substrat oder eine der auf das Substrat aufgetragenen Schichten erfolgen.

Nach dem Auftragen einer erfindungsgemäßen Formulierung auf ein Substrat oder eine bereits aufgebrachte Funktionsschicht kann ein

10 Trocknungsschritt erfolgen, um das Lösungsmittel der zuvor dargelegten kontinuierlichen Phase zu entfernen. Bevorzugt kann die Trocknung bei relativ geringer Temperatur und über einen relativ großen Zeitraum erfolgen, um eine Blasenbildung zu vermeiden und eine gleichmäßige Beschichtung zu erhalten. Vorzugsweise kann die Trocknung bei einer

15 Temperatur im Bereich von 10 bis 60°C, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 55°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 30°C durchgeführt werden. Hierbei kann die Trocknung vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 10^{-3} mbar bis 2 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 10^{-2} mbar bis 1 bar und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10^{-1}

20 mbar bis 100 mbar erfolgen. Die Dauer der Trocknung richtet sich nach dem zu erreichenden Trocknungsgrad, wobei geringe Mengen an Wasser gegebenenfalls bei höherer Temperatur und in Zusammenhang mit einer vorzugsweise durchzuführenden Sinterung entfernt werden können.

25 Ferner kann vorgesehen sein, dass nach der Trocknung der auf das Substrat aufgebrachten Schicht, welche das in den Nanopartikel enthaltene organisch funktionelle Material aufweist, ein Sinterschritt durchgeführt wird.

Vorzugsweise kann der Sinterschritt bei einer Temperatur im Bereich von 75 bis 220°C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 150°C und ganz

30 besonders bevorzugt im Bereich von 125 bis 150°C durchgeführt werden.

Die Sinterung kann vorzugsweise über einen Zeitraum im Bereich von 1 Minute bis 10 Stunden, besonders bevorzugt im Bereich von 10 Minuten bis

4 Stunden, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 20 Minuten bis 3 Stunden und insbesondere bevorzugt im Bereich von 30 Minuten bis 1 Stunde durchgeführt werden.

5 Ferner kann vorgesehen sein, dass das Verfahren mehrfach wiederholt wird, wobei verschiedene oder gleiche Funktionsschichten gebildet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine elektronische Vorrichtung erhältlich nach einem Verfahren zur Herstellung einer
10 elektronischen Vorrichtung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung mit mindestens einer Funktionsschicht umfassend mindestens ein organisch funktionelles Material und mindestens ein grenzflächen-
15 aktives Polymer, vorzugsweise ausgewählt aus Polysacchariden und/oder Polypeptiden.

Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine dazwischenliegenden
20 Funktionsschicht enthält, wobei diese Funktionsschicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält.

Die organische, elektronische Vorrichtung ist vorzugsweise eine organische elektrolumineszierende Vorrichtung (OLED), eine polymere elektro-
25 lumineszierende Vorrichtung (PLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), ein organischer Feld-Effekt-Transistor (O-FET), ein organischer Dünnfilmtransistor (O-TFT), ein organischer, lichtemittierender Transistor (O-LET), eine organische Solarzelle (O-SC), ein organischer, optischer Detektor, ein organischer Fotorezeptor, ein organisches Feld-Quench-
30 Device (O-FQD), ein organisch elektrischer Sensor, eine lichtemittierende elektrochemische Zelle (LEC) oder eine organische Laserdiode (O-Laser).

Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, wobei diese aktiven Komponenten die Eigenschaften der elektronischen Vorrichtung, beispielsweise deren Leistungsfähigkeit und/oder deren

- 5 Lebensdauer bewirken, aufrechterhalten und/oder verbessern, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Das organisch funktionelle Material, welches zur Herstellung von Funktionsschichten elektronischer Vorrichtungen einsetzbar ist,
10 umfasst demgemäß vorzugsweise eine aktive Komponente der elektronischen Vorrichtung.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung

- 15 enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht.

Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplett-Emittern zusammen mit einer Matrix einzusetzen. Dabei dient der Triplett-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den

- 20 Triplett-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum.

Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50,0 und 99,9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80,0 und 99,5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende

- 25 Schichten zwischen 92,0 und 99,5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85,0 und 97,0 Vol.-%.

Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0,1 und 50,0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 20,0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0,5 und 8,0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3,0 und 15,0 Vol.-%.

Eine emittierende Schicht einer organischen Elektroluminesenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

10

Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material

15

ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Die gewünschten elektronentransportierenden und lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-

20

Komponenten andere Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektroluminesenz-

25

Vorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der WO 2010/108579 enthalten.

30

Außer diesen Schichten kann eine organische Elektroluminesenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektronen-injektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockier-

schichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MnO_3 oder WO_3 oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch eine Schicht, insbesondere eine organische Schicht, enthaltend eine oder mehrere 15 grenzflächenaktive Polymere, wie oben definiert.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Vorrichtung mehrere Schichten. Die erfindungsgemäße Formulierung kann dabei vorzugsweise zur Herstellung einer Lochtransport-, Lochinjektions-, 20 Elektronentransport-, Elektroneninjektions- und/oder Emissionsschicht eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend auch eine elektronische Vorrichtung, die mindestens drei, in einer bevorzugten 25 Ausführungsform aber alle genannten Schichten aus Lochinjektions-, Lochtransport-, Emissions-, Elektronentransport-, Elektroneninjektions-, Ladungsblockier- und/oder Ladungserzeugungsschicht enthält und in der mindestens eine Schicht durch eine erfindungsgemäß einzusetzende Formulierung erhalten wurde. Die Dicke der Schichten, beispielsweise der 30 Lochtransport- und/oder Lochinjektionsschicht kann vorzugsweise im Bereich von 1 bis 500 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 200 nm, liegen.

Die Vorrichtung kann ferner Schichten enthalten, welche aus weiteren niedermolekularen Verbindungen oder Polymeren aufgebaut sind, die nicht durch die Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen 5 aufgebracht wurden. Diese können auch durch Verdampfen von niedermolekularen Verbindungen im Hochvakuum erzeugt werden.

Es kann außerdem bevorzugt sein, die einzusetzenden Verbindungen nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren 10 beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 15 umfassen die erfindungsgemäßen Formulierungen, organisch funktionelle Materialien, die als Hostmaterialien oder Matrixmaterialien in einer emittierenden Schicht eingesetzt werden. Hierbei kann die Formulierung zusätzlich zu den Hostmaterialien oder Matrixmaterialien die zuvor dargelegten Emitter umfassen. Dabei kann die organische Elektrolumines- 20 zenzvorrichtung eine oder mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung, wie oben definiert, enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese vorzugsweise mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission 25 resultiert, d.h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Ganz besonders bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z.B. WO 05/01 1013). Weiß emittierende 30 Vorrichtungen eignen sich z.B. als Hintergrundbeleuchtung von LCD-Displays oder für generelle Beleuchtungsanwendungen.

Außer diesen Schichten kann die organische Elektroluminesenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten,

5 Excitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5),

T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi,

J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*).

Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer einge-

10 bracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können ebenfalls unter Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen, wie oben definiert, erhalten werden. Möglich ist auch, dass mehrere OLEDs

15 übereinander angeordnet werden, wodurch eine weitere Effizienzsteigerung hinsichtlich der Lichtausbeute erreicht werden kann. Zur Verbesserung der Lichtauskopplung kann die letzte organische Schicht auf der Lichtaustrittseite bei OLEDs beispielsweise auch als Nanoschaum ausgeführt sein, wodurch der Anteil der Totalreflexion verringert wird.

20

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektroluminesenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, vorzugsweise kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

25

Ferner kann vorgesehen sind, dass eine oder mehrere Schichten einer erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer

30

Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Ferner kann vorgesehen sind, dass eine oder mehrere Schichten einer erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung aus Lösung, wie z.B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z.B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden.

Die Vorrichtung enthält gewöhnlich eine Kathode und eine Anode (Elektroden). Die Elektroden (Kathode, Anode) werden im Sinne der vorliegenden Erfindung so gewählt, dass ihre Bandenergien möglichst gut mit denen der angrenzenden, organischen Schichten übereinstimmen, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten.

Als Kathode sind Metallkomplexe, Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z.B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z.B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide in Frage (z.B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 nm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 8 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Vorzugsweise weist die Anode ein Potential größer 4,5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür

sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metallocid-Elektroden (z.B. Al/Ni/NiOx, Al/PtOx) bevorzugt sein. Für einige

5 Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige, gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO).

10 Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, wie z.B. Poly(ethylendioxy-thiophen) (PEDOT) und Polyanilin (PANI) oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes

15 Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise **MnO₃** oder **WO₃**, oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die

20 Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

In den weiteren Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für die Schichten verwendet werden, und der Fachmann kann ohne erforderliches Zutun jedes dieser

25 Materialien in einer elektronischen Vorrichtung mit den erfindungsgemäßen Materialien kombinieren.

Die Vorrichtung wird in an sich bekannter Weise je nach Anwendung entsprechend strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt,

30 da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polysacchariden und/oder Polypeptiden zur Herstellung von elektronischen Vorrichtungen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formulierungen, die hieraus erhältlichen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:
- 10 1. Die erfindungsgemäßen Formulierungen lassen sich auf bereits aufgebrachte Funktionsschichten aufbringen, ohne dass die Eigenschaften dieser bereits vor dem Aufbringen der Formulierung vorhandenen Funktionsschichten beeinträchtigt werden. Hierbei wird eine gleichmäßige Beschichtung erhalten, obwohl das in der
- 15 Formulierung enthaltene Lösungsmittel vielfach eine sehr hohe Oberflächenspannung aufweist.
- 20 2. Die erfindungsgemäßen Formulierungen lassen sich auch auf Funktionsschichten aufbringen, die selbst durch Auftragen von Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wurden, ohne dass eine Beeinträchtigung dieser Funktionsschichten eintritt. Hierdurch können im Prinzip alle Funktionsschichten einer elektronischen Vorrichtung durch die Auftragung von erfindungsgemäßen Formulierungen erhalten werden.
- 25 3. Die mit den erfindungsgemäßen Formulierungen erhältlichen elektronischen Vorrichtungen zeigen eine sehr hohe Stabilität und eine sehr hohe Lebensdauer im Vergleich zu elektronischen Vorrichtungen, die mit konventionellen Methoden erhalten wurden. Hierzu ist festzuhalten, dass die zuvor genannten Sublimationsmethoden bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt werden, so dass eine, wenn auch geringe Zersetzung der

funktionellen Materialien eintritt. Die Verwendung von hohen Anteilen an Tensiden kann zu einer Verringerung der Leistungsfähigkeit der funktionellen Materialien führen. Der Einsatz von orthogonalen Lösungsmitteln schränkt die Auswahl an funktionellen Materialien ein, so dass optimale elektronische Vorrichtungen auf diesem Weg relativ schwer erhalten werden können. Ferner können vernetzende Gruppen eine nachteilige Wirkung auf die Lebensdauer und die Leistungsfähigkeit der hieraus erhältlichen elektronischen Vorrichtungen haben.

10

4. Die erfindungsgemäßen Formulierungen lassen sich kostengünstig herstellen und verarbeiten, da Wasser und/oder unbedenkliche Alkohole als Lösungs- und/oder Dispergiermittel eingesetzt werden können. Eine aufwendige Aufarbeitung großer Mengen an umweltgefährdenden organischen Lösungsmitteln ist zur Ausführung der vorliegenden Erfindung nicht notwendig.

15

5. Die erfindungsgemäßen Formulierungen können mit konventionellen Methoden verarbeitet werden, so dass auch hierdurch Kostenvorteile erzielt werden können.

20

6. Die in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzten organisch funktionellen Materialien unterliegen keinen besonderen Begrenzungen, so dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfassend eingesetzt werden kann.

25

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

30

- Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal

kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden Anmeldung offenbare Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichermaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.

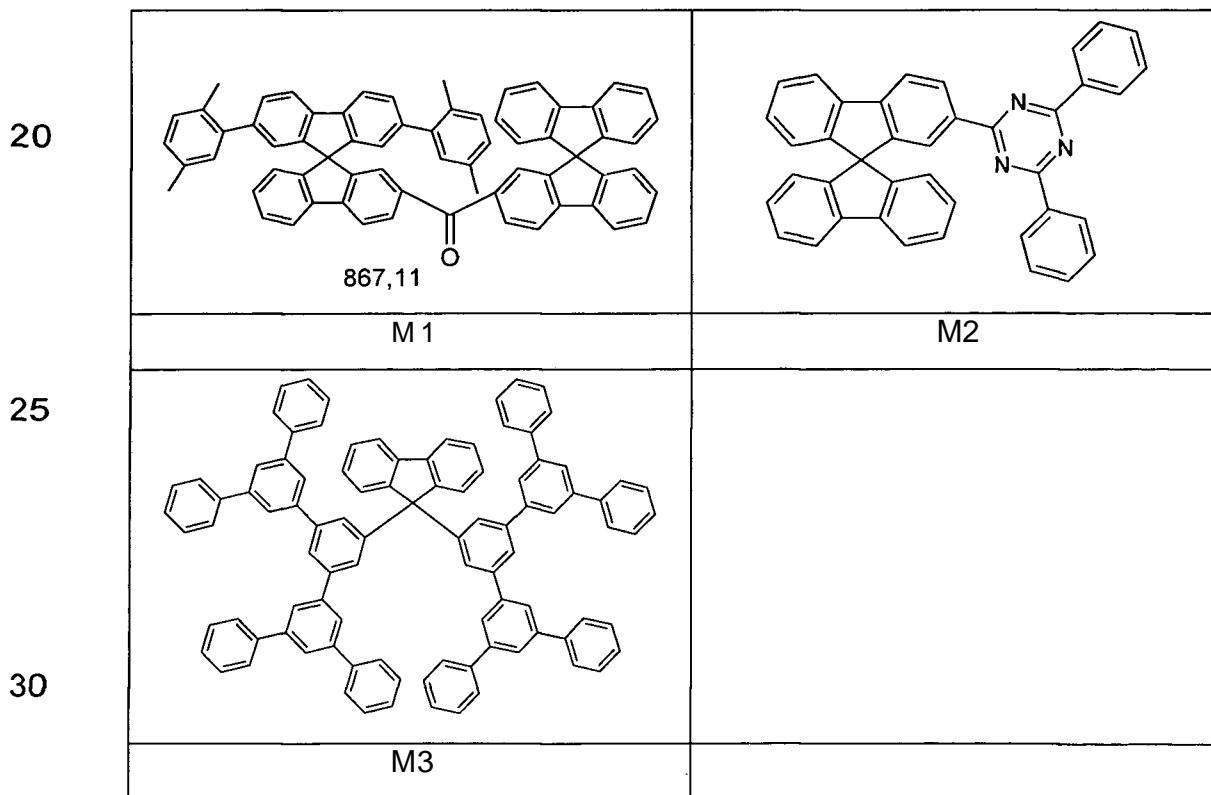
Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

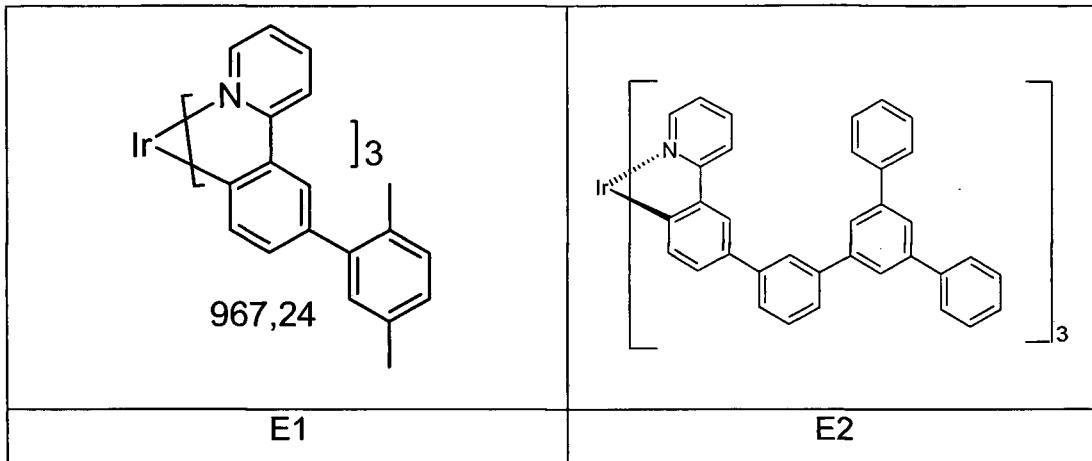
Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Für die disperse Phase der niedermolekularen Hybridpartikel wurden jeweils insgesamt 50 mg Material, bestehend aus einem Gemisch aus Host- und Guestmolekülen, in 3 g Toluol aufgenommen.
- 10 Lösung 1 enthält 40 mg eines Matrixmaterials M1 und 10 mg eines Emitters E1 in 3 ml Toluol.
- Lösung 2 enthält 20 mg eines Matrixmaterials M2, 20 mg eines Matrixmaterials M3 und 10 mg eines Emitters E2 in 3 ml Toluol.
- 15 Die Strukturformeln der verwendeten Matrixmaterialien und Emitter sind im Folgenden dargestellt:





5

10

Beide Systeme wurden unter Rühren bei 60°C innerhalb von 1 Stunde vollständig gelöst. Die kontinuierliche Phase bestand für beide Materialsysteme aus einer frischen Lösung von 7,5 mg SDS in 8 g MilliQ-Wasser.

15

Der weiterführende Herstellungsprozess war identisch für alle Dispersionen. Die disperse Phase und die Tensidlösung wurden vereint und das Gemisch verschlossen für mindestens 1 Stunde bei 1200 U/min bei Raumtemperatur voremulgiert. Aus der Präemulsion wurde direkt anschließend mittels Homogenisierung an einer Ultraschallspitze eine Miniemulsion hergestellt (Branson Sonifier W450, ½-Zoll-Spitze, 70% Amplitude, 180 s Schallzeit, dabei immer 10 s Puls und 10 s Pause). Das Probengefäß wurde während des Schallens im Eisbad gekühlt. Danach wurde die Miniemulsion bei 65°C und 700 U/min offen im Ölbad gerührt, um organische Lösungsmittel zu verdampfen. Nach 12 bis 15 Stunden waren noch etwa 5 ml rein wässrige Dispersion übrig und das Probenvolumen wurde je nach Bedarf weiter eingeengt, so dass ein bestimmter Feststoffgehalt (normalerweise 1 bis 3 %) erhalten wurde. Zur Entfernung überschüssigen Tensids wurde die abgekühlte fertige Dispersion bei Bedarf in einem Dialyseschlauch (Visking tubes, MWCO 14000 g/mol, Carl Roth) in 2 L MilliQ-Wasser dialysiert. Dabei war die Dialyzedauer abhängig von der Art und Menge des Tensids und es wurden Dispersionen mit

20

25

30

verschiedenen Dialysegraden für die OLED-Fertigung verwendet. Eine vollständige Dialyse eines Standardansatzes dauerte etwa 12 Stunden.

Beschichtung von Nanopartikel mit Polysaccharide.

5

Beispiel 2

Die Nanopartikel wurden mit Polysaccharid beschichtet, indem sie für 12 Stunden in einer wässrigen 0,02 bis 0,1%-Lösung von Xyloglucan (aus Tamarindenharz, Molmasse ca. 50 KDa) gerührt wurden. Ein Überschuss an Polysaccharid wurde durch Zentrifugieren und Dekantieren entfernt.

1Q

Beispiel 3

Die Nanopartikel wurden mit Polysaccharid beschichtet, indem sie für 12 Stunden in einer wässrigen 0,02 bis 0,1%-Lösung von Gaiactomannan (aus Guarharz, Molmasse ca. 25 KDa) gerührt wurden. Ein Überschuss an Polysaccharid wurde durch Zentrifugieren und Dekantieren entfernt.

1g

Beispiel 4

20
20

Auftragung von Polysaccharid-beschichteten Nanopartikeln auf Glassubstrate (für Beispiel 2 und 3).

25

Die erhaltene Dispersion wurde auf ein HIL-beschichtetes Glassubstrat durch Spincoating aufgetragen, wobei eine Emissionsschicht mit einer Schichtdicke von 80 bis 140 nm erhalten wurde. Die Schicht wurde bei 150°C für 60 Minuten getrocknet und anschließend für 60 Minuten bei 180°C gesintert. Es wurde eine Schicht mit einer Oberflächenenergie von 16 mN/ erhalten (Die Kontaktwinkel der Schicht betrugen 81.6 (L), 83.2 (R))-

30

Patentansprüche

1. Formulierung enthaltend mindestens ein Lösungsmittel und Nanopartikel umfassend mindestens ein grenzflächenaktives Polymer und mindestens ein organisch funktionelles Material, welches zur Herstellung von Funktionsschichten elektronischer Vorrichtungen einsetzbar ist.
2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organisch funktionelle Material, welches zur Herstellung von Funktionsschichten elektronischer Vorrichtungen einsetzbar ist, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emittern, phosphoreszierenden Emittoren, Host Materialien, Matrix-Materialien, Excitonenblockiermaterialien, Elektroneittransportsmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleitermaterialien, Lochinjektionsmaterialien, n-Dotanden, Wide-Band-Gap-Materialien, Elektronenblockiermaterialien, Lochblockiermaterialien und Farbmitteln.
3. Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das grenzflächenaktive Polymer eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C von mindestens 1 g/l aufweist.
4. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das grenzflächenaktive Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw im Bereich von 5000 bis 1000000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 10000 bis 500000 g/mol und besonders bevorzugt im Bereich von 15000 bis 100000 g/mol aufweist.

5. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das grenzflächenaktive Polymer eine Oberflächenspannung im Bereich von 40 bis 60 mN/m aufweist.
- 5 6. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das grenzflächenaktive Polymer im Wesentlichen keine Carboxyl-Gruppen aufweist.
- 10 7. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das grenzflächenaktive Polymer ein Polysaccharid und/oder ein Polypeptid ist.
- 15 8. Formulierung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid verzweigt ist.
9. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das grenzflächenaktive Polymer ein Speicherpolysaccharid, vorzugsweise ein auf Glucose, Mannose, Fructose, Galactose und/oder Xylose basierendes Polysaccharid ist,
- 20 20 welches bevorzugt ausgewählt ist aus Xyloglucanen und/oder Galactomannanen.
10. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von organisch funktionellem Material zu grenzflächenaktivem Polymer im Bereich von 1:1 bis 50:1, vorzugsweise im Bereich von 4:1 bis 12:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 6:1 bis 8:1 liegt.
- 25 30 11. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel ist, wobei das Lösungsmittel vorzugsweise einen ET(30)-Wert von mindestens 180, vorzugsweise von mindestens 200

kJ/mol aufweist, gemessen bei 25°C gemäß C. Reichardt, Angew. Chem., 91, 119 (1979).

12. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
5 dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Wasser und/oder
einen Alkohol mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen umfasst.
13. Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
10 dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel mindestens 80
Gew.-% Wasser und/oder einen Alkohol mit höchstens 6
Kohlenstoffatomen umfasst.
14. Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung,
15 umfassend das Aufbringen einer Formulierung nach einem oder
mehreren der Ansprüche 1 bis 13 auf ein Substrat und/oder auf eine
auf ein Substrat mittelbar oder unmittelbar aufgetragene Schicht.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die
Formulierung durch Flutbeschichtung, Tauchbeschichtung,
20 Sprühbeschichtung, Spincoating, Siebdruck, Hochdruck, Tiefdruck,
Rotationsdruck, Walzenbeschichtung, Flexodruck, Offsetdruck oder
Nozzle-Printing, vorzugsweise Ink-Jet-Druck auf ein Substrat oder
eine der auf das Substrat aufgetragenen Schichten aufgebracht wird.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass
nach Trocknung der auf das Substrat aufgebrachten Schicht, welche
Nanopartikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13
aufweist, ein Sinterschritt durchgeführt wird.
- 30 17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mehrfach wiederholt

wird, wobei verschiedene oder gleiche Funktionsschichten gebildet werden.

18. Elektronische Vorrichtung erhältlich nach einem Verfahren nach
5 einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 17.
19. Elektronische Vorrichtung mit mindestens einer Schicht umfassend
10 mindestens ein organisch funktionelles Material und mindestens ein grenzflächenaktives Polymer vorzugsweise ausgewählt aus Polysacchariden und/oder Polypeptiden.
20. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch
15 gekennzeichnet, dass die elektronische Vorrichtung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnfilmtransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden
20 elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden.
21. Verwendung von Polysacchariden und/oder Polypeptiden zur
Herstellung von elektronischen Vorrichtungen.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/002422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/00 H01L51/56
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
H01L

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

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

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	WO 2011/076314 AI (MERCK PATENT GMBH [DE] ; PAN JUNYOU [DE] ; LUDEMANN AURELIE [DE] ; EBERLE) 30 June 2011 (2011-06-30) cited in the application page 8, paragraph 2 page 14, paragraph 2 ----- X	1-21
X	WO 2011/076323 AI (MERCK PATENT GMBH [DE] ; PAN JUNYOU [DE] ; EBERLE THOMAS [DE]) 30 June 2011 (2011-06-30) page 9, lines 23-31 page 11, lines 10-14 ----- X	1-21
X	US 2003/144465 AI (LEENDERS LUC [BE] ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph [0082] ----- -/- -	1-10, 12-16, 18-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 January 2016	Date of mailing of the international search report 08/02/2016
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 Wol fbauer, Georg

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No
PCT/EP2015/002422**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	US 4 565 647 A (LLENADO RAMON A [US]) 21 January 1986 (1986-01-21) cited in the application the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/002422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2011076314	AI 30-06-2011	EP JP WO	2517278 AI 2013515360 A 2011076314 AI	31-10-2012 02-05-2013 30-06-2011
WO 2011076323	AI 30-06-2011	EP JP JP WO	2517275 AI 5836970 B2 2013515361 A 2011076323 AI	31-10-2012 24-12-2015 02-05-2013 30-06-2011
US 2003144465	AI 31-07-2003	NONE		
US 4565647	A 21-01-1986	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/002422

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/00 H01L51/56

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes MindestprUfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

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

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

EPO-Internal , WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/076314 AI (MERCK PATENT GMBH [DE] ; PAN JUNYOU [DE] ; LUDEMANN AURELIE [DE] ; EBERLE) 30. Juni 2011 (2011-06-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Absatz 2 Seite 14, Absatz 2 ----- WO 2011/076323 AI (MERCK PATENT GMBH [DE] ; PAN JUNYOU [DE] ; EBERLE THOMAS [DE]) 30. Juni 2011 (2011-06-30) Seite 9, Zeilen 23-31 Seite 11, Zeilen 10-14 ----- US 2003/144465 AI (LEENDERS LUC [BE] ET AL) 31. Juli 2003 (2003-07-31) Absatz [0082] -----	1-21
X		1-21
X		1-10, 12-16, 18-21



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28. Januar 2016

08/02/2016

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

Wol fbauer, Georg

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/002422**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A 1	US 4 565 647 A (LLENADO RAMON A [US]) 21. Januar 1986 (1986-01-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/002422

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011076314 A I	30-06-2011	EP 2517278 A I JP 2013515360 A WO 2011076314 A I	31-10-2012 02-05-2013 30-06-2011
-----	-----	-----	-----
WO 2011076323 A I	30-06-2011	EP 2517275 A I JP 5836970 B2 JP 2013515361 A WO 2011076323 A I	31-10-2012 24-12-2015 02-05-2013 30-06-2011
-----	-----	-----	-----
US 2003144465 A I	31-07-2003	KEINE	
-----	-----	-----	-----
US 4565647 A	21-01-1986	KEINE	
-----	-----	-----	-----