

(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
17. November 2011 (17.11.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/141109 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/001870

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2011 (13.04.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 020 044.1 11. Mai 2010 (11.05.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAISER, Joachim** [DE/DE]; Bismarckstrasse 70, 64293 Darmstadt (DE). **VESTWEBER, Horst** [DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34630 Gilserberg-Winterscheid (DE). **LEU, Simone** [DE/DE]; Hauptstrasse 31, 67596 Dittelsheim-Hessloch (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt am Main (DE).

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

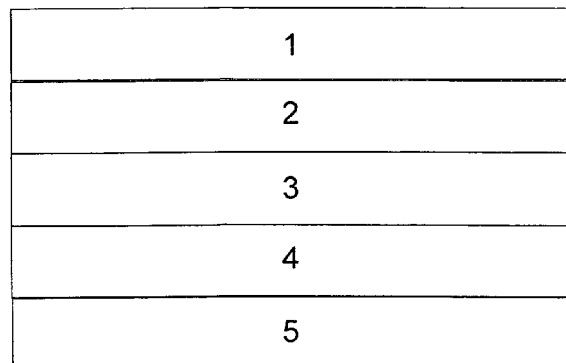
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

AA

Figur 1: Aufbau der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung



AA ... Structure of the electroluminescent device according to the invention

(57) Abstract: The invention relates to organic electroluminescent devices that emit white light and that have a fluorescent emitter layer and a phosphorescent emitter layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche eine fluoreszierende Emitterschicht und eine phosphoreszierende Emitterschicht aufweisen.

WO 2011/141109 A1

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen mit zwei emittierenden Schichten, welche eine emittierende Schicht mit einem phosphoreszierenden Dotanden und eine emittierende Schicht mit einem fluoreszierenden Dotanden enthalten.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Eine Entwicklung im Bereich organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen sind weiß emittierende OLEDs. Diese können entweder für monochrom weiße Displays oder mit Farbfilter für Vollfarbdisplays eingesetzt werden. Weiterhin eignen sie sich für Beleuchtungsanwendungen. Weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen auf Basis niedermolekularer Verbindungen weisen im Allgemeinen mindestens zwei Emissionsschichten auf. Dabei werden Elektrolumineszenzvorrichtungen mit genau zwei Emissionsschichten insbesondere für Passiv-Matrix-Anwendungen verwendet, wobei hierfür häufig gemäß Stand der Technik nur fluoreszierende Emittoren verwendet werden. Meist weisen die Elektrolumineszenzvorrichtungen mindestens drei Emissionsschichten auf, welche blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen. In den Emissionsschichten werden entweder fluoreszierende oder phosphoreszierende Emittoren verwendet, wobei die phosphoreszierenden Emittoren aufgrund der höheren erreichbaren Effizienz deutliche Vorteile zeigen. Der allgemeine Aufbau einer derartigen weiß emittierenden OLED mit mindestens einer phosphoreszierenden Schicht ist beispielsweise in WO 2005/011013 beschrieben. Wegen der höheren erreichbaren Effizienz wäre eine weiß emittierende OLED, welche nur phosphoreszierende Emitterschichten enthält, wünschenswert. Da blau phosphoreszierende Emittoren jedoch den gängigen Anforderungen, insbesondere hinsichtlich der Betriebslebensdauer, in der Regel noch nicht entsprechen, werden nach dem Stand der Technik in den meisten Anwendungen Hybrid-OLEDs verwendet, d. h. eine fluoreszierende blaue Emitterschicht kombiniert mit phosphoreszierenden orange oder roten und grünen Emitterschichten (im Fall von Dreifarben-Weiß) oder eine fluores-

- 2 -

zierende blaue Emitterschicht kombiniert mit einer phosphoreszierenden gelben bis orange Emitterschicht (im Fall von Zweifarben-Weiß).

Ein grundsätzliches Problem derartiger Hybrid-OLEDs besteht darin, dass gängige Matrix- und Emittermaterialien, welche in der blau fluores-

5 zierenden Emitterschicht verwendet werden, ein zu niedriges Triplett-Niveau für phosphoreszierende Dotanden aufweisen, was dazu führen kann, dass Triplettexzitonen über die blaue Emitterschicht gelöscht werden. Dies führt zu einer geringen Effizienz der OLED. Um maximale Effizienz aus einer weißen Hybrid-OLED zu erhalten, muss dafür Sorge

10 getragen werden, diese Auslöschung von Triplettexzitonen zu verhindern. Eine Möglichkeit nach Stand der Technik besteht darin, einen direkten Kontakt zwischen der fluoreszierenden Emitterschicht und der phosphoreszierenden Emitterschicht durch Einbringen einer nichtleuchtenden Zwischenschicht (Interlayer) zu verhindern. Diese Zwischenschicht besteht

15 meistens aus einer Mischung aus zwei Materialien, wobei eines eher lochleitende und das andere eher elektronenleitende Eigenschaften aufweist.

In *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 073302 wird eine OLED mit einem Dreifarbenweiß offenbart, wobei der rote und der grüne Emitter in einer Schicht

20 kombiniert sind. Die Zwischenschicht zwischen der blau fluoreszierenden und der rot und grün phosphoreszierenden Emitterschicht besteht aus TCTA und TPBI. Hier gibt es in Bezug auf die Effizienz noch deutlichen Verbesserungsbedarf. Weiterhin sieht man, dass es schwierig ist, die richtige Farbe einzustellen, da nur ein Device mit akzeptablem Warmweiß

25 erhalten wurde. Die Lebensdauer ist nicht angegeben.

In US 2006/130883 wird eine Zwischenschicht zwischen der fluoreszierenden und der phosphoreszierenden Emitterschicht in einer weiß emittierenden OLED offenbart, wobei bevorzugt dasselbe Material in der

30 Zwischenschicht und in den beiden angrenzenden Emitterschichten verwendet wird.

In EP 1670082 und EP 1670083 wird eine Zwischenschicht zwischen der fluoreszierenden und der phosphoreszierenden Emitterschicht in einer

35

weiß emittierenden OLED offenbart, wobei die Zwischenschicht bevorzugt ein Lochtransport- und ein Elektronentransportmaterial enthält.

5 In der US 2007/0099026 werden weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen offenbart, wobei die grün, gelb bzw. rot emittierende Schicht einen phosphoreszierenden Emitter und eine Mischung aus einem loch- und einem elektronenleitenden Matrixmaterial aufweist. Als lochleitende Materialien sind unter anderem Triarylamin- und Carbazolderivate angegeben. Als elektronenleitende Materialien sind unter
10 anderem Aluminium- und Zinkverbindungen, Oxadiazolverbindungen und Triazin- bzw. Triazolverbindungen angegeben. Für diese OLEDs werden gute Effizienzen und eine hohe Lebensdauer offenbart. Die Verwendung einer Zwischenschicht zwischen der blauen und der grünen, gelben oder roten Emissionsschicht wird nicht offenbart.

15 Im oben beschriebenen Stand der Technik gibt es auch bei Verwendung von Zwischenschichten zwischen den emittierenden Schichten einer weiß emittierenden OLED noch Verbesserungsbedarf. Dies gilt insbesondere für OLEDs, die auf einem Zwei-Farb-Weiß basieren, die also nur genau zwei emittierende Schichten aufweisen. Während für Displays basierend
20 auf Weiß mit Farbfilter OLEDs mit genau zwei emittierenden Schichten weniger interessant sind, sind diese OLEDs aufgrund des einfacheren Deviceaufbaus von Interesse für monochrom weiße Displays sowie für Beleuchtungsanwendungen. Hier besteht insbesondere noch
25 Verbesserungsbedarf hinsichtlich der Effizienz, der Betriebslebensdauer, der Einstellbarkeit des Farborts und der Stabilität des Farborts bei verschiedenen Helligkeiten.

Es ist bekannt, dass an die Materialien der Zwischenschicht hohe Anforderungen gestellt werden, so dass es häufig schwierig ist, OLEDs mit
30 Zwischenschichten zu realisieren, die gleichzeitig den gewünschten Farbort, eine hohe Effizienz und eine lange Lebensdauer aufweisen. Insbesondere werden die folgenden Anforderungen an die Zwischenschicht gestellt:

35

- 4 -

1.) Die Zwischenschicht darf die Ladungsbalance nicht wesentlich beeinflussen. Sie muss in ausreichendem und ausgewogenem Maße in der Lage sein, Löcher und Elektronen zu transportieren, so dass die Emitterschichten auf beiden Seiten der Zwischenschicht in der richtigen Menge mit beiden Ladungsträgersorten versorgt werden. Nur so kann ein weißer Farbort realisiert werden. Dies schränkt die in Frage kommenden Materialien bezüglich HOMO- und LUMO-Energien stark ein.

2.) Die Materialien der Zwischenschicht müssen ein ausreichend hohes Triplett-Niveau haben, um nicht ihrerseits Triplettexzitonen zu löschen.

3.) Die Zwischenschicht darf die Betriebslebensdauer der OLED nicht wesentlich verringern.

Das der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende technische Problem besteht daher darin, eine Device-Architektur für eine Hybrid-OLED mit genau zwei emittierenden Schichten bereitzustellen, die es ermöglicht, einen gewünschten weißen Farbort einfach und reproduzierbar einzustellen und dabei gleichzeitig hohe Effizienz mit langer Betriebslebensdauer zu kombinieren.

Überraschend wurde gefunden, dass eine OLED mit genau zwei emittierenden Schichten, in der zwischen der phosphoreszierenden Emitterschicht und der fluoreszierenden Emitterschicht eine nicht-emittierende Zwischenschicht eingefügt wird und in der mindestens eine der emittierenden Schichten einen Dotanden eindotiert in eine Mischung aus mindestens zwei Matrixmaterialien enthält, eine sehr gute Effizienz erreicht und die Betriebslebensdauer im Vergleich zu einer OLED, welche einen solchen Device-Aufbau nicht aufweist, deutlich verbessert wird. Weiterhin lässt sich mit einem solchen Device-Aufbau der Farbort sehr gut einstellen.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und genau zwei emittierende Schichten, von denen eine emittierende Schicht eine phosphoreszierende

Verbindung enthält und die andere emittierende Schicht eine fluoreszierende Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den beiden emittierenden Schichten mindestens eine Zwischenschicht vorliegt und dass weiterhin mindestens eine der beiden emittierenden Verbindungen in eine Mischung aus mindestens zwei Materialien eindotiert ist.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die längerwellig emittierende Schicht die phosphoreszierende Verbindung, und die kürzerwellig emittierende Schicht enthält die fluoreszierende Verbindung.

10

Bei den mindestens zwei Materialien, in die die eine der beiden emittierenden Verbindungen eindotiert ist, handelt es sich um Matrixmaterialien. Dabei ist ein Matrixmaterial ein Material, das in einer Emissionsschicht verwendet werden kann, um darin das emittierende Material in typischerweise einer Volumenkonzentration von < 25% einzudotieren, das aber selbst, im Gegensatz zum eindotierten Emittiermaterial, nicht signifikant zur Lichtemission beiträgt. Welche Materialien in einer Emitterschicht signifikant zur Lichtemission beitragen und welche nicht, und welche Materialien damit als Emitter und welche als Matrixmaterialien anzusehen sind, kann durch einen Vergleich des Elektrolumineszenzspektrums der OLED, in der die Emitterschicht vorhanden ist, mit Photolumineszenzspektren der einzelnen Materialien erkannt werden. Dabei wird das Photolumineszenzspektrum der einzelnen Materialien in Lösung in einer Konzentration von 1.5 mg in 250 ml Lösemittel gemessen, wobei die Messung bei Raumtemperatur erfolgt und jedes Lösemittel geeignet ist, in dem sich die Substanz in der genannten Konzentration löst. Besonders geeignete Lösemittel sind üblicherweise Toluol, aber auch Dichlormethan.

15

20

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt zwischen den beiden emittierenden Schichten genau eine Zwischenschicht vor. Dabei handelt es sich bevorzugt um eine nicht-emittierende Zwischenschicht, das heißt, diese Schicht zeigt bei Betrieb der OLED keine Emission. Dies kann wiederum durch einen Vergleich des Elektrolumineszenzspektrums der OLED mit Photolumineszenzspektren der Materialien aus der Zwischenschicht erkannt werden.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um eine weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtung. Diese ist dadurch charakterisiert, dass sie Licht mit CIE-Farbkoordinaten im Bereich von $0.25 < \text{CIE } x < 0.45$ und $0.25 < \text{CIE } y < 0.48$ emittiert, bevorzugt $0.28 < \text{CIE } x < 0.38$ und $0.29 < \text{CIE } y < 0.38$ und besonders bevorzugt $0.30 < \text{CIE } x < 0.35$ und $0.31 < \text{CIE } y < 0.35$. Alternativ bevorzugt sind auch CIE-Farbkoordinaten im Bereich von $0.38 < x < 0.47$ und $0.38 < y < 0.44$ und besonders bevorzugt $0.41 < x < 0.46$ und $0.40 < y < 0.43$.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält, wie oben beschrieben, Anode, Kathode und genau zwei emittierende Schichten, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet sind. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung muss nicht notwendigerweise nur Schichten enthalten, welche aus organischen oder metallorganischen Materialien aufgebaut sind. So ist es auch möglich, dass Anode, Kathode und/oder eine oder mehrere Schichten anorganische Materialien enthalten oder ganz aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der fluoreszierenden Emitterschicht um eine blau emittierende Schicht und bei der phosphoreszierenden Emitterschicht um eine gelb, orange oder rot emittierende Emitterschicht. Bei der blau emittierenden Schicht kann es sich um eine tiefblau oder um eine hellblau emittierende Schicht handeln. Besonders bevorzugt ist die Kombination einer hellblauen Emitterschicht mit einer orangen Emitterschicht.

Dabei kann die gelb, orange oder rot phosphoreszierende Schicht auf Anodenseite und die blau fluoreszierende Schicht auf Kathodenseite angeordnet sein. Ebenso kann die gelb oder orange phosphoreszierende Schicht auf Kathodenseite und die blau fluoreszierende Schicht auf Anodenseite angeordnet sein

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung den folgenden Schichtaufbau auf: Anode – phosphoreszierende Emitterschicht –

- 7 -

Zwischenschicht – fluoreszierende Emitterschicht – Kathode. Dieser Aufbau ist schematisch in Figur 1 abgebildet, wobei (1) für die Anode, (2) für die phosphoreszierende Emitterschicht, (3) für die Zwischenschicht, (4) für die fluoreszierende Emitterschicht und (5) für die Kathode steht. Dabei kann die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung auch noch weitere Schichten enthalten, die in Figur 1 nicht abgebildet sind. Bevorzugt ist also die kürzerwellig emittierende, fluoreszierende Emitterschicht kathodenseitig angeordnet.

Dabei wird unter einer gelb emittierenden Schicht eine Schicht verstanden, deren Photolumineszenzmaximum im Bereich von 540 bis 570 nm liegt. Unter einer orange emittierenden Schicht wird eine Schicht verstanden, deren Photolumineszenzmaximum im Bereich von 570 bis 600 nm liegt. Unter einer rot emittierenden Schicht wird eine Schicht verstanden, deren Photolumineszenzmaximum im Bereich von 600 bis 750 nm liegt. Unter einer grün emittierenden Schicht wird eine Schicht verstanden, deren Photolumineszenzmaximum im Bereich von 490 bis 540 nm liegt. Unter einer hellblau emittierenden Schicht wird eine Schicht verstanden, deren Photolumineszenzmaximum im Bereich von 460 bis 490 nm liegt, unter einer tiefblau emittierenden Schicht wird eine Schicht verstanden, deren Photolumineszenzmaximum im Bereich von 440 bis 460 nm liegt. Dabei wird das Photolumineszenzmaximum durch Messung des Photolumineszenzspektrums der Schicht mit einer Schichtdicke von 50 nm bestimmt, wobei die Schicht dieselbe Zusammensetzung aufweist wie in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, also Emitter und Matrix enthält.

Eine phosphoreszierende Verbindung im Sinne dieser Erfindung, wie sie in der phosphoreszierenden Emitterschicht der erfindungsgemäßen organischen Vorrichtung vorliegt, ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Erfindung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere alle lumineszierenden Iridium-, Platin- und Kupferverbindungen, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

5 Eine fluoreszierende Verbindung im Sinne dieser Erfindung, wie sie in der fluoreszierenden Emitterschicht vorliegt, ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Singulett-Zustand zeigt. Im Sinne dieser Erfindung sollen insbesondere alle lumineszierenden Verbindungen, die nur aus den Elementen C, H, N, O, S, F, B und P aufgebaut sind, als fluoreszierende Verbindungen verstanden werden.

10 Im Folgenden wird der Aufbau der Zwischenschicht, welche zwischen der phosphoreszierenden Emitterschicht und der fluoreszierenden Emitterschicht vorliegt, genauer beschrieben.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung zwischen den beiden emittierenden Schichten genau eine Zwischenschicht.

20 Die Zwischenschicht muss sowohl lochleitende wie auch elektronenleitende Eigenschaften aufweisen. Die Zwischenschicht kann dabei aus einem einzigen Material aufgebaut sein, welches sowohl lochleitende Eigenschaften, wie auch elektronenleitende Eigenschaften aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zwischenschicht jedoch eine Mischung aus mindestens einem lochleitenden Material und mindestens einem elektronenleitenden Material. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die
25 Zwischenschicht eine Mischung aus genau einem lochleitenden Material und genau einem elektronenleitenden Material.

30 Dabei sind sowohl das lochleitende Material wie auch das elektronenleitende Material bevorzugt Materialien, deren Triplettenergie größer ist als die Triplettenergie des Emitters der angrenzenden phosphoreszierenden Emitterschicht. Bevorzugt ist die Triplettenergie des lochleitenden und des elektronenleitenden Materials der Zwischenschicht > 2.1 eV, besonders bevorzugt > 2.3 eV.

35

Das Triplettenergie $E(T_1)$ eines Moleküls ist definiert als die Energiedifferenz zwischen der Energie des Grundzustands $E(G)$ eines Moleküls und der Energie des niedrigsten Triplettzustands $E(T)$ dieses Moleküls, beide Energien in eV. Diese Größe lässt sich experimentell bestimmen bzw. über quantenchemische Methoden berechnen. Zur experimentellen Bestimmung macht man sich den optischen Übergang aus dem niedrigsten Triplettzustand in den Grundzustand zu Nutze. Diesen Übergang nennt man auch Phosphoreszenz, der typischerweise eine strahlende Lebensdauer im Bereich von μs bis s aufweist. Im Gegensatz zur Fluoreszenz (= optischer Übergang aus dem niedrigsten Singulettzustand) ist die Phosphoreszenz meist recht schwach, da dieser Übergang spinverboten ist. Bei Molekülen, wie z. B. Tris(phenylpyridin)iridium, bei denen das Verbot vermindert ist, kann man die Phosphoreszenz mit Hilfe eines einfachen Photolumineszenzspektrometers messen. Die entsprechende Triplettenergie ergibt sich aus der Emissionskante (der größten Energie) des Phosphoreszenzspektrums. Als Probe eignen sich hierfür verdünnte Lösungen (ca. $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) oder dünne Filme (ca. 50 nm dick) des entsprechenden Moleküls. Ausschlaggebend für die Konzentration oder die Dicke ist die Extinktion der Probe bei der Anregungswellenlänge. Sie sollte bei ca 0.1 liegen. Bei Molekülen, deren Phosphoreszenz nicht so einfach zu beobachten ist, kann man zum einen die Phosphoreszenz verstärken, indem man störende Konkurrenzprozesse unterdrückt, wie z. B. die Löschung an Sauerstoff oder die thermische Desaktivierung. Zum Ausschluss von Sauerstoff empfiehlt es sich, die Lösung zu entgasen mittels der so genannten pump-and-freeze Technik. Zur Unterdrückung der thermischen Desaktivierung der Phosphoreszenz empfiehlt es sich, die Probe in einem Kryostaten mit Hilfe von flüssigem Stickstoff oder Helium zu kühlen. Dies erhöht die Intensität der Phosphoreszenz. Verwendet man als Probe eine Lösung, empfiehlt es sich, ein Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch zu verwenden, das bei tiefen Temperaturen ein Glas bildet, wie z. B. 2-Methyl-THF. Die apparative Empfindlichkeit gegenüber einem einfachen Photolumineszenzspektrometer lässt sich erhöhen, indem man zur Anregung in das Absorptionsmaximum einen (gepulsten) Laser verwendet und zur Detektion ein Spektrometer, das eine zeitverzögerte Detektion ermöglicht, um z. B. eine ebenfalls auftretende intensive Fluoreszenz zeitlich auszublenden.

Falls sich die Triplettenergie nicht experimentell nach der oben genannten Methode bestimmen lässt, besteht eine Alternative darin, die Triplettenergie mit Hilfe einer quantenchemischen Rechnung, z. B. mittels zeitabhängiger Dichtefunktional-Theorie (TD-DFT), zu bestimmen. Dies erfolgt über die kommerziell erhältliche Software Gaussian 03W (Gaussian Inc.) mit der Methode B3PW91 / 6-31G(d). Für die Berechnung von Übergangsmetallkomplexen wird der Basissatz LANL2DZ verwendet.

Das lochleitende Material, das in der Zwischenschicht verwendet wird, hat bevorzugt ein HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) von > -5.4 eV, besonders bevorzugt von > -5.2 eV.

Das elektronenleitende Material, das in der Zwischenschicht verwendet wird, hat bevorzugt ein LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) von < -2.4 eV, besonders bevorzugt < -2.6 eV.

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung enthält die Zwischenschicht ein Material, welches in der Lage ist, sowohl Elektronen wie auch Löcher zu transportieren. Dieses Material weist bevorzugt ein HOMO von > -5.6 eV, besonders bevorzugt > -5.4 eV und ein LUMO von < -2.4 eV, besonders bevorzugt < -2.6 eV auf.

Das Mischungsverhältnis der lochleitenden Verbindung und der elektronenleitenden Verbindung in der Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 90:10 und 10:90, besonders bevorzugt zwischen 80:20 und 20:80, jeweils bezogen auf das Volumen.

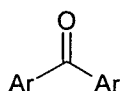
Die Schichtdicke der Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 1 und 20 nm, besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 4 und 8 nm.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das elektronenleitende Material der Zwischenschicht ein aromatisches Keton.

- 11 -

Unter einem aromatischen Keton im Sinne dieser Anmeldung wird eine Carbonylgruppe verstanden, an die zwei Aryl- oder Heteroarylgruppen bzw. aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt gebunden sind.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das aromatische Keton eine Verbindung der folgenden Formel (1),



10

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

15 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R^1 substituiert sein kann;

20 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^2=CR^2Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine

25
30
35

- 12 -

Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

5 Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

10 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

15 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

20 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere

35

Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Diarylmethan, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser

5 Erfindung verstanden werden. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer

15 unter einer C₂- bis C₄₀-Alkenylgruppe werden bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl verstanden. Unter einer unter einer C₂- bis C₄₀-Alkynylgruppe werden bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl und Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und

20 welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl,

25 Terphenylen, Fluoren, Benzofluoren, Dibenzofluoren, Spirobifluoren,

30

35

Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, 5 Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, 10 Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, 15 Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol. 20

Geeignete Verbindungen gemäß Formel (1) sind insbesondere die in WO 2004/093207 und WO 2010/006680 offenbarten Ketone. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung. 25

Aus der Definition der Verbindung gemäß Formel (1) geht hervor, dass diese nicht nur eine Carbonylgruppe enthalten muss, sondern auch mehrere Carbonylgruppen enthalten kann.

Bevorzugt ist die Gruppe Ar in Verbindungen gemäß Formel (1) ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, d. h. sie enthält keine Heteroarylgruppen. Wie oben definiert, muss das aromatische Ringsystem nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen aufweisen, sondern es können auch zwei Arylgruppen durch eine nicht- 35

- 15 -

aromatische Gruppe, beispielsweise durch eine weitere Carbonylgruppe unterbrochen sein.

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

Bevorzugte Gruppen Ar, die an die Carbonylgruppe gebunden sind, sind Phenyl, 2-, 3- oder 4-Tolyl, 3- oder 4-o-Xylyl, 2- oder 4-m-Xylyl, 2-p-Xylyl, o-, m- oder p-tert-Butylphenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, Benzophenon, 1-, 2- oder 3-Phenylmethanon, 2-, 3- oder 4-Biphenyl, 2-, 3- oder 4-o-Terphenyl, 2-, 3- oder 4-m-Terphenyl, 2-, 3- oder 4-p-Terphenyl, 2'-p-Terphenyl, 2', 4'- oder 5'-m-Terphenyl, 3'- oder 4'-o-Terphenyl, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- oder o,o-Quaterphenyl, Quinquephenyl, Sexiphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 2-, 3- oder 4-Spiro-9,9'-bifluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-(9,10-Dihydro)phenanthrenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyll, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-iso-Chinolinyll, 1- oder 2-(4-Methylnaphthyl), 1- oder 2-(4-Phenylnaphthyl), 1- oder 2-(4-naphthyl-naphthyl), 1-, 2- oder 3-(4-naphthyl-phenyl), 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyll, 2- oder 3-Pyrazinyll, 3- oder 4-Pyridanzinyll, 2-(1,3,5-Triazin)yl-, 2-, 3- oder 4-(Phenylpyridyl), 3-, 4-, 5- oder 6-(2,2'-Bipyridyl), 2-, 4-, 5- oder 6-(3,3'-Bipyridyl), 2- oder 3-(4,4'-Bipyridyl) und Kombinationen eines oder mehrerer dieser Reste.

Die Gruppen Ar können durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein. Diese Reste R^1 sind bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder

- 16 -

mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus Lösung aufgebracht wird, sind auch geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen als Substituenten R^1 bevorzugt. Die Reste R^1 sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, $C(=O)Ar^1$ oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe Ar^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen.

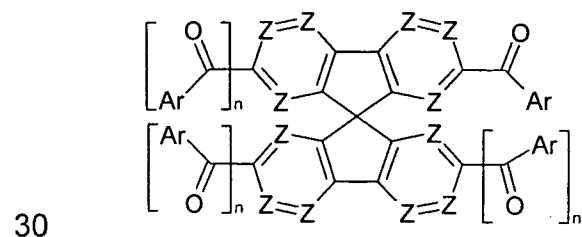
15

Besonders bevorzugt sind Benzophenon-Derivate, die jeweils an den 3,5,3',5'-Positionen durch ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen substituiert sind, welche wiederum durch einen oder mehrere Reste R^1 gemäß der obigen Definition substituiert sein kann. Weiterhin bevorzugt sind Ketone, welche mit mindestens einer Spirobifluorengruppe substituiert sind.

20

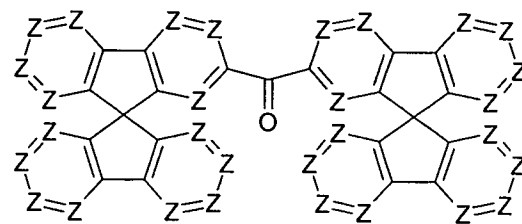
Bevorzugte aromatische Ketone sind daher weiterhin die Verbindungen der folgenden Formel (2) bis (5),

25



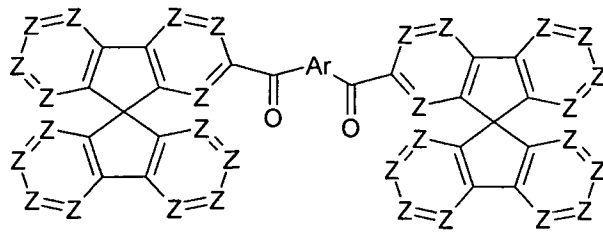
30

Formel (2)

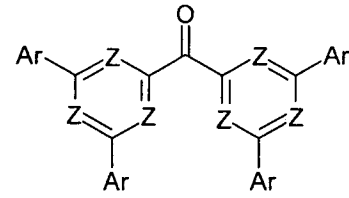


Formel (3)

35



Formel (4)



Formel (5)

5

wobei Ar und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie oben für Formel (1) beschrieben, und weiterhin gilt:

10

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

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

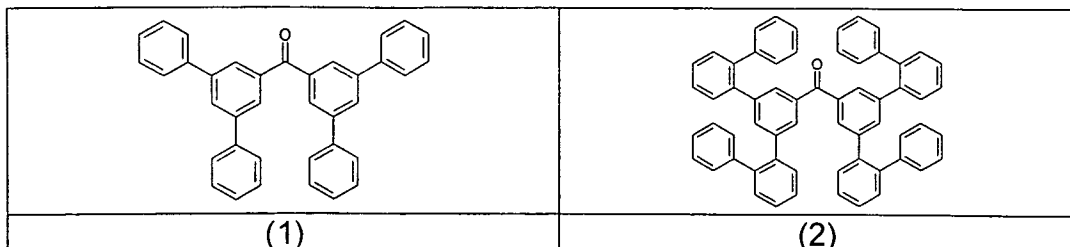
15

Bevorzugt steht Ar in den Formeln (2), (4) und (5) für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen aufweist, bevorzugt überhaupt keine kondensierten Arylgruppen, und welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind die oben als bevorzugt genannten Gruppen Ar. Ebenson besonders bevorzugt sind die oben als bevorzugt genannten Gruppen R¹.

20

25

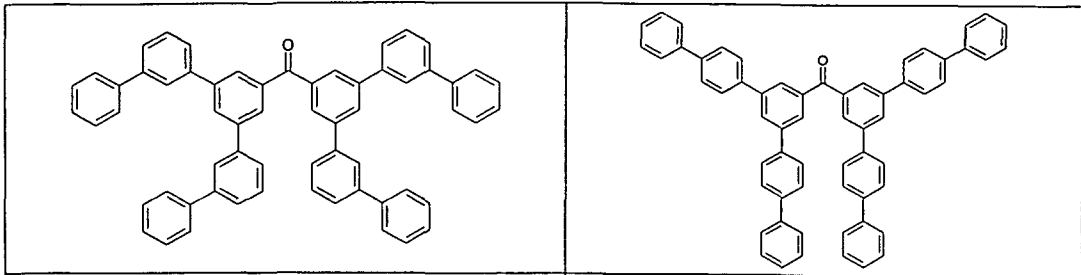
Beispiele für geeignete Verbindungen gemäß Formel (1) bis (5), welche als elektronenleitendes Material in der Zwischenschicht eingesetzt werden können, sind die im Folgenden abgebildeten Verbindungen (1) bis (59).



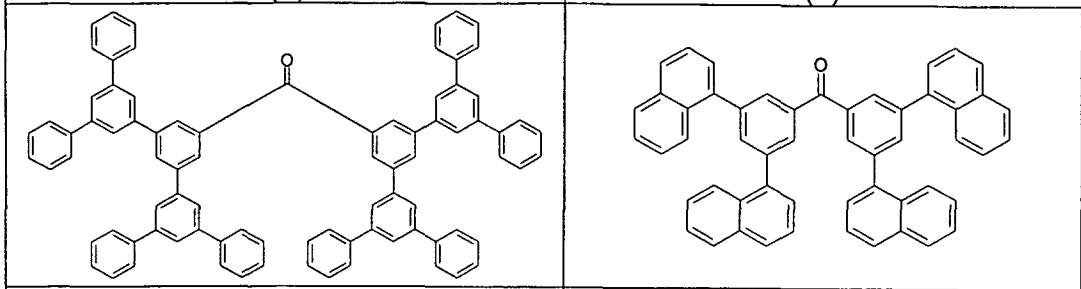
30

35

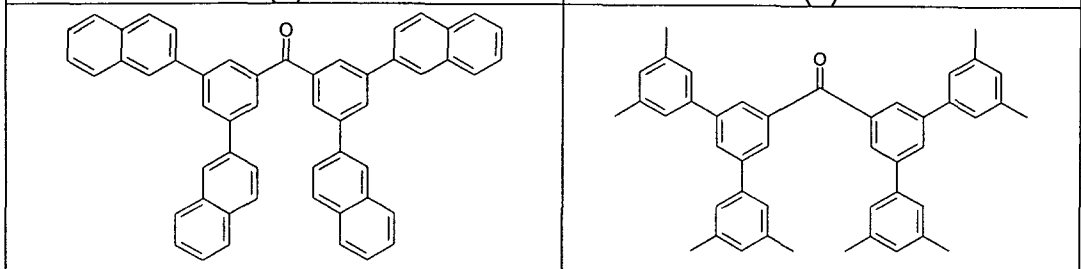
5



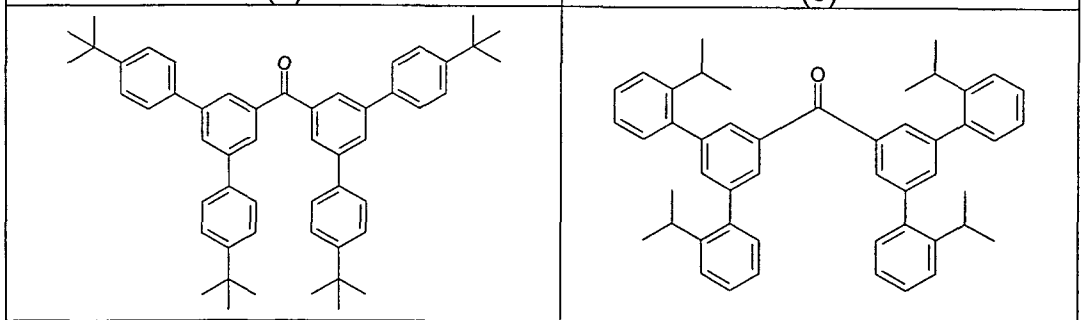
10



15

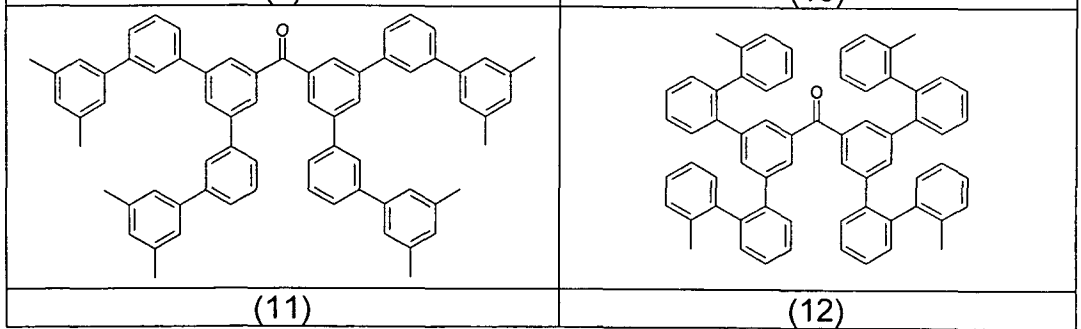


20



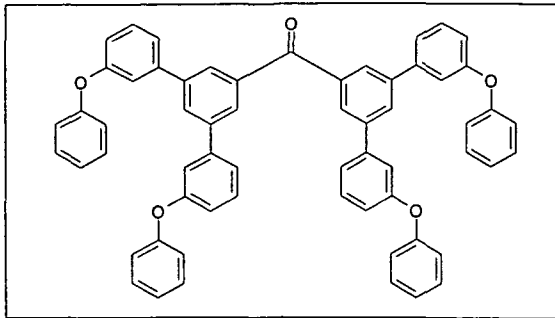
25

30

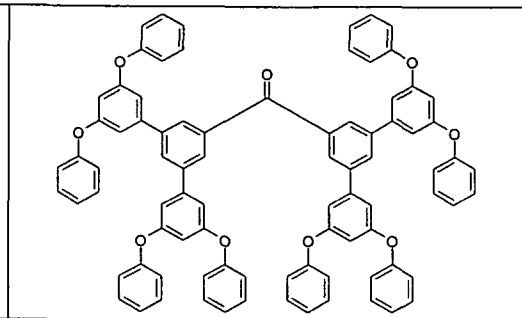


35

5

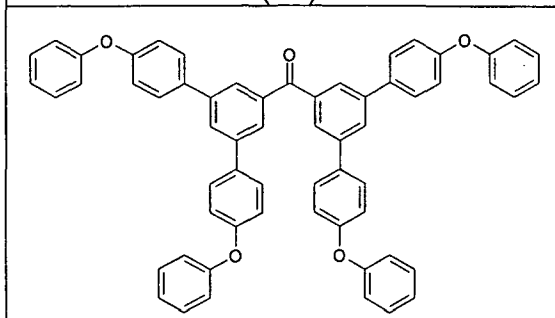


(13)

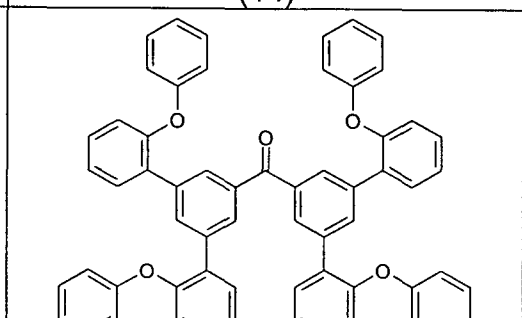


(14)

10

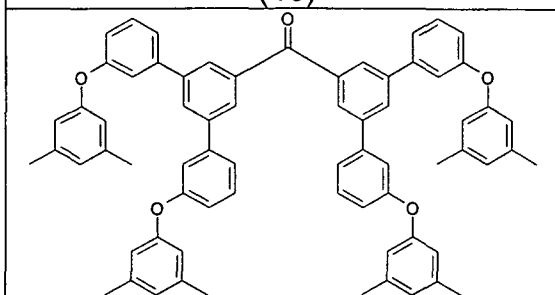


(15)

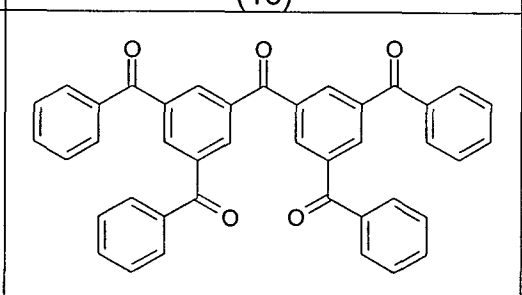


(16)

15

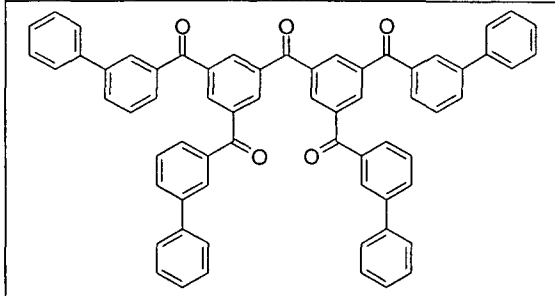


(17)

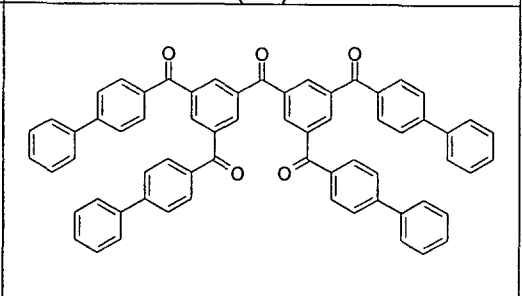


(18)

20



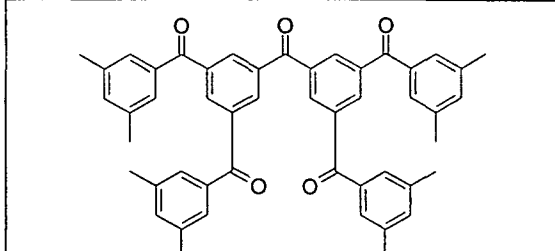
(19)



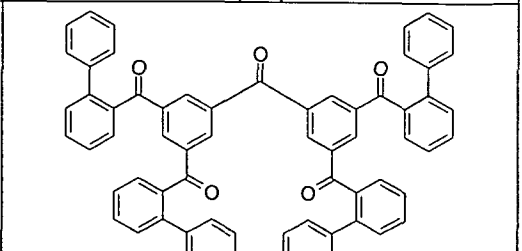
(20)

25

30



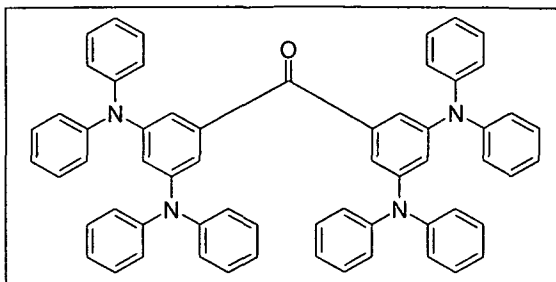
(21)



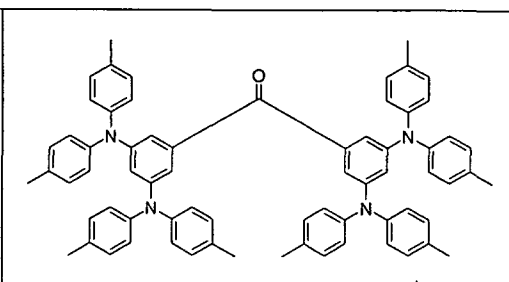
(22)

35

5

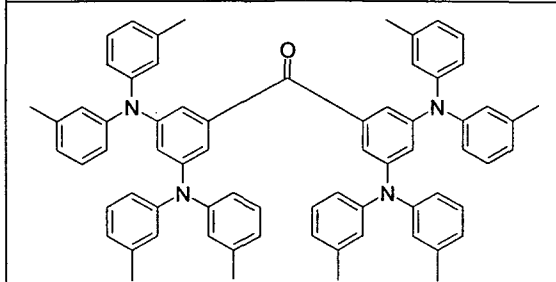


(23)

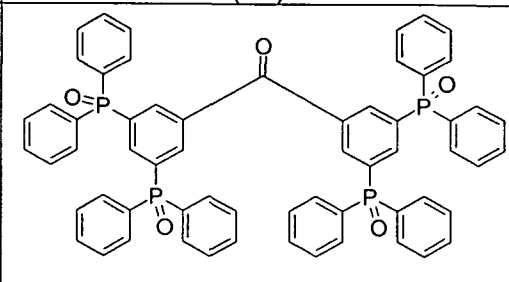


(24)

10

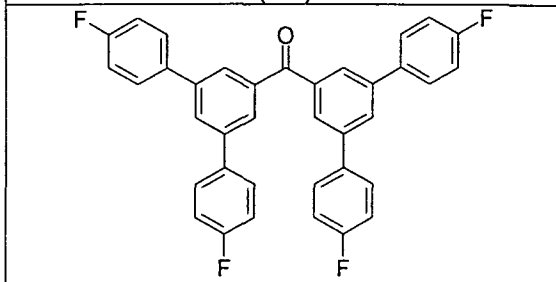


(25)

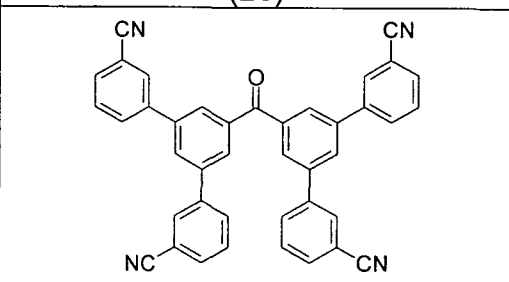


(26)

15

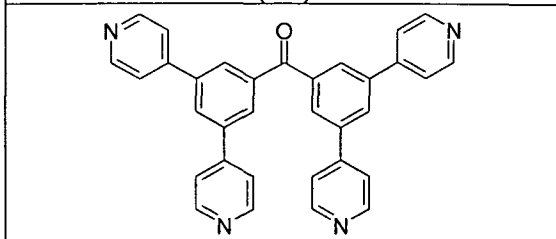


(27)

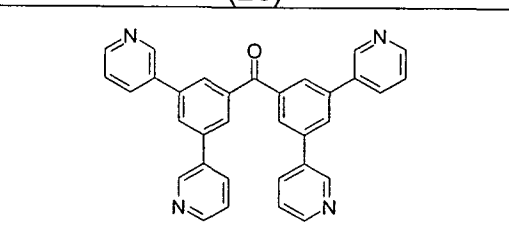


(28)

20

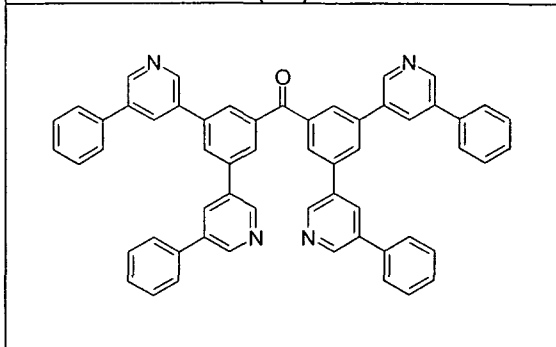


(29)

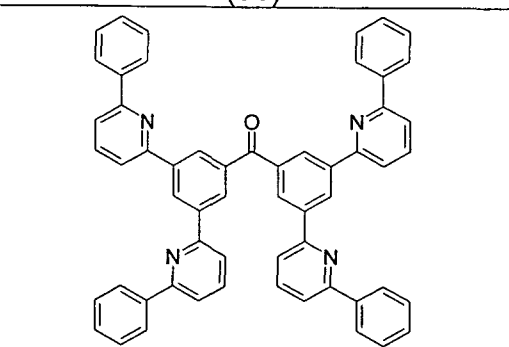


(30)

25



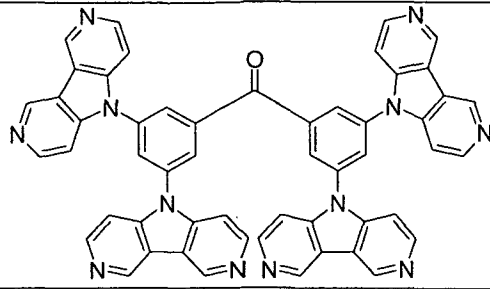
(31)



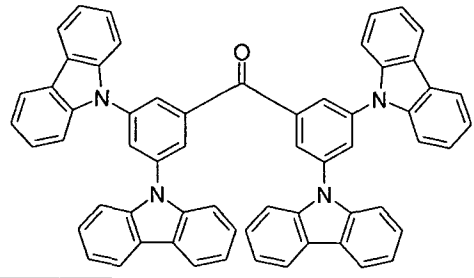
(32)

35

5

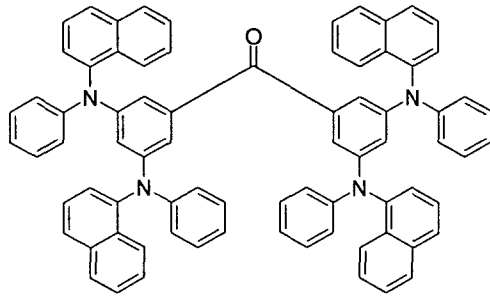


(33)

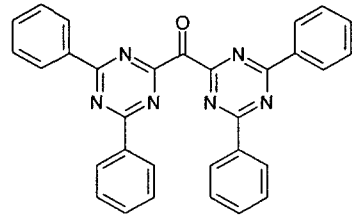


(34)

10

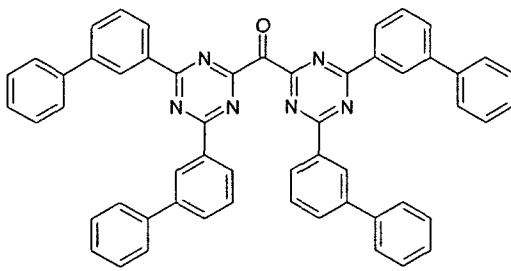


(35)

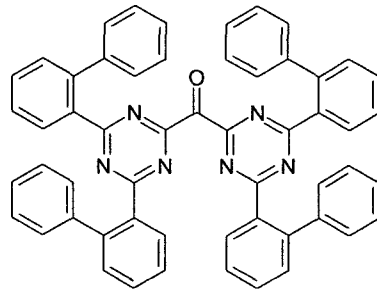


(36)

15

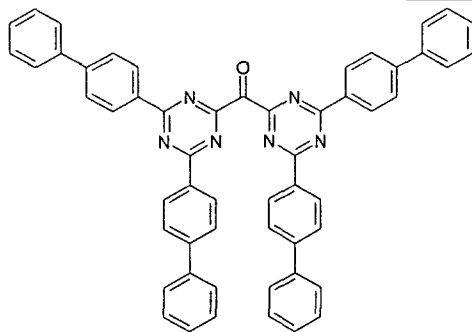


(37)

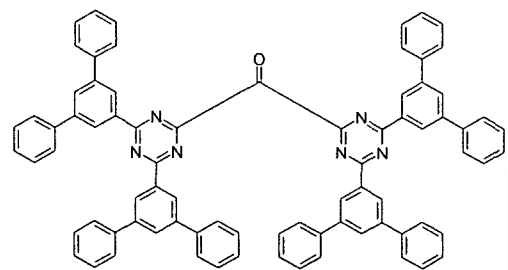


(38)

20



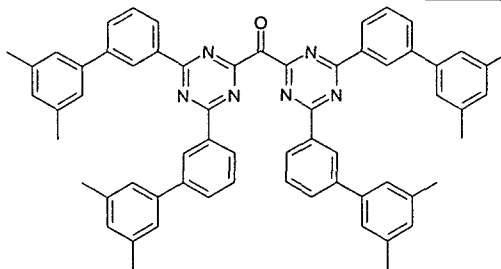
(39)



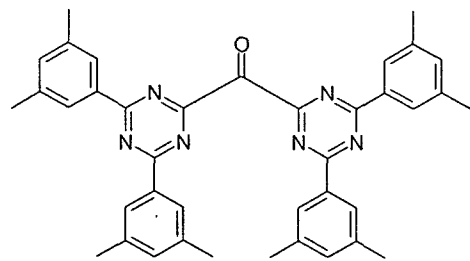
(40)

25

30

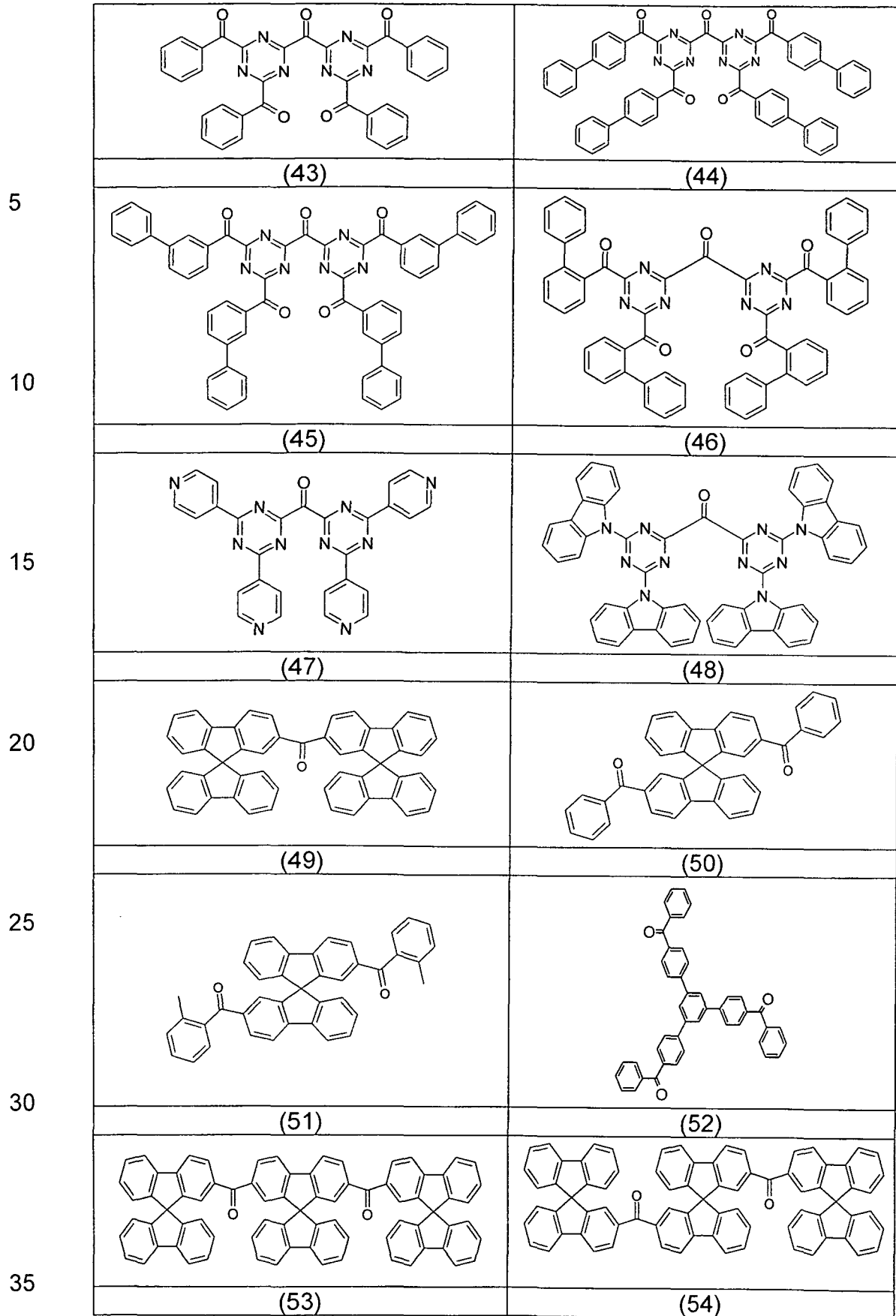


(41)

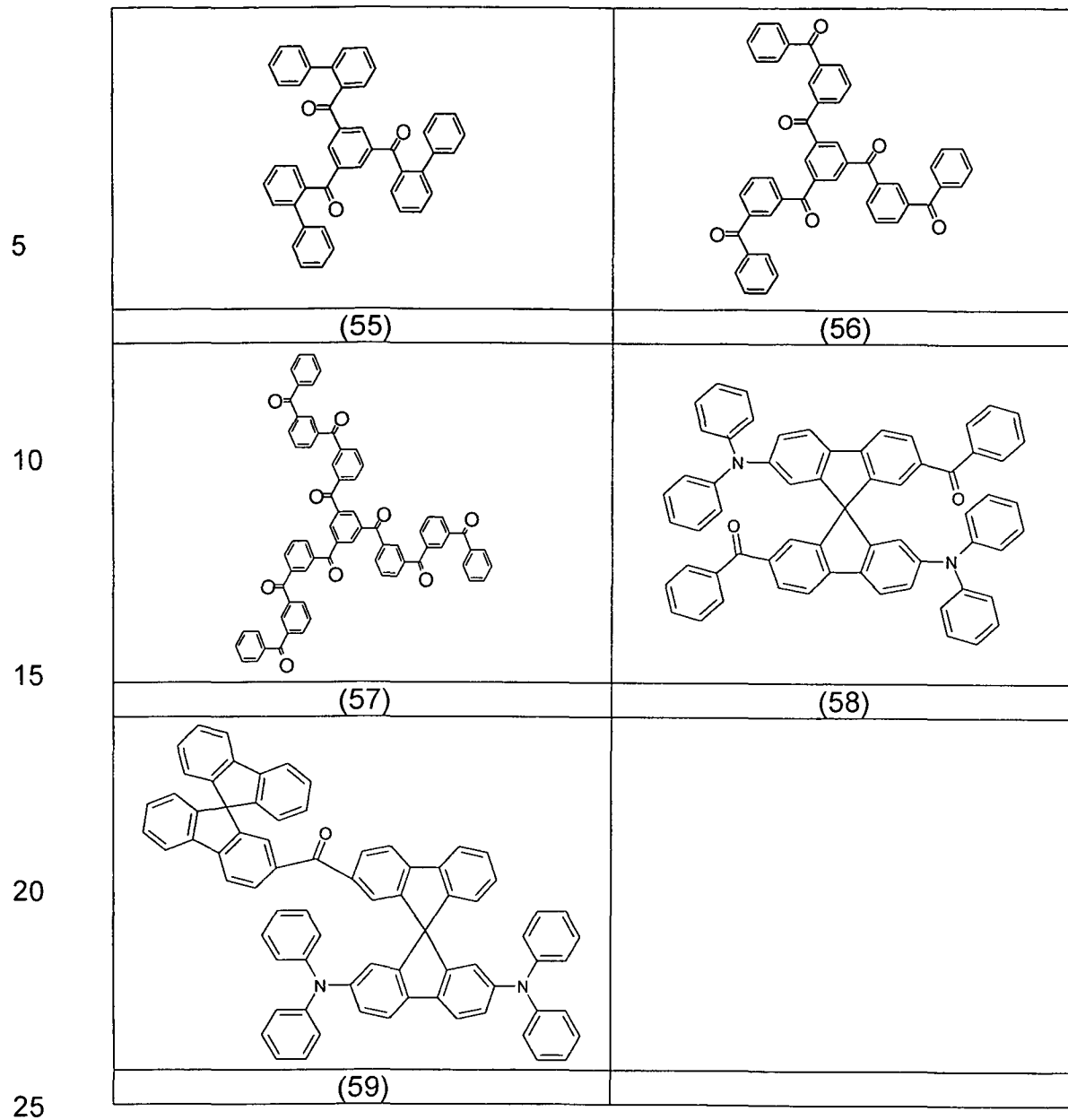


(42)

35

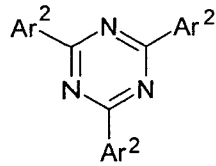


- 23 -

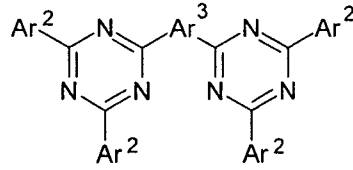


In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das elektronenleitende Material ein Triazinderivat, welches mit mindestens einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, bevorzugt mit mindestens zwei aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen, besonders bevorzugt mit drei aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen substituiert ist. Geeignete Triazinderivate, die als elektronenleitendes Material verwendet werden können, sind also Verbindungen der folgenden Formel (6) oder (7),

35



Formel (6)



Formel (7)

5

wobei R¹ die oben genannte Bedeutung hat und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

10

Ar² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

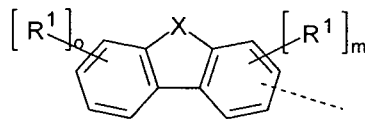
15

Ar³ ist ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

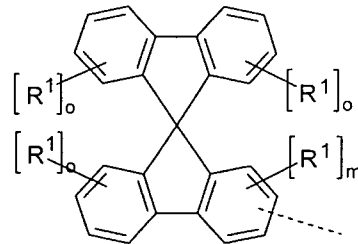
20

Bevorzugt ist in Verbindungen der Formel (6) und (7) mindestens eine Gruppe Ar² gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (8) bis (15), und die anderen Gruppen Ar² haben die oben angegebene Bedeutung,

25

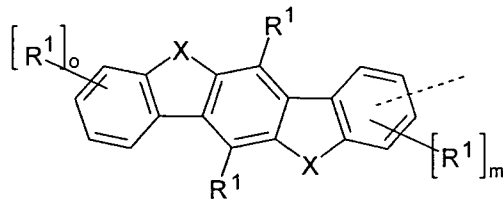


Formel (8)

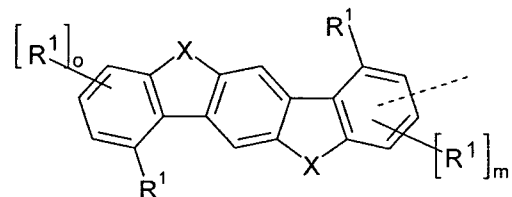


Formel (9)

30

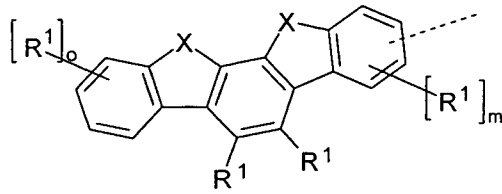


Formel (10)

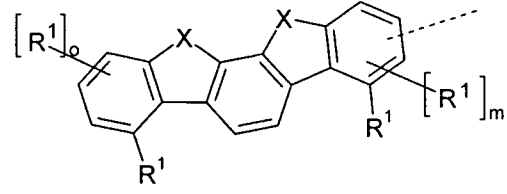


Formel (11)

35

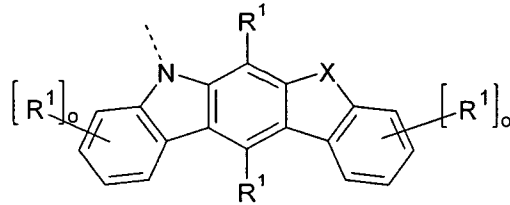


Formel (12)



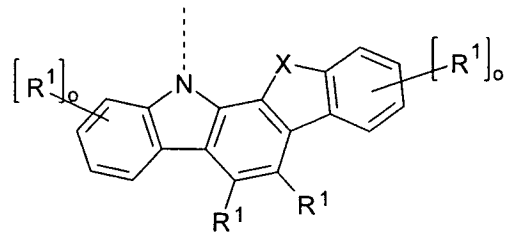
Formel (13)

5



Formel (14)

10



Formel (15)

15

wobei R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Triazineinheit darstellt und weiterhin gilt:

20

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Brücke, ausgewählt aus B(R¹), C(R¹)₂, Si(R¹)₂, C=O, C=NR¹, C=C(R¹)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R¹), P(R¹) und P(=O)R¹;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

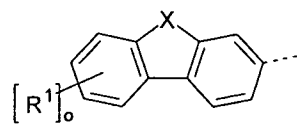
o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4.

25

Bevorzugt steht X in Formel (14) und (15) für NR¹ oder C(R¹)₂.

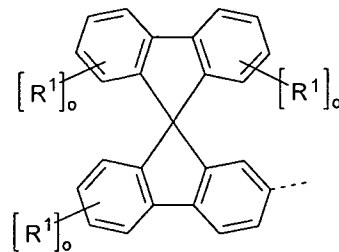
Besonders bevorzugte Gruppen Ar² sind gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (8a) bis (15a),

30

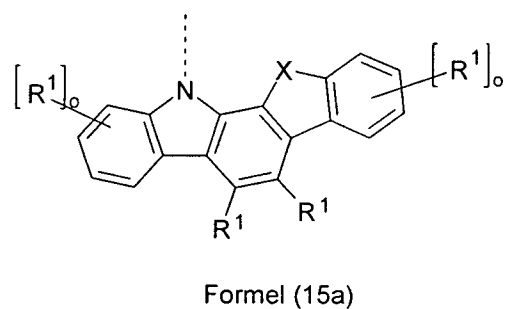
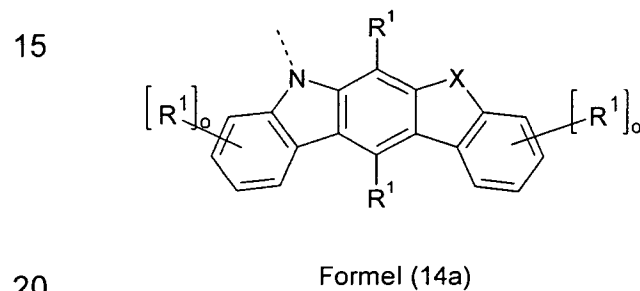
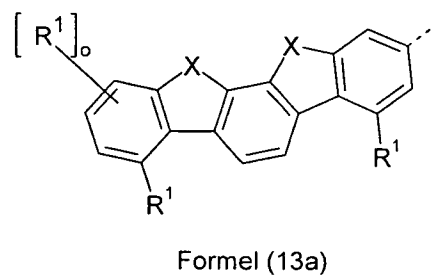
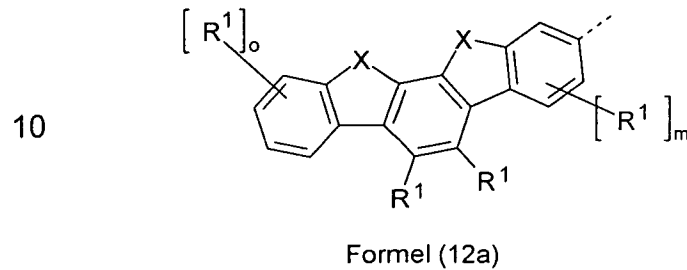
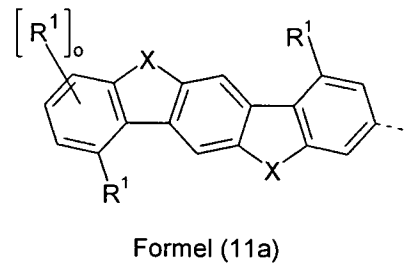
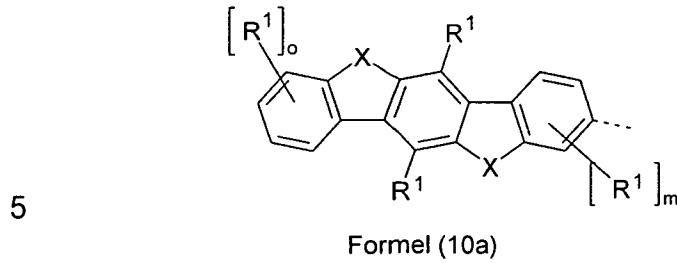


Formel (8a)

35



Formel (9a)



wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben. Dabei ist X bevorzugt gleich oder verschieden gewählt aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O und S, besonders bevorzugt $C(R^1)_2$.

25

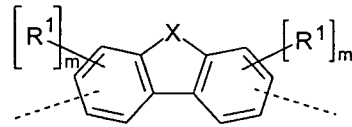
Bevorzugte Verbindungen der Formel (6) weisen eine oder zwei Gruppen der oben genannten Formel (8) bis (15) auf, insbesondere eine Gruppe, und weisen zwei oder eine Gruppen aus, welche ausgewählt sind aus Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann.

30

Bevorzugte Gruppen Ar^3 in Verbindungen der Formel (7) sind gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (16) bis (22),

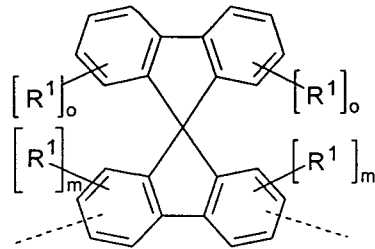
35

- 27 -

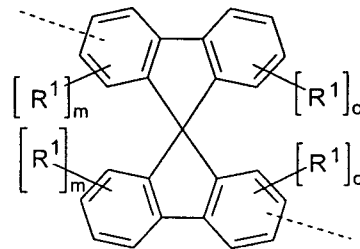


Formel (16)

5

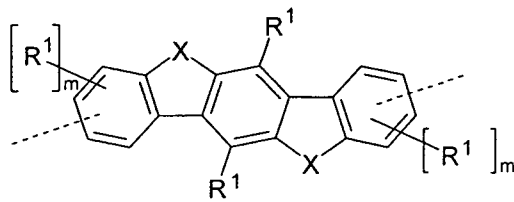


Formel (17)

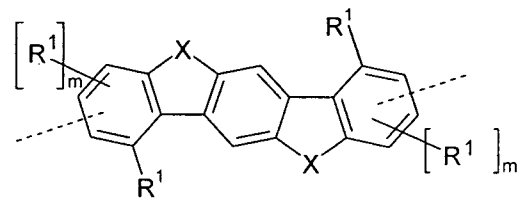


Formel (18)

10

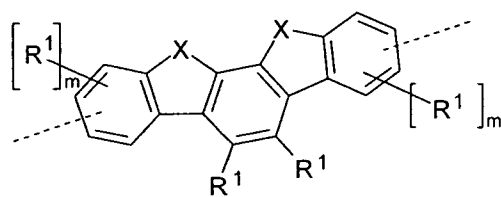


Formel (19)

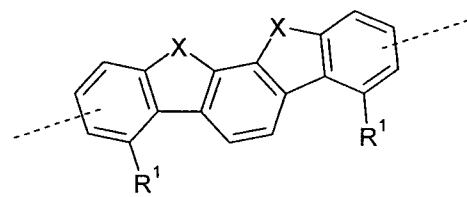


Formel (20)

15



Formel (21)



Formel (22)

20

25

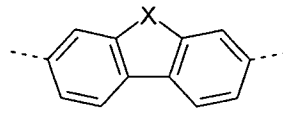
wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben und die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit den beiden Triazineinheiten darstellt.

30

Besonders bevorzugte Gruppen Ar^3 sind gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (16a) bis (22a),

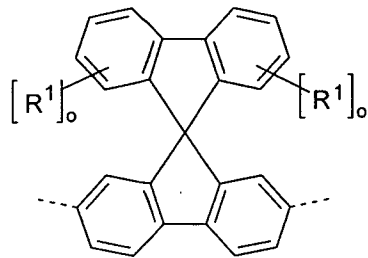
35

- 28 -

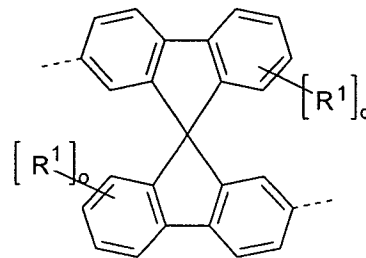


Formel (16a)

5



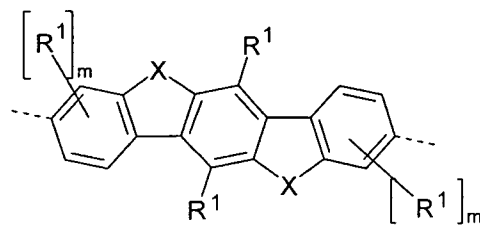
Formel (17a)



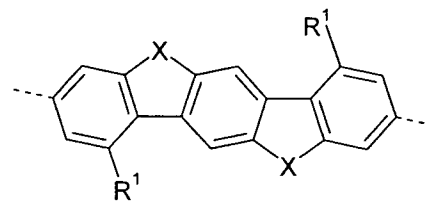
Formel (18a)

10

15

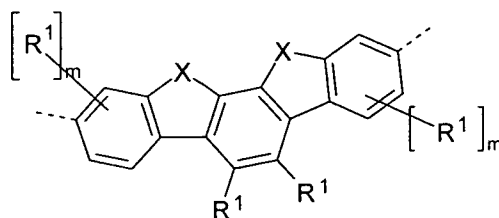


Formel (19a)

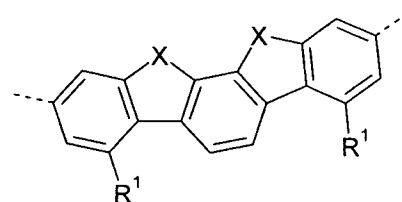


Formel (20a)

20



Formel (21a)



Formel (22a)

25

wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben. Dabei ist X bevorzugt gleich oder verschieden gewählt aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O und S, besonders bevorzugt $C(R^1)_2$.

30

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der oben aufgeführten Formel (7), in der die Gruppe Ar^3 aus den oben aufgeführten Formeln (15) bis (21) ausgewählt ist und Ar^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus den oben aufgeführten Formeln (8) bis (14) oder Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, welche durch einen

35

- 29 -

oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, jedoch bevorzugt unsubstituiert sind.

Beispiele für geeignete Triazinderivate sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen 1 bis 150.

5

10

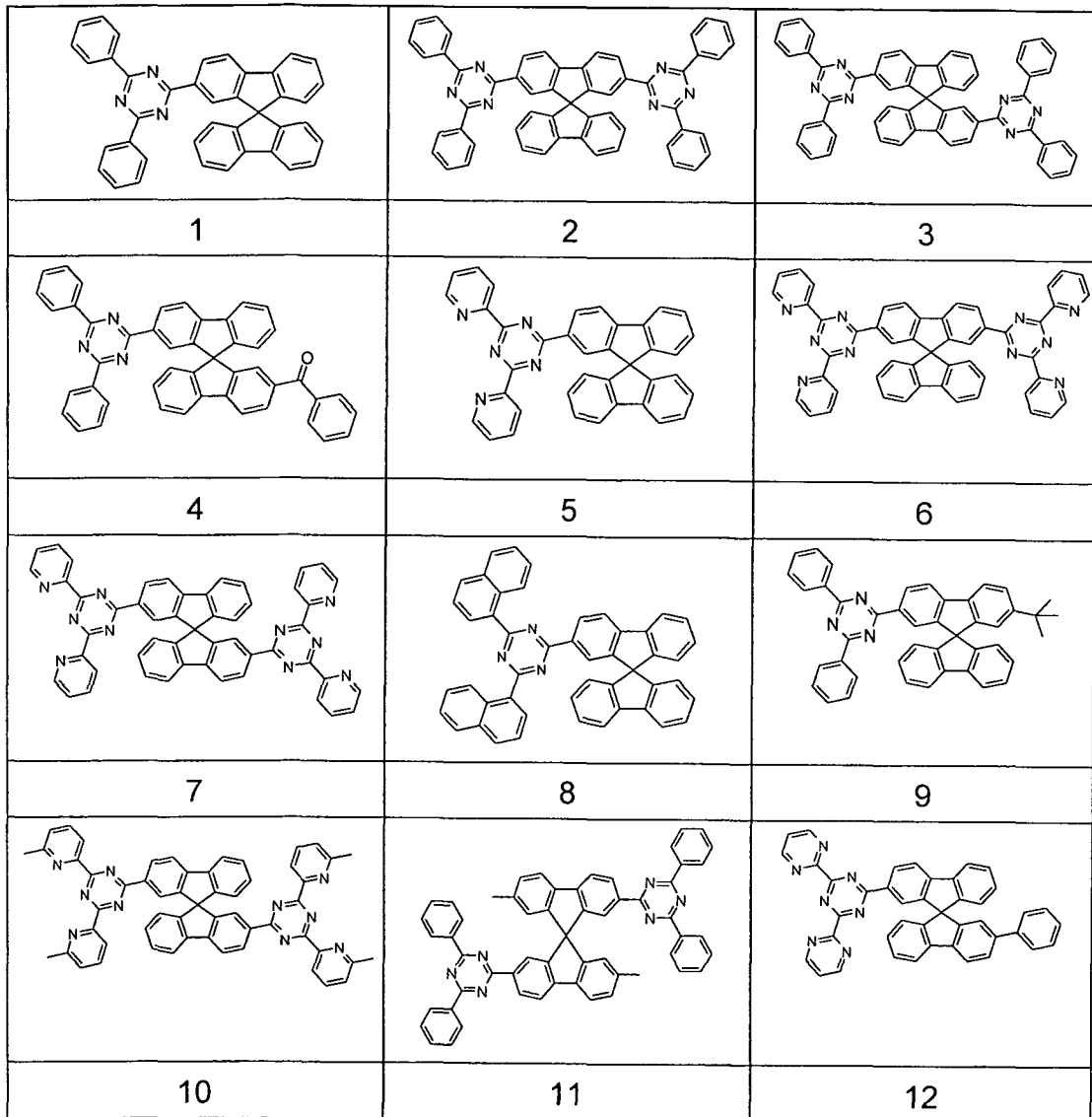
15

20

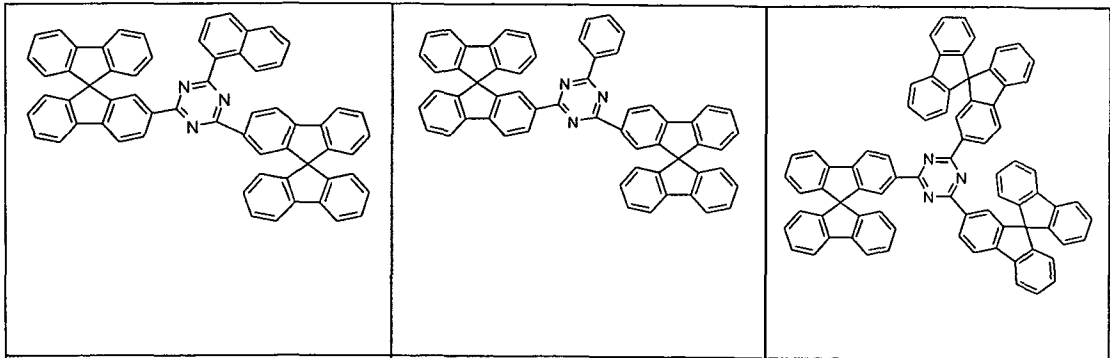
25

30

35



5

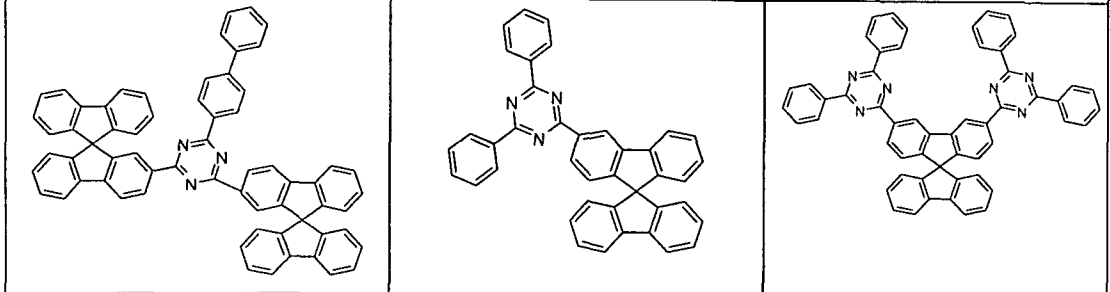


13

14

15

10

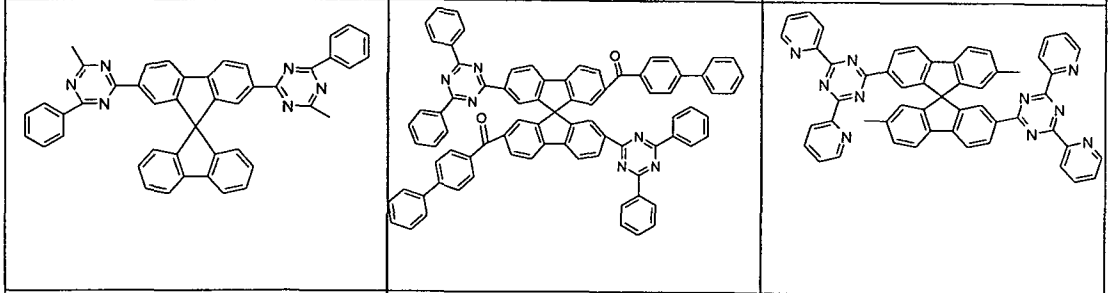


16

17

18

15



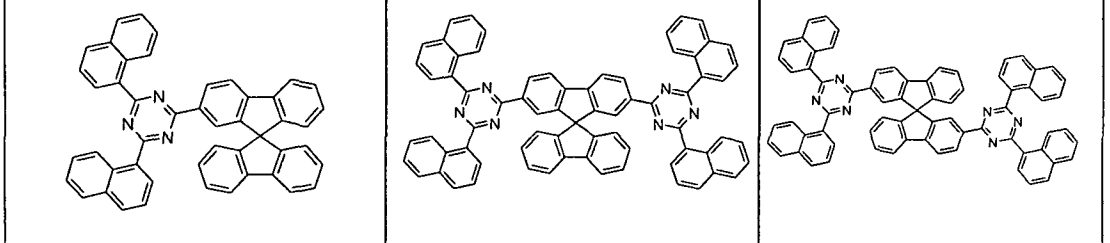
19

20

21

20

25



22

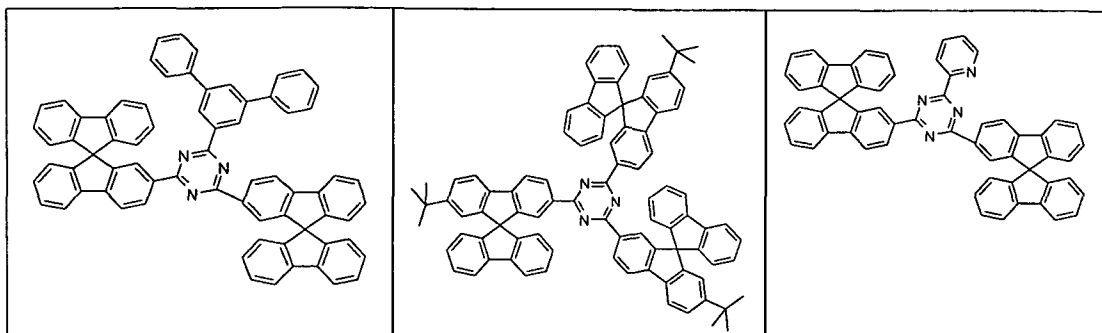
23

24

30

35

5

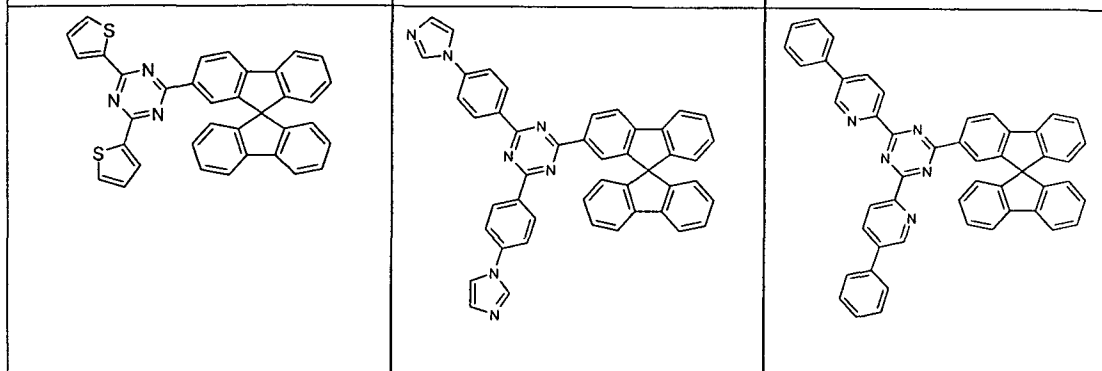


25

26

27

10



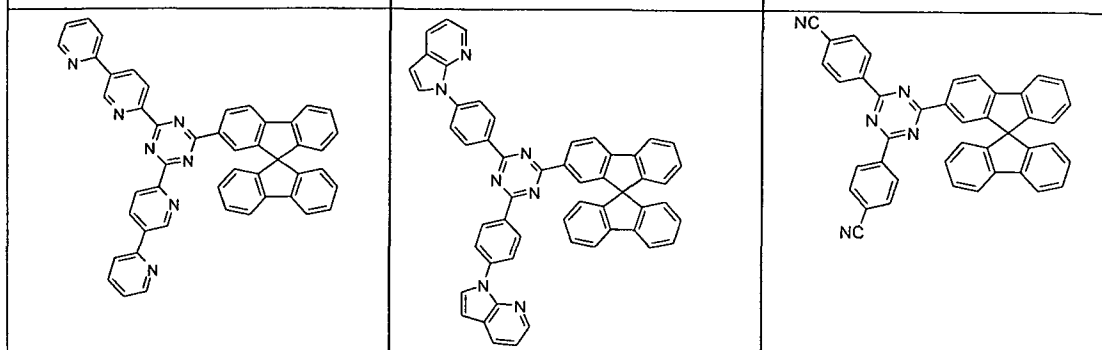
28

29

30

15

20



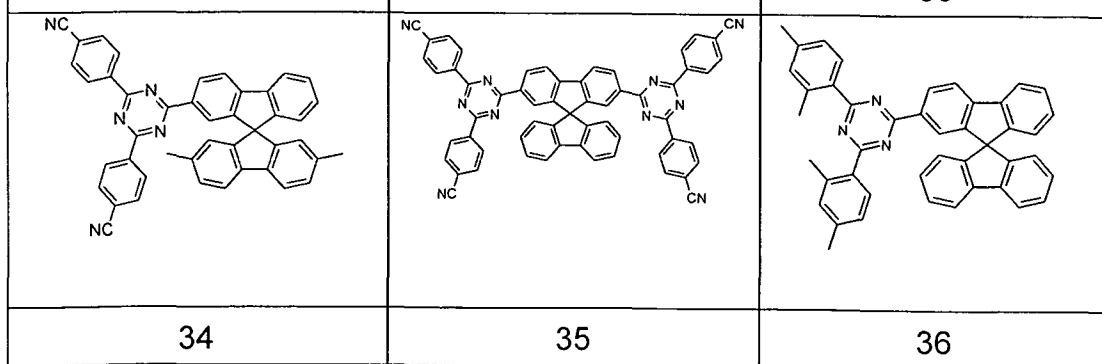
31

32

33

25

30



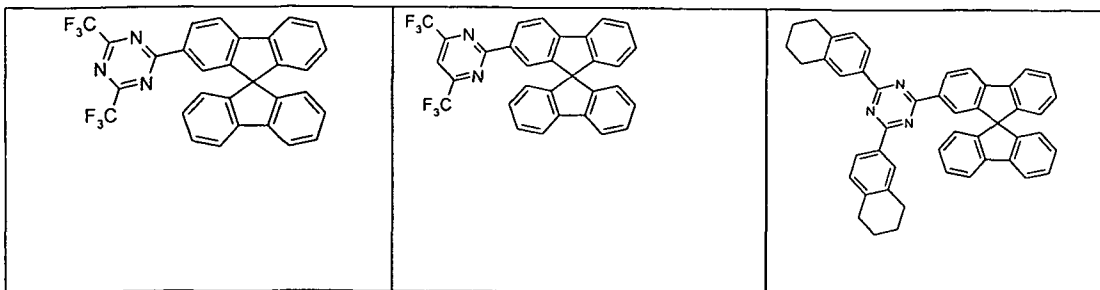
34

35

36

35

5

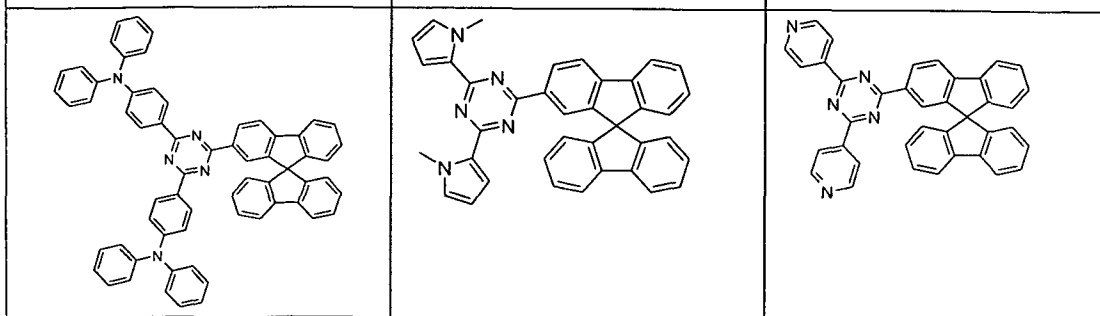


37

38

39

10

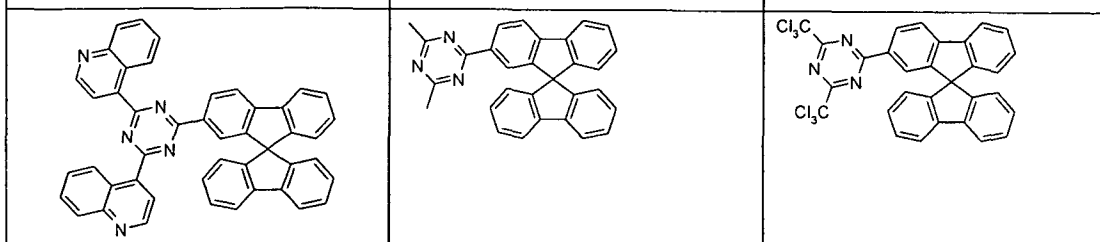


40

41

42

15

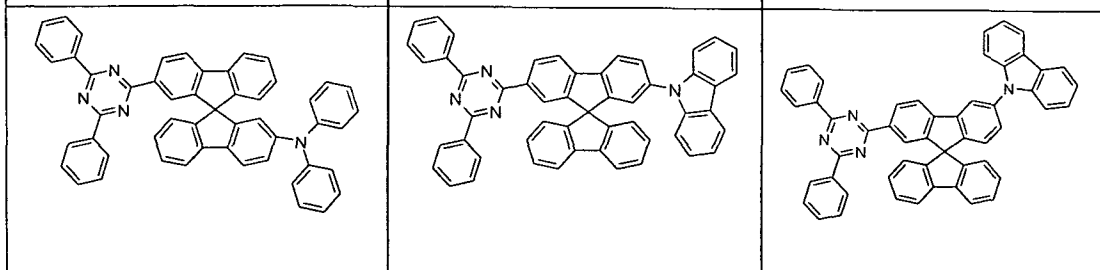


43

44

45

20



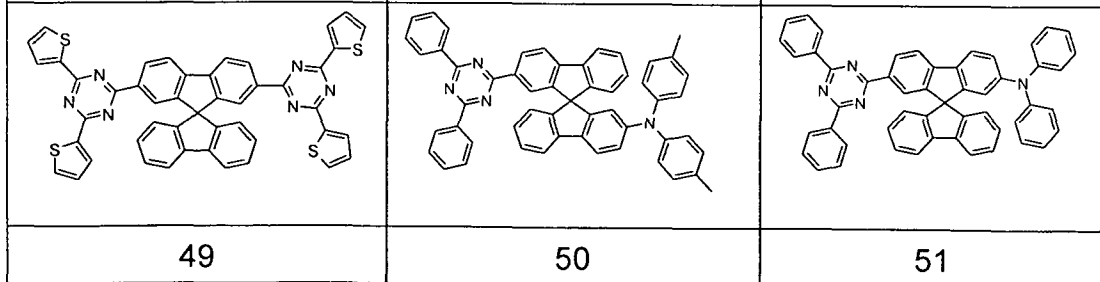
46

47

48

25

30



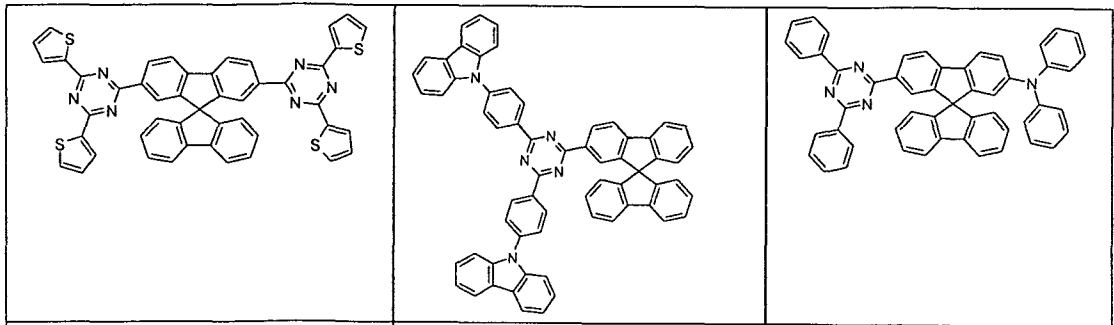
49

50

51

35

5

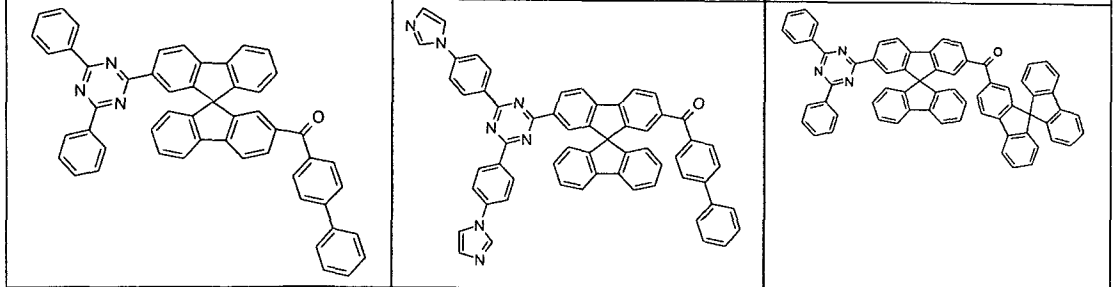


52

53

54

10

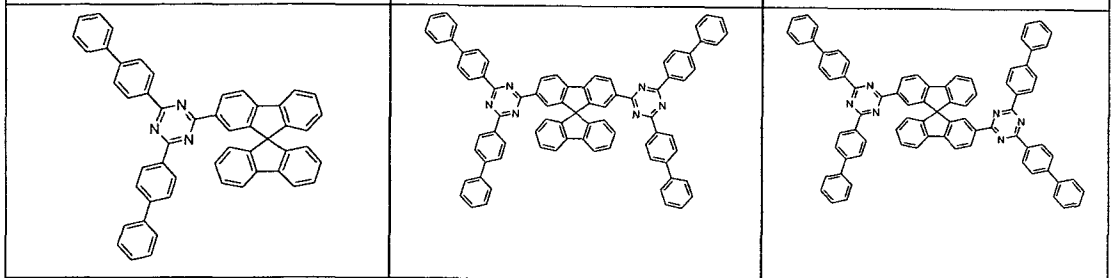


55

56

57

15



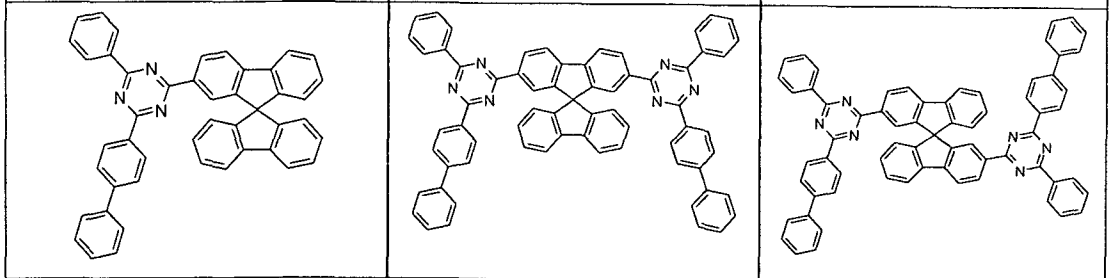
20

58

59

60

25

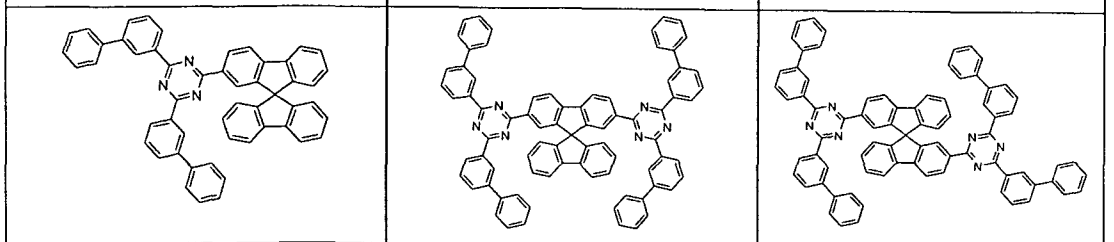


61

62

63

30

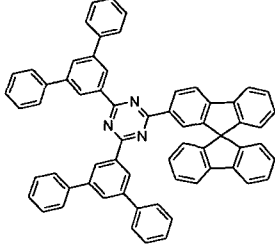
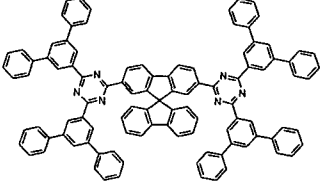
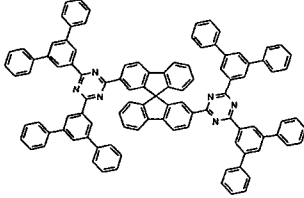
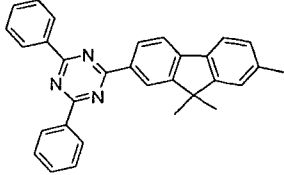
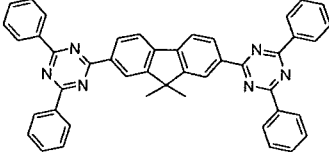
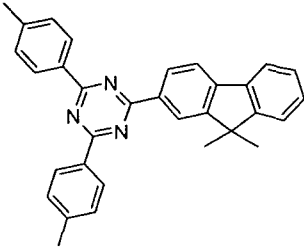
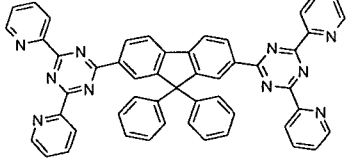
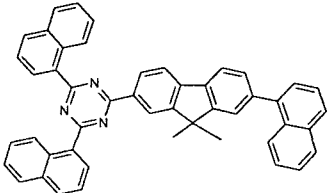
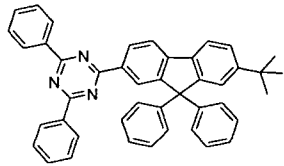
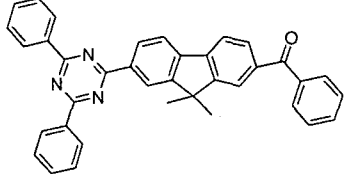
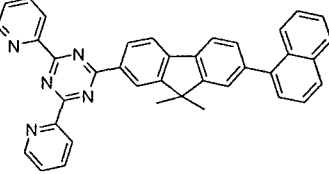
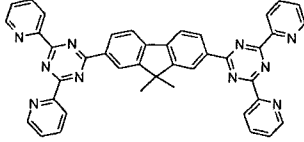
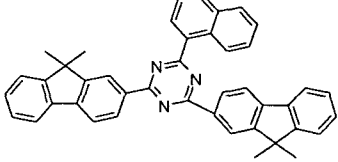
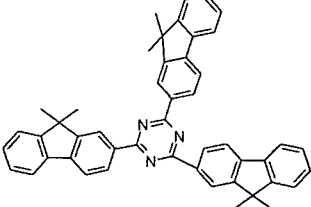
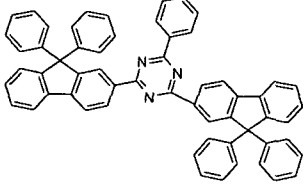
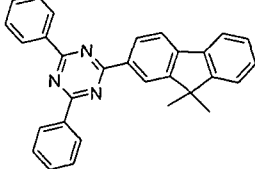
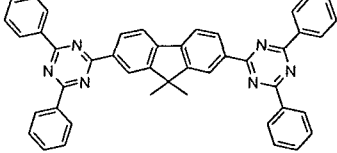
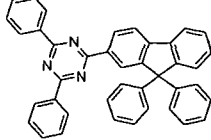


64

65

66

35

5			
	67	68	69
10			
	70	71	72
15			
	73	74	75
20			
	76	77	78
25			
	79	80	81
35			
	82	83	84

5	85	86	87
10	88	89	90
15	91	92	93
20	94	95	96
25	97	98	99
30	100	101	102

5

10

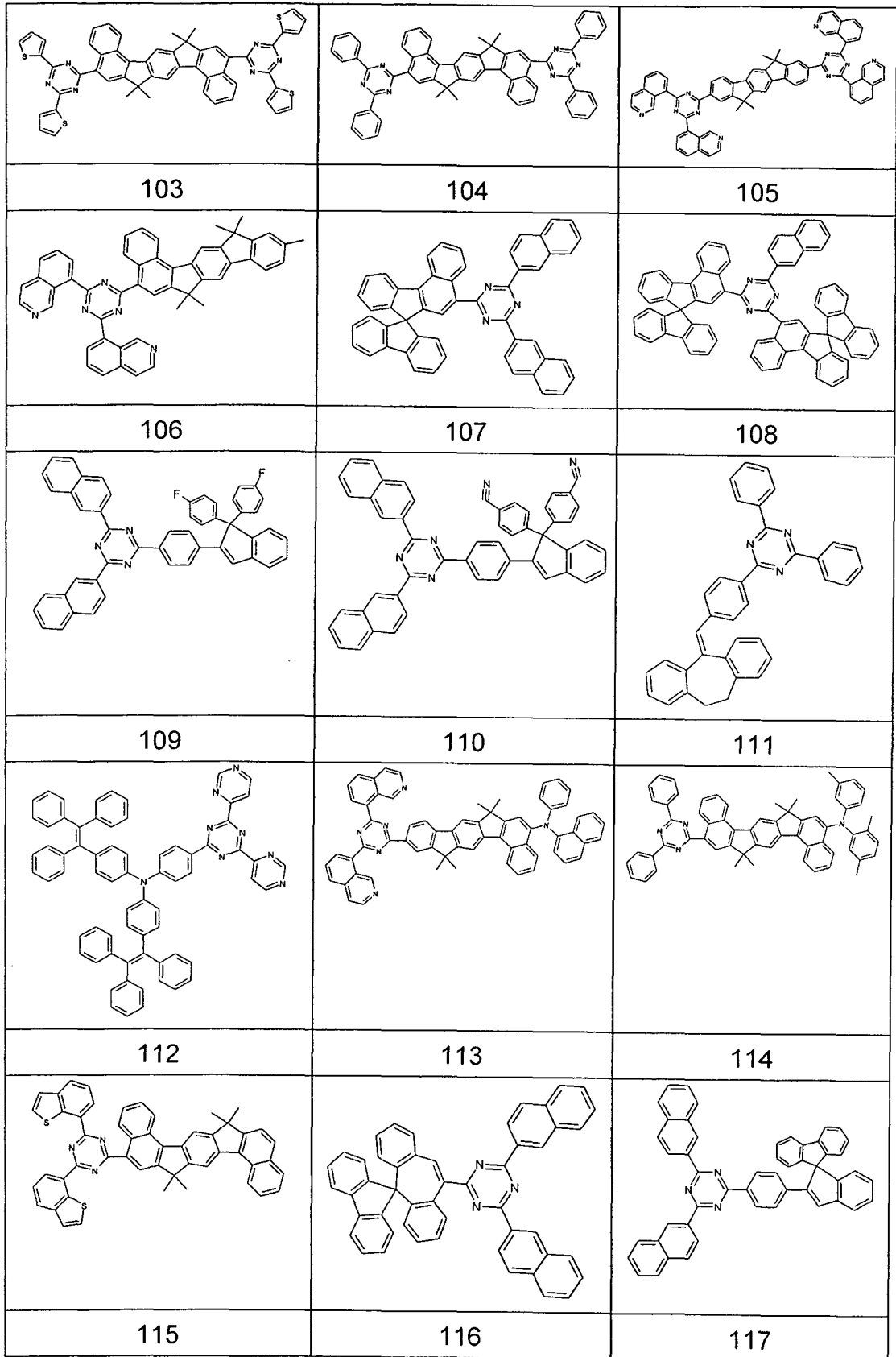
15

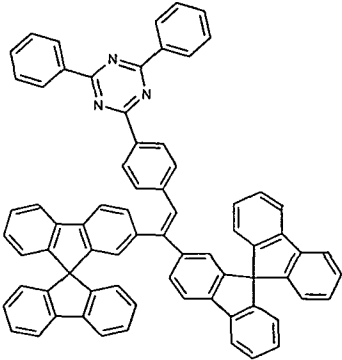
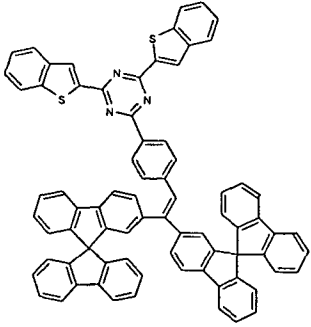
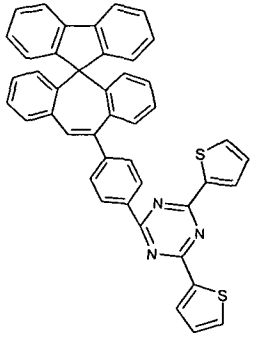
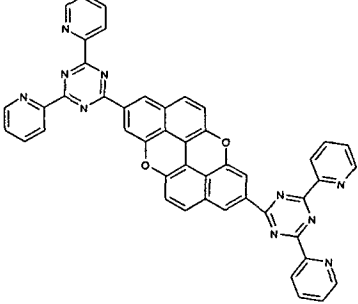
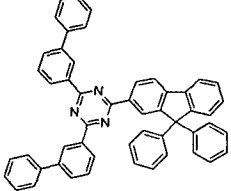
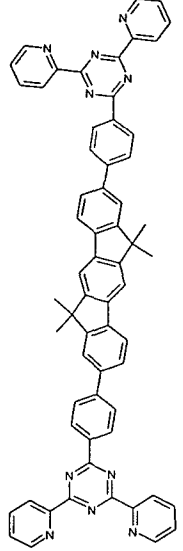
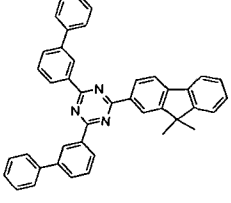
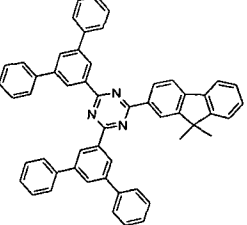
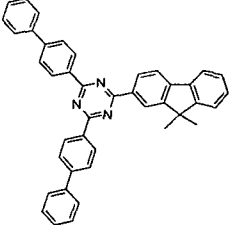
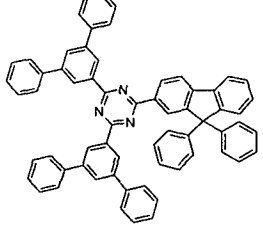
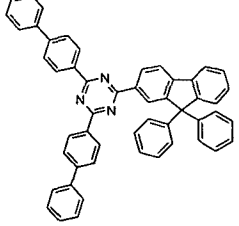
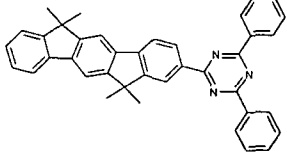
20

25

30

35



5			
	118	119	120
10 15 20			
	121	122	123
25			
	124	125	126
30			
35	127	128	129

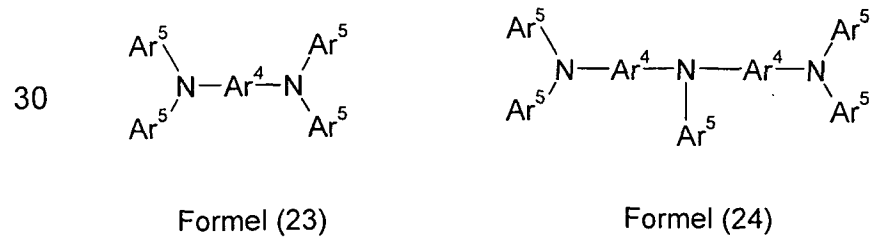
5	130	131	132
10	133	134	135
15	136	137	138
20	139	140	141
25	142	143	144
30	142	143	144
35	142	143	144

5			
	145	146	147
10			
15			
	148	149	150

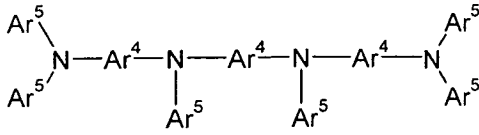
20 Ebenso eignen sich Derivate der oben genannten Verbindungen, die statt der Triazingruppe eine Pyrimidingruppe oder eine Pyrazingruppe enthalten, wobei diese Gruppen ebenfalls substituiert sein können.

Die lochleitende Verbindung in der Zwischenschicht ist bevorzugt ein aromatisches Diamin, Triamin oder Tetramin.

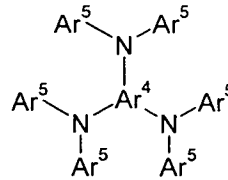
25 Bevorzugte aromatische Amine sind die Verbindungen der folgenden Formeln (23) bis (28),



35

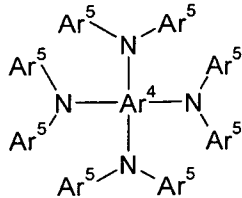


Formel (25)



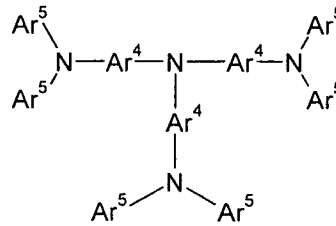
Formel (26)

5



Formel (27)

10



Formel (28)

wobei R¹ die oben genannte Bedeutung hat und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

15

Ar⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes, trivalentes oder tetravalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

20

Ar⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, dabei können zwei Gruppen Ar⁵, welche an dasselbe Stickstoffatom binden, oder eine Gruppe Ar⁴ mit einer Gruppe Ar⁵, welche an dasselbe Stickstoffatom binden, miteinander durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B(R¹), C(R¹)₂, Si(R¹)₂, C=O, C=NR¹, C=C(R¹)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R¹), P(R¹) und P(=O)R¹, verknüpft sein können.

30

Wenn zwei Gruppen Ar⁵ oder eine Gruppe Ar⁴ mit einer Gruppe Ar⁵, welche jeweils an dasselbe Stickstoffatom binden, miteinander durch eine Einfachbindung verknüpft sind, entsteht dadurch ein Carbazol.

35

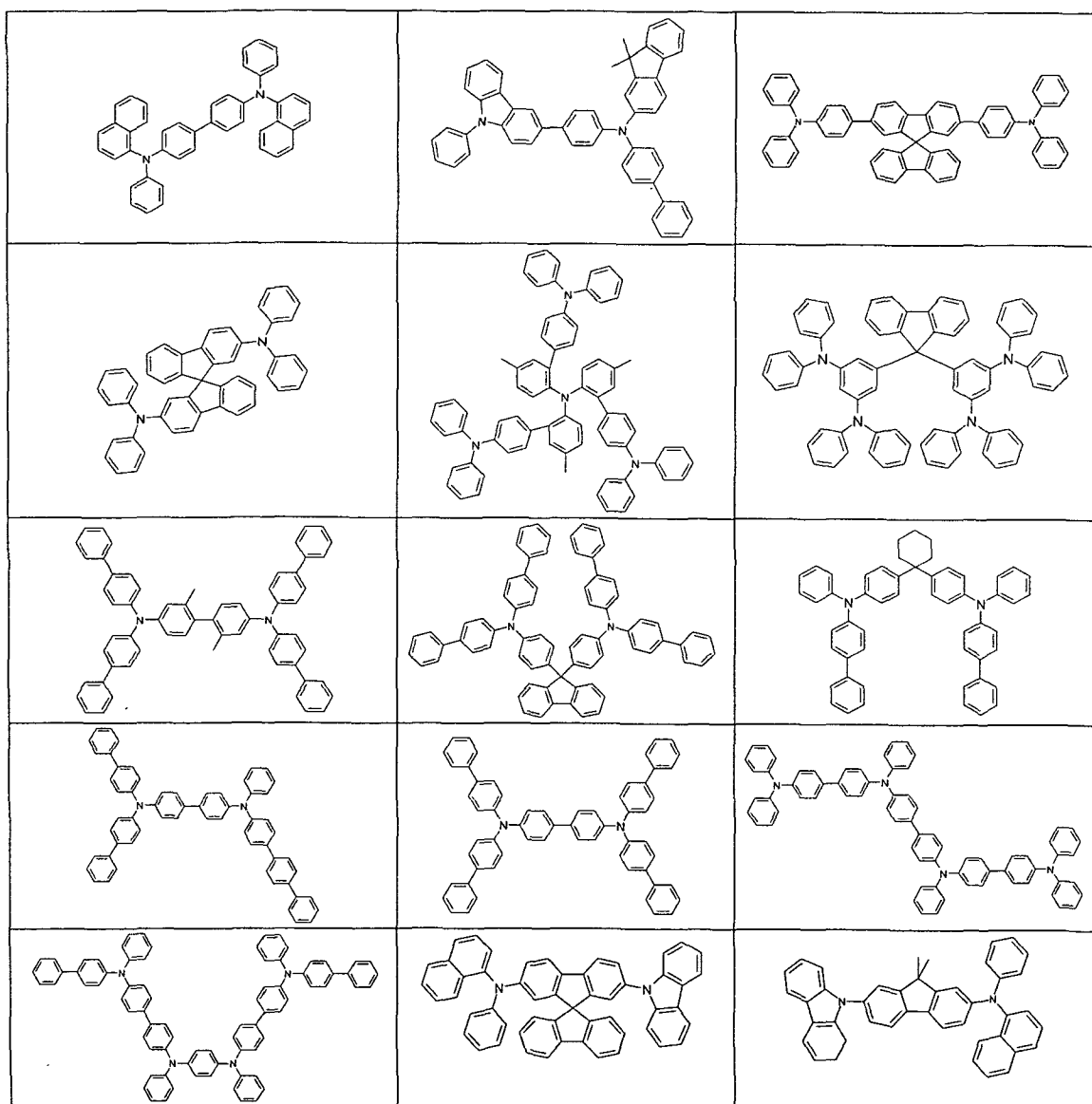
- 41 -

Dabei ist Ar^4 in den Verbindungen der Formeln (23), (24), (25) und (28) eine bivalente Gruppe und in den Verbindungen der Formel (26) eine trivalente Gruppe und in den Verbindungen der Formel (27) eine tetravalente Gruppe.

- 5 Dabei ist es bevorzugt, wenn Ar^4 und Ar^5 keine kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen enthalten.

Beispiele für geeignete lochleitende Verbindungen in der Zwischenschicht sind die im Folgenden abgebildeten aromatischen Amine.

10



35

- 42 -

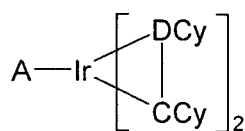
Weitere bevorzugte lochleitende Verbindungen, die in der Zwischenschicht eingesetzt werden können, sind Diazasilol- und Tetraazasilolderivate, insbesondere mit aromatischen Substituenten, wie beispielsweise in WO 2010/054729 beschrieben.

5 Im Folgenden werden die bevorzugten Ausführungsformen für die emittierenden Schichten und für die weiteren Schichten der OLED ausgeführt.

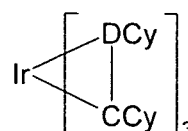
10 In den emittierenden Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden. Wie oben bereits beschrieben, ist in mindestens einer emittierenden Schicht die emittierende Verbindung in eine Mischung aus mindestens zwei Matrixmaterialien eindotiert.

15 Als phosphoreszierende Verbindung, wie sie in der phosphoreszierenden emittierenden Schicht eingesetzt wird, eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt
20 größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer
25 enthalten.

Besonders bevorzugte organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten als phosphoreszierende Verbindung mindestens eine
30 Verbindung der Formeln (29) bis (32),



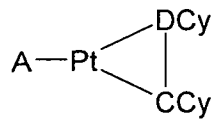
Formel (29)



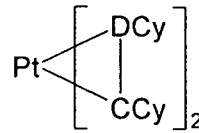
Formel (30)

35

- 43 -



Formel (31)



Formel (32)

5 wobei R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie oben für Formel (1) beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

10 DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff, Kohlenstoff in Form eines Carbens oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

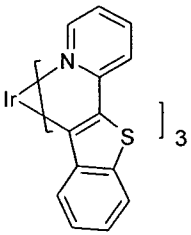
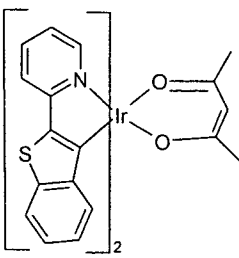
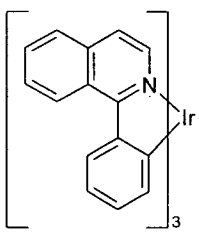
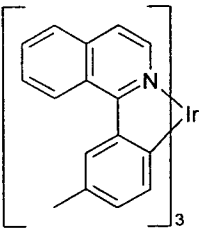
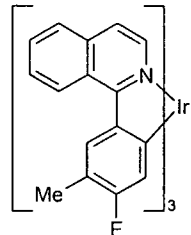
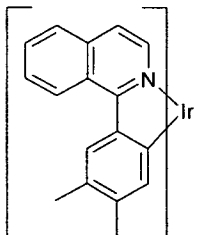
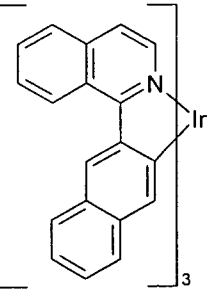
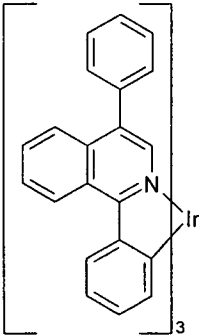
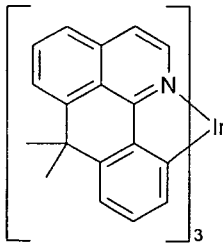
15 CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann;

20 A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand.

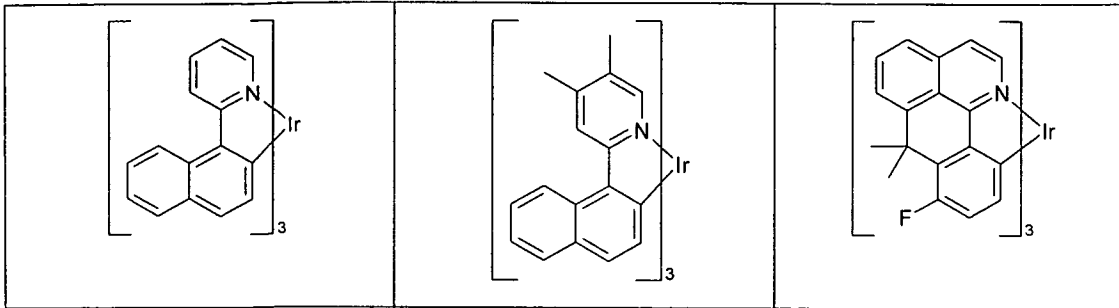
25 Dabei kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R¹ auch eine Brücke zwischen den Gruppen DCy und CCy vorliegen. Weiterhin kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R¹ auch eine Brücke zwischen zwei oder drei Liganden CCy-DCy bzw. zwischen ein oder zwei Liganden CCy-DCy und dem Liganden A vorliegen, so dass es sich um ein polydentates bzw. polypodales Ligandensystem handelt.

35 Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2004/081017, WO

- 2005/033244, WO 2005/042550, WO 2005/113563, WO 2006/008069, WO 2006/061182, WO 2006/081973 und WO 2009/146770 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 erfindnerisches Zutun weitere phosphoreszierende Verbindungen verwenden. Insbesondere ist dem Fachmann bekannt, welche phosphoreszierenden Komplexe mit welcher Emissionsfarbe emittieren.
- 5
- 10 Beispiele für geeignete phosphoreszierende Emitter sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

15			
	(1)	(2)	(3)
20			
25	(4)	(5)	(6)
30			
35	(7)	(8)	(9)

5

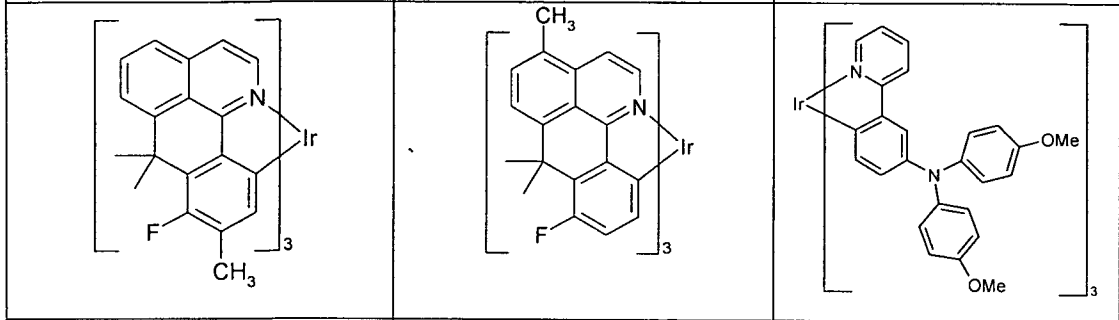


(10)

(11)

(12)

10

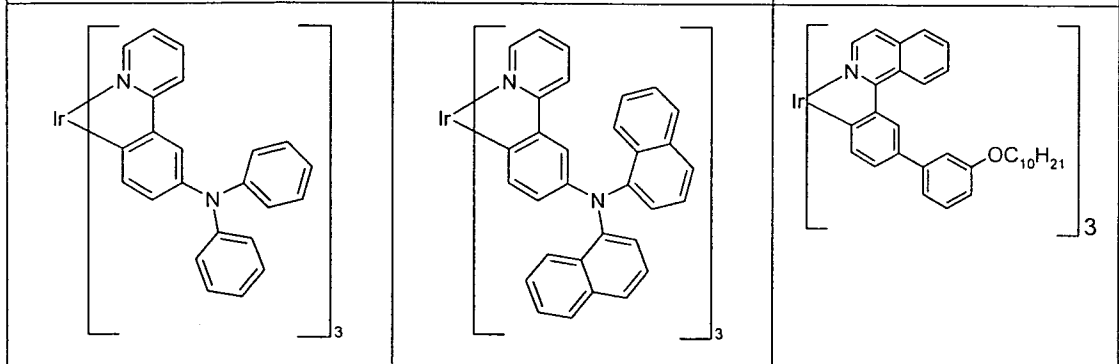


(13)

(14)

(15)

15



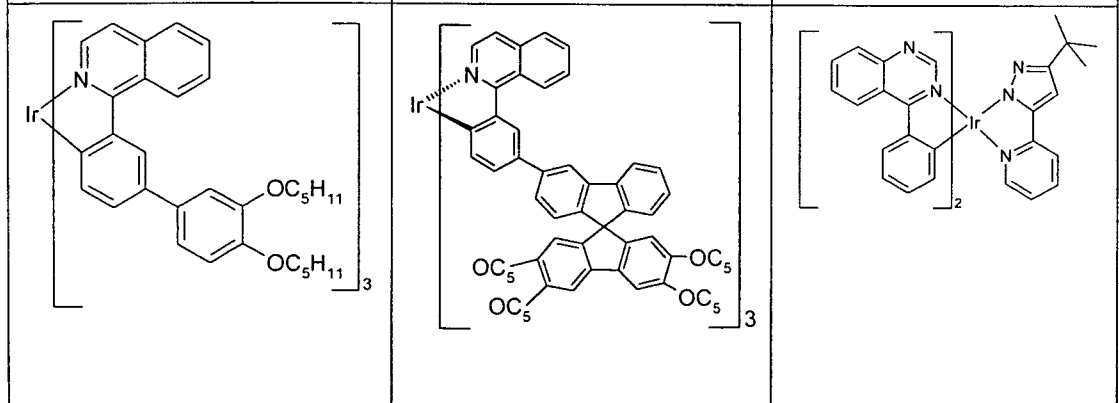
(16)

(17)

(18)

20

25



(19)

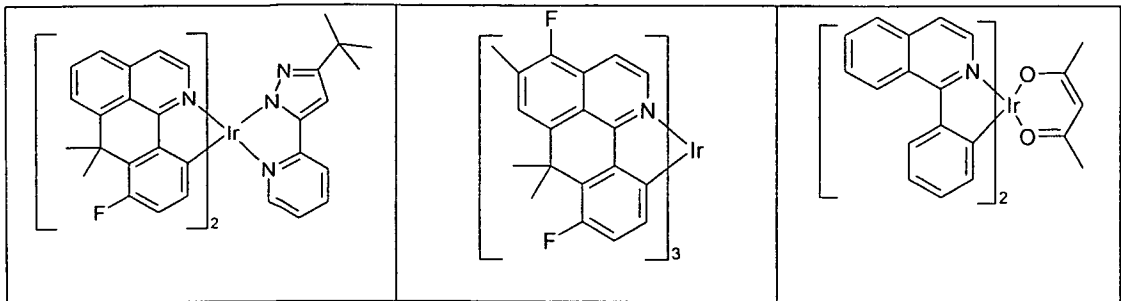
(20)

(21)

30

35

5

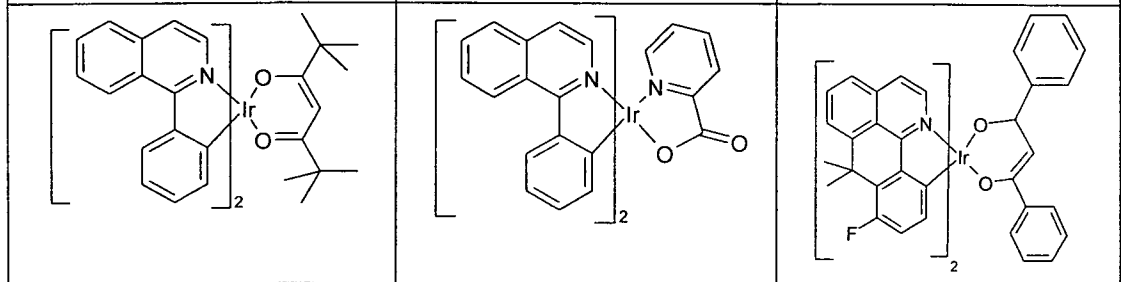


(22)

(23)

(24)

10

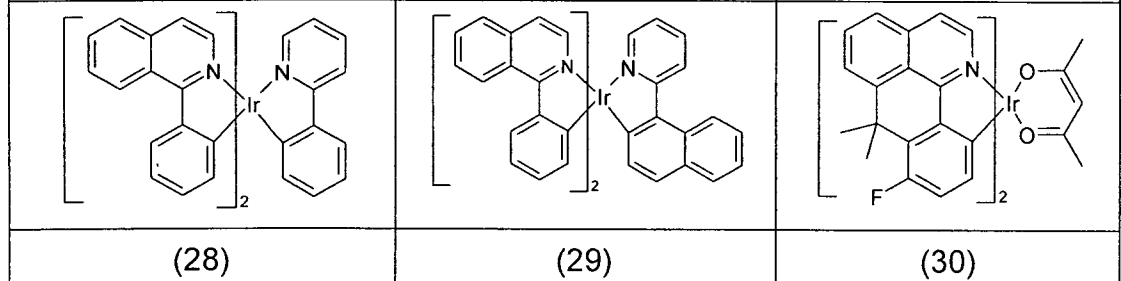


(25)

(26)

(27)

15

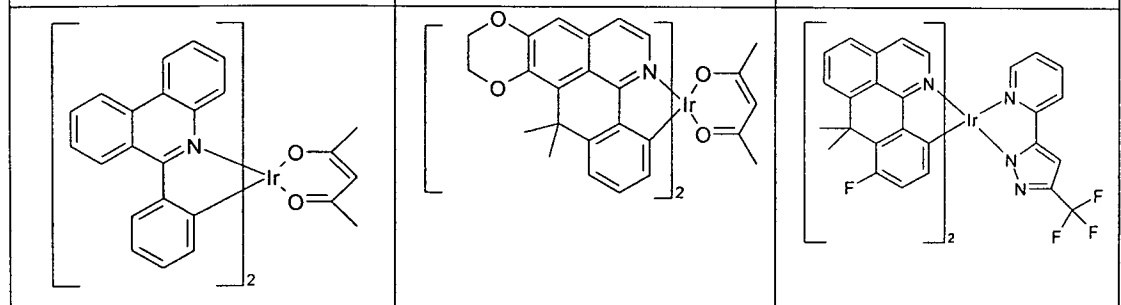


(28)

(29)

(30)

20



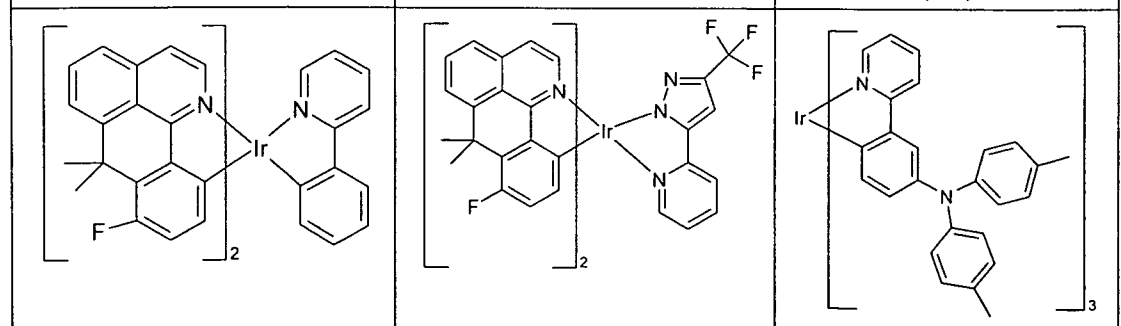
(31)

(32)

(33)

25

30



(34)

(35)

(36)

35

5

10

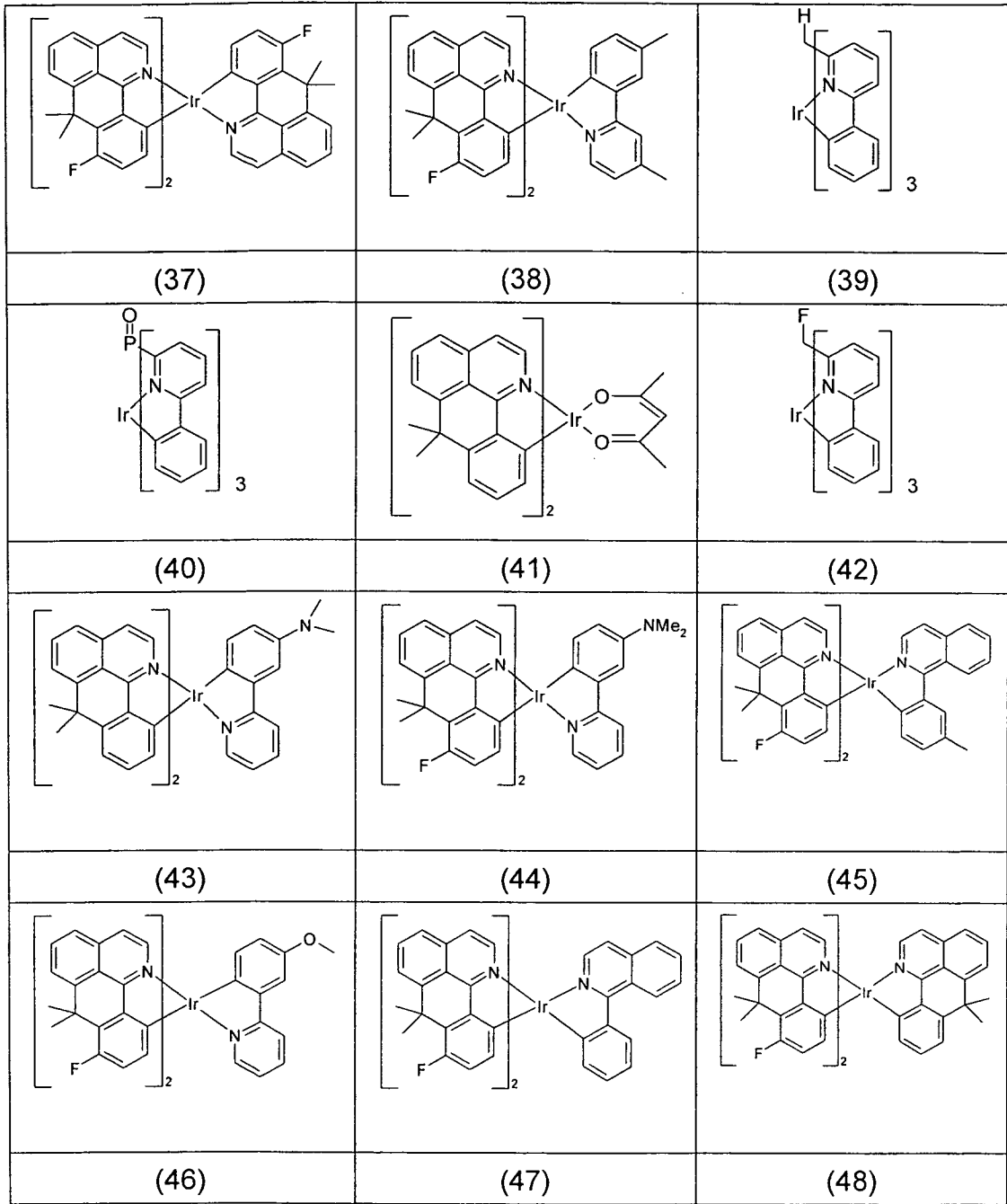
15

20

25

30

35



5

10

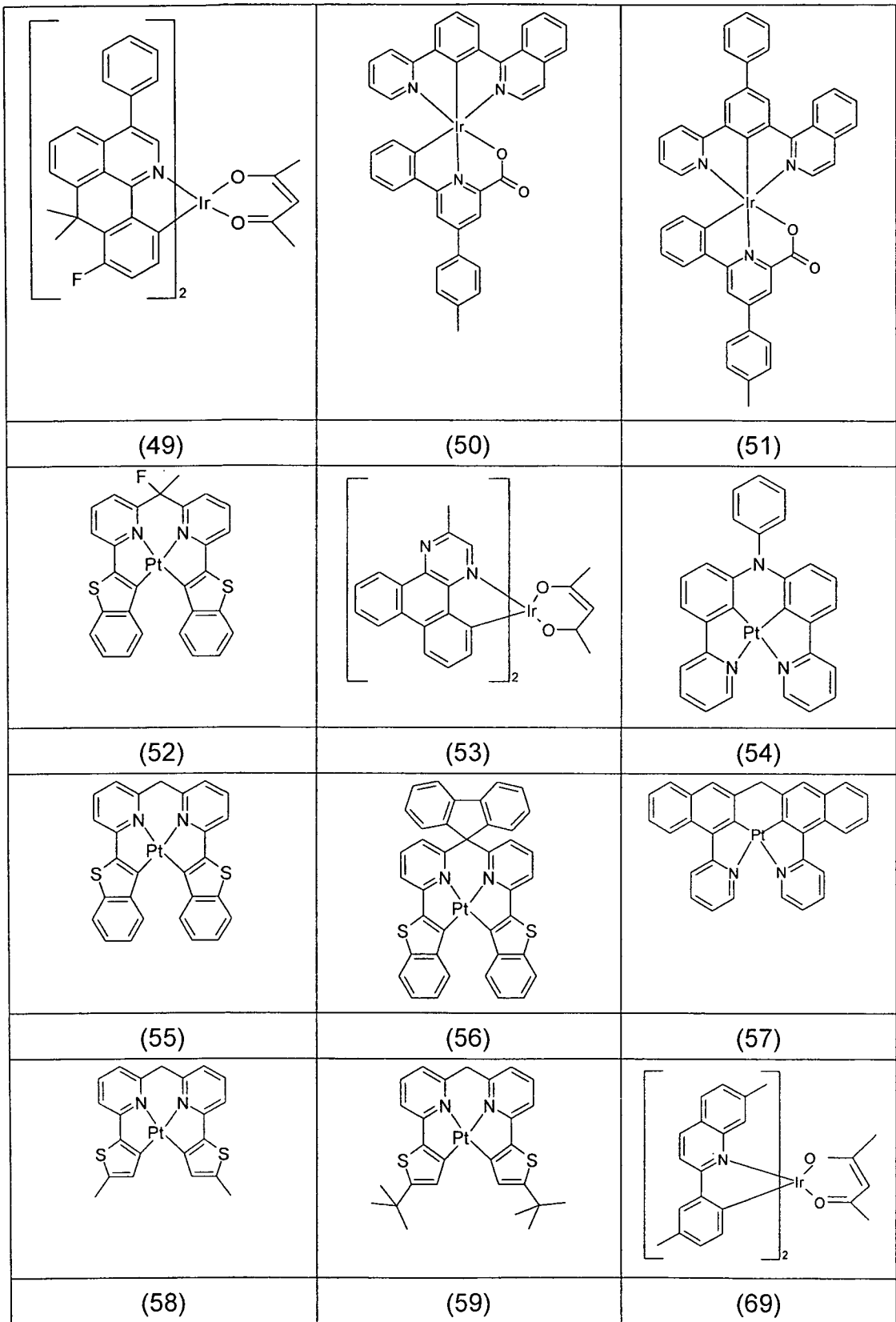
15

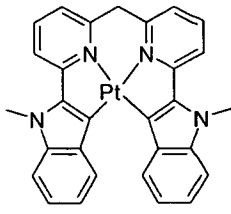
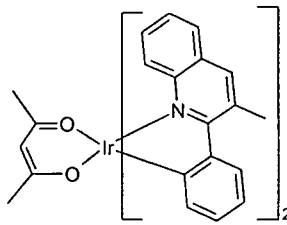
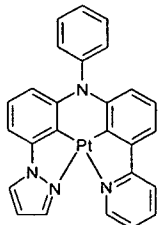
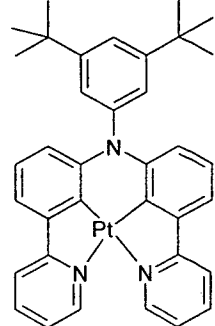
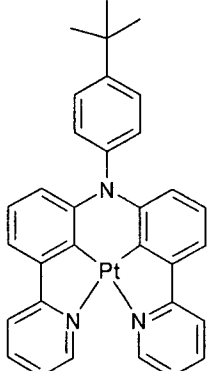
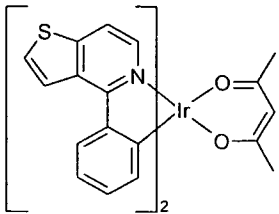
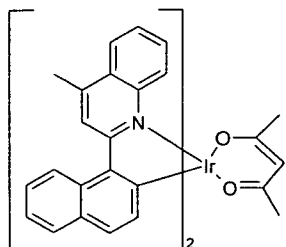
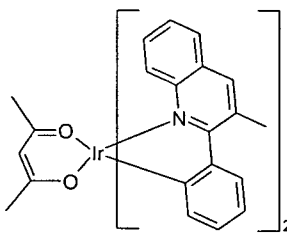
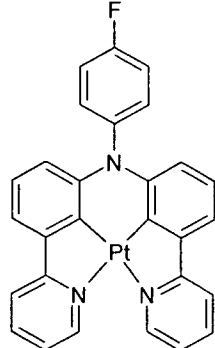
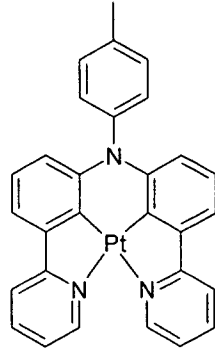
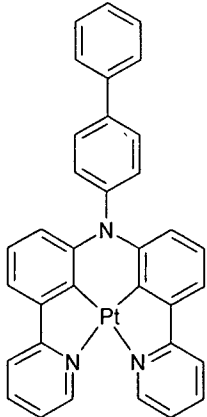
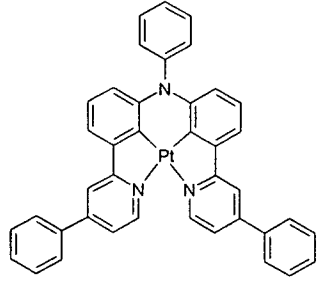
20

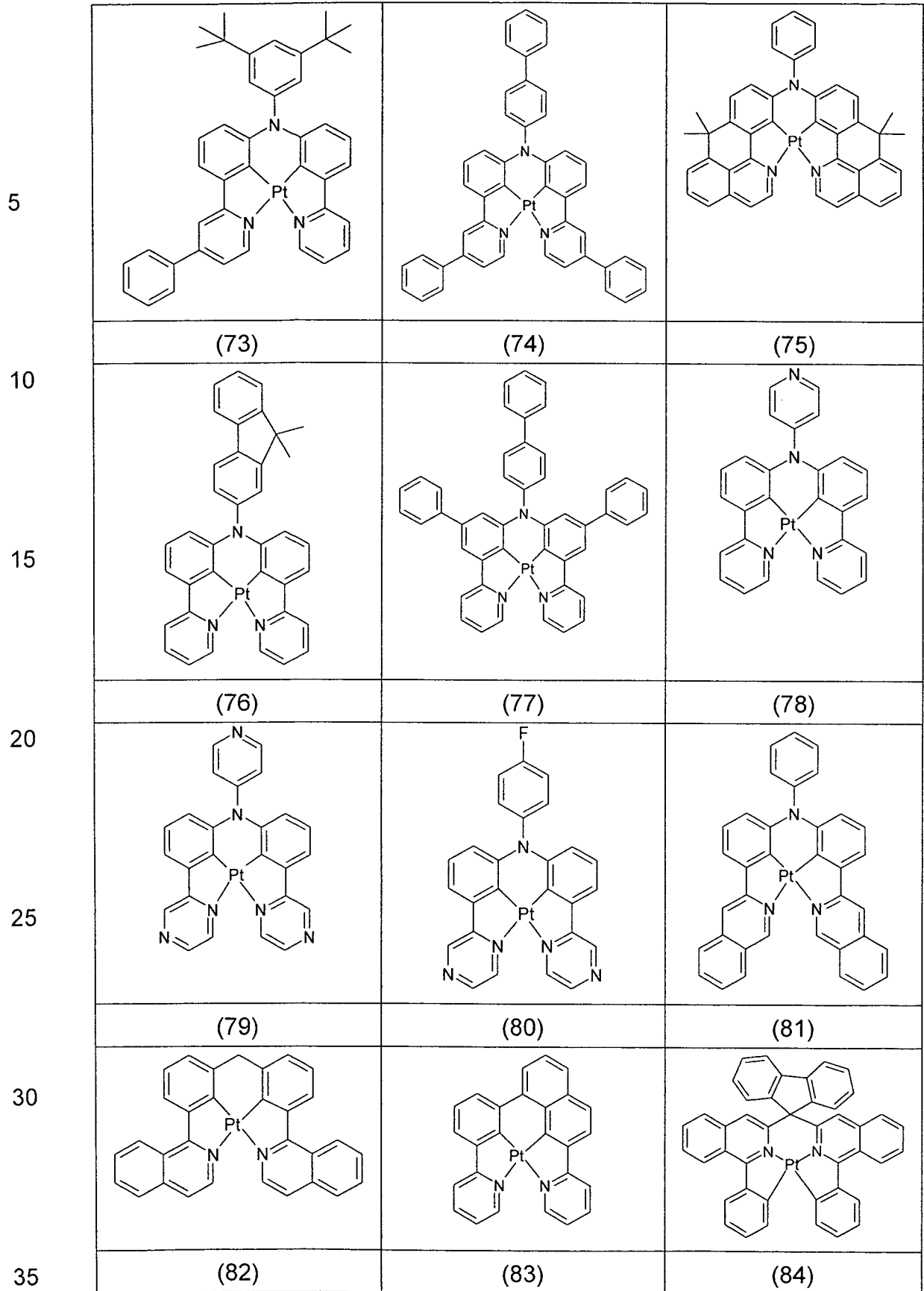
25

30

35



			
5	(61)	(62)	(63)
10			
15	(64)	(65)	(66)
20			
25	(67)	(68)	(69)
30			
35	(70)	(71)	(72)



Als Matrixmaterial für die phosphoreszierende Verbindung kommen verschiedene Materialien in Frage, wie sie gemäß dem Stand der Technik als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Verbindungen verwendet werden. Geeignete Matrixmaterialien für den phosphoreszierenden Emitter
5 sind aromatische Ketone, insbesondere ausgewählt aus Verbindungen der oben abgebildeten Formel (1) bis (5) oder aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, z. B. NPB, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl),
10 mCBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP
15 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, insbesondere ausgewählt aus Verbindungen der oben abgebildeten Formel (6) oder (7), z. B. gemäß WO 2010/015306, WO
20 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, oder Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730.

25 Wenn nur genau ein Matrixmaterial für den phosphoreszierenden Emitter verwendet wird, handelt es sich dabei bevorzugt um ein lochleitendes Matrixmaterial. Dieses ist definiert als eine Verbindung mit einem HOMO von > -5.6 eV, bevorzugt > -5.3 eV. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Arylamin, insbesondere ein Arylamin, wie es oben durch die
30 Formeln (23) bis (28) definiert ist. Beispiele für geeignete lochleitende Matrixmaterialien sind NPB oder N,N,N',N'-Tetrakis(biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl oder die weiteren oben abgebildeten Verbindungen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das
35 Matrixmaterial für die phosphoreszierende Verbindung, wenn es sich um

- 52 -

ein lochleitendes Matrixmaterial handelt, dasselbe Material, welches auch als lochleitendes Material in der Zwischenschicht verwendet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der phosphoreszierende Emitter in eine Mischung aus mindestens zwei Matrixmaterialien, bevorzugt genau zwei Matrixmaterialien, eindotiert. Das Mischungsverhältnis hängt dabei davon ab, ob die phosphoreszierende Emitter-
5 schicht anodenseitig oder kathodenseitig vorliegt. Wenn die phosphoreszierende Emitterschicht anodenseitig vorliegt liegt das Verhältnis des lochleitenden Matrixmaterials zu dem elektronenleitenden Matrixmaterial
10 bevorzugt zwischen 95:5 und 50:50, besonders bevorzugt zwischen 90:10 und 70:30, jeweils bezogen auf das Volumen.

Dabei wird bevorzugt eine Mischung aus einem lochleitenden und einem elektronenleitenden Matrixmaterial verwendet. Dadurch lässt sich der Farbort der weiß emittierenden organischen Elektrolumineszenzvor-
15 richtung einfach und reproduzierbar einstellen. Dabei ist die lochleitende Verbindung definiert als eine Verbindung mit einem HOMO von > -5.6 eV, bevorzugt > -5.3 eV. Besonders bevorzugt handelt es sich dann um ein Arylamin, insbesondere ein Arylamin, wie es oben durch die Formeln (23)
20 bis (28) definiert ist. Beispiele für geeignete lochleitende Matrixmaterialien sind NPB oder N,N,N',N'-Tetrakis(biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl oder die weiteren oben abgebildeten Verbindungen. Weiterhin ist die elektronenleitende Verbindung definiert als eine Verbindung mit einem LUMO von < -2.4 eV, bevorzugt < -2.6 eV. Besonders bevorzugt handelt es sich um
25 ein Triazinderivat, wie es oben durch die Formeln (6) oder (7) definiert ist, oder ein entsprechendes Pyrimidin- oder Pyrazinderivat oder um ein aromatisches Keton, wie es oben durch die Formeln (1) bis (5) definiert ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Matrixmaterial für die phosphoreszierende Verbindung, wenn es sich dabei um ein
30 elektronenleitendes Matrixmaterial handelt, dasselbe Material, welches auch als elektronenleitendes Material in der Zwischenschicht verwendet wird.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird sowohl in der phosphoreszierenden Emitterschicht wie auch in der Zwischenschicht eine Mischung aus jeweils einem lochleitenden und einem elektronenleitenden Material verwendet. Dabei werden besonders bevorzugt in der phosphoreszierenden Emitterschicht und in der Zwischenschicht dieselben lochleitenden und dieselben elektronenleitenden Verbindungen verwendet.

Weiterhin kann es Vorteile haben, in der phosphoreszierenden Emitterschicht eine Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem weiteren Matrixmaterial, welches weder elektronenleitende noch lochleitende Eigenschaften hat, zu verwenden. Dabei handelt es sich bei dem ladungstransportierenden Matrixmaterial um ein lochleitendes Material, wenn die phosphoreszierende Emitterschicht anodenseitig vorliegt, und um ein elektronenleitendes Material, wenn die phosphoreszierende Emitterschicht kathodenseitig vorliegt. Dadurch lässt sich die Effizienz und die Lebensdauer der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung steigern.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die fluoreszierende Emitterschicht einen fluoreszierenden Dotanden, insbesondere einen blau fluoreszierenden Dotanden, und mindestens ein Matrixmaterial. Besonders bevorzugt enthält die fluoreszierende Emitterschicht einen fluoreszierenden Dotanden, insbesondere einen blau fluoreszierenden Dotanden, und genau ein Matrixmaterial

Geeignete fluoreszierende Dotanden, insbesondere blau fluoreszierende Dotanden, sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. 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. 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 dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position oder in 2-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/108497 oder WO 2006/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847. Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Weiterhin geeignete fluoreszierende Dotanden sind die in WO 2010/012328 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe.

Geeignete Hostmaterialien (Matrixmaterialien) für die fluoreszierenden Dotanden, insbesondere für die oben genannten Dotanden, sind beispielsweise ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetra-phenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen,

insbesondere Anthracene, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052), der Benzanthracenderivate (z. B. Benz[a]anthracenderivate gemäß WO 2008/145239 oder gemäß der nicht offen gelegten DE 102009034625.2) und der Benzophenanthrenderivate (z. B. Benz[c]phenanthrenderivate gemäß WO 2010/083869). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, insbesondere Benz[a]anthracen, Benzophenanthren, insbesondere Benz[c]phenanthren, und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Ganz besonders bevorzugten Matrixmaterialien für den fluoreszierenden Emitter sind Anthracenderivate. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

Wenn die fluoreszierende Emitterschicht eine Mischung aus zwei Matrixmaterialien enthält, dann ist eines der beiden Matrixmaterialien bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Oligoarylene, wie oben beschrieben, insbesondere der Anthracenderivate. Bei dem zweiten Matrixmaterial der Mischung handelt es sich dann bevorzugt um ein lochleitendes Material, welches definiert ist durch ein HOMO von > -5.6 eV, bevorzugt > -5.3 eV. Besonders bevorzugt handelt es sich dann um ein Arylamin, insbesondere ein Arylamin, wie es oben durch die Formeln (23) bis (28) definiert ist. Beispiele für geeignete lochleitende Matrixmaterialien sind NPB oder N,N,N',N'-Tetrakis(biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl.

Außer Kathode, Anode, den emittierenden Schichten und der Zwischenschicht, die oben beschrieben wurden, kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten, welche nicht in Figur 1 abgebildet sind. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten,

Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektions-
schichten, Elektronenblockierschichten, Exzitonenblockierschichten,
Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) und/oder
organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Weiterhin können die
Schichten, insbesondere die Ladungstransportschichten, auch dotiert sein.
5 Die Dotierung der Schichten kann für einen verbesserten Ladungs-
transport vorteilhaft sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht
notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die
Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt.

10 Die Verwendung derartiger Schichten ist dem Fachmann bekannt, und er
kann hierfür ohne erfinderisches Zutun alle für derartige Schichten
bekannten Materialien gemäß dem Stand der Technik verwenden.

Als Kathode der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung sind
15 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
20 verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B.
Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispiels-
weise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Ebenso bevorzugt
sind Metalllegierungen, insbesondere Legierungen aus einem Alkalimetall
oder Erdalkalimetall und Silber, besonders bevorzugt eine Legierung aus
25 Mg und Ag. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen
Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht
eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen.
Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride,
aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF,
30 Li₂O, CsF, Cs₂CO₃, BaF₂, MgO, NaF, etc.), ebenso organische Alkali-
metallkomplexe, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser
Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung sind
35 Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode

- 57 -

5 eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Dabei muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um die Auskopplung von Licht zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

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

15 Es können generell alle weiteren Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt werden, auch in Kombination mit den erfindungsgemäßen Zwischenschichten eingesetzt werden.

20 Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind beispielsweise die in Y. Shirota *et al.*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder
25 andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

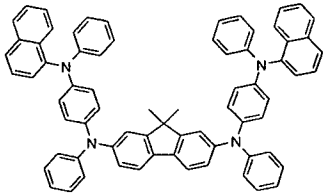
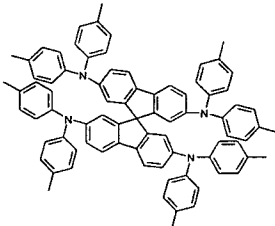
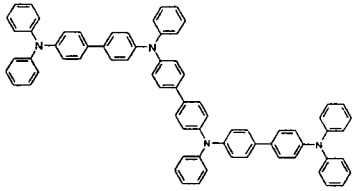
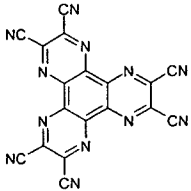
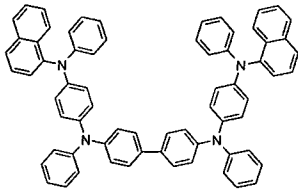
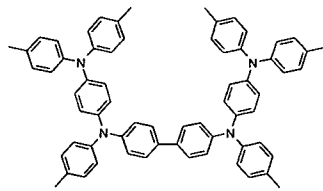
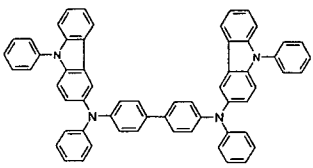
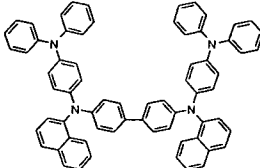
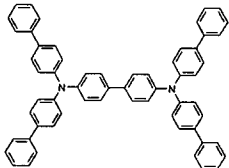
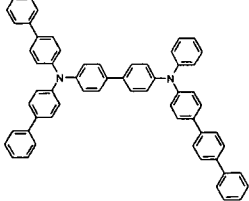
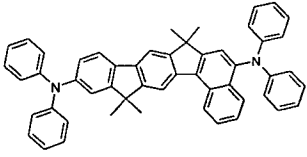
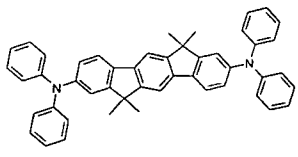
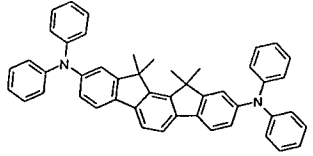
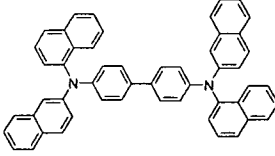
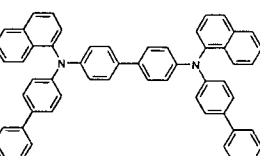
30 Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamine und Derivate (z. B. gemäß WO 2006/122630 oder WO 2006/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 2001/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147
35 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß

WO 2008/006449) oder Dibenzoidenofluorenamine (z. B. gemäß WO 2007/140847). Weiterhin geeignete Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten Verbindungen, wie sie in JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 2001/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 2006/073054 und US 5061569 offenbart werden.

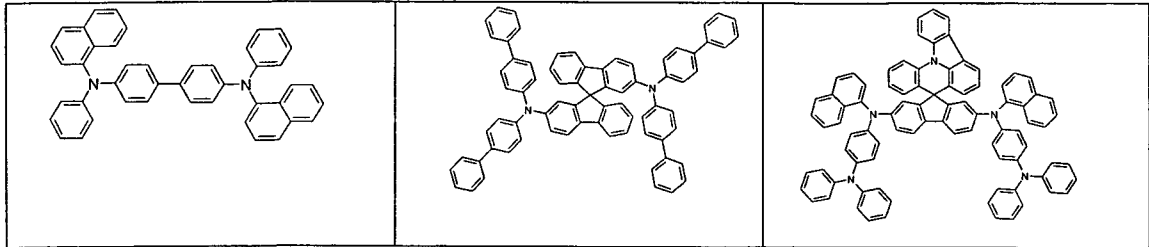
5

Geeignete Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterialien sind weiterhin beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien.

10

35



5

Als Materialien für die Elektronentransportschicht können alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht verwendet werden. Insbesondere eignen sich Aluminiumkomplexe, beispielsweise Alq_3 , Zirkoniumkomplexe, beispielsweise Zrq_4 , Benzimidazolderivate, Triazin-derivate, beispielsweise Verbindungen der oben aufgeführten Formeln (6) oder (7), oder aromatische Ketone, beispielsweise Verbindungen der oben aufgeführten Formeln (1) bis (5). Geeignete Materialien sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien. Weiterhin geeignete Materialien sind Derivate der oben abgebildeten Verbindungen, wie sie in JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217 und WO 2004/080975 offenbart werden.

Es kann auch bevorzugt sein, zwei separate Elektronentransportschichten einzusetzen. Dies kann Vorteile bezüglich der Helligkeitsabhängigkeit des Farbortes der Elektrolumineszenzvorrichtung haben (siehe z. B. WO 2010/102706).

Weiterhin ist es möglich, dass die Elektronentransportschicht dotiert ist. Geeignete Dotanden sind Alkalimetalle oder Alkalimetallverbindungen, wie zum Beispiel Liq (Lithiumchinolinat). In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Elektronentransportschicht insbesondere dann dotiert, wenn das Elektronentransportmaterial ein Benzimidazolderivat oder ein Triazinderivat ist. Der bevorzugte Dotand ist dann Liq.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es sei jedoch

35

- 60 -

angemerkt, dass der Druck auch noch geringer sein kann, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung,
15 wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle-Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Dabei können nicht nur Lösungen aus einzelnen
20 Materialien aufgebracht werden, sondern auch Lösungen, die mehrere Verbindungen enthalten, beispielsweise Matrixmaterialien und Dotanden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch hergestellt
25 werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf die erfindungsgemäßen organischen
30 Elektrolumineszenzvorrichtungen angewandt werden.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung weist folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

35

- 61 -

1. Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung weist eine sehr hohe Effizienz auf.
2. Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung weist gleichzeitig eine sehr gute Betriebslebensdauer auf.

5

3. Bei der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung lässt sich der Farbort einfach und reproduzierbar einstellen durch Variation des Mischungsverhältnisses des Matrixmaterialien in der emittierenden Schicht, welche mindestens zwei Matrixmaterialien enthält, und/oder durch Variation des Mischungsverhältnis des lochleitenden und des elektronenleitenden Materials der Zwischenschicht.

10

4. Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung weist eine hohe Stabilität des Farborts bei verschiedenen Helligkeiten auf.

15

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und so weitere erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtungen herstellen.

20

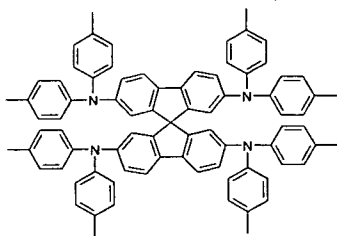
Beispiele: Herstellung und Charakterisierung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß der Erfindung

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 2005/003253 beschrieben, hergestellt werden.

25

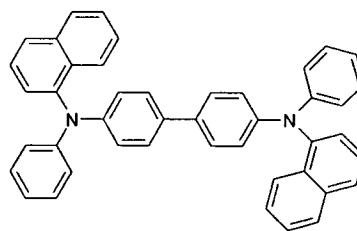
Die Strukturen der verwendeten Materialien sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.

30



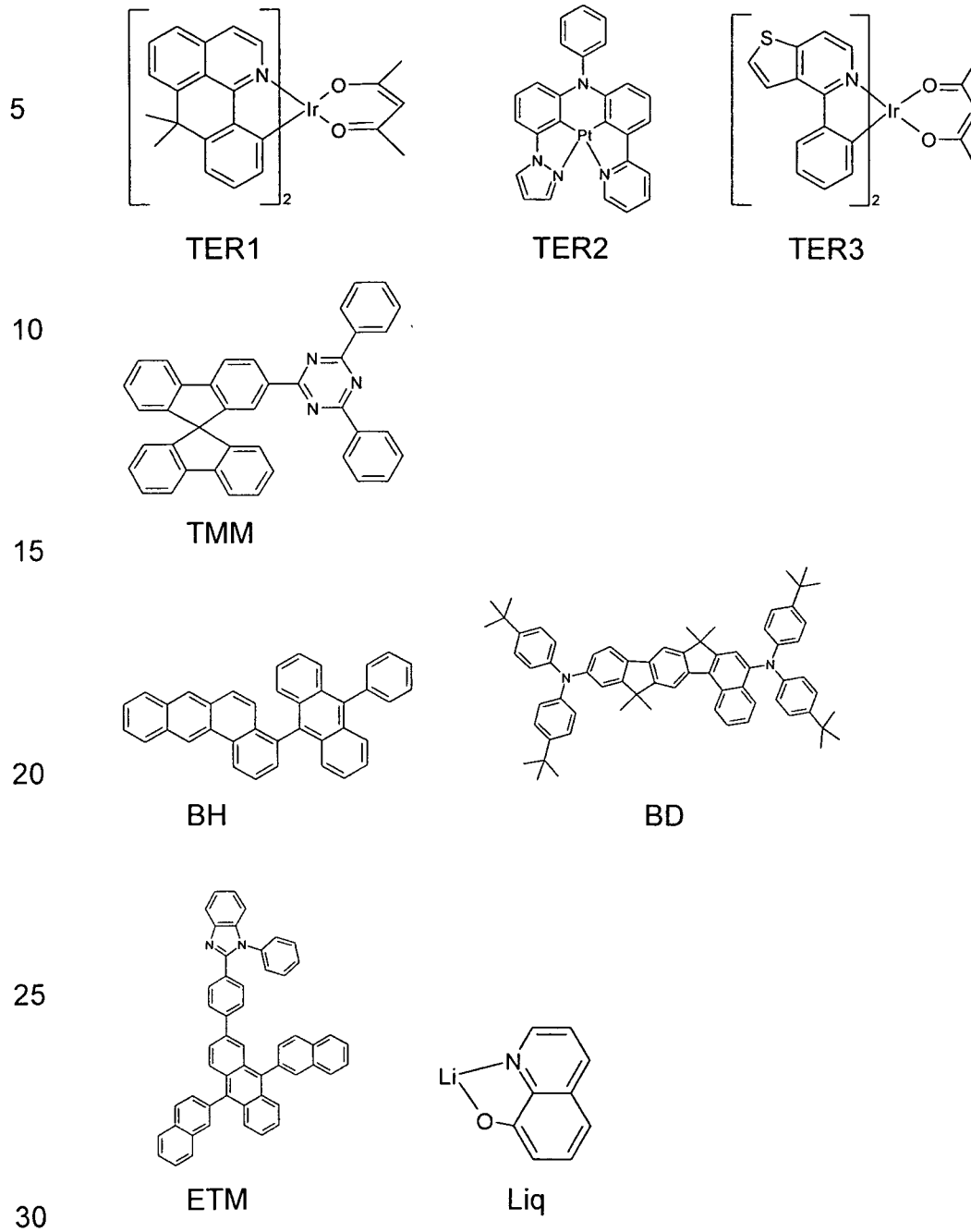
35

HIM



NPB

- 62 -



Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren und Farbkoordinaten (gemäß CIE 1931), die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, die Betriebsspannung, berechnet aus Strom-Spannungs-

35

Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Im Folgenden werden die Ergebnisse verschiedener weißer OLEDs gegenübergestellt. Es handelt sich dabei jeweils um hybrid-weiße OLEDs. Sie beinhalten (in dieser Reihenfolge von der Anode aus gesehen) eine phosphoreszente orange oder gelbe Emissionsschicht, eine Zwischenschicht und eine fluoreszente blaue Emissionsschicht. Die Prozentangaben für die einzelnen Substanzen in den Schichten beziehen sich auf Vol.-%.

10

Beispiel 1:

Erfindungsgemäße Beispiele 1 a-c werden durch folgenden Schichtaufbau realisiert: 150 nm HIM, 10 nm NPB, 20 nm Mischschicht bestehend aus (im Fall 1a) TMM (38%), NPB (55%), TER1 (7%); (im Fall 1b) TMM (18%), NPB (75%), TER1 (7%); (im Fall 1c) TMM (5%), NPB (88%), TER1 (7%), 5 nm Zwischenschicht bestehend aus TMM (50%) und NPB (50%), 40 nm BH dotiert mit 5% BD, 20 nm BH, 10 nm Mischschicht bestehend aus ETM (50%) und Liq (50%) 100 nm Al.

15

In diesem Beispiel wird das Mischungsverhältnis der Zwischenschicht konstant gelassen und das Mischungsverhältnis der Wirtsmaterialien in der phosphoreszenten Emitterschicht variiert. Es ist zu erkennen, dass sich hierdurch die Farbe einstellen lässt. Durch die Verwendung von TER1 als Emitter, der im monochromen Device typischerweise Farbkoordinaten von CIE 1931 0.62/0.38 emittiert, läuft man zwar in diesem Fall bei zunehmender Abstimmung ins Rote von der Planck-Kurve weg, dies lässt sich aber prinzipiell durch Verwendung eines mehr gelb emittierenden Emitters vermeiden (siehe Beispiele 5 und 6). Das Prinzip ist jedoch auch mit TER1 erkennbar. Gleichzeitig ist zu sehen, dass die Emission eine gute Effizienz aufweist, was durch Verwendung zweier fluoreszenter Emissionsschichten nicht erreicht werden könnte und was darauf schließen lässt, dass keine signifikante Löschung von Emission stattfindet. Dies zeigt wiederum, dass die Zwischenschicht ihren Zweck erfüllt. Darüber hinaus weisen die hergestellten OLEDs eine hohe Betriebs-

25

30

35

lebensdauer auf, die auch durch die Zwischenschicht nicht beeinträchtigt wird (siehe auch Vergleichsbeispiel 3)

Beispiele 2 a-d:

5 Erfindungsgemäße Beispiele 2 a-d werden durch folgenden Schichtaufbau realisiert: 150 nm HIM, 10 nm NPB, 20 nm Mischschicht bestehend aus TMM (8%), NPB (85%), TER1 (7%), 10 nm Zwischenschicht bestehend aus (im Fall a) TMM (20%) und NPB (80%); (im Fall b) TMM (40%) und NPB (60%); (im Fall c) TMM (60%) und NPB (40%); (im Fall d) TMM (80%) und NPB (20%), 40 nm BH dotiert mit 5% BD, 20 nm BH, 10 nm Mischschicht bestehend aus ETM (50%) und Liq (50%) 100 nm Al.

15 In diesem Beispiel wird demonstriert, wie durch Veränderung des Mischungsverhältnisses in der Zwischenschicht die Emissionsfarbe über einen sehr weiten Bereich durchgestimmt werden kann. Von bläulichem Weiß bei CIE 0.28/0.28 über reines Weiß bei CIE 0.33/0.31 bis hin zu rotstichigem Weiß bei 0.54/0.37 können verschiedene Farbtöne realisiert werden.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

20 In Beispiel 3, das als Vergleichsbeispiel dient, wird der folgende Schichtaufbau realisiert: 150 nm HIM, 10 nm NPB, 20 nm Mischschicht bestehend aus TMM (8%), NPB (85%), TER1 (7%), 40 nm BH dotiert mit 5% BD, 20 nm BH, 10 nm Mischschicht bestehend aus ETM (50%) und Liq (50%) 100 nm Al.

25 Das Vergleichsbeispiel entspricht dem Schichtaufbau aus Beispiel 2a, nur dass jetzt die Zwischenschicht weggelassen wird. Es ist zu erkennen, dass die Emission in diesem Fall weniger effizient ist als bei Verwendung der erfindungsgemäßen Zwischenschicht.

30

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

In den Beispielen 4a und 4b, die als Vergleichsbeispiele dienen, wird der folgende Schichtaufbau realisiert: 150 nm HIM, 10 nm NPB, 20 nm Mischschicht (im Fall a) aus TMM (93%) und TER1 (7%); (im Fall B) aus NPB

35

- 65 -

(93%) und TER1 (7%), 40 nm BH dotiert mit 5% BD, 20 nm BH, 10 nm Mischschicht bestehend aus ETM (50%) und Liq (50%) 100 nm Al.

Die Vergleichsbeispiele zeigen, dass ohne die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung zweier Wirtsmaterialien in der phosphoreszenten Emitterschicht die gewünschte weiße Emission nicht erzielt wird. Bei Verwendung von ausschließlich TMM als Wirtsmaterial emittiert ausschließlich die phosphoreszente Emitterschicht. Die Emissionsfarbe von CIE 0.62/0.38 entspricht der Farbe einer monochromen OLED unter Verwendung von TER1. Bei Verwendung von ausschließlich NPB als Wirtsmaterial trägt dagegen die phosphoreszente Emitterschicht kaum zur Emission bei, und man erhält eine relativ ineffiziente hellblaue Emission. Auch die gemessenen Betriebslebensdauern der Vergleichsbeispiele 4a und 4b liegen unter den in den erfindungsgemäßen Bauteilen aus Beispielen 1 und 2 erhaltenen Werten.

15

Beispiel 5:

Beispiel 5 wird durch folgenden Schichtaufbau realisiert: 150 nm HIM, 10 nm NPB, 20 nm Mischschicht bestehend aus TMM (18%), NPB (75%), TER2 (7%), 5 nm Zwischenschicht bestehend aus TMM (66%) und NPB (34%), 40 nm BH dotiert mit 5% BD, 20 nm BH, 10 nm Mischschicht bestehend aus ETM (50%) und Liq (50%) 100 nm Al.

20

In diesem Beispiel wird im Gegensatz zu den bisherigen Beispielen der im Vergleich zu TER1 gelbere phosphoreszente Emitter TER2 verwendet. Dies ist insbesondere sinnvoll, um beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen einen warmweißen Farbton in der Nähe von Illuminant A (CIE 0.45/0.41) zu erhalten. Durch geeignete Wahl der Mischungsverhältnisse in der phosphoreszenten Emitterschicht sowie in der Zwischenschicht lässt sich hier eine Farbe von CIE 0.44/0.41 erzielen, wobei die Emission gleichzeitig eine hohe Effizienz und lange Betriebslebensdauer aufweist.

25

30

Beispiel 6:

Beispiel 6 wird durch folgenden Schichtaufbau realisiert: 150 nm HIM, 10 nm NPB, 20 nm Mischschicht bestehend aus TMM (38%), NPB (55%), TER3 (7%), 5 nm Zwischenschicht bestehend aus TMM (66%) und NPB

35

- 66 -

(34%), 40 nm BH dotiert mit 5% BD, 20 nm BH, 10 nm Mischschicht bestehend aus ETM (50%) und Liq (50%) 100 nm Al.

5 In diesem Beispiel wird der phosphoreszente Emitter TER3 verwendet. Auch hier lässt sich durch geeignete Wahl der Mischungsverhältnisse in der phosphoreszenten Emitterschicht sowie in der Zwischenschicht eine warmweiße Farbe von im konkreten Fall CIE 0.45/0.45 erzielen. Auch hier weist die Emission gleichzeitig eine hohe Effizienz und lange Betriebs-

10 Insgesamt verdeutlichen die Beispiele, dass die Kombination der erfindungsmerkmale – a) Verwendung von genau zwei Emitterschichten, und zwar einer phosphoreszenten und einer fluoreszenten und b) Verwendung einer Mischung von zwei Wirtsmaterialien in einer Emitterschicht, c) Verwendung einer Zwischenschicht bestehend aus einer

15 Mischung von zwei Materialien – es ermöglicht, eine Reihe von Vorteilen der hergestellten OLEDs gleichzeitig zu realisieren: 1. Einstellbarkeit des Farbortes in einem weiten, für technische Anwendungen in Display und Beleuchtung relevanten Bereich, 2. hohe Effizienz, 3. hohe Betriebs-

20 Die Verwendung von zwei phosphoreszenten oder zwei fluoreszenten Emittlern wird zwar nicht explizit als Vergleichsbeispiel gezeigt. Hierzu wären andere Emmitter und auch andere OLED Bauformen nötig, die einen direkten Vergleich mit den gezeigten Beispielen sowieso unmöglich

25 machen würden. Es ist aber allgemein bekannt, dass rein fluoreszente weiße OLEDs eine geringere Effizienz aufweisen als gemischt fluoreszente/phosphoreszente (= hybride) und dass rein phosphoreszente weiße OLEDs im Allgemeinen eine nur mäßige Betriebslebensdauer aufweisen. Bei der erfindungsgemäßen OLED handelt es sich daher um eine spezielle

30 besonders gut funktionierende Bauform einer hybriden OLED, wobei die beschriebenen Materialien hierfür besonders gut geeignet sind.

35

Tabelle 1: Device-Ergebnisse

5

10

15

20

25

30

35

Bsp. (*= Vgl)	1. Emissionsschicht (+Emitter siehe Beschreibung))	Zwischenschicht	Effizienz [cd/A] bei 1000 cd/m ²	Span- nung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	Lebens- dauer 50% [h], Anfangs- helligkeit 1000 cd/m ²
1a	TMM(38%):NPB(55%)	TMM:NPB (1:1)	21	4.6	0.43/0.33	8000
1b	TMM(18%):NPB(75%)	TMM:NPB (1:1)	21	4.5	0.42/0.32	15000
1c	TMM(5%):NPB(88%)	TMM:NPB (1:1)	15	4.9	0.36/0.32	9000
2a	TMM(8%):NPB(85%)	TMM:NPB (1:4)	13	5.0	0.28/0.28	12000
2b	TMM(8%):NPB(85%)	TMM:NPB (2:3)	14	5.0	0.33/0.31	10000
2c	TMM(8%):NPB(85%)	TMM:NPB (3:2)	16	5.0	0.40/0.33	8000
2d	TMM(8%):NPB(85%)	TMM:NPB (4:1)	20	5.0	0.54/0.37	4000
3 *	TMM(8%):NPB(85%)	-	9	5.0	0.28/0.28	10000
4a *	TMM(93%)	-	25	5.0	0.62/0.38	5000
4b *	NPB(93%)	-	7	4.8	0.23/0.27	7000
5	TMM(18%):NPB(75%)	TMM:NPB (2:1)	22	5.2	0.44/0.40	14000
6	TMM(38%):NPB(55%)	TMM:NPB (2:1)	26	5.2	0.45/0.45	10000

Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und genau zwei emittierende Schichten, von denen eine emittierende Schicht eine phosphoreszierende Verbindung enthält und die andere emittierende Schicht eine fluoreszierende Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den beiden emittierenden Schichten mindestens eine nicht-emittierende Zwischenschicht vorliegt und dass weiterhin mindestens eine der beiden emittierenden Verbindungen in eine Mischung aus mindestens zwei Materialien eindotiert ist.
5
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die längerwellig emittierende Schicht die phosphoreszierende Verbindung und die kürzerwellig emittierende Schicht die fluoreszierende Verbindung enthält.
15
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, die Licht mit CIE-Farbkoordinaten im Bereich von $0.25 < \text{CIE } x < 0.45$ und $0.25 < \text{CIE } y < 0.48$ emittiert.
20
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der fluoreszierenden Emitterschicht um eine blau emittierende Schicht und bei der phosphoreszierenden Emitterschicht um eine gelb, orange oder rot emittierende Emitterschicht handelt.
25
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphoreszierende Emitterschicht anodenseitig und die fluoreszierende Emitterschicht kathodenseitig vorliegt.
30
6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischen-
35

schicht eine Mischung aus mindestens einem lochleitenden Material und mindestens einem elektronenleitenden Material enthält, wobei die Triplettenergie sowohl des lochleitenden Materials wie auch des elektronenleitenden Materials größer ist als die Triplettenergie des Emitters der angrenzenden phosphoreszierenden Emitterschicht.

5

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das lochleitende Material in der Zwischenschicht ein HOMO von > -5.4 eV aufweist und dass das elektronenleitende Material in der Zwischenschicht ein LUMO von < -2.4 eV aufweist.

10

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das elektronenleitende Material der Zwischenschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Ketonen oder aus Triazin-, Pyrimidin- oder Pyrazinderivaten, welche mit mindestens einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem substituiert sind.

15

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lochleitende Verbindung in der Zwischenschicht ein aromatisches Diamin, Triamin oder Tetramin oder ein Diazasilol- und Tetraazasilolderivat darstellt.

20

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial für die phosphoreszierende Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Ketonen, aromatischen Phosphinoxiden, aromatischen Sulfoxiden oder Sulfonen, Triarylaminen, Carbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boronestern, Triazinderivaten, Zinkkomplexen, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivaten und Diazaphosphol-Derivaten.

25

30

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn genau ein Matrixmaterial für den phosphoreszierenden Emitter verwendet

35

- 70 -

- wird, es sich dabei um ein lochleitendes Matrixmaterial mit einem HOMO von > -5.6 eV handelt, und dass, wenn eine Mischung aus einem lochleitenden und einem elektronenleitenden Matrixmaterial verwendet wird, es sich dabei um ein lochleitendes Matrixmaterial mit einem HOMO von > -5.6 eV handelt und es sich dabei um ein elektronenleitendes Matrixmaterial mit einem LUMO von < -2.4 eV handelt.
- 5
12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial für die phosphoreszierende Verbindung, wenn es sich um ein lochleitendes Matrixmaterial handelt, dasselbe Material ist, welches auch als lochleitendes Material in der Zwischenschicht verwendet wird, oder dass das Matrixmaterial für die phosphoreszierende Verbindung, wenn es sich um ein elektronenleitendes Matrixmaterial handelt, dasselbe Material ist, welches auch als elektronenleitendes Material in der Zwischenschicht verwendet wird, oder dass sowohl in der phosphoreszierenden Emitterschicht wie auch in der Zwischenschicht eine Mischung aus jeweils einem lochleitenden und einem elektronenleitenden Material verwendet wird, wobei es sich um dieselben lochleitenden und dieselben elektronenleitenden Verbindungen handelt.
- 10
- 15
- 20
13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in der phosphoreszierenden Emitterschicht eine Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem weiteren Matrixmaterial, was weder elektronenleitende noch lochleitende Eigenschaften hat, verwendet wird.
- 25
14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die fluoreszierende Emitterschicht einen fluoreszierenden Dotanden enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether, der Arylamine und der kondensierten Kohlenwasserstoffe, und dass die fluoreszierende Emitterschicht ein Matrixmaterial enthält,
- 30
- 35

ausgewählt aus der Gruppe der Oligoarylene, insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene, der polypodalen Metallkomplexe, der lochleitenden Verbindungen, der elektronenleitenden Verbindungen, der Boronsäurederivate, der Anthracenderivate, der Benzanthracenderivate und der Benzophenanthreenderivate.

5

15. Verfahren zur Herstellung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden oder dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden oder dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung oder mit einem Druckverfahren hergestellt werden.

10

15

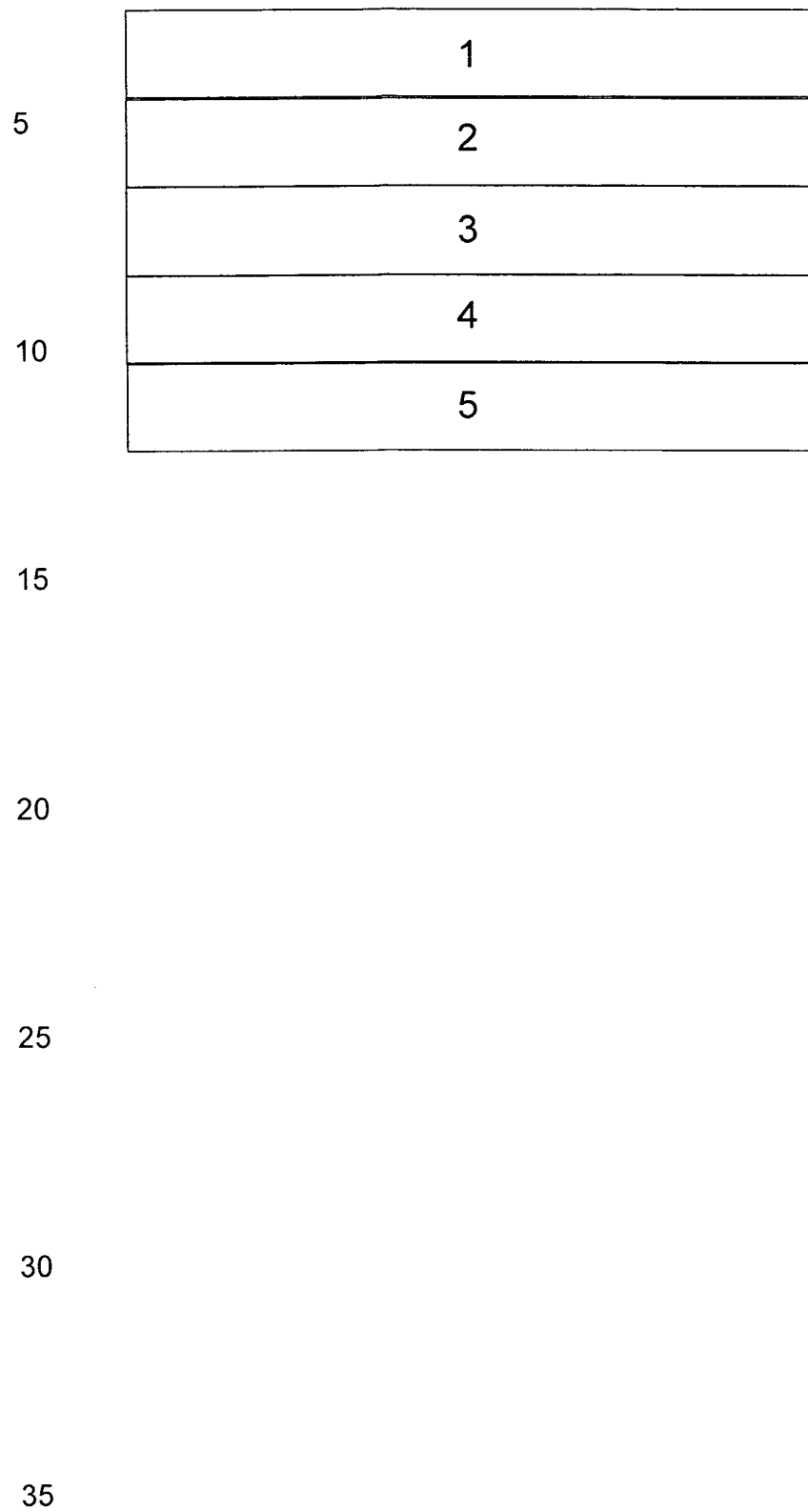
20

25

30

35

- 1 / 1 -

**Figur 1: Aufbau der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenz-
vorrichtung**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/001870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/50 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 434 284 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 30 June 2004 (2004-06-30)	1-5, 15
Y	paragraph [0015]; figure 7 paragraph [0040] paragraph [0030] paragraph [0056] - paragraph [0058] paragraph [0051]	13
X	EP 1 670 083 A2 (TOYOTA JIDOSHOKKI KK [JP]) 14 June 2006 (2006-06-14) cited in the application	1, 2, 5-7, 10, 11, 15
Y	paragraph [0031]; figure 1 paragraph [0020] paragraph [0055] - paragraph [0056] paragraph [0094] paragraph [0046] - paragraph [0047] paragraph [0129] - paragraph [0131] paragraph [0037]	13
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
26 August 2011	06/09/2011	
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 Beierlein, Udo	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/001870

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/279203 A1 (FORREST STEPHEN [US] ET AL) 14 December 2006 (2006-12-14) cited in the application	1,2,4,5, 12,14,15
Y	paragraph [0075]; figure 4 paragraph [0101] - paragraph [0102] paragraph [0085] paragraph [0137]	13
X	----- EP 1 670 082 A2 (TOYOTA JIDOSHOKKI KK [JP]) 14 June 2006 (2006-06-14) cited in the application	1,8,9
Y	paragraph [0061] - paragraph [0063]; figure 1 paragraph [0023] paragraph [0051] paragraph [0064]	13
T	----- EP 0 929 104 A2 (SONY CORP [JP]) 14 July 1999 (1999-07-14) figure 5	11
Y	----- US 7 175 922 B2 (JARIKOV VIKTOR V [US] ET AL) 13 February 2007 (2007-02-13) column 70, lines 13-28 column 76, lines 5-12 -----	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/001870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1434284	A2	30-06-2004	CN 1520237 A 11-08-2004 JP 2004207223 A 22-07-2004 US 2005260439 A1 24-11-2005

EP 1670083	A2	14-06-2006	CN 1790768 A 21-06-2006 JP 4496948 B2 07-07-2010 JP 2006172762 A 29-06-2006 KR 20060066644 A 16-06-2006 TW 1284009 B 11-07-2007 US 2006158104 A1 20-07-2006

US 2006279203	A1	14-12-2006	WO 2006130883 A2 07-12-2006

EP 1670082	A2	14-06-2006	CN 1815774 A 09-08-2006 JP 4496949 B2 07-07-2010 JP 2006172763 A 29-06-2006 KR 20060066645 A 16-06-2006 TW 1284008 B 11-07-2007 US 2006125380 A1 15-06-2006

EP 0929104	A2	14-07-1999	US 2002089282 A1 11-07-2002

US 7175922	B2	13-02-2007	US 2005106415 A1 19-05-2005 WO 2005040303 A1 06-05-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/001870

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/50
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

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

EPO-Internal, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 434 284 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 30. Juni 2004 (2004-06-30)	1-5, 15
Y	Absatz [0015]; Abbildung 7 Absatz [0040] Absatz [0030] Absatz [0056] - Absatz [0058] Absatz [0051]	13
X	EP 1 670 083 A2 (TOYOTA JIDOSHOKKI KK [JP]) 14. Juni 2006 (2006-06-14) in der Anmeldung erwähnt	1, 2, 5-7, 10, 11, 15
Y	Absatz [0031]; Abbildung 1 Absatz [0020] Absatz [0055] - Absatz [0056] Absatz [0094] Absatz [0046] - Absatz [0047] Absatz [0129] - Absatz [0131] Absatz [0037]	13
	----- -/--	



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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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
26. August 2011	06/09/2011
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 Beierlein, Udo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/279203 A1 (FORREST STEPHEN [US] ET AL) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) in der Anmeldung erwähnt	1,2,4,5, 12,14,15
Y	Absatz [0075]; Abbildung 4 Absatz [0101] - Absatz [0102] Absatz [0085] Absatz [0137]	13
X	----- EP 1 670 082 A2 (TOYOTA JIDOSHOKKI KK [JP]) 14. Juni 2006 (2006-06-14) in der Anmeldung erwähnt	1,8,9
Y	Absatz [0061] - Absatz [0063]; Abbildung 1 Absatz [0023] Absatz [0051] Absatz [0064]	13
T	----- EP 0 929 104 A2 (SONY CORP [JP]) 14. Juli 1999 (1999-07-14) Abbildung 5	11
Y	----- US 7 175 922 B2 (JARIKOV VIKTOR V [US] ET AL) 13. Februar 2007 (2007-02-13) Spalte 70, Zeilen 13-28 Spalte 76, Zeilen 5-12 -----	13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/001870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1434284	A2	30-06-2004	CN 1520237 A	11-08-2004
			JP 2004207223 A	22-07-2004
			US 2005260439 A1	24-11-2005

EP 1670083	A2	14-06-2006	CN 1790768 A	21-06-2006
			JP 4496948 B2	07-07-2010
			JP 2006172762 A	29-06-2006
			KR 20060066644 A	16-06-2006
			TW 1284009 B	11-07-2007
			US 2006158104 A1	20-07-2006

US 2006279203	A1	14-12-2006	WO 2006130883 A2	07-12-2006

EP 1670082	A2	14-06-2006	CN 1815774 A	09-08-2006
			JP 4496949 B2	07-07-2010
			JP 2006172763 A	29-06-2006
			KR 20060066645 A	16-06-2006
			TW 1284008 B	11-07-2007
			US 2006125380 A1	15-06-2006

EP 0929104	A2	14-07-1999	US 2002089282 A1	11-07-2002

US 7175922	B2	13-02-2007	US 2005106415 A1	19-05-2005
			WO 2005040303 A1	06-05-2005
