



(11)

**EP 2 984 692 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**31.01.2018 Patentblatt 2018/05**

(51) Int Cl.:  
**H01L 51/50<sup>(2006.01)</sup> H01L 51/54<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **14711446.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2014/000739**

(22) Anmeldetag: **18.03.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2014/166584 (16.10.2014 Gazette 2014/42)**

(54) **ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG MIT THERMISCH AKTIVIERTEM VERZÖGERTEM FLUORESCENZMATERIAL**

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE WITH THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE (TADF) MATERIAL

DISPOSITIF ÉLECTROLUMINESCENT ORGANIQUE COMPORTANT UNE MATIÈRE À FLUORESCENCE RETARDÉE THERMIQUEMENT ACTIVÉE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **08.04.2013 EP 13001797**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.02.2016 Patentblatt 2016/07**

(73) Patentinhaber: **Merck Patent GmbH 64293 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:  
• **STOESSEL, Philipp 60487 Frankfurt am Main (DE)**  
• **PARHAM, Amir Hossain 60486 Frankfurt am Main (DE)**  
• **PFLUMM, Christof 64291 Darmstadt (DE)**  
• **JATSCH, Anja 60489 Frankfurt am Main (DE)**  
• **KAISER, Joachim 64289 Darmstadt (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**US-A1- 2010 090 238 US-A1- 2012 248 968**

- **HIROYUKI TANAKA ET AL: "Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative", CHEMICAL COMMUNICATIONS, Bd. 48, Nr. 93, 1. Januar 2012 (2012-01-01), Seite 11392, XP055115617, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/c2cc36237f -& Hiroyuki Tanaka ET AL: "Electronic Supplementary Information: Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative Contents", Chemical Communications, 2012,48, 11392-11394, 11. Oktober 2012 (2012-10-11), XP055115819, DOI: 10.1039/C2CC36237F Gefunden im Internet: URL:<http://www.rsc.org/suppdata/cc/c2/c2cc36237f/c2cc36237f.pdf> [gefunden am 2014-04-29]**
- **GÁBOR MÉHES ET AL: "Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 51, Nr. 45, 8. Oktober 2012 (2012-10-08), Seiten 11311-11315, XP055115730, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201206289 -& GÁBOR MÉHES ET AL: "Supporting Information: Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 51, Nr. 45, 8. Oktober 2012 (2012-10-08), Seiten 11311-11315, XP055115737, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201206289**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 2 984 692 B1**

- KENSUKE MASUI ET AL: "Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence", ORGANIC ELECTRONICS, Bd. 14, Nr. 11, 30. Juli 2013 (2013-07-30) , Seiten 2721-2726, XP055115713, ISSN: 1566-1199, DOI: 10.1016/j.orgel.2013.07.010
- Hong Meng ET AL: "Chapter 3: Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Diodes" In: "Organic Light-Emitting Materials and Devices", 1. Januar 2006 (2006-01-01), CRC Press, XP055116595, ISBN: 978-1-42-001706-9 Seiten 296-414, section 3.6.2 Host Materials
- Shi-Jian Su ET AL: "SUPPLEMENTARY INFORMATION - Tuning Energy Levels of Electron-Transport Materials by Nitrogen Orientation for Electrophosphorescent Devices with an 'Ideal' Operating Voltage", Advanced Materials, vol. 22, no. 30, 15 June 2010 (2010-06-15) , pages 3311-3316, XP055322581, DE ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.200904249
- YAMADA T ET AL: "Revealing bipolar charge-transport property of 4,4'-N,N'-dicarbazolylbiphenyl (CBP) by quantum chemical calculations", ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 12, no. 1, 1 January 2011 (2011-01-01), pages 169-178, XP027577002, ISSN: 1566-1199 [retrieved on 2010-12-27] & Tomonori Yamada ET AL: "Supplementary Material - Revealing Bipolar Charge-Transport Property of 4,4'-N,N'-dicarbazolylbiphenyl (CBP) by Quantum Chemical Calculations", Organic Electronics, 12 November 2010 (2010-11-12), pages 169-178, XP055322751, DOI: 10.1016/j.orgel.2010.10.022 Retrieved from the Internet:  
URL:<http://www.sciencedirect.com/science/MiamiMultiMediaURL/1-s2.0-S1566119910003551/1-s2.0-S1566119910003551-mmc1.doc/272178/html/S1566119910003551/5064d845ae00fec596af0c84ddfa12b/mmc1.doc> [retrieved on 2016-11-24]

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Mischungen aus einem lumineszenten Material mit einem geringen Singulett-Triplett-Abstand und einem elektronenleitenden Material enthalten.

**[0002]** Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei insbesondere auch metallorganische Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzmitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich.

**[0003]** Trotz der guten Ergebnisse, die mit metallorganischen Iridium- und Platinkomplexen erzielt werden, weisen diese jedoch auch eine Reihe von Nachteilen auf: So handelt es sich bei Iridium und Platin um seltene und teure Metalle. Es wäre daher zur Ressourcenschonung wünschenswert, die Verwendung dieser seltenen Metalle vermeiden zu können. Weiterhin weisen derartige Metallkomplexe teilweise bei der Sublimation eine geringere thermische Stabilität auf als rein organische Verbindungen, so dass auch aus diesem Grund die Verwendung rein organischer Verbindungen vorteilhaft wäre, sofern diese zu vergleichbar guten Effizienzen führen. Weiterhin sind blau, insbesondere tiefblau phosphoreszierende Iridium- bzw. Platinemitter mit hoher Effizienz und Lebensdauer technisch nur schwierig zu verwirklichen, so dass es auch hier Verbesserungsbedarf gibt. Weiterhin gibt es insbesondere bei der Lebensdauer phosphoreszierender OLEDs, welche Ir- oder Pt-Emitter enthalten, Verbesserungsbedarf, wenn die OLED bei höherer Temperatur betrieben wird, wie dies für einige Anwendungen erforderlich ist.

**[0004]** Eine alternative Entwicklung ist die Verwendung von Emittern, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence, TADF) zeigen (z. B. H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234). Hier handelt es sich um organische Materialien, bei denen der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  und dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  so klein ist, dass dieser Energieabstand kleiner oder im Bereich der thermischen Energie liegt. Aus quantenstatistischen Gründen entstehen bei elektronischer Anregung in der OLED die angeregten Zustände zu 75 % im Triplettzustand und zu 25 % im Singulettzustand. Da rein organische Moleküle üblicherweise nicht aus dem Triplettzustand emittieren können, können 75 % der angeregten Zustände nicht für die Emission genutzt werden, wodurch prinzipiell nur 25 % der Anregungsenergie in Licht umgewandelt werden können. Ist nun jedoch der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand und dem niedrigsten angeregten Singulettzustand nicht oder nicht wesentlich größer als die thermische Energie, die durch  $kT$  beschrieben wird, so ist aus dem Triplettzustand durch thermische Anregung der erste angeregte Singulettzustand des Moleküls zugänglich und kann thermisch besetzt werden. Da dieser Singulettzustand ein emissiver Zustand ist, aus dem Fluoreszenz möglich ist, kann dieser Zustand zur Erzeugung von Licht verwendet werden. Somit ist prinzipiell die Umwandlung von bis zu 100 % der elektrischen Energie in Licht möglich bei der Verwendung rein organischer Materialien als Emitter. So wird im Stand der Technik eine externe Quanteneffizienz von mehr als 19 % beschrieben, was in derselben Größenordnung wie für phosphoreszierende OLEDs liegt. Somit ist es mit derartigen rein organischen Materialien möglich, sehr gute Effizienzen zu erreichen und gleichzeitig die Verwendung seltener Metalle wie Iridium oder Platin zu vermeiden. Weiterhin ist es mit solchen Materialien auch möglich, hocheffiziente blau emittierende OLEDs zu erzielen.

**[0005]** Im Stand der Technik wird die Verwendung verschiedener Matrixmaterialien in Verbindung mit Emittern, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zeigen (im Folgenden TADF-Verbindung genannt), beschrieben, beispielsweise Carbazolderivate (H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234; Endo et al., Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 083302; Nakagawa et al. Chem. Commun. 2012, 48, 9580; Lee et al. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1), Phosphinoxid-Dibenzothiophenderivate (H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234) oder Silanderivate (Mehes et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 11311; Lee et al., Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1). Diesen Matrixmaterialien ist gemeinsam, dass es sich dabei um lochleitende bzw. zumindest nicht um gut elektronenleitende Materialien handelt. Tanaka et al. (Chem. Commun. 2012, 48(93), 11392) offenbaren eine OLED, welche gemäß dem TADF-Mechanismus emittiert, wobei die TADF-Verbindung einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  und dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  von 0.07 eV aufweist und die OLED CBP als Matrix für die TADF-Verbindung verwendet.

**[0006]** Generell gibt es bei organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Emission nach dem TADF-Mechanismus zeigen, noch weiteren Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Spannung, Lebensdauer und Roll-Off-Verhalten. Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende technische Aufgabe ist somit die Bereitstellung von OLEDs, deren Emission auf TADF basiert und die verbesserte Eigenschaften aufweisen, insbesondere in Bezug auf eine oder mehrere der oben genannten Eigenschaften.

**[0007]** Überraschend wurde gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die in der emittierenden Schicht ein organisches TADF-Molekül und ein elektronenleitendes Matrixmaterial aufweisen, diese Aufgabe lösen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen. Derartige organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0008]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Katho-

de, Anode und eine emittierende Schicht, die die folgenden Verbindungen enthält:

(A) eine elektronentransportierende Verbindung, die ein LUMO  $\leq -2.5$  eV aufweist; und

5 (B) eine lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  und dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  von  $\leq 0.15$  eV aufweist.

[0009] Die Begriffe "elektronentransportierend" und "elektronenleitend" werden in der nachfolgenden Beschreibung synonym verwendet.

10 [0010] Im Folgenden wird die lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  und dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  von  $\leq 0.15$  eV aufweist, näher beschrieben. Hierbei handelt es sich um eine Verbindung, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigt. Diese Verbindung wird in der folgenden Beschreibung mit "TADF-Verbindung" abgekürzt.

15 [0011] Eine organische Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine kohlenstoffhaltige Verbindung, die keine Metalle enthält. Insbesondere ist die organische Verbindung aus den Elementen C, H, D, B, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br und I aufgebaut.

[0012] Eine lumineszente Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die in der Lage ist, unter optischer Anregung in einer Umgebung, wie sie in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorliegt, bei Raumtemperatur Licht zu emittieren. Dabei weist die Verbindung bevorzugt eine Lumineszenzquanteneffizienz von mindestens 40 % auf, besonders bevorzugt von mindestens 50 %, ganz besonders bevorzugt von mindestens 60 % und insbesondere bevorzugt von mindestens 70 %. Dabei wird die Lumineszenzquanteneffizienz bestimmt in einer Schicht in Mischung mit dem Matrixmaterial, wie sie in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden soll. Wie die Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute im Sinne der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist im Beispielteil ausführlich allgemein beschrieben.

25 [0013] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die TADF-Verbindung eine kurze Abklingzeit aufweist. Dabei ist die Abklingzeit bevorzugt  $\leq 50$   $\mu$ s. Wie die Bestimmung der Abklingzeit im Sinne der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist im Beispielteil ausführlich allgemein beschrieben.

[0014] Die Energie des niedrigsten angeregten Singulettzustands ( $S_1$ ) und des niedrigsten Triplettzustands ( $T_1$ ) werden durch quantenchemische Rechnung bestimmt. Wie diese Bestimmung im Sinne der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, ist im Beispielteil ausführlich allgemein beschrieben.

30 [0015] Wie oben beschrieben, darf der Abstand zwischen  $S_1$  und  $T_1$  maximal 0.15 eV betragen, damit es sich bei der Verbindung um eine TADF-Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt. Bevorzugt ist der Abstand zwischen  $S_1$  und  $T_1 \leq 0.10$  eV, besonders bevorzugt  $\leq 0.08$  eV, ganz besonders bevorzugt  $\leq 0.05$  eV.

35 [0016] Bei der TADF-Verbindung handelt es sich bevorzugt um eine aromatische Verbindung, die sowohl Donor- wie auch Akzeptorsubstituenten aufweist, wobei das LUMO und das HOMO der Verbindung räumlich nur schwach überlappen. Was unter Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten verstanden wird, ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Geeignete Donorsubstituenten sind insbesondere Diaryl- bzw. -heteroarylaminogruppen sowie Carbazolgruppen bzw. Carbazolderivate, die jeweils bevorzugt über N an die aromatische Verbindung gebunden sind. Dabei können diese Gruppen auch weiter substituiert sein. Geeignete Akzeptorsubstituenten sind insbesondere Cyanogruppen, aber auch beispielsweise elektronenarme Heteroarylgruppen, die auch weiter substituiert sein können.

40 [0017] Um Exziplexbildung in der emittierenden Schicht zu vermeiden, ist es bevorzugt, wenn für LUMO(TADF), also das LUMO der TADF-Verbindung, und das HOMO(Matrix), also das HOMO der elektronentransportierenden Matrix, gilt:

45 
$$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.4 \text{ eV};$$

besonders bevorzugt:

50 
$$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.3 \text{ eV};$$

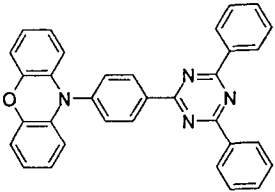
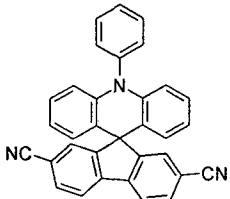
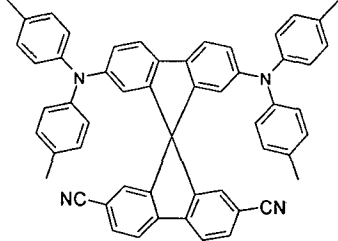
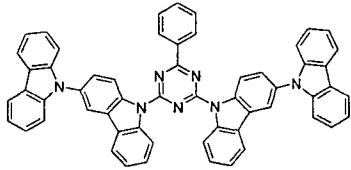
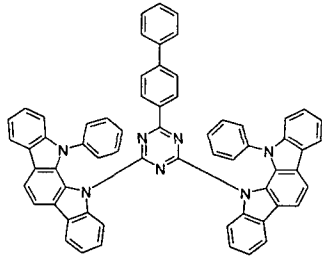
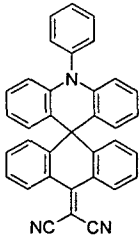
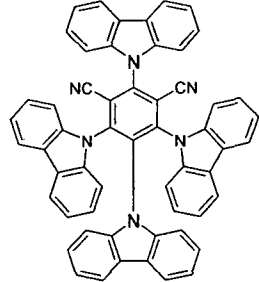
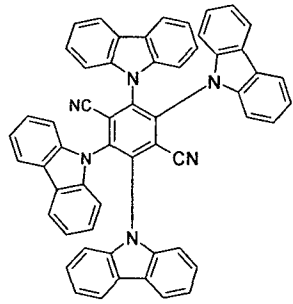
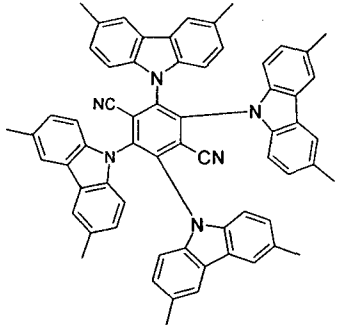
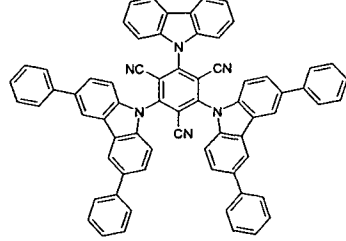
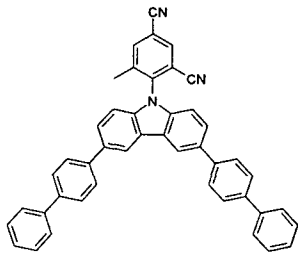
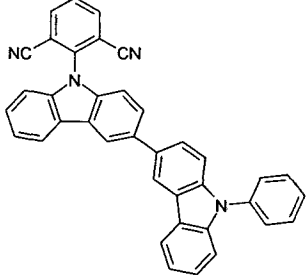
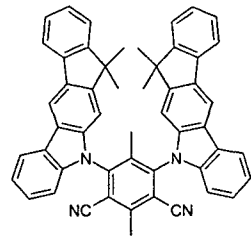
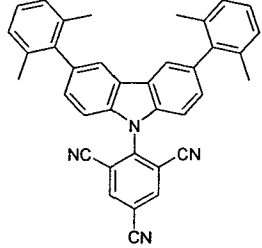
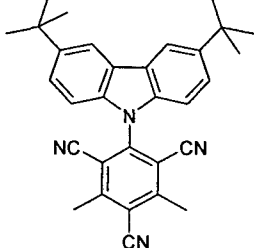
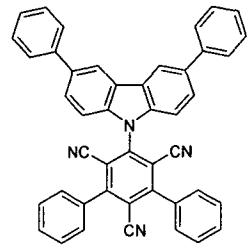
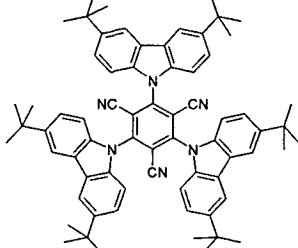
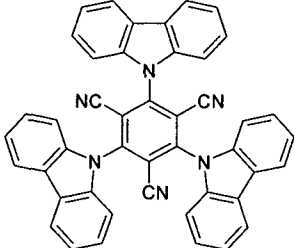
und ganz besonders bevorzugt:

55 
$$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.2 \text{ eV}.$$

[0018] Dabei ist  $S_1(\text{TADF})$  der erste angeregte Singulettzustand  $S_1$  der TADF-Verbindung.

[0019] Beispiele für geeignete Moleküle, die TADF zeigen, sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

**[0020]** Eine elektronentransportierende Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung, wie sie in der emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorliegt, ist eine Verbindung, die ein LUMO  $\leq -2.50$  eV aufweist. Bevorzugt ist das LUMO  $\leq -2.60$  eV, besonders bevorzugt  $\leq -2.65$  eV, ganz besonders bevorzugt  $\leq -2.70$  eV. Dabei ist das LUMO das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital). Der Wert des LUMO der Verbindung wird durch quantenchemische Rechnung bestimmt, wie hinten im Beispielteil allgemein beschrieben.

**[0021]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die elektronenleitende Verbindung in der Mischung das Matrixmaterial, das nicht oder nicht wesentlich zur Emission der Mischung beiträgt, und die TADF-Verbindung ist die emittierende Verbindung, d. h. die Verbindung, deren Emission aus der emittierenden Schicht beobachtet wird.

**[0022]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die emittierende Schicht nur aus der elektronenleitenden Verbindung und der TADF-Verbindung.

**[0023]** Damit die TADF-Verbindung die emittierende Verbindung in der Mischung der emittierenden Schicht ist, ist es bevorzugt, dass die niedrigste Triplettenergie der elektronenleitenden Verbindung maximal 0.1 eV niedriger ist als die Triplettenergie der TADF-Verbindung. Insbesondere bevorzugt ist  $T_1(\text{Matrix}) \geq T_1(\text{TADF})$ .

Besonders bevorzugt gilt:  $T_1(\text{Matrix}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.1$  eV;

ganz besonders bevorzugt  $T_1(\text{Matrix}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.2$  eV.

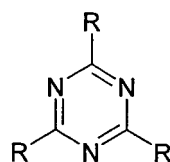
Dabei steht  $T_1(\text{Matrix})$  für die niedrigste Triplettenergie der elektronentransportierenden Verbindung und  $T_1(\text{TADF})$  für die niedrigste Triplettenergie der TADF-Verbindung. Dabei wird die Triplettenergie der Matrix  $T_1(\text{Matrix})$  durch quantenchemische Rechnung bestimmt, wie hinten im Beispielteil allgemein beschrieben.

**[0024]** Im Folgenden werden Verbindungsklassen beschrieben, die sich bevorzugt als elektronenleitende Verbindung in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen.

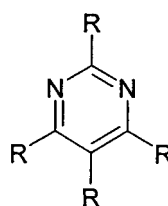
**[0025]** Geeignete elektronenleitende Verbindungen sind ausgewählt aus den Stoffklassen der Triazine, der Pyrimidine, der Lactame, der Metallkomplexe, insbesondere der Be-, Zn- bzw. Al-Komplexe, der aromatischen Ketone, der aromatischen Phosphinoxide, der Azaphosphole, der Azaborole, welche mit mindestens einem elektronenleitenden Substituenten substituiert sind, und der Chinoxaline. Dabei ist es erfindungswesentlich, dass diese Materialien ein LUMO von  $\leq -2.50$  eV aufweisen. Viele Derivate der oben genannten Stoffklassen weisen ein solches LUMO auf, so dass diese Stoffklassen generell als geeignet gelten können, auch wenn einzelne Verbindungen dieser Stoffklassen möglicherweise ein LUMO  $> -2.50$  eV aufweisen. Erfindungsgemäß werden jedoch nur solche Materialien eingesetzt, die ein LUMO  $\leq -2.50$  eV aufweisen. Der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun aus den Materialien dieser Stoffklassen, von denen viele Materialien bereits bekannt sind, Verbindungen auswählen, die diese Bedingung für das LUMO erfüllen.

**[0026]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der elektronenleitenden Verbindung um eine rein organische Verbindung, d.h. um eine Verbindung, die keine Metalle einhält.

**[0027]** Wenn die elektronenleitende Verbindung eine Triazin- oder Pyrimidinverbindung ist, dann ist diese Verbindung bevorzugt ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (1) bzw. (2),



Formel (1)



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{Ar})_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ , einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^1$ , O, S oder  $\text{CONR}^1$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $\text{NO}_2$  ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, wobei optional

zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

5 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C=C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sup>1</sup> ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann;

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

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

30 **[0028]** Benachbarte Substituenten im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Substituenten, die entweder an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind oder die an Kohlenstoffatome gebunden sind, welche direkt aneinander gebunden sind.

35 **[0029]** Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

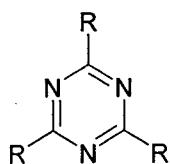
40 **[0030]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind.

50 **[0031]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-

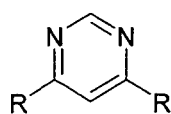
Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

**[0032]** Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 30 bzw. 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R, R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituiert sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Iso-benzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

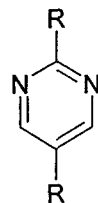
**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) steht mindestens einer der Substituenten R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem. In Formel (1) stehen besonders bevorzugt alle drei Substituenten R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann. In Formel (2) stehen besonders bevorzugt ein, zwei oder drei Substituenten R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, und die anderen Substituenten R stehen für H. Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind somit die Verbindungen der folgenden Formeln (1a) bzw. (2a) bis (2d),



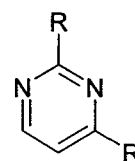
Formel (1a)



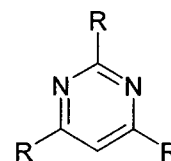
Formel (2a)



Formel (2b)



Formel (2c)



Formel (2d)

wobei R gleich oder verschieden für eine aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, und R<sup>1</sup> die oben genannte Bedeutung aufweist.

**[0034]** Dabei sind bei Pyrimidin-Verbindungen die Verbindungen der Formeln (2a) und (2d) bevorzugt, insbesondere Verbindungen der Formel (2d).

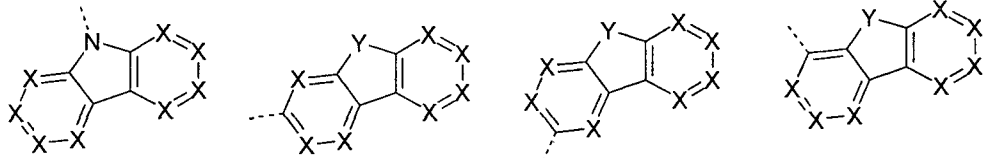
**[0035]** Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme enthaltend 5 bis 30 aromatische Ringatome, insbesondere 6 bis 24 aromatische Ringatome, und können durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein. Dabei enthalten die aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Diese Bevorzugung ist mit der höheren Triplettenergie derartiger Substituenten zu begründen. So ist es bevorzugt, wenn R beispielsweise keine Naphthylgruppen oder höhere kondensierte Arylgruppen aufweist und ebenso

keine Chinolingruppen, Acridingruppen, etc.. Dagegen ist es möglich, dass R beispielsweise Carbazolgruppen, Dibenzofurangruppen, etc. aufweist, weil in diesen Strukturen keine 6-Ring-Aromaten bzw. -Heteroaromaten direkt aneinander ankondensiert sind.

**[0036]** Bevorzugte Substituenten R sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Pyrrol, Furan, Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, 1-, 2- oder 3-Carbazol, 1-, 2- oder 3-Dibenzofuran, 1-, 2- oder 3-Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 2-, 3- oder 4-Pyridin, 2-, 4- oder 5-Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Phenanthren oder Kombinationen aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können.

**[0037]** Insbesondere bevorzugt ist es, wenn mindestens eine Gruppe R ausgewählt ist aus den Strukturen der folgenden Formeln (3) bis (44),

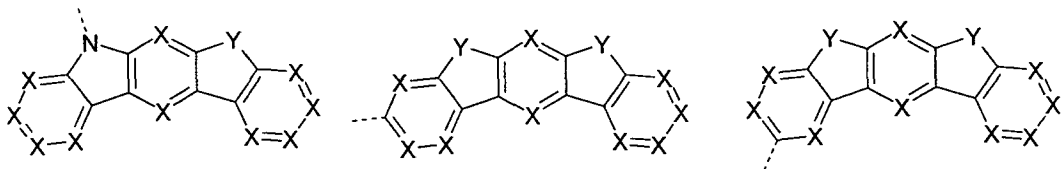
15



20

Formel (3)                      Formel (4)                      Formel (5)                      Formel (6)

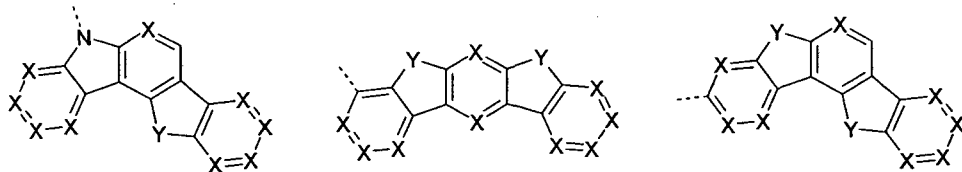
25



30

Formel (7)                      Formel (8)                      Formel (9)

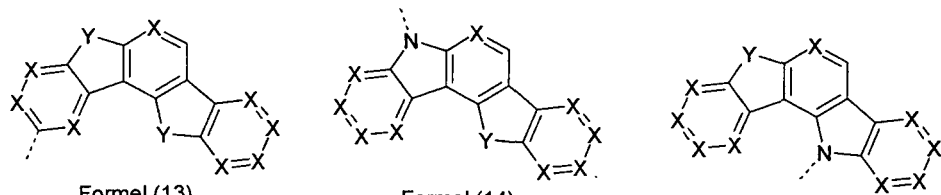
35



40

Formel (10)                      Formel (11)                      Formel (12)

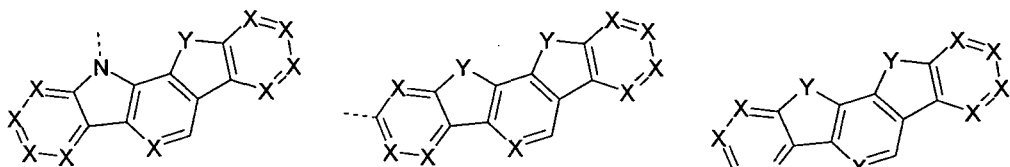
45



50

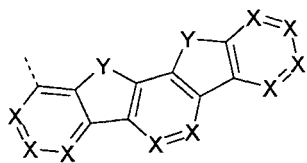
Formel (13)                      Formel (14)                      Formel (15)

55

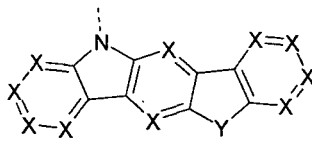


Formel (16)                      Formel (17)                      Formel (18)

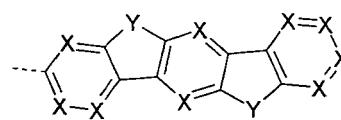
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



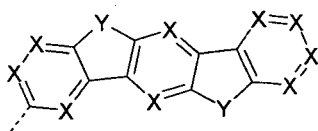
Formel (19)



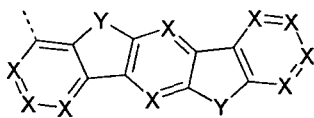
Formel (20)



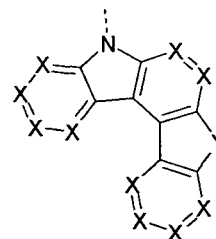
Formel (21)



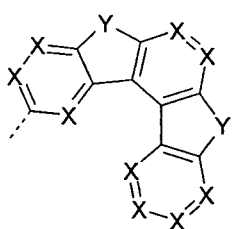
Formel (22)



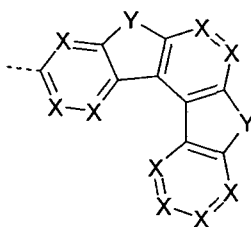
Formel (23)



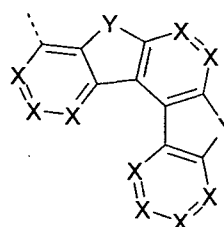
Formel (24)



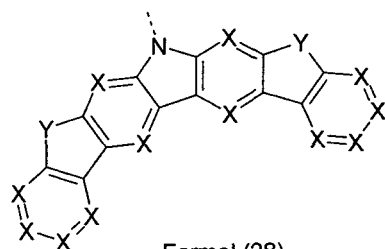
Formel (25)



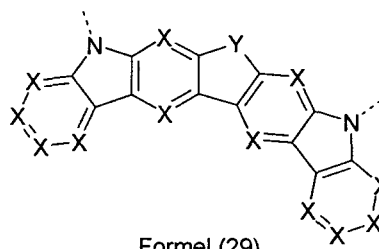
Formel (26)



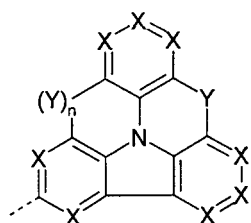
Formel (27)



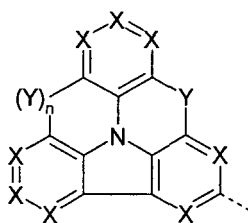
Formel (28)



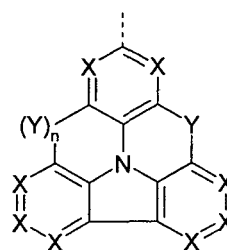
Formel (29)



Formel (30)

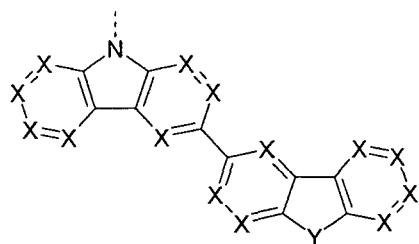


Formel (31)

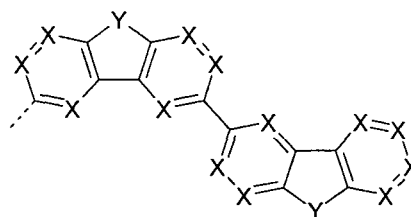


Formel (32)

5

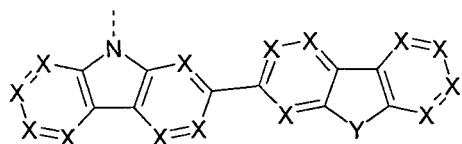


Formel (33)

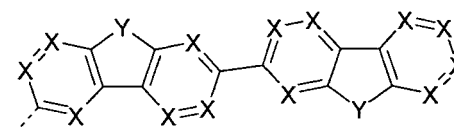


Formel (34)

10



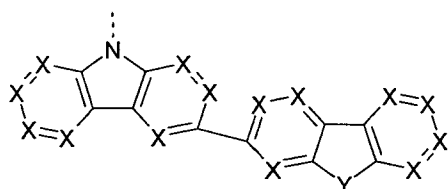
Formel (35)



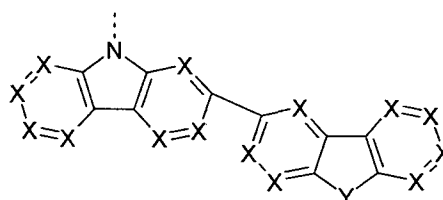
Formel (36)

15

20



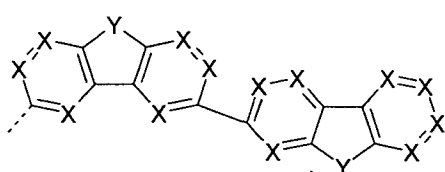
Formel (37)



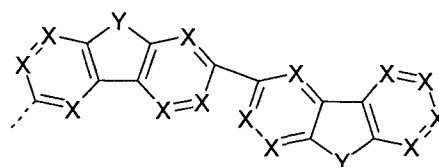
Formel (38)

25

30



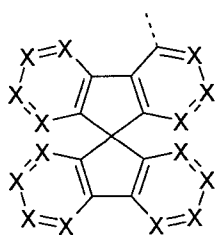
Formel (39)



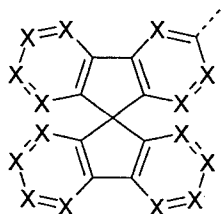
Formel (40)

35

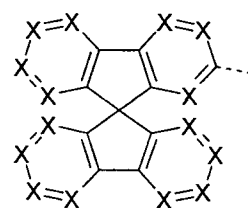
40



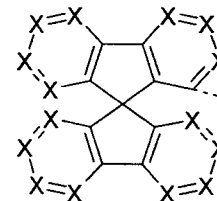
Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)



Formel (44)

45

50 wobei  $R^1$  und  $R^2$  die oben genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelte Bindung die Bindung an die Gruppe der Formel (1) bzw. (2) darstellt und weiterhin gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^1$  oder N, wobei bevorzugt maximal 2 Symbole X pro Cyclus für N stehen;

55

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O oder S;

n ist 0 oder 1, wobei n gleich 0 bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe Y gebunden ist und an den entspre-

chenden Kohlenstoffatomen statt dessen Reste  $R^1$  gebunden sind.

**[0038]** Der Begriff "Cyclus", wie er in der Definition von X und im Folgenden verwendet wird, bezieht sich auf jeden einzelnen 5- oder 6-Ring innerhalb der Struktur.

**[0039]** In bevorzugten Gruppen der oben genannten Formeln (3) bis (44) steht maximal ein Symbol X pro Cyclus für N. Besonders bevorzugt steht das Symbol X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für  $CR^1$ , insbesondere für CH.

**[0040]** Wenn die Gruppen der Formeln (3) bis (44) mehrere Gruppen Y aufweisen, so kommen hierfür alle Kombinationen aus der Definition von Y in Frage. Bevorzugt sind Gruppen der Formeln (3) bis (44), in denen eine Gruppe Y für  $NR^1$  und die andere Gruppe Y für  $C(R^1)_2$  steht oder in denen beide Gruppen Y für  $NR^1$  stehen oder in denen beide Gruppen Y für O stehen.

**[0041]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe Y in den Formeln (3) bis (44) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für  $C(R^1)_2$  oder für  $NR^1$ .

**[0042]** Weiterhin bevorzugt steht in diesen Gruppen der Substituent  $R^1$ , der direkt an ein Stickstoffatom gebunden ist, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches keine kondensierten Arylgruppen aufweist und welches keine kondensierten Heteroarylgruppen, in welchen zwei oder mehr aromatische bzw. heteroaromatische 6-Ring-Gruppen direkt aneinander ankondensiert sind, aufweist und welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann.

**[0043]** Wenn Y für  $C(R^1)_2$  steht, steht  $R^1$  bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder für eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht  $R^1$  für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe, wobei durch Ringbildung der beiden Phenylgruppen auch ein Spirosystem gebildet werden kann.

**[0044]** Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Gruppe der oben genannten Formeln (3) bis (44) nicht direkt an das Triazin in Formel (1) bzw. das Pyrimidin in Formel (2) binden, sondern über eine verbrückende Gruppe. Diese verbrückende Gruppe ist dann bevorzugt ausgewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. Dabei enthält das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem bevorzugt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthält das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem keine Aryl- oder Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe aneinander ankondensiert sind.

**[0045]** Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. (2) sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

5

10

15

20

25

30

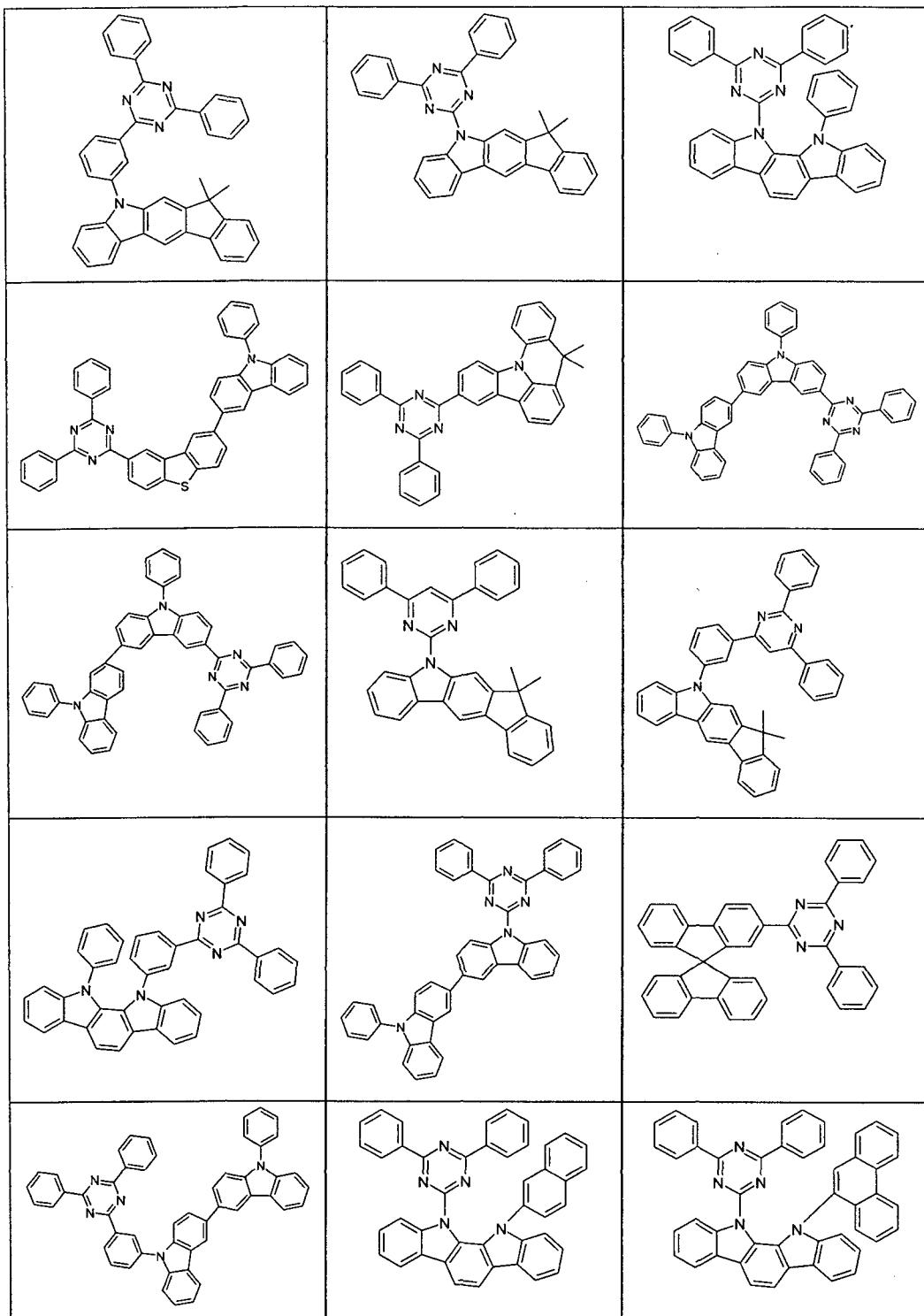
35

40

45

50

55



5

10

15

20

25

30

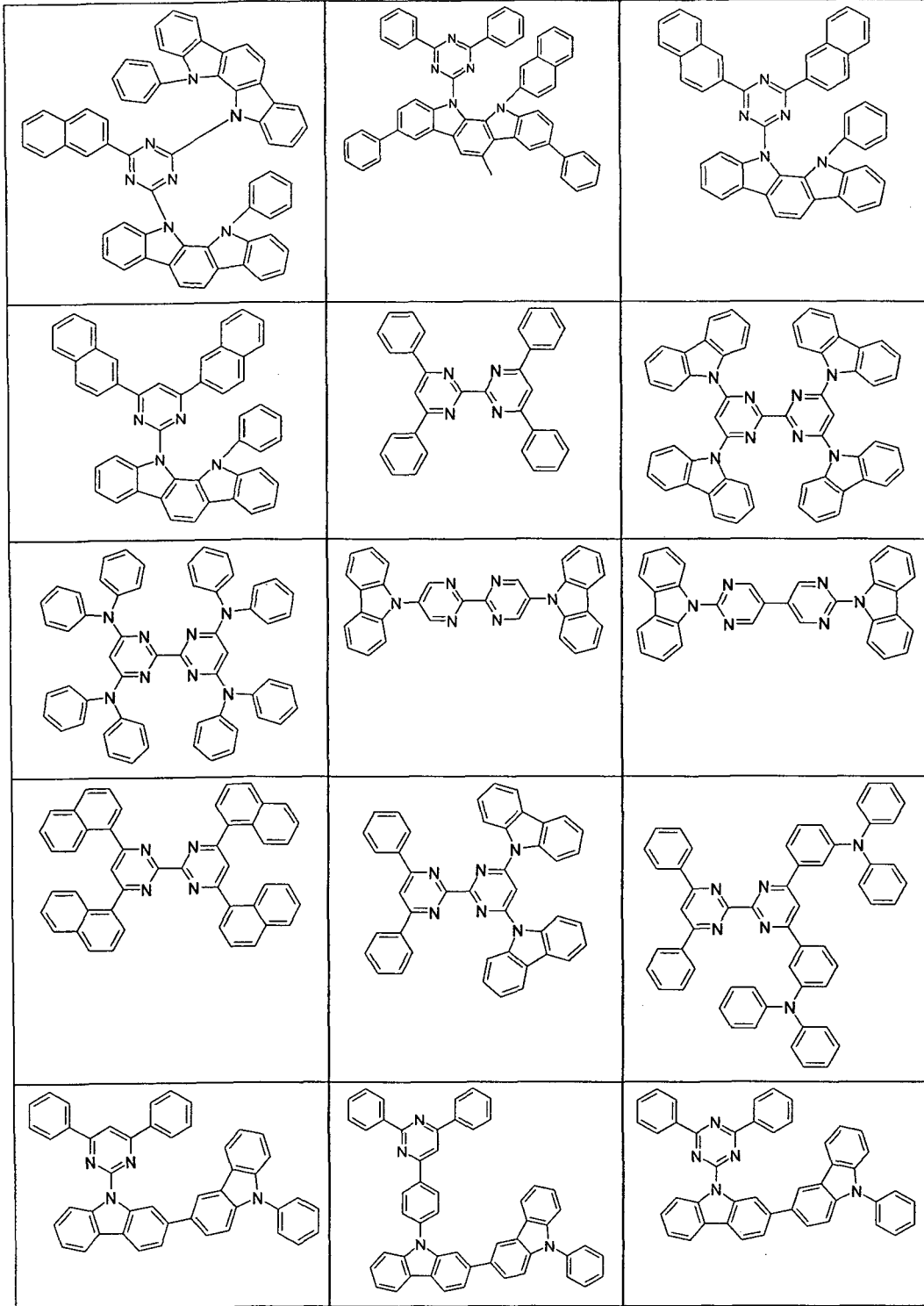
35

40

45

50

55



5

10

15

20

25

30

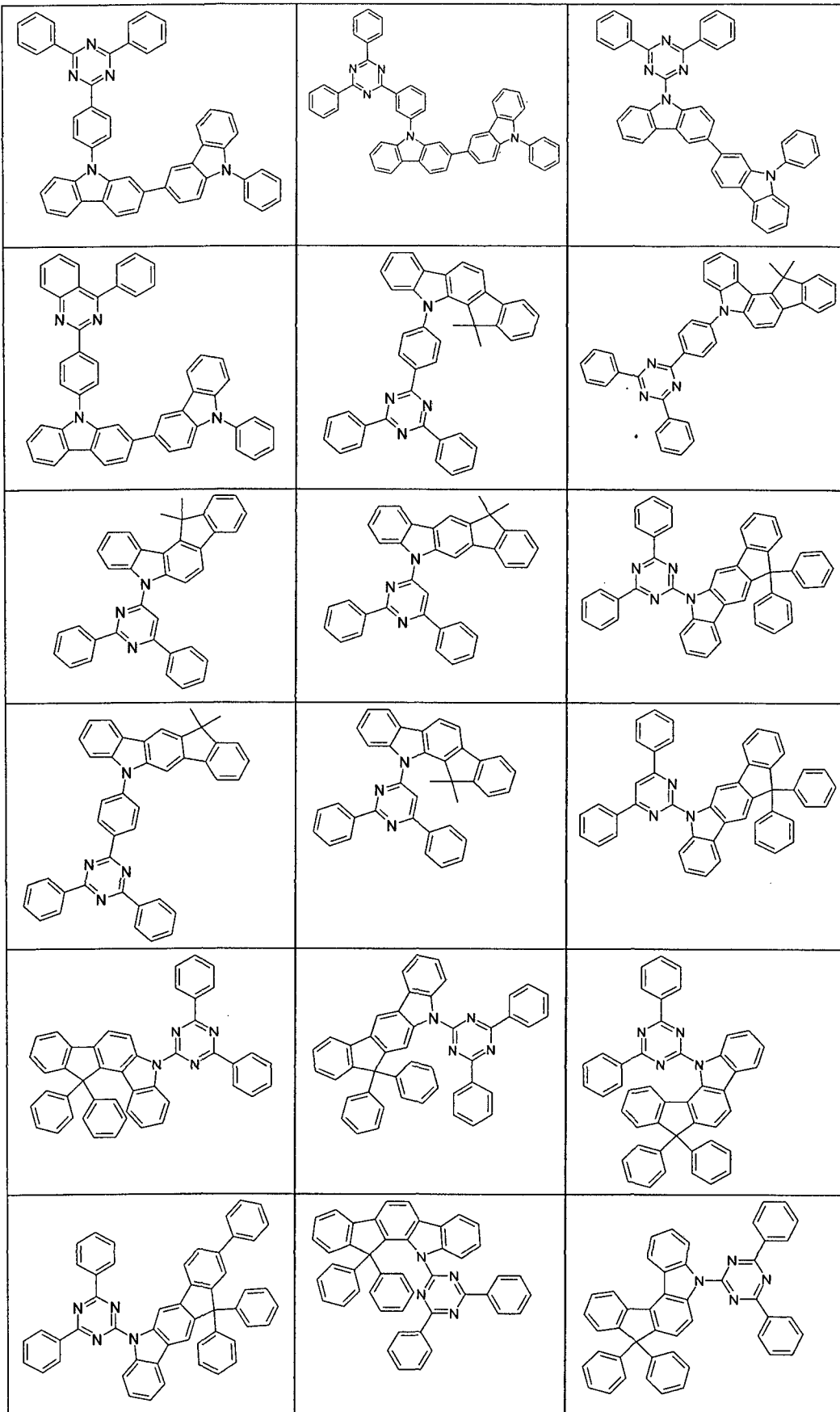
35

40

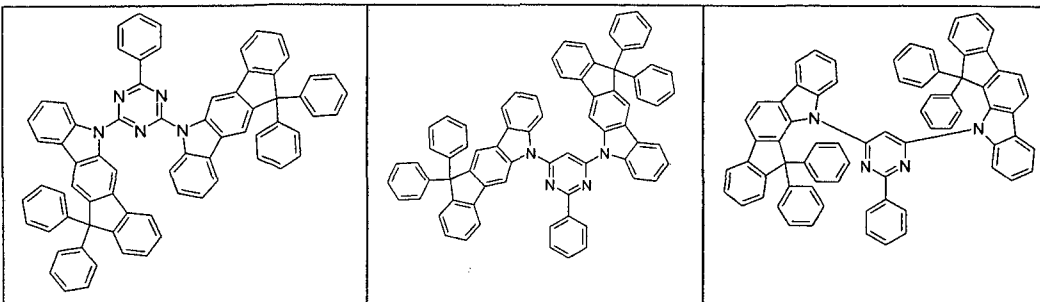
45

50

55

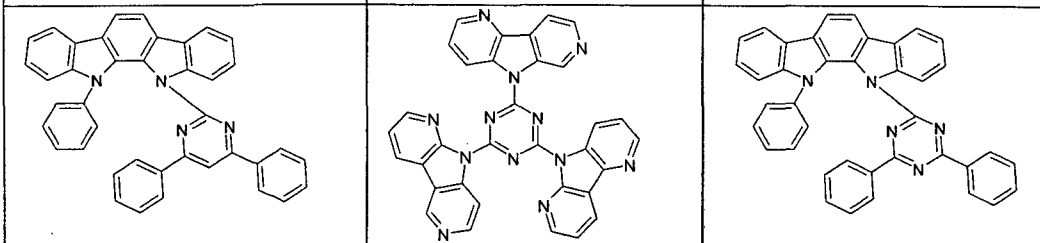


5

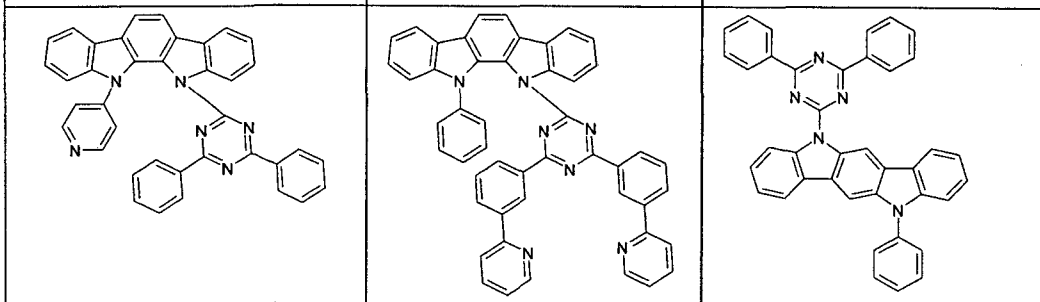


10

15

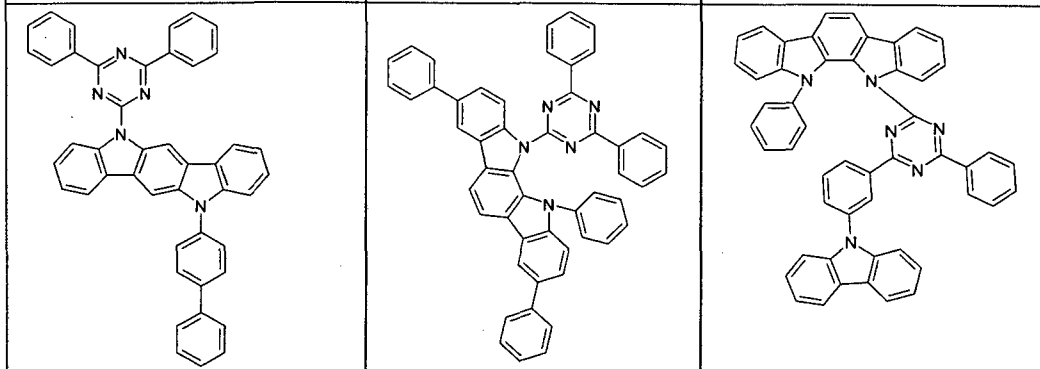


20



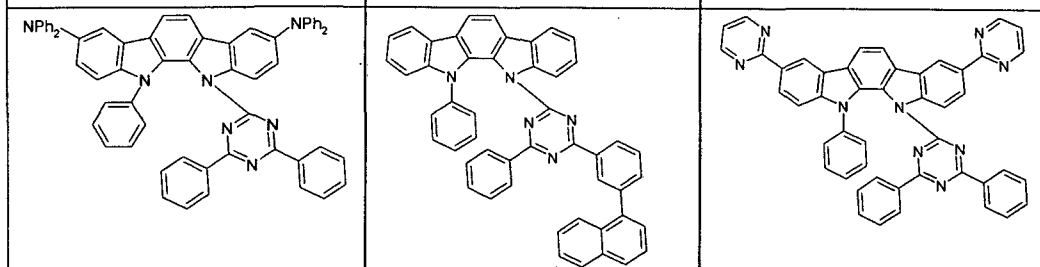
25

30



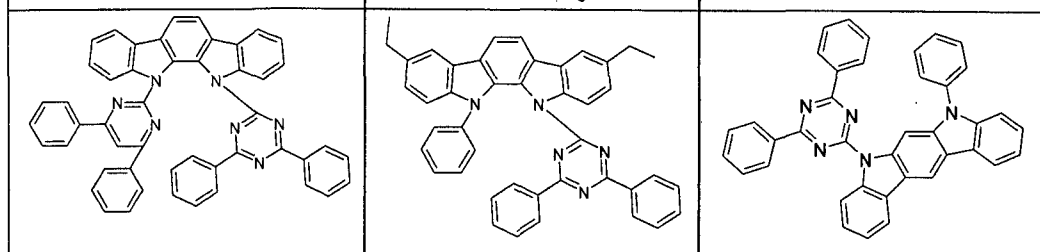
35

40



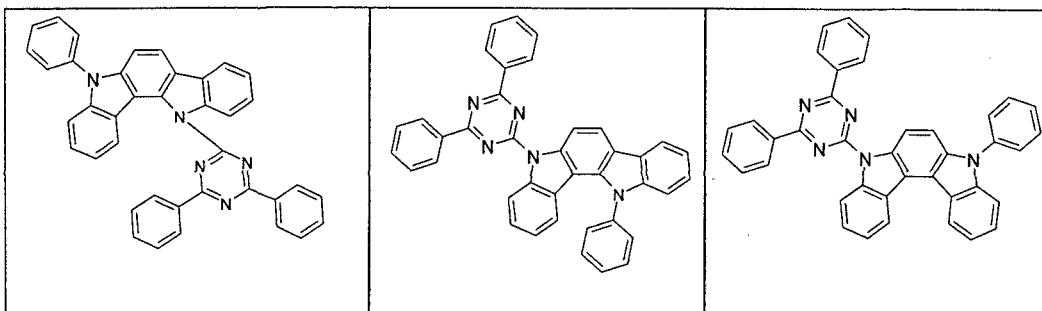
45

50



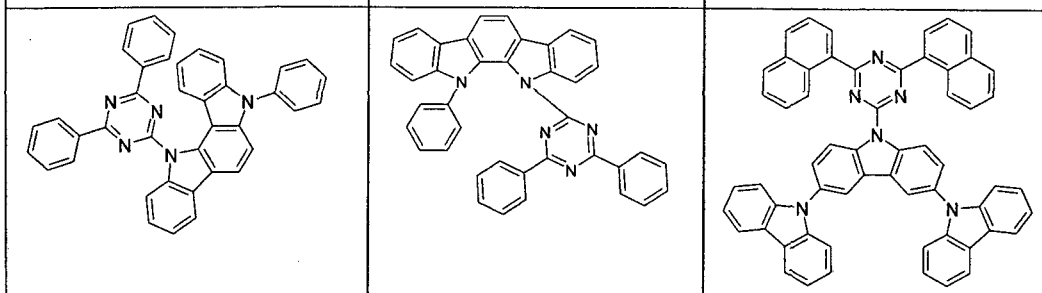
55

5



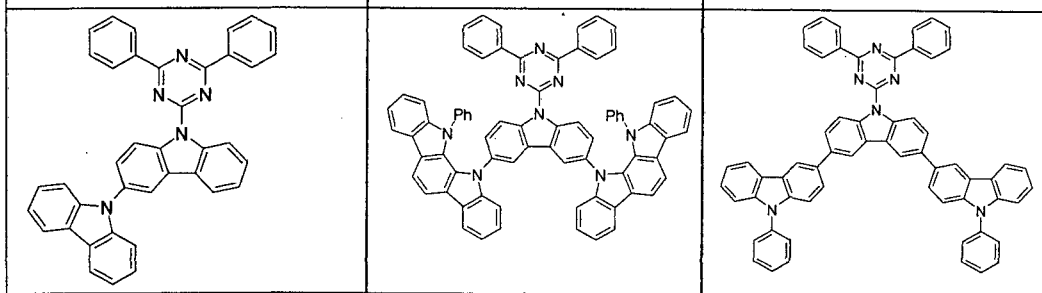
10

15



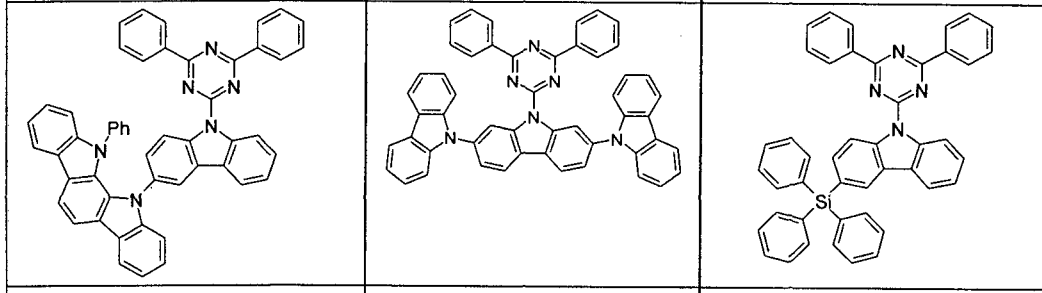
20

25



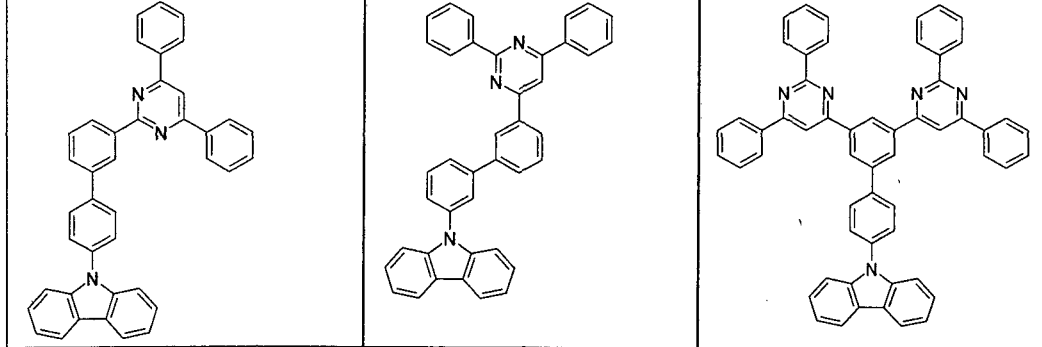
30

35



40

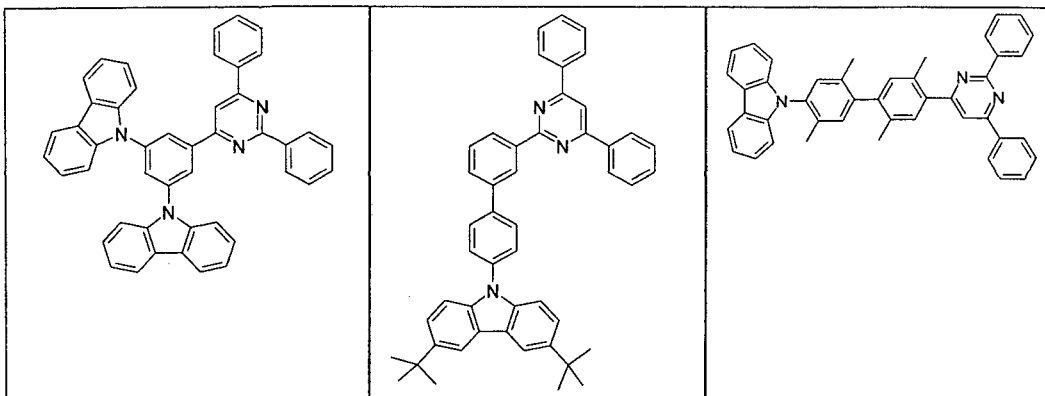
45



50

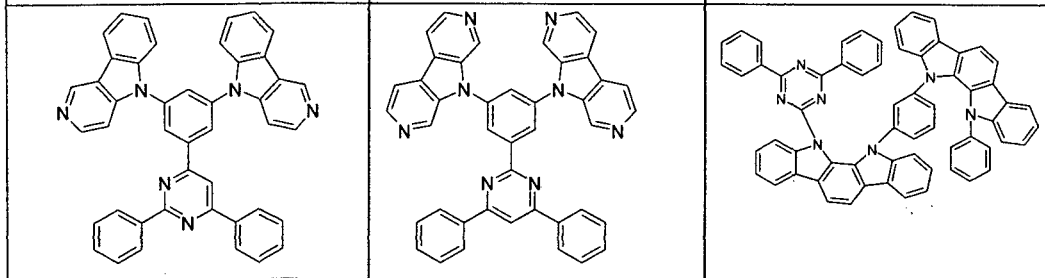
55

5



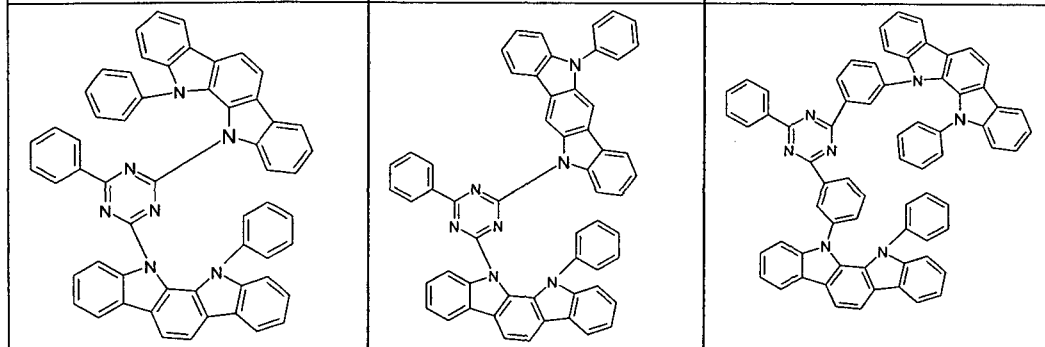
10

15



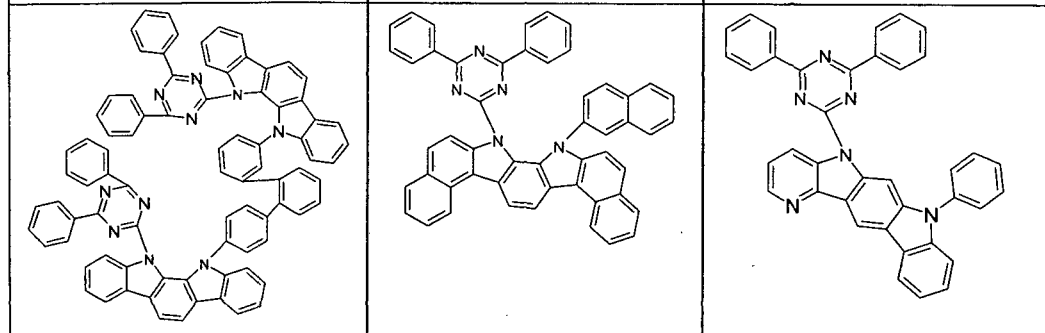
20

25



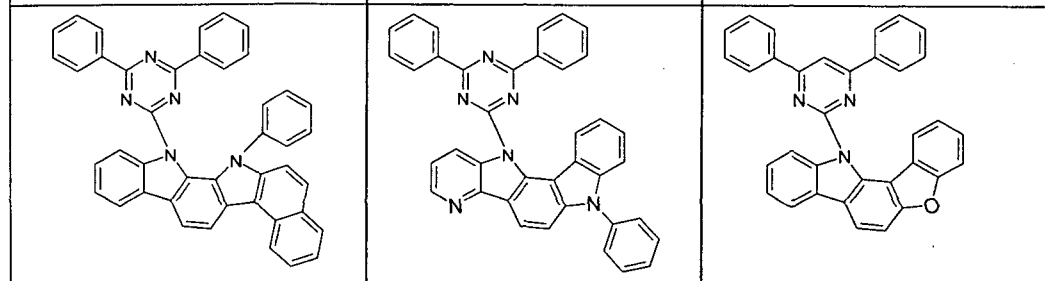
30

35



40

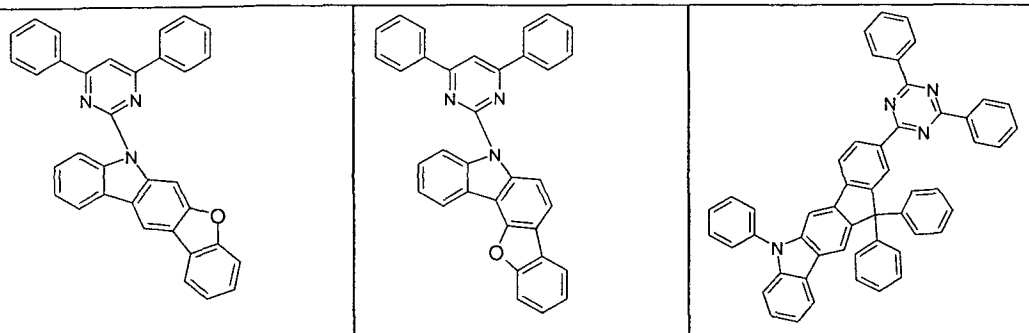
45



50

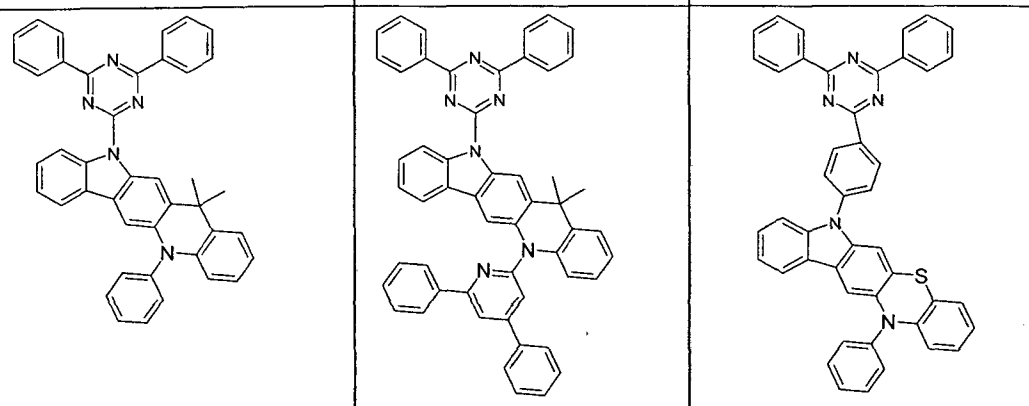
55

5



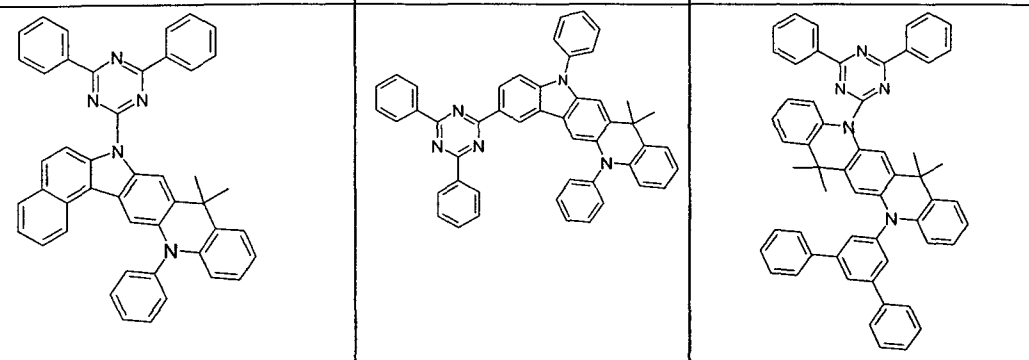
10

15



20

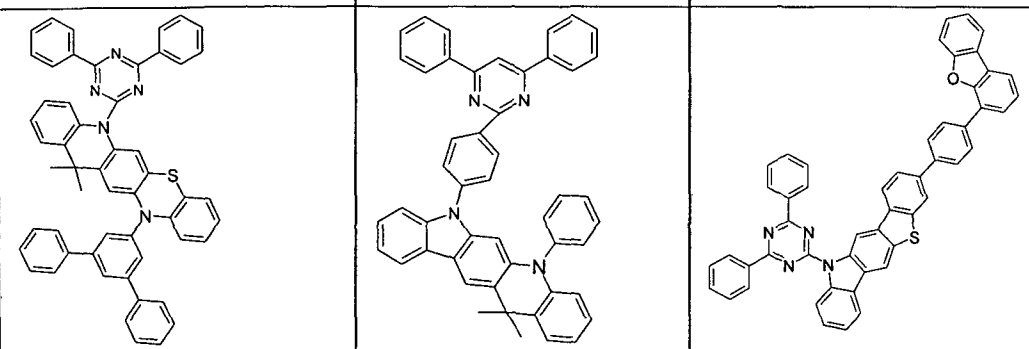
25



30

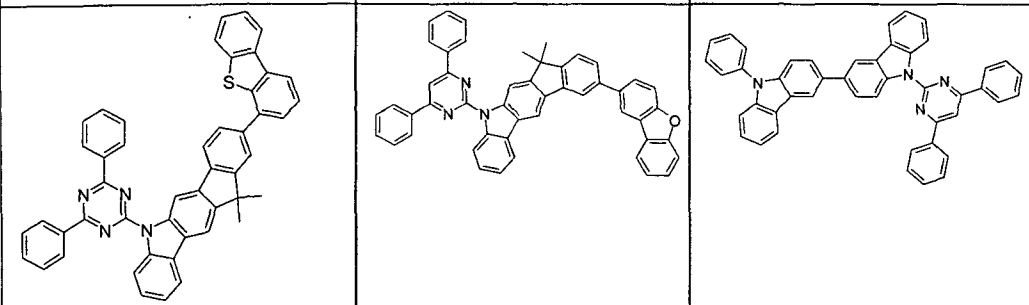
35

40



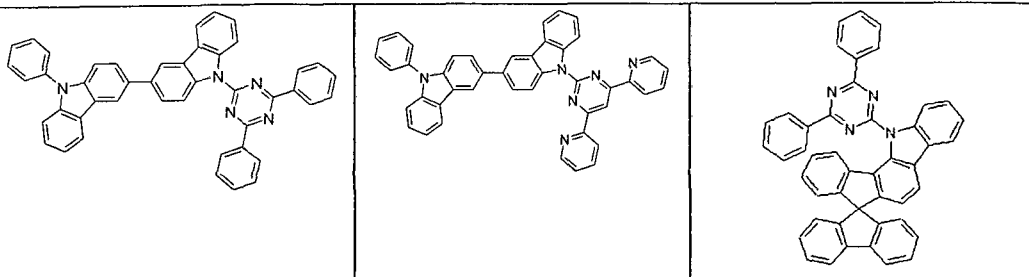
45

50



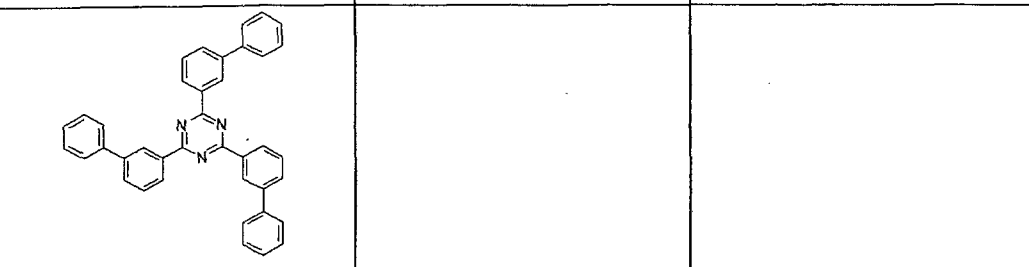
55

5

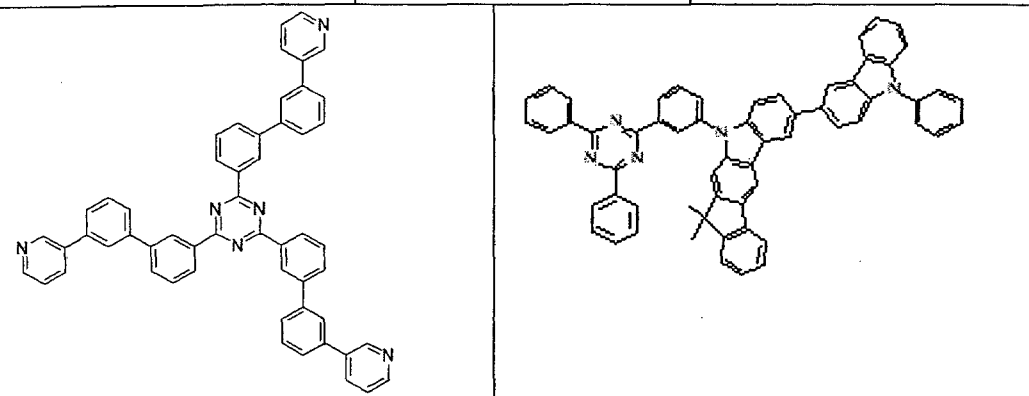


10

15



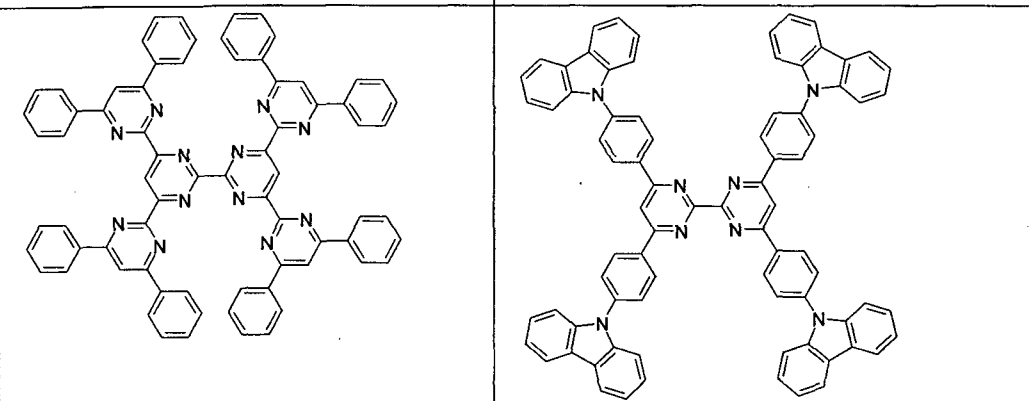
20



25

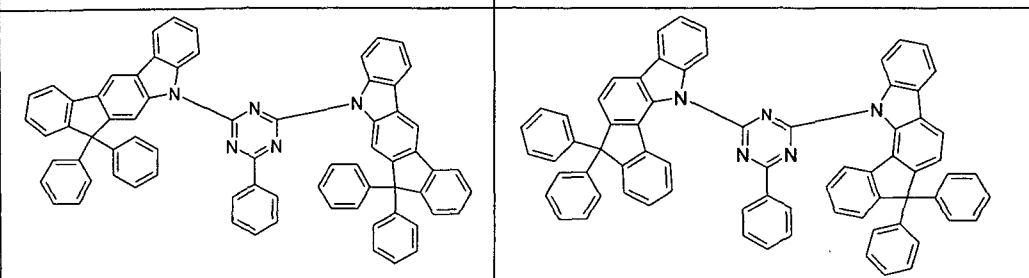
30

35



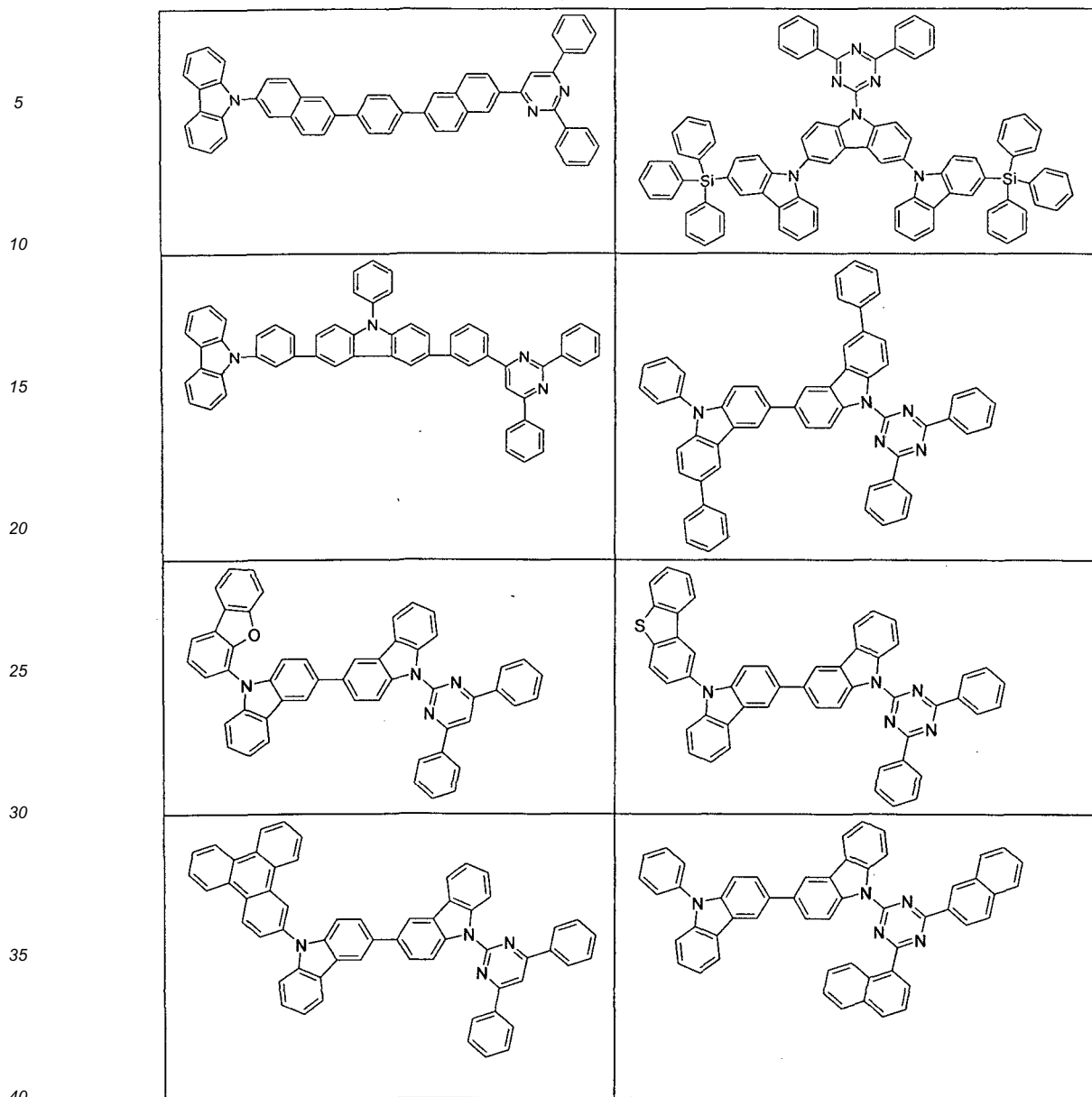
40

45



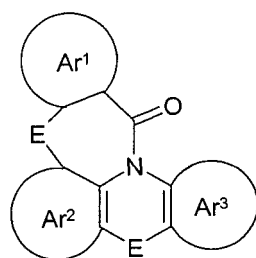
50

55



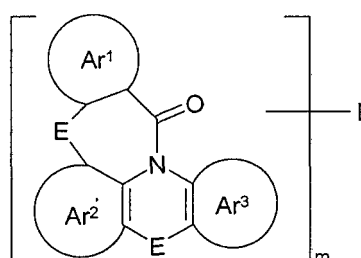
**[0046]** Wenn die elektronenleitende Verbindung ein Lactam ist, dann ist diese Verbindung bevorzugt ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (45) bzw. (46),

45



Formel (45)

50



Formel (46)

55

wobei R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Ar die oben genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

EP 2 984 692 B1

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, NR, CR<sub>2</sub>, O oder S;

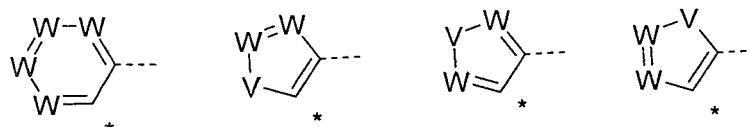
Ar<sup>1</sup> ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

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

L ist für m = 2 eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, bzw. für m = 3 eine trivalente Gruppe bzw. für m = 4 eine tetravalente Gruppe, welche jeweils an eine beliebige Position an Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> oder Ar<sup>3</sup> oder statt einem Rest R an E gebunden ist;

m ist 2, 3 oder 4.

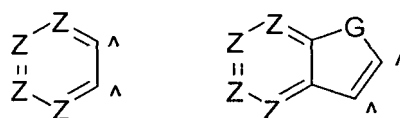
[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (45) bzw. (46) steht die Gruppe Ar<sup>1</sup> für eine Gruppe der folgenden Formel (47), (48), (49) oder (50),



Formel (47)      Formel (48)      Formel (49)      Formel (50)

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

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der folgenden Formel (51) oder (52),

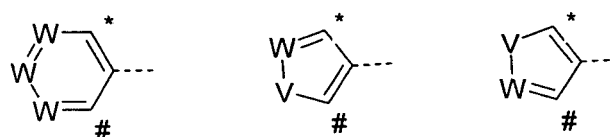


Formel (51)      Formel (52)

wobei G für CR<sub>2</sub>, NR, O oder S steht, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und ^ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (47) bis (50) andeuten;

V ist NR, O oder S.

[0048] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar<sup>2</sup> für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (53), (54) oder (55),



Formel (53)      Formel (54)      Formel (55)

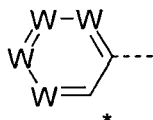
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, # die Position der Verknüpfung mit E und Ar<sup>3</sup> andeutet,

EP 2 984 692 B1

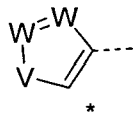
\* die Verknüpfung mit E und Ar<sup>1</sup> andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

[0049] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar<sup>3</sup> für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (56), (57), (58) oder (59),

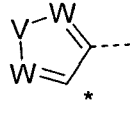
5



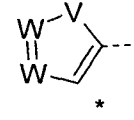
Formel (56)



Formel (57)



Formel (58)



Formel (59)

10

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

15 [0050] Dabei können die oben genannten bevorzugten Gruppen Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> beliebig miteinander kombiniert werden.

[0051] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe E für eine Einfachbindung.

20 [0052] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugt sind daher Verbindungen gemäß Formel (45) bzw. (46), für die gilt:

Ar<sup>1</sup> ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (47), (48), (49) oder (50);

Ar<sup>2</sup> ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (53), (54) oder (55);

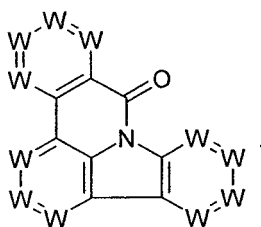
Ar<sup>3</sup> ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (56), (57), (58) oder (59).

25

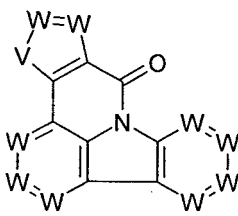
[0053] Besonders bevorzugt stehen mindestens zwei der Gruppen Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> für eine 6-Ring-Aryl- oder eine 6-Ring-Heteroarylgruppe. Besonders bevorzugt steht Ar<sup>1</sup> für eine Gruppe der Formel (47) und gleichzeitig steht Ar<sup>2</sup> für eine Gruppe der Formel (53), oder Ar<sup>1</sup> steht für eine Gruppe der Formel (47) und gleichzeitig steht Ar<sup>3</sup> für eine Gruppe der Formel (56), oder Ar<sup>2</sup> steht für eine Gruppe der Formel (53) und gleichzeitig steht Ar<sup>3</sup> für eine Gruppe der Formel (59).

30 [0054] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (45) sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (60) bis (69),

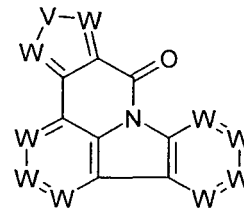
35



Formel (60)



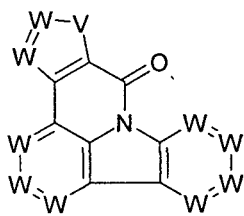
Formel (61)



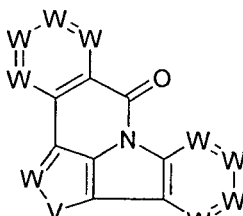
Formel (62)

40

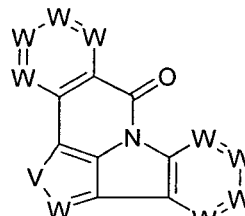
45



Formel (63)



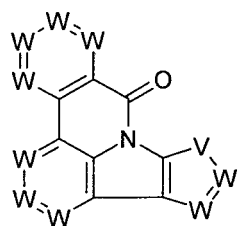
Formel (64)



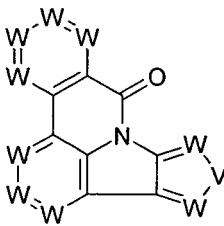
Formel (65)

50

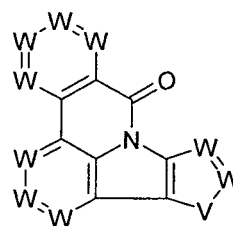
55



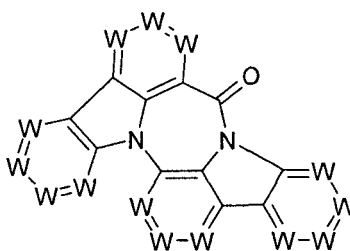
Formel (66)



Formel (67)



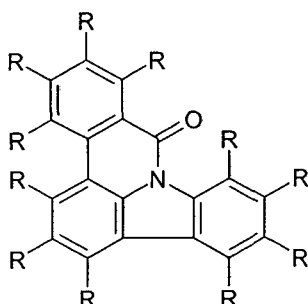
Formel (68)



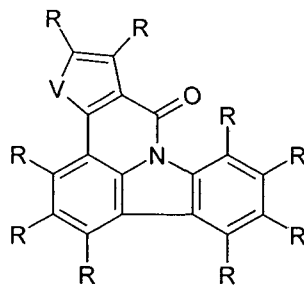
Formel (69)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

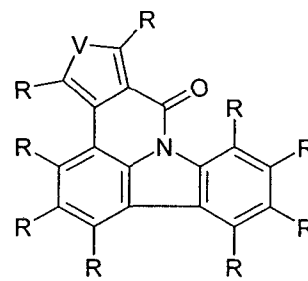
**[0055]** Es ist weiterhin bevorzugt, wenn W für CR oder N steht und nicht für eine Gruppe der Formel (51) oder (52). In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (60) bis (69) steht pro Cyclus insgesamt maximal ein Symbol W für N, und die verbleibenden Symbole W stehen für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Symbole W für CR. Besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (60a) bis (69a),



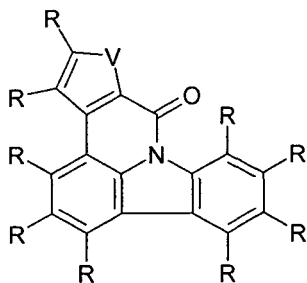
Formel (60a)



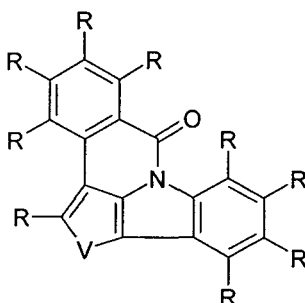
Formel (61a)



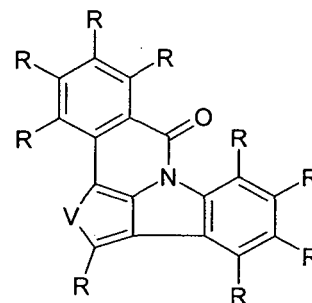
Formel (62a)



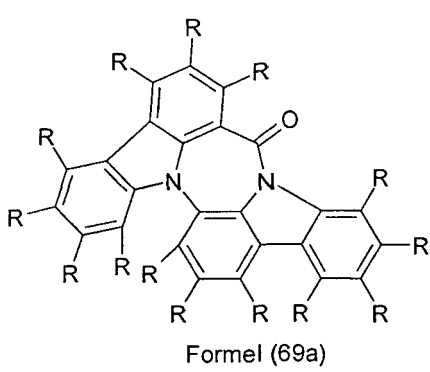
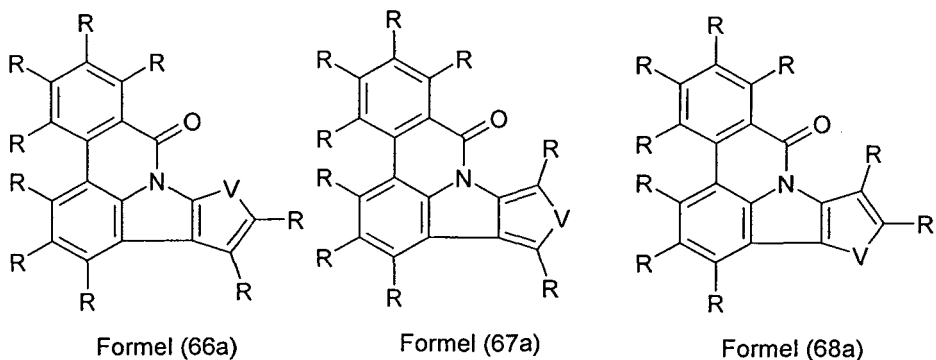
Formel (63a)



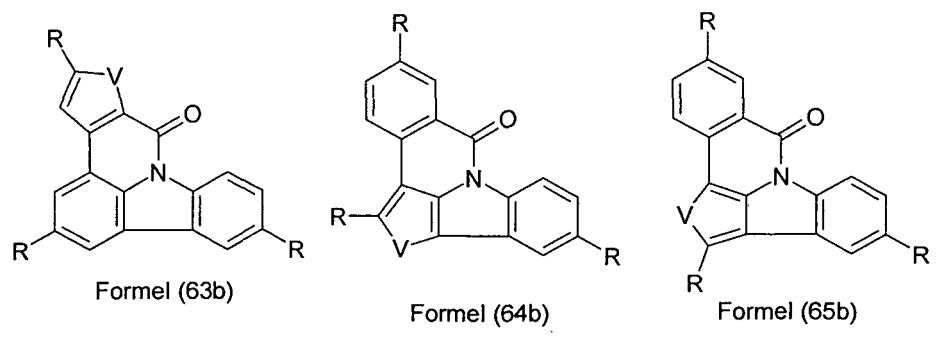
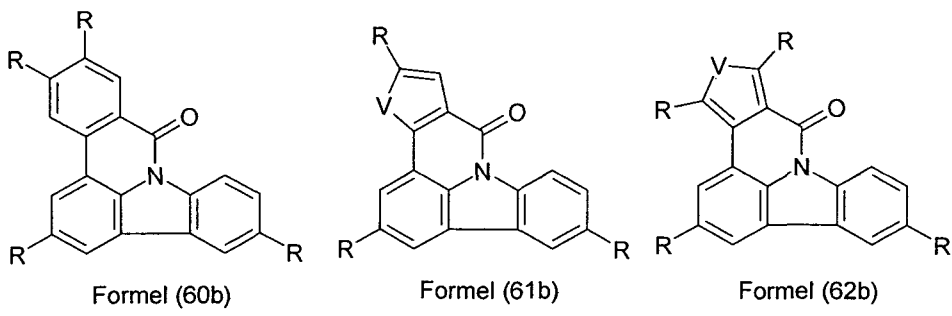
Formel (64a)



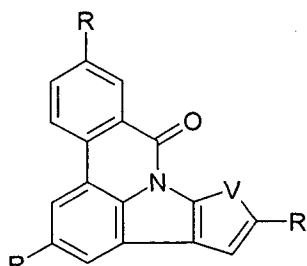
Formel (65a)



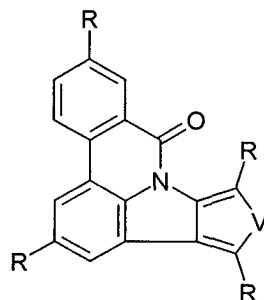
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.  
**[0056]** Ganz besonders bevorzugt sind die Strukturen der Formeln (60b) bis (69b),



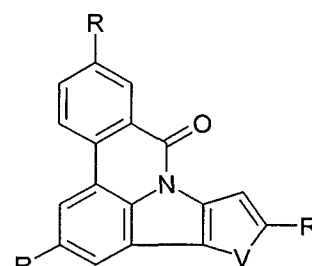
5



Formel (66b)



Formel (67b)

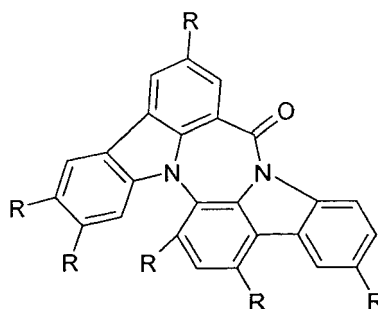


Formel (68b)

10

15

20



Formel (69b)

25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

**[0057]** Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (60) bzw. (60a) bzw. (60b).

**[0058]** Die verbrückende Gruppe L in den Verbindungen der Formeln (46a) ist bevorzugt ausgewählt aus einer Einfachbindung oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Dabei enthalten die aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind.

**[0059]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index m in Verbindungen der Formel (46) = 2 oder 3, insbesondere gleich 2. Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel (45) eingesetzt.

**[0060]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme.

**[0061]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme.

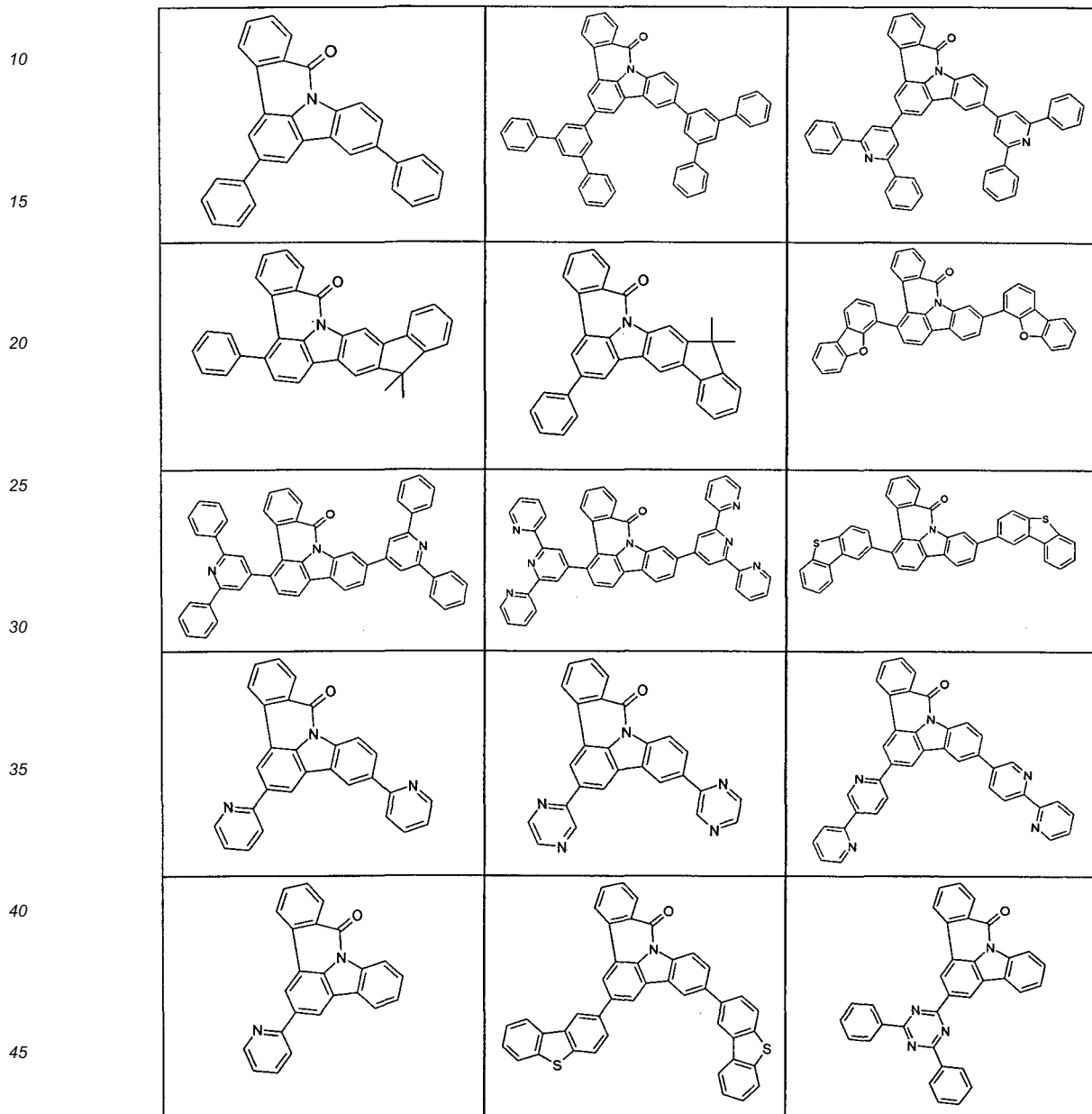
**[0062]** Dabei enthalten die Reste R, wenn diese aromatische oder heteroaromatischen Ringsysteme enthalten, bevorzugt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Besonders bevorzugt enthalten sie überhaupt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Insbesondere bevorzugt sind hier Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Carbazol, Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Triazin oder Pyrimidin, welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

**[0063]** Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt

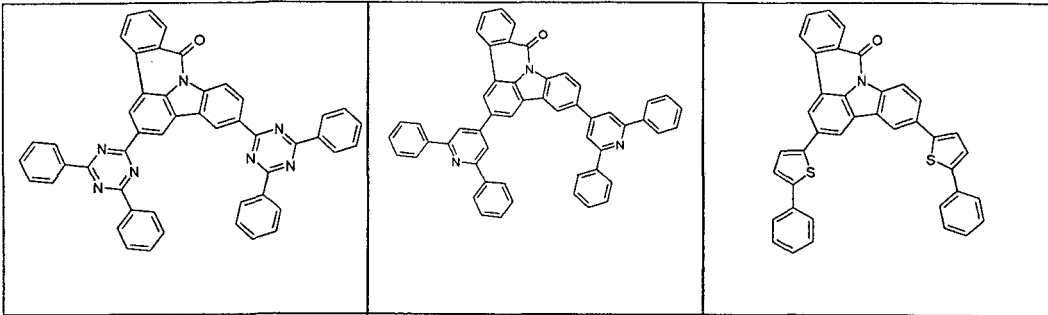
nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom.

**[0064]** Die Verbindungen der Formeln (45) und (46) sind prinzipiell bekannt. Die Synthese dieser Verbindungen kann gemäß den in der WO 2011/116865 und WO 2011/137951 beschriebenen Verfahren erfolgen.

5 **[0065]** Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

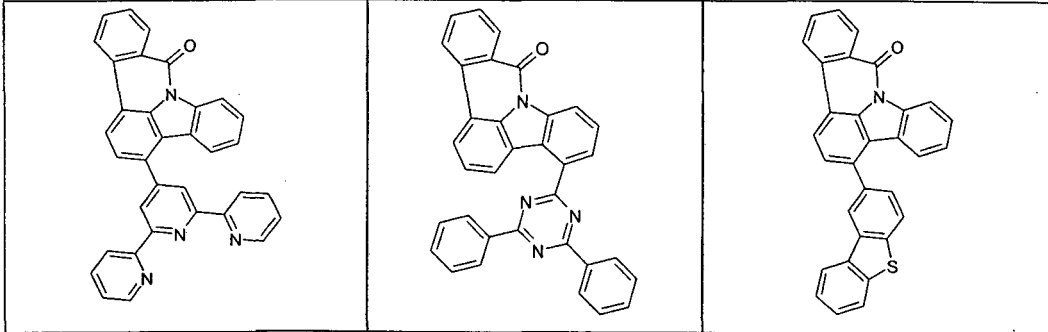


5



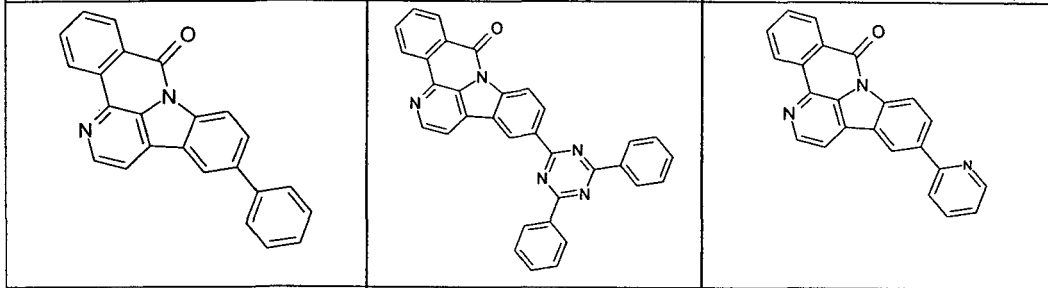
10

15



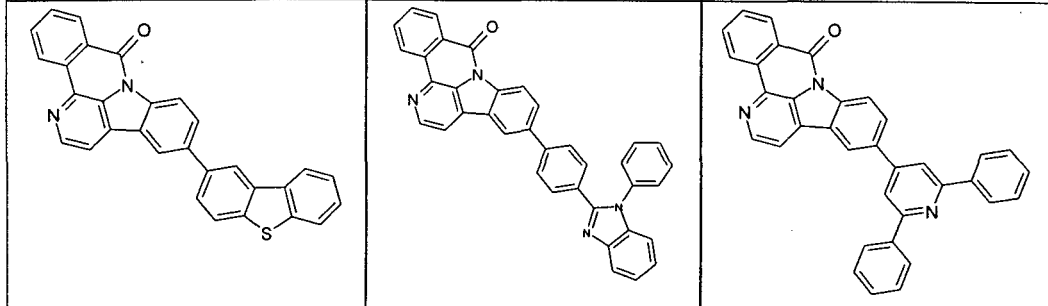
20

25



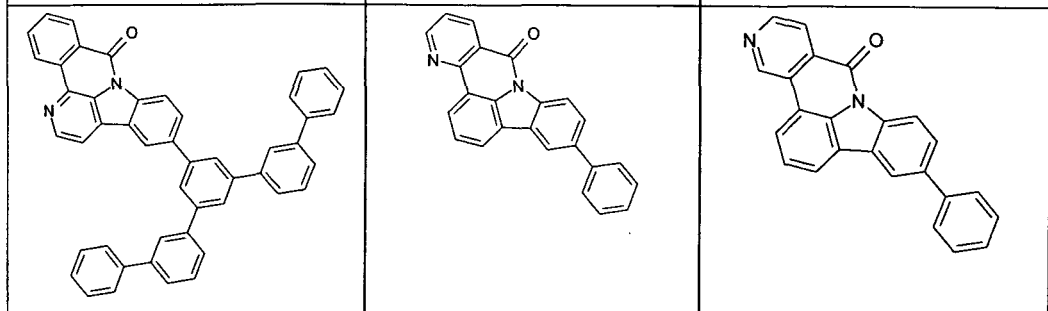
30

35



40

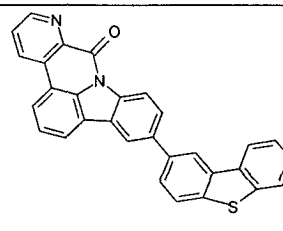
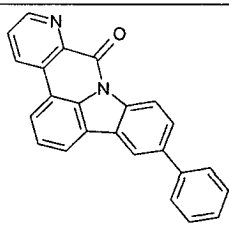
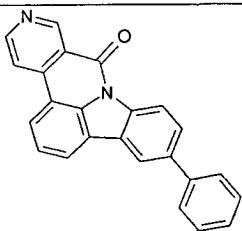
45



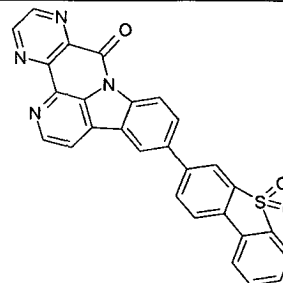
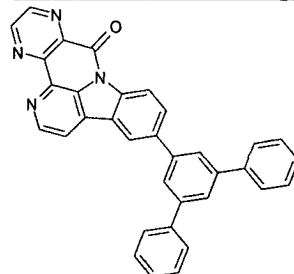
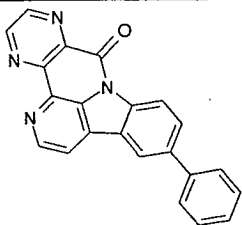
50

55

5

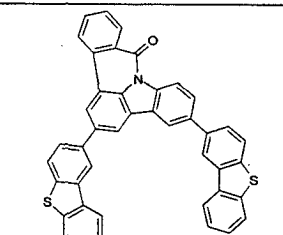
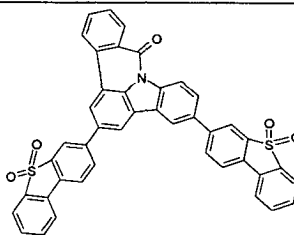
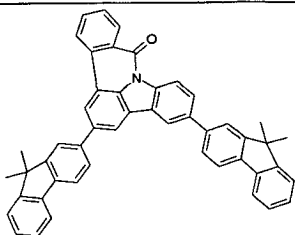


10



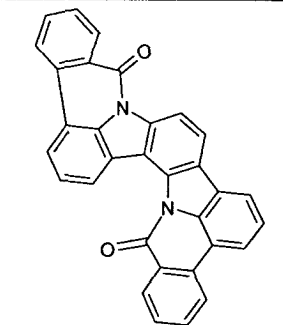
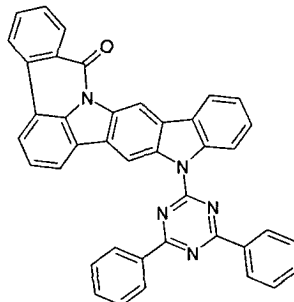
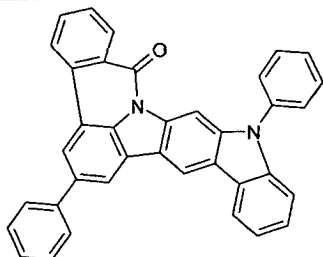
15

20



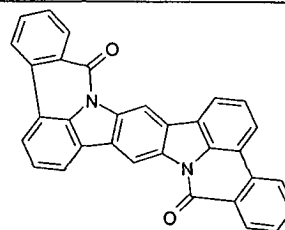
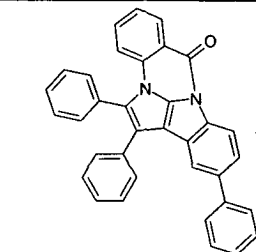
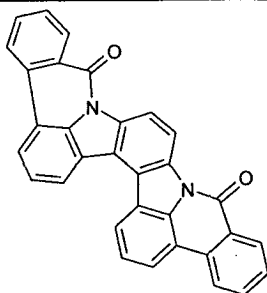
25

30



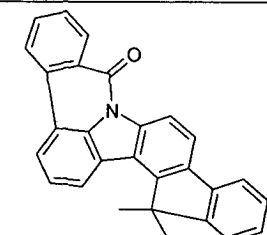
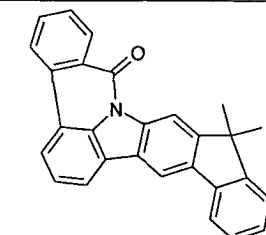
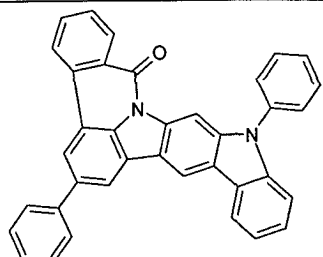
35

40



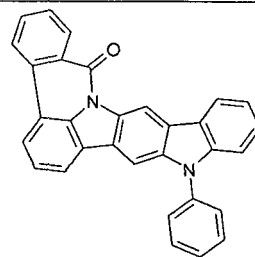
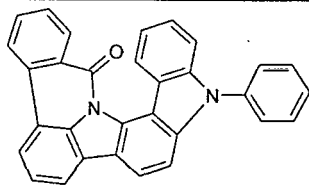
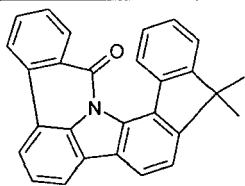
45

50

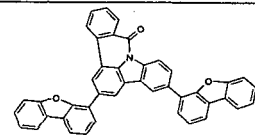
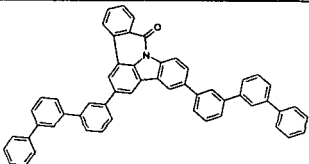
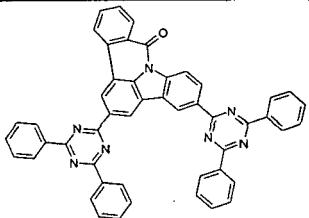


55

5

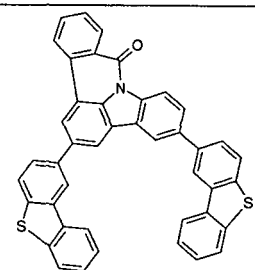
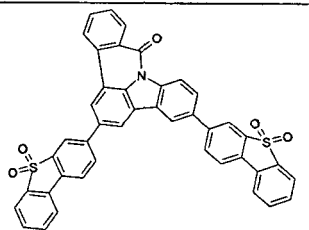
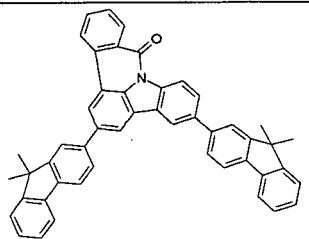


10



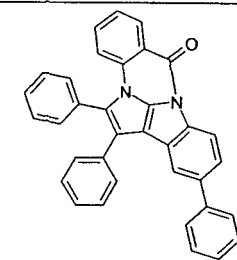
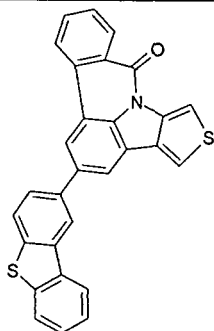
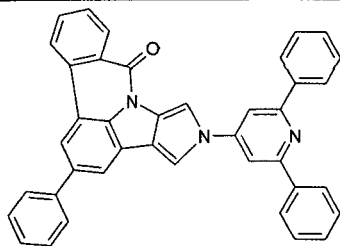
15

20



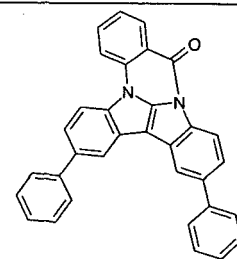
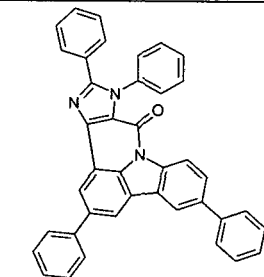
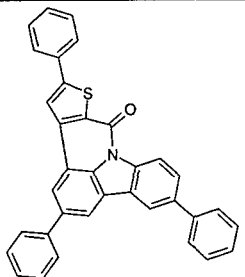
25

30



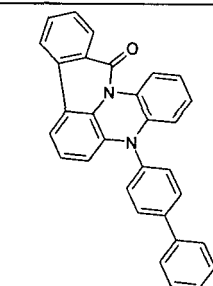
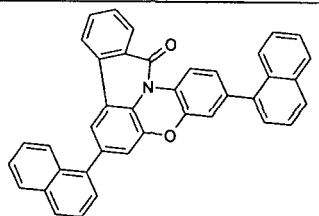
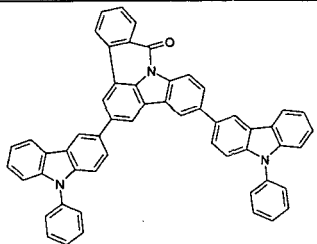
35

40



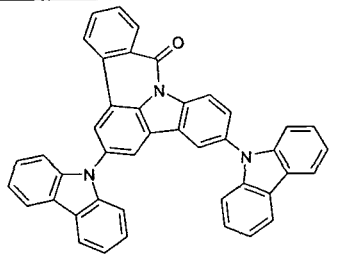
45

50

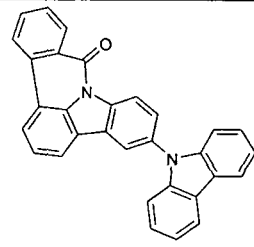
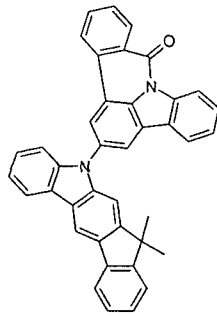


55

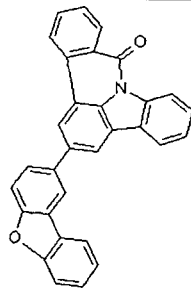
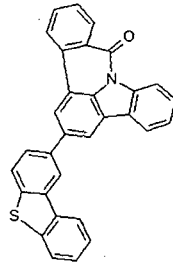
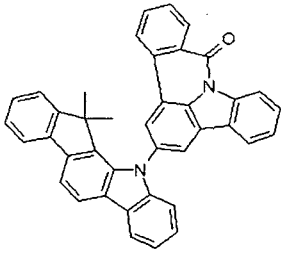
5



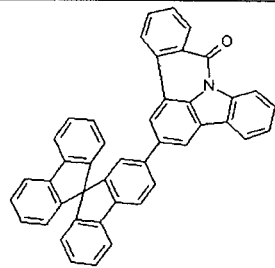
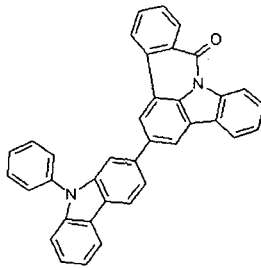
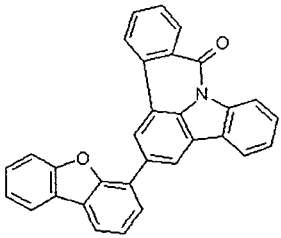
10



15

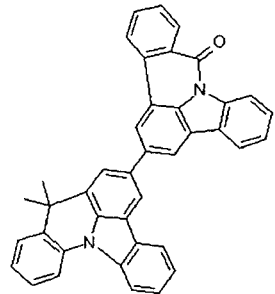
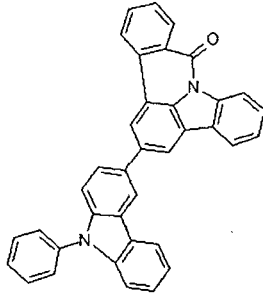
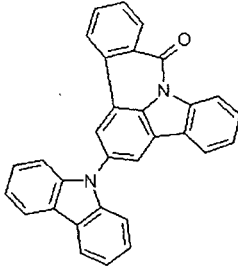


20



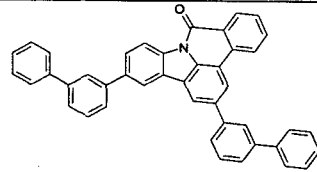
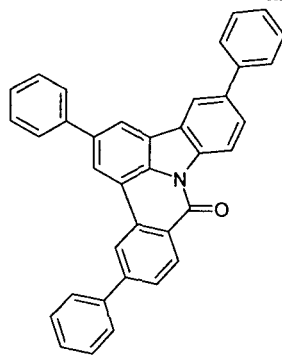
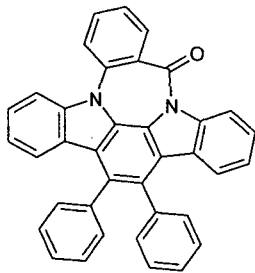
25

30



35

40

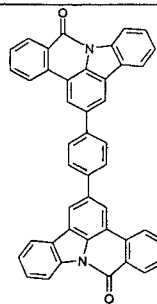
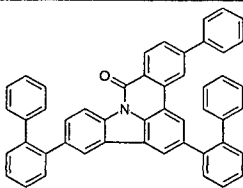
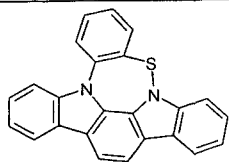


45

50

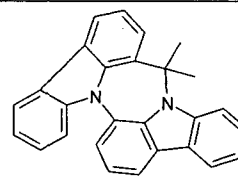
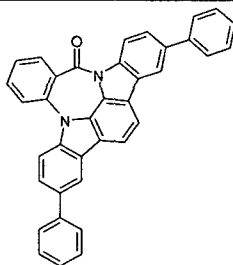
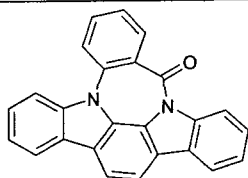
55

5



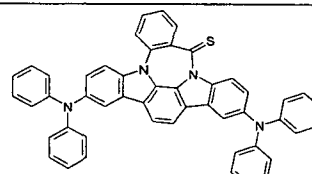
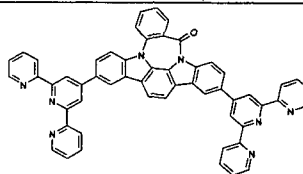
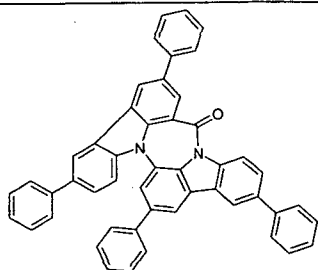
10

15



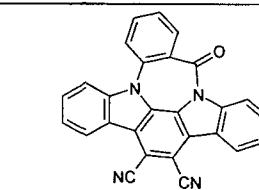
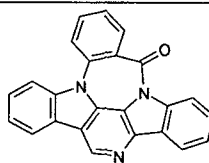
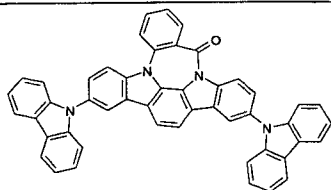
20

25

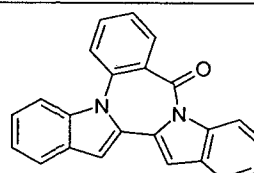
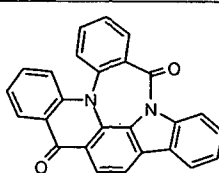
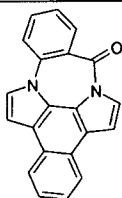


30

35

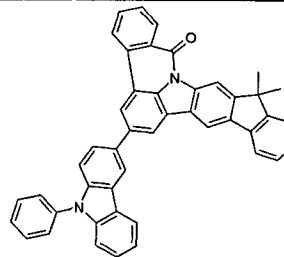
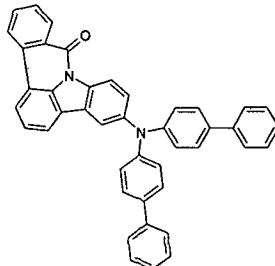
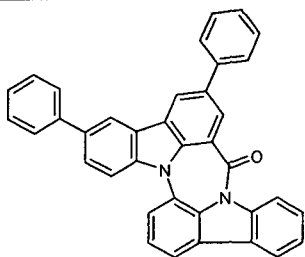


40



45

50



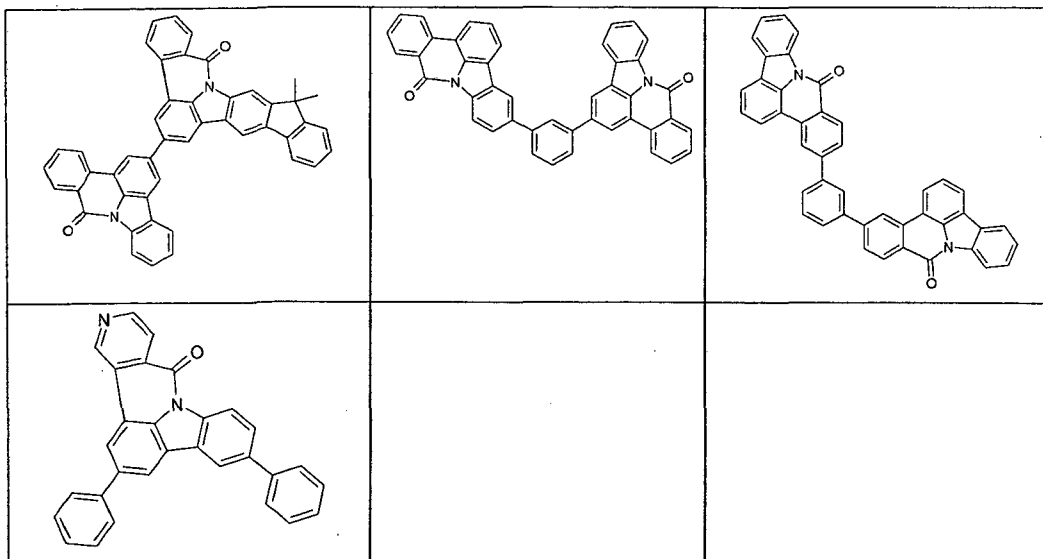
55

5

10

15

20



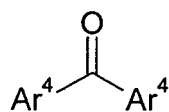
25

**[0066]** Weiterhin eignen sich aromatische Ketone oder aromatische Phosphinoxide als elektronenleitende Verbindung, sofern das LUMO dieser Verbindungen  $\leq -2.5$  eV ist. Unter einem aromatischen Keton im Sinne dieser Anmeldung wird eine Carbonylgruppe verstanden, an die zwei aromatische oder heteroaromatische Gruppen bzw. aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt gebunden sind. Unter einem aromatischen Phosphinoyl im Sinne dieser Anmeldung wird eine P=O Gruppe verstanden, an die drei aromatische oder heteroaromatische Gruppen bzw. aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt gebunden sind.

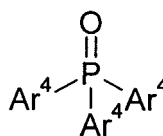
30

**[0067]** Wenn die elektronenleitende Verbindung ein aromatisches Keton oder ein aromatisches Phosphinoyl ist, dann ist diese Verbindung bevorzugt ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (70) bzw. (71),

35



Formel (70)



Formel (71)

wobei R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Ar die oben aufgeführten Bedeutungen hat und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

40

Ar<sup>4</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80 aromatischen Ringatomen, bevorzugt bis 60 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R substituiert sein kann.

45

**[0068]** Geeignete Verbindungen gemäß Formel (70) und (71) sind insbesondere die in WO 2004/093207 und WO 2010/006680 offenbarten Ketone und die in WO 2005/003253 offenbarten Phosphinoxide. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

**[0069]** Aus der Definition der Verbindung gemäß Formel (70) und (71) geht hervor, dass diese nicht nur eine Carbonylgruppe bzw. Phosphinoylgruppe enthalten muss, sondern auch mehrere dieser Gruppen enthalten kann.

50

**[0070]** Bevorzugt ist die Gruppe Ar<sup>4</sup> in Verbindungen gemäß Formel (70) bzw. (71) 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-aromatische Gruppe, beispielsweise durch eine weitere Carbonylgruppe bzw. Phosphinoylgruppe unterbrochen sein.

55

**[0071]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Gruppe Ar<sup>4</sup> 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.

**[0072]** Bevorzugte Gruppen Ar<sup>4</sup>, die an die Carbonylgruppe gebunden sind, sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 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-,

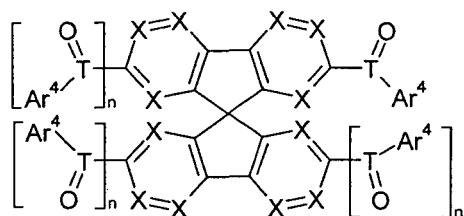
m- oder p-Fluorphenyl, Benzophenon, 1-, 2- oder 3-Phenylmethanon, 2-, 3- oder 4-Biphenyl, 2-, 3- oder 4-o-Terphenyl, 2-, 3- oder 4-m-Terphenyl, 2-, 3- oder 4-p-Terphenyl, 2'-p-Terphenyl, 2', 4'- oder 5'-m-Terphenyl, 3'- oder 4'-o-Terphenyl, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- oder o,o-Quaterphenyl, Quinquephenyl, 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-Triazinyl)-, 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.

**[0073]** Die Gruppen  $Ar^4$  können durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein. Diese Reste R sind bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)<sub>2</sub>Ar, 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<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R 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 bevorzugt. Die Reste R sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, C(=O)Ar oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

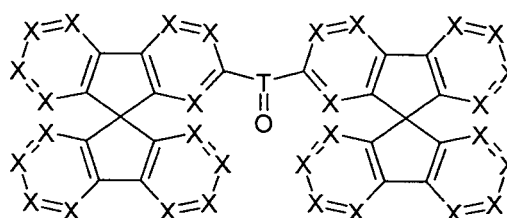
**[0074]** In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen.

**[0075]** 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 gemäß der obigen Definition substituiert sein kann. Weiterhin bevorzugt sind Ketone, welche mit mindestens einer Spirobifluorengruppe substituiert sind.

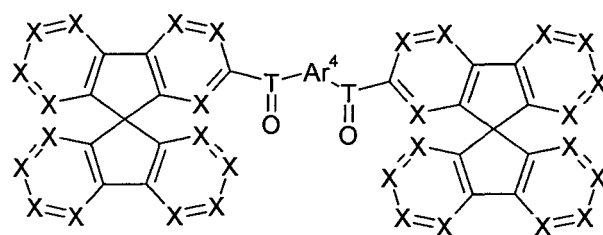
**[0076]** Bevorzugte aromatische Ketone und Phosphinoxide sind daher die Verbindungen der folgenden Formel (72) bis (75),



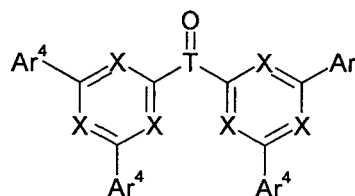
Formel (72)



Formel (73)



Formel (74)



Formel (75)

wobei X,  $Ar^4$ , R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder P( $Ar^4$ );

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

**[0077]** Bevorzugt steht  $Ar^4$  in der oben genannten Formel (72) und (75) für ein aromatisches oder heteroaromatisches

Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind die oben genannten Gruppen Ar.

[0078] Beispiele für geeignete Verbindungen gemäß Formel (70) und (71) sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen.

5

10

15

20

25

30

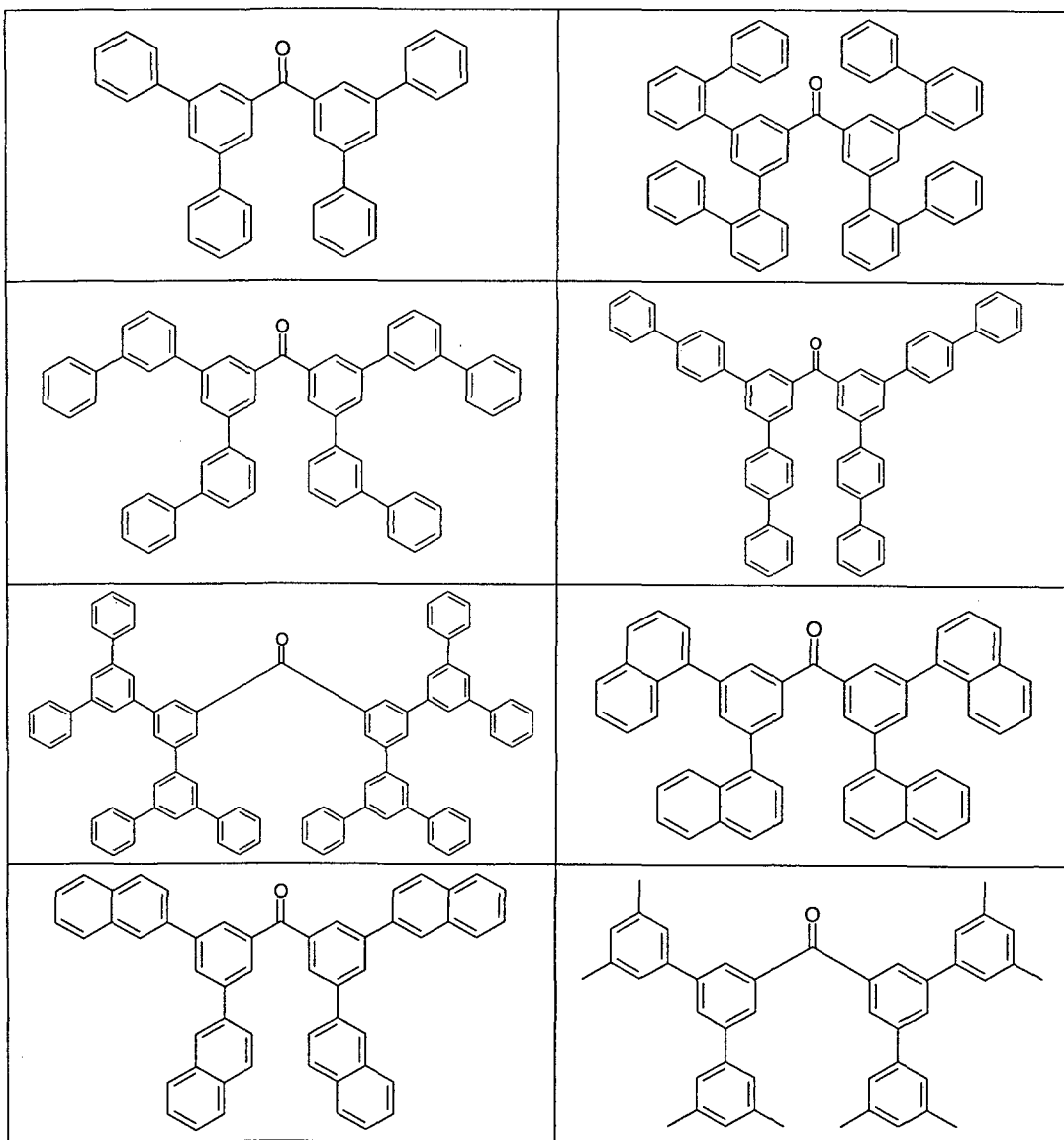
35

40

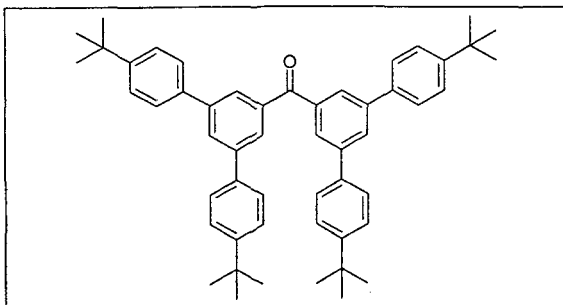
45

50

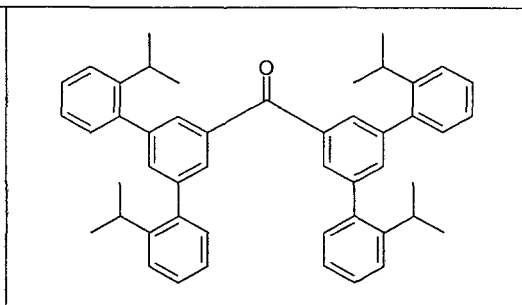
55



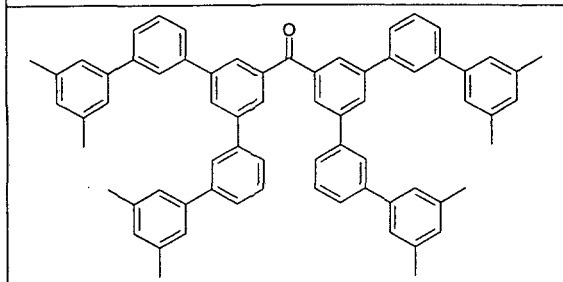
5



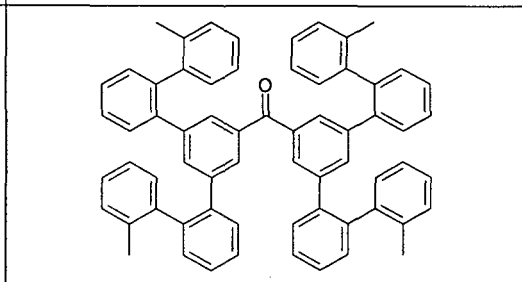
10



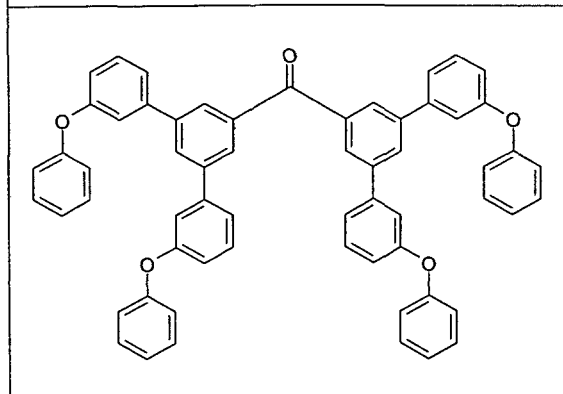
15



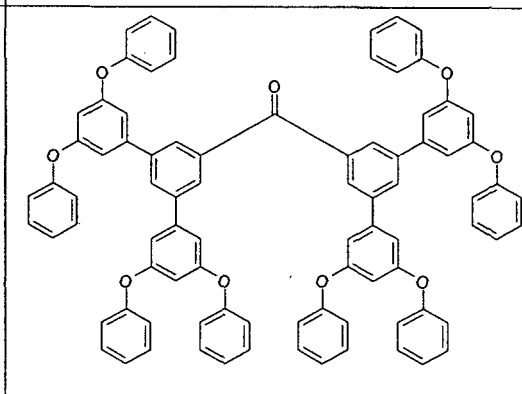
20



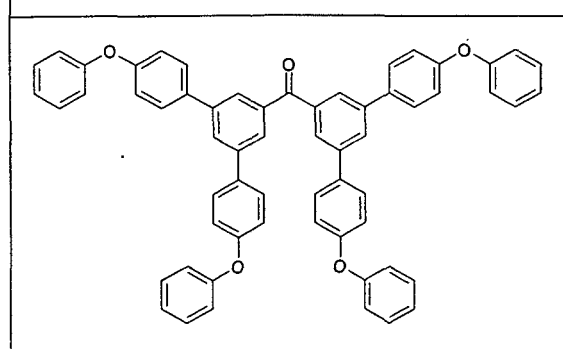
25



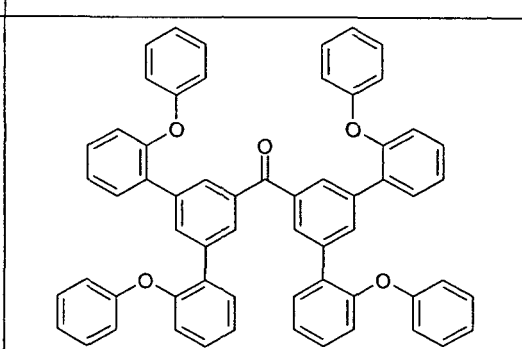
30



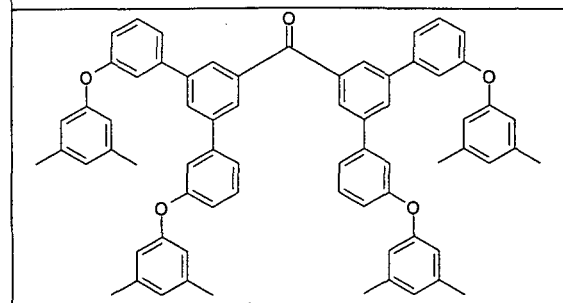
35



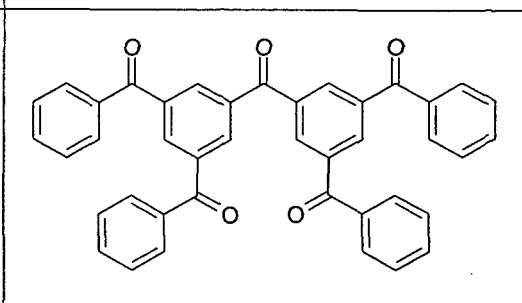
40



45

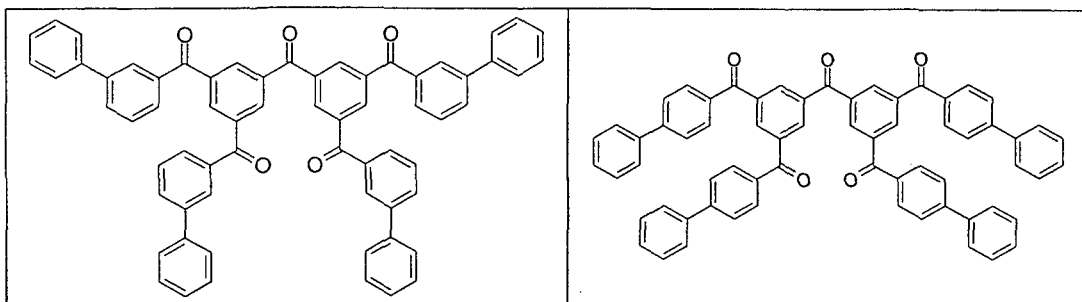


50

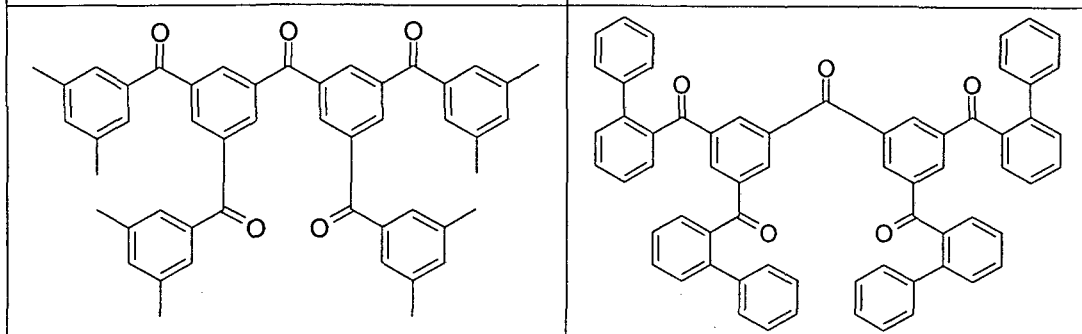


55

5

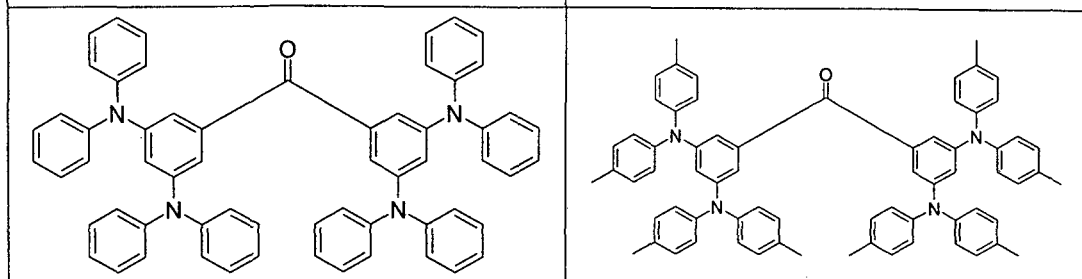


10



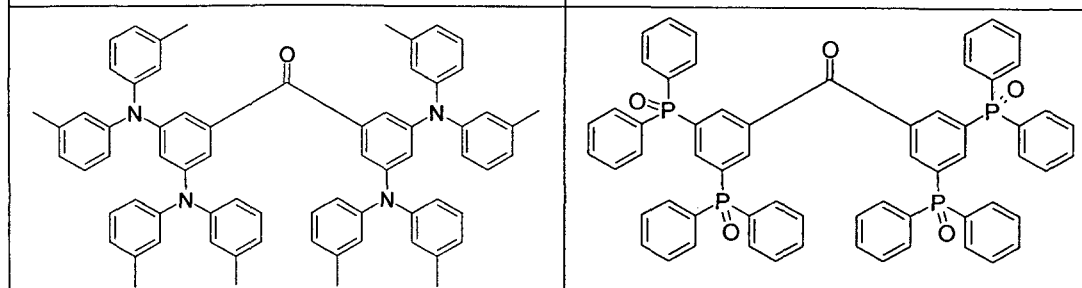
15

20



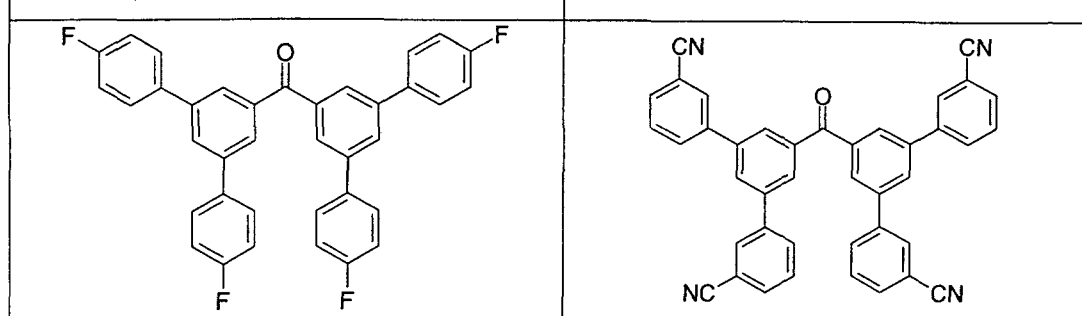
25

30



35

40

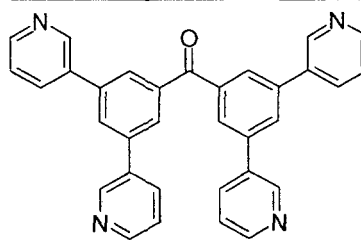
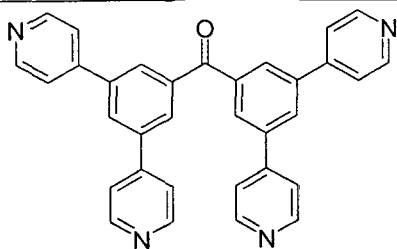


45

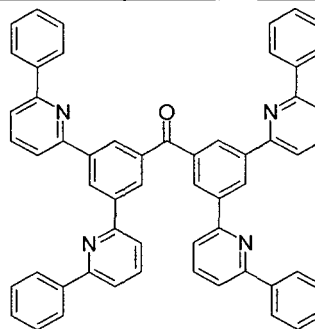
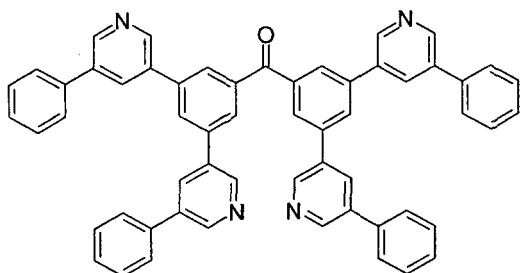
50

55

5

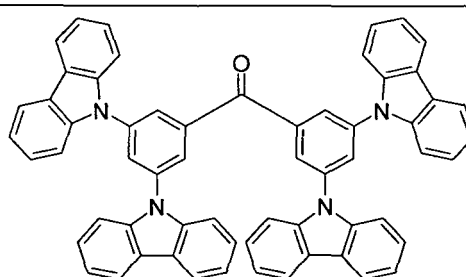
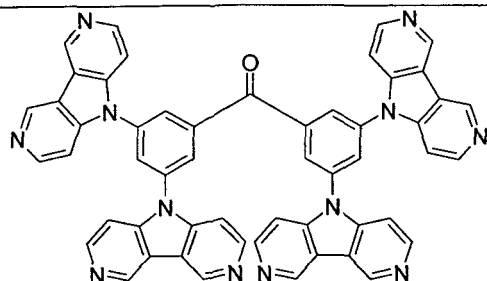


10



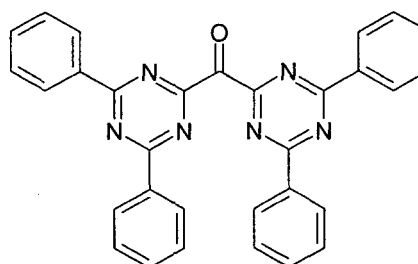
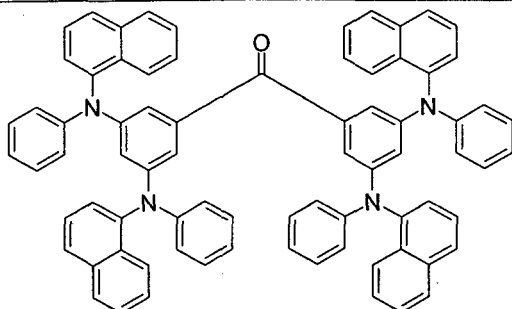
15

20



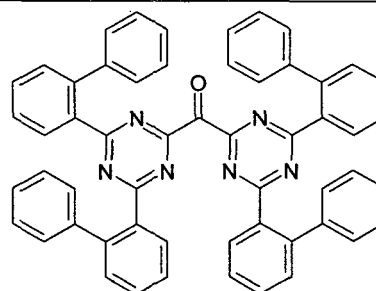
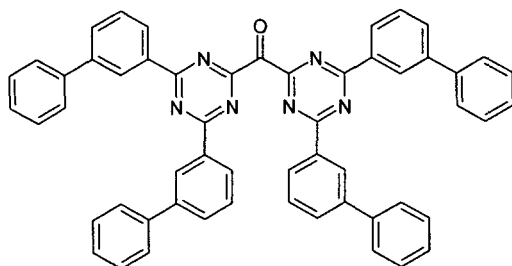
25

30



35

40

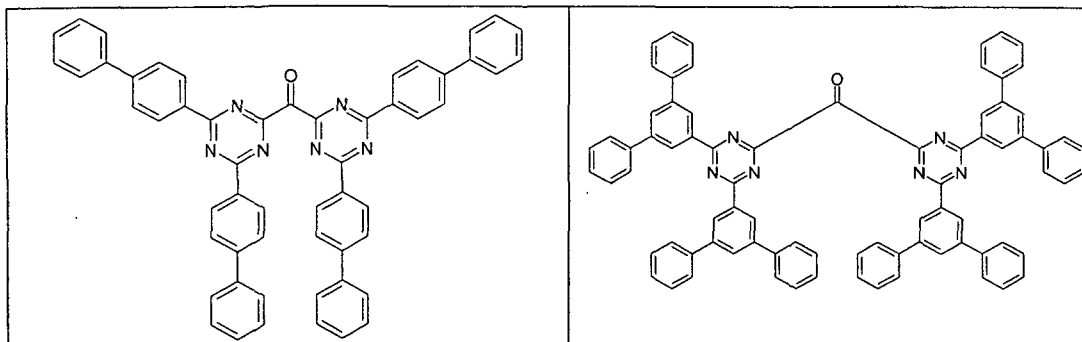


45

50

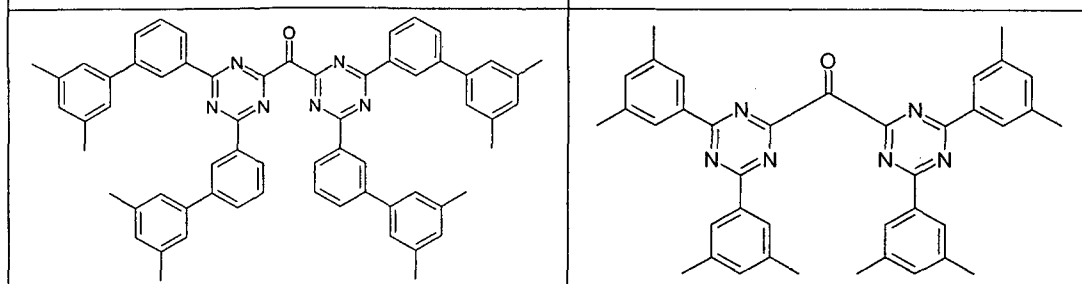
55

5



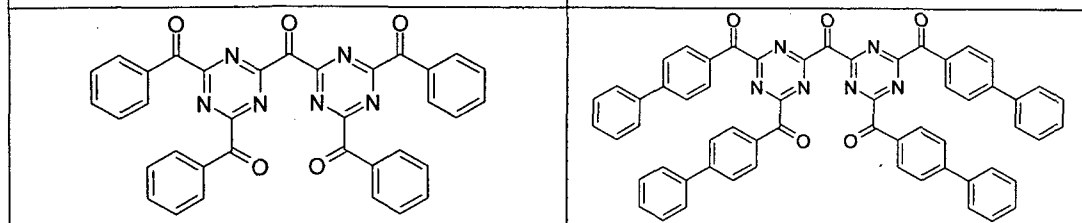
10

15

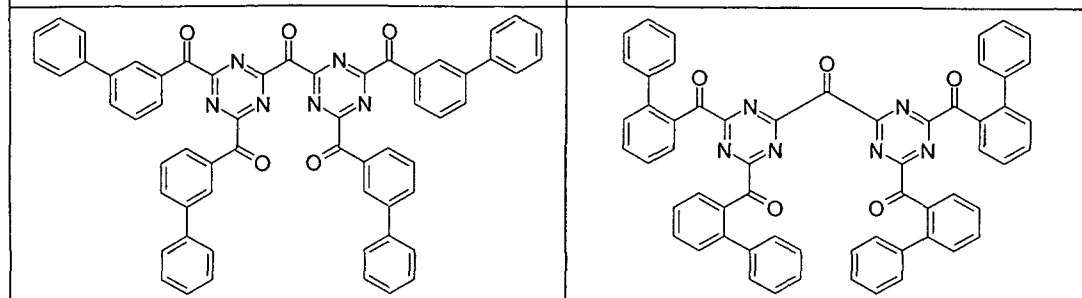


20

25

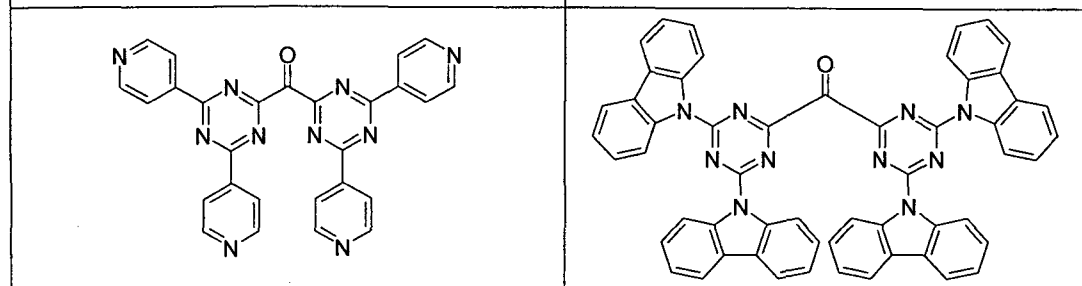


30



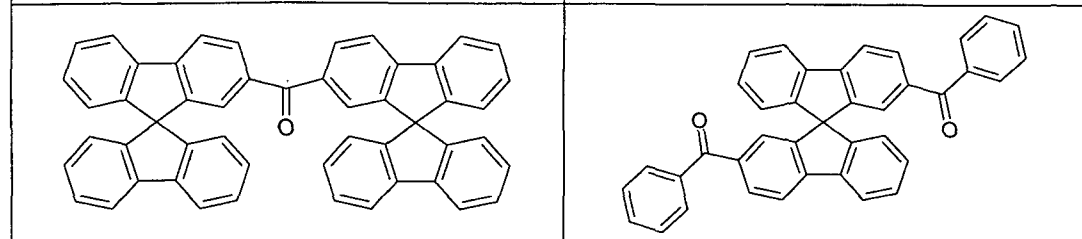
35

40

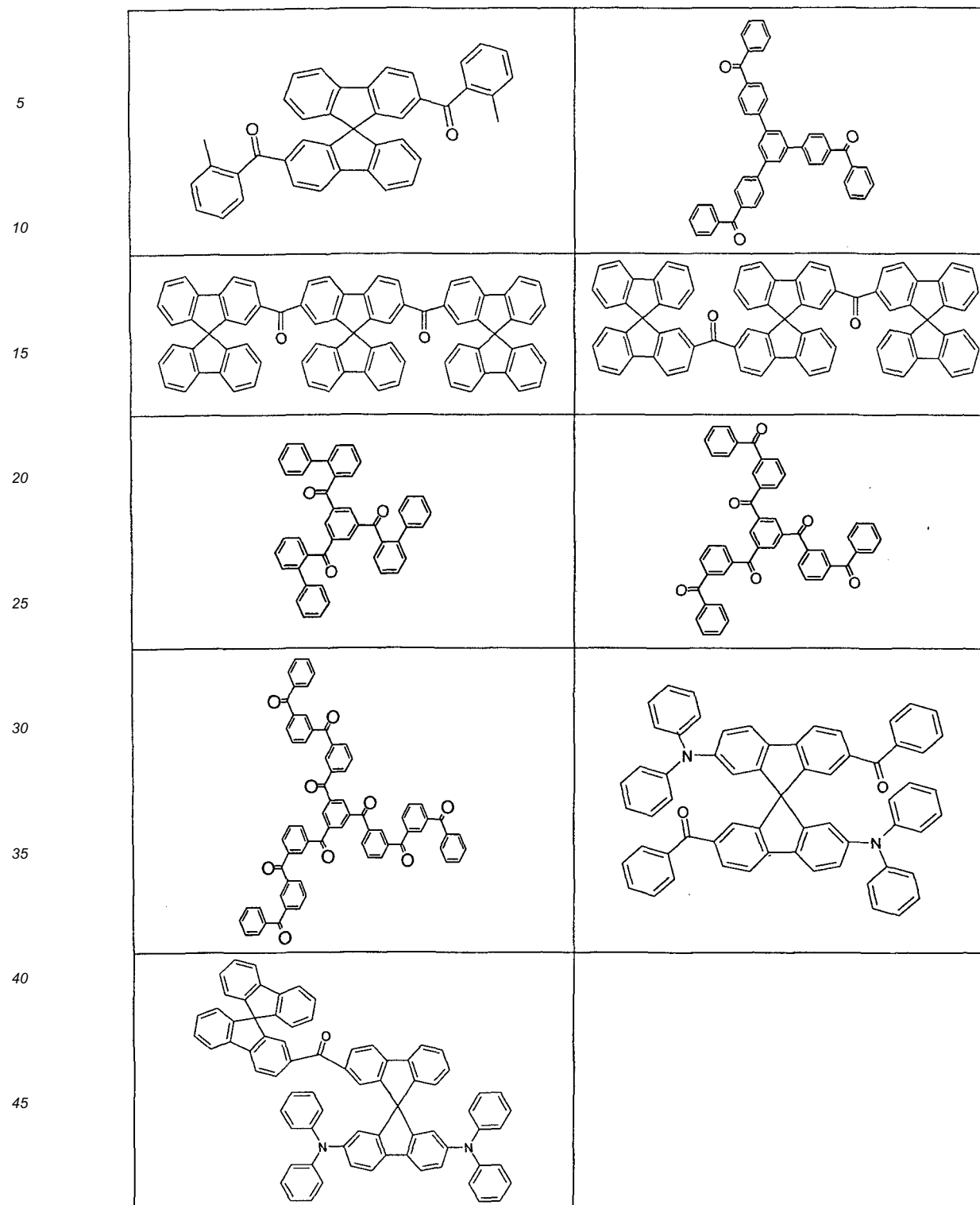


45

50



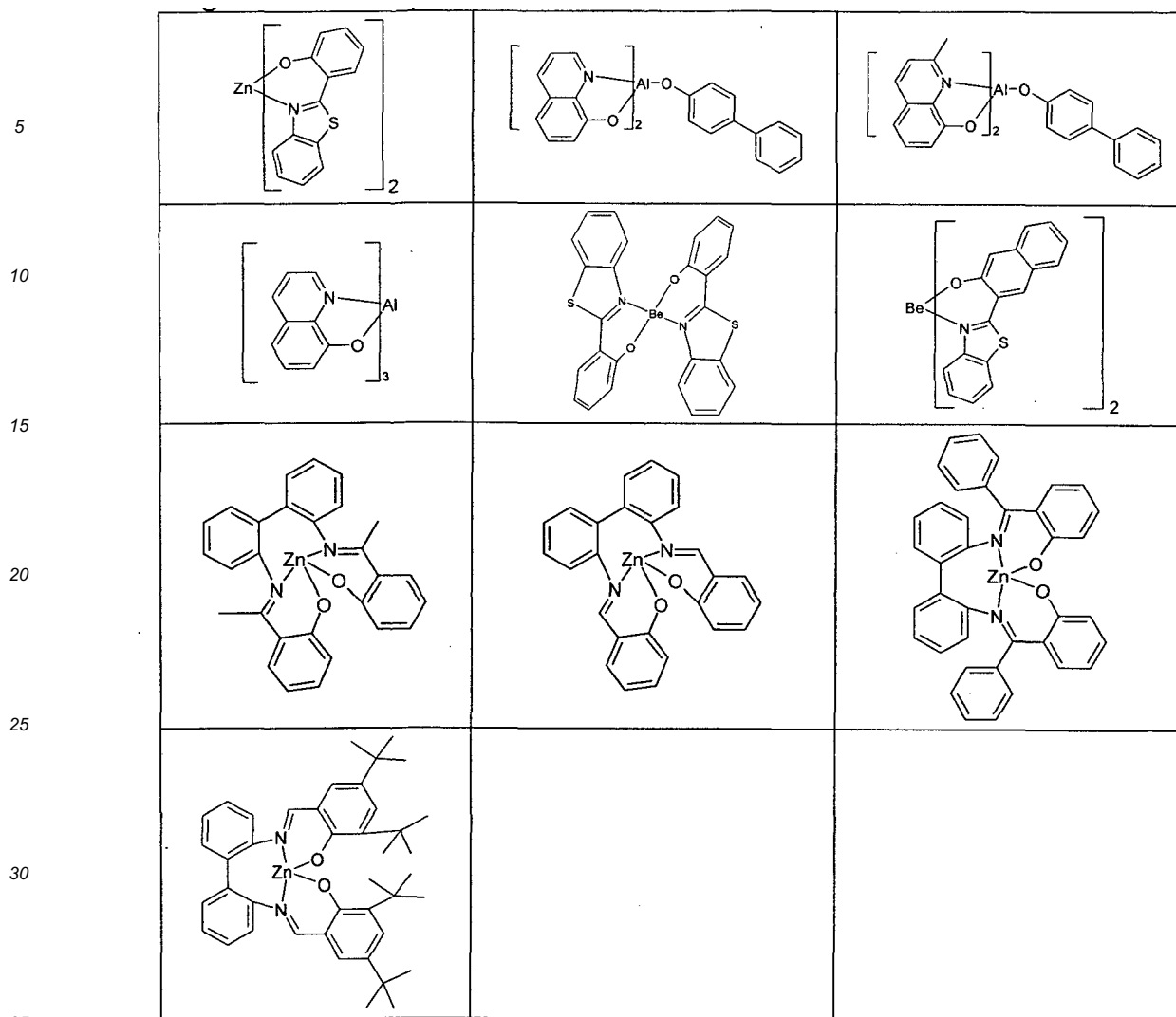
55



**[0079]** Geeignete Metallkomplexe, die als die als elektronenleitendes Matrixmaterial in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden können, sind Be-, Zn- bzw. Al-Komplexe, sofern das LUMO dieser Verbindungen  $\leq -2.5$  eV beträgt. Geeignet sind beispielsweise die in WO 2009/062578 offenbarten Zn-Komplexe.

**[0080]** Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Komplexe.

55



**[0081]** Geeignete Azaphosphole, die als elektronenleitendes Matrixmaterial in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden können, sind solche Verbindungen, wie sie in WO 2010/054730 offenbart sind, sofern das LUMO dieser Verbindungen  $\leq -2.5$  eV beträgt. Diese Anmeldung ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

**[0082]** Geeignete Azaborole, die als elektronenleitendes Matrixmaterial in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden können, sind Azaborolderivate, welche mit mindestens einem elektronenleitenden Substituenten substituiert sind, sofern das LUMO dieser Verbindungen  $\leq -2.5$  eV beträgt. Solche Verbindungen sind in der noch nicht offen gelegten Anmeldung EP 11010103.7 offenbart. Diese Anmeldung ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

**[0083]** Im Folgenden wird die organische Elektrolumineszenzvorrichtung näher beschrieben.

**[0084]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

**[0085]** In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere in den Lochinjektions- und -transportschichten und in den Elektroneninjektions- und -transportschichten, können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Dabei können die Lochtransportschichten auch p-dotiert bzw. die Elektronentransportschichten auch n-dotiert sein. Dabei wird unter einer p-dotierten Schicht eine Schicht verstanden, in der freie Löcher erzeugt werden und deren Leitfähigkeit dadurch erhöht ist. Eine umfassende Diskussion von dotierten Transportschichten in OLEDs findet sich in Chem. Rev. 2007, 107, 1233. Besonders bevorzugt ist der p-Dotand in der Lage, das Lochtransportmaterial in der Lochtransportschicht

zu oxidieren, hat also ein ausreichend hohes Redoxpotential, insbesondere ein höheres Redoxpotential als das Lochtransportmaterial. Als Dotanden sind prinzipiell alle Verbindungen geeignet, welche Elektronenakzeptorverbindungen darstellen und die Leitfähigkeit der organischen Schicht durch Oxidation des Hosts erhöhen können. Der Fachmann kann im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens ohne größeren Aufwand geeignete Verbindungen identifizieren. Insbesondere geeignet als Dotanden sind die in WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709 und US 2010/0096600 offenbarten Verbindungen.

**[0086]** Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit der erfindungsgemäßen emittierenden Schicht einsetzen.

**[0087]** Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

**[0088]** Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode 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-Elektronen (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Dabei muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um die Auskopplung von Licht zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

**[0089]** 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.

**[0090]** 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<sup>-5</sup> mbar, bevorzugt kleiner 10<sup>-6</sup> mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10<sup>-7</sup> mbar.

**[0091]** 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 Trägergas-Sublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10<sup>-5</sup> mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

**[0092]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

**[0093]** Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

**[0094]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mit einem Sublimationsverfahren aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht mit einem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergas-Sublimation aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht aus Lösung, durch Spincoating oder mit einem Druckverfahren aufgebracht wird.

**[0095]** Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine gute und gegenüber Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik, die ebenfalls TADF zeigen, verbesserte Effizienz auf.
2. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr geringe Spannung auf.

3. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine gegenüber Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik, die ebenfalls TADF zeigen, verbesserte Lebensdauer auf.

4. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen ein verbessertes Roll-Off-Verhalten auf, also einen geringeren Abfall der Effizienz bei hohen Leuchtdichten.

5. Im Vergleich zu organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß dem Stand der Technik, die Iridium- oder Platinkomplexe als emittierende Verbindungen enthalten, weisen die erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine verbesserte Lebensdauer bei erhöhter Temperatur auf.

**[0096]** Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

**[0097]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtungen herstellen.

#### Beispiele:

#### Bestimmung von HOMO, LUMO, Singulett- und Triplettniveau

**[0098]** Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie die Energie des niedrigsten Triplettzustands  $T_1$  bzw. des niedrigsten angeregten Singulettzustands  $S_1$  der Materialien werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Hierzu wird das Programmpaket "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle (in Tabelle 4 mit Methode "org." bezeichnet) wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit der Methode "Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode "TD-SFC/DFT/Default Spin/B3PW91" mit dem Basissatz "6-31G(d)" verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Für metallhaltige Verbindungen (in Tabelle 4 mit Methode "M-org." bezeichnet) wird die Geometrie über die Methode "Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" optimiert. Die Energierechnung erfolgt analog zu den organischen Substanzen, wie oben beschrieben, mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz "LanL2DZ" und für die Liganden der Basissatz "6-31G(d)" verwendet wird. Aus der Energierechnung erhält man das HOMO-Energieniveau  $HEh$  bzw. LUMO-Energieniveau  $LEh$  in Hartree-Einheiten. Daraus werden die anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierten HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

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

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

**[0099]** Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als HOMO- bzw. LUMO-Energieniveaus der Materialien anzusehen.

**[0100]** Der niedrigste Triplettzustand  $T_1$  ist definiert als die Energie des Triplettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

**[0101]** Der niedrigste angeregte Singulettzustand  $S_1$  ist definiert als die Energie des angeregten Singulettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

**[0102]** In Tabelle 4 sind die HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie  $S_1$  und  $T_1$  der verschiedenen Materialien angegeben.

#### Bestimmung der PL-Quanteneffizienz (PLQE)

**[0103]** Von den in den verschiedenen OLEDs verwendeten Emissionsschichten wird ein 50 nm dicker Film auf ein geeignetes transparentes Substrat, vorzugsweise Quarz, aufgebracht, d. h. die Schicht enthält dieselben Materialien in derselben Konzentration wie in der OLED. Hierbei werden die gleichen Herstellungsbedingungen wie bei der Herstellung der Emissionsschicht für die OLEDs verwendet. Von diesem Film wird ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 350-500 nm gemessen. Hierzu wird das Reflexionsspektrum  $R(\lambda)$  sowie das Transmissionsspektrum  $T(\lambda)$  der Probe unter einem Einfallswinkel von  $6^\circ$  (also nahezu senkrechter Einfall) bestimmt. Als Absorptionsspektrum im Sinne dieser

Anmeldung wird  $A(\lambda)=1-R(\lambda)-T(\lambda)$  definiert.

**[0104]** Gilt  $A(\lambda) \leq 0.3$  im Bereich 350-500nm, so wird die zum Maximum des Absorptionsspektrums gehörige Wellenlänge im Bereich 350-500 nm als  $\lambda_{exc}$  definiert. Gilt für irgendeine Wellenlänge  $A(\lambda) > 0.3$ , so wird als  $\lambda_{exc}$  die größte Wellenlänge definiert, bei der  $A(\lambda)$  von einem Wert kleiner 0.3 zu einem Wert größer 0.3 oder von einem Wert größer 0.3 zu einem Wert kleiner 0.3 wechselt.

**[0105]** Zur Bestimmung der PLQE wird ein Messplatz Hamamatsu C9920-02 verwendet. Das Prinzip beruht auf der Anregung der Probe mit Licht definierter Wellenlänge und der Messung der absorbierten und emittierten Strahlung. Die Probe befindet sich während der Messung in einer Ulbrichtkugel ("integrating sphere"). Das Spektrum des Anregungslichts ist in etwa gaußförmig mit einer Halbwertsbreite  $< 10$  nm und Peakwellenlänge  $\lambda_{exc}$  wie oben definiert.

**[0106]** Die PLQE wird nach dem für den genannten Messplatz üblichen Auswerteverfahren bestimmt. Es ist strengstens darauf zu achten, dass die Probe zu keinem Zeitpunkt mit Sauerstoff in Berührung kommt, da die PLQE von Materialien mit kleinem energetischen Abstand zwischen  $S_1$  und  $T_1$  durch Sauerstoff sehr stark reduziert wird (H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234).

**[0107]** In Tabelle 2 ist die PLQE für die Emissionsschichten der OLEDs wie oben definiert zusammen mit der verwendeten Anregungswellenlänge angegeben.

**Bestimmung der Abklingzeit**

**[0108]** Zur Bestimmung der Abklingzeit wird eine Probe verwendet, die wie oben unter "Bestimmung der PL-Quanteneffizienz (PLQE)" beschrieben hergestellt wird. Die Probe wird bei einer Temperatur von 295 K durch einen Laserpuls angeregt (Wellenlänge 266 nm, Pulsdauer 1.5 ns, Pulsenergie 200  $\mu$ J, Strahldurchmesser 4 mm). Die Probe befindet sich hierbei im Vakuum ( $< 10^{-5}$  mbar). Nach der Anregung (definiert als  $t = 0$ ) wird der zeitliche Verlauf der Intensität der emittierten Photolumineszenz gemessen. Die Photolumineszenz zeigt am Anfang einen steilen Abfall, der auf die prompte Fluoreszenz der TADF-Verbindung zurückzuführen ist. Im weiteren zeitlichen Verlauf ist ein langsamerer Abfall zu beobachten, die verzögerte Fluoreszenz (siehe z. B. H. Uoyama et al., Nature, vol. 492, no. 7428, 234-238, 2012 sowie K. Masui et al., Organic Electronics, vol. 14, no. 11, pp. 2721-2726, 2013). Die Abklingzeit  $t_a$  im Sinne dieser Anmeldung ist die Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz und wird wie folgt bestimmt: Man wählt einen Zeitpunkt  $t_d$ , zu dem die prompte Fluoreszenz deutlich unter die Intensität der verzögerten Fluoreszenz abgeklungen ist ( $< 1\%$ ), so dass die folgende Bestimmung der Abklingzeit davon nicht beeinflusst wird. Diese Wahl kann von einem Fachmann durchgeführt werden und gehört zu dessen allgemeinem Fachwissen. Für die Messdaten ab dem Zeitpunkt  $t_d$  wird die Abklingzeit  $t_a = t_e - t_d$  bestimmt. Dabei ist  $t_e$  derjenige Zeitpunkt nach  $t = t_d$ , bei dem die Intensität erstmals auf  $1/e$  ihres Wertes bei  $t = t_d$  abgefallen ist.

**[0109]** Tabelle 2 zeigt die Werte von  $t_a$  und  $t_d$ , die für die Emissionsschichten der erfindungsgemäßen OLEDs ermittelt werden.

**Beispiele: Herstellung der OLEDs**

**[0110]** In den folgenden Beispielen V1 bis E10 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt.

**[0111]** Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, bilden die Substrate für die OLEDs. Die Substrate werden nass gereinigt (Spülmaschine, Reiniger Merck Extran), anschließend 15 min lang bei 250 °C ausgeheizt und vor der Beschichtung 130s lang mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die Substrate verbleiben vor der Beschichtung im Vakuum. Die Beschichtung beginnt spätestens 10min nach der Plasmabehandlung.

**[0112]** Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

**[0113]** Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und der emittierenden TADF-Verbindung, also dem Material, das einen kleinen energetischen Abstand zwischen  $S_1$  und  $T_1$  zeigt. Dieses wird dem Matrixmaterial durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt. Eine Angabe wie IC1:D1 (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 95% und D1 in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog

kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

[0114] Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m<sup>2</sup> erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

[0115] Der Roll-off wird definiert als EQE bei 5000 cd/m<sup>2</sup> geteilt durch EQE bei 500 cd/m<sup>2</sup>, d.h. ein hoher Wert entspricht einem geringen Abfall der Effizienz bei hohen Leuchtdichten, was vorteilhaft ist.

[0116] Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von j0 = 10mA/cm<sup>2</sup>, L1 = 80% in Tabelle 2 bedeutet, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 10 mA/cm<sup>2</sup> nach der Zeit LD auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

[0117] Als emittierender Dotand in der Emissionsschicht wird entweder die Verbindung D1 eingesetzt, die einen energetischen Abstand zwischen S<sub>1</sub> und T<sub>1</sub> von 0.09 eV aufweist oder die Verbindung D2, für die Differenz zwischen S<sub>1</sub> und T<sub>1</sub> 0.06 eV beträgt.

[0118] Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V10 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E19 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

[0119] Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt.

[0120] Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, erhält man mit erfindungsgemäßen Emissionsschichten deutliche Verbesserungen bezüglich Spannung und Effizienz, was zu einer deutlichen Verbesserung der Leistungseffizienz führt. Z. B erhält man mit der elektronenleitenden Verbindung IC1 im Vergleich zu CBP eine um 0.6 V niedrigere Betriebsspannung, eine ca. 45% bessere Quanteneffizienz und eine etwa 70% bessere Leistungseffizienz, gleichzeitig verbessert sich der Roll-Off deutlich von 0.60 auf 0.72 (Beispiele V2, E2).

[0121] Weiterhin erhält man mit erfindungsgemäßen Emissionsschichten deutlich bessere Lebensdauern der OLEDs. Gegenüber CBP als Matrixmaterial erhöht sich die Lebensdauer bei Einsatz von IC1 um ca. 80% (Beispiele V2, E2), bei Einsatz von IC5 im gleichen Aufbau sogar um 140% (Beispiele V2, E4).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
V1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%: 5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%: 50%) 50nm	---
V2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%: 50%) 40nm	---
V3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%: 5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%: 5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%: 5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V7	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	CBP:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%: 50%) 40nm	---
V8	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
V9	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm

EP 2 984 692 B1

(fortgesetzt)

Bsp	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
5 V10	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (90%: 10%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%: 50%) 50nm	LiQ 3nm
E1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%: 5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%: 50%) 50nm	---
10 E2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%: 50%) 40nm	---
E3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%: 5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%: 50%) 50nm	---
15 E4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%: 50%) 40nm	---
E5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
20 E6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%: 5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E7	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%: 5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
25 E8	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%: 5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E9	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	IC1:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%: 50%) 40nm	---
30 E10	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC3:D1 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%: 50%) 40nm	---
E11	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
35 E12	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E13	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (90%: 10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
40 E14	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E15	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%: 5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
45 E16	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (90%: 10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E17	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2(95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
50 E18	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2(95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E19	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (90%: 10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm

55

Tabelle 2: Daten der OLEDs

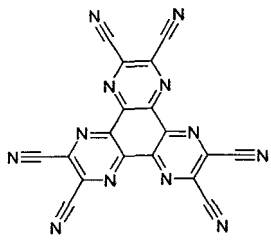
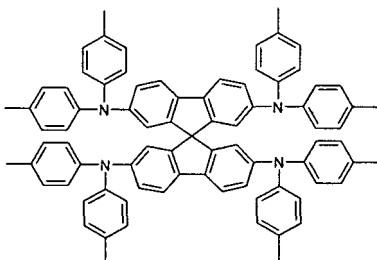
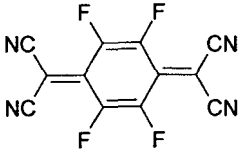
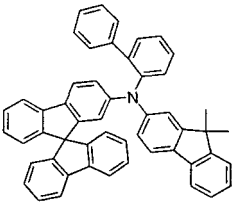
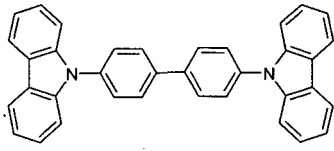
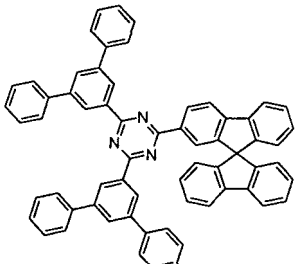
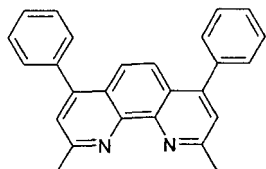
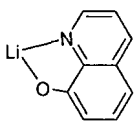
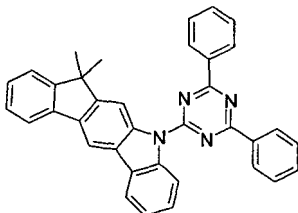
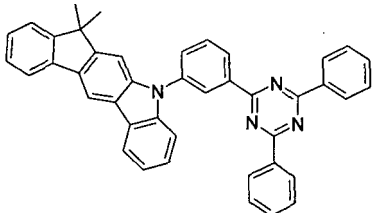
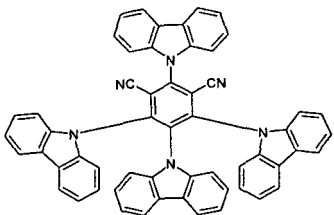
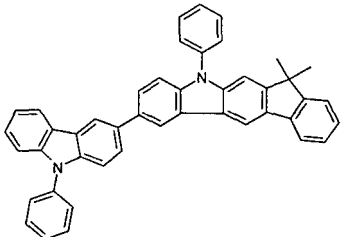
Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	Roll-Off	L0:j0	L1 %	LD (h)	PLQE %	$\lambda_{exc}$ nm	$t_d$ $\mu$ s	$t_a$ $\mu$ s
V1	5.3	8.2	4.9	2.6%	0.27/0.58	0.43	10mA/cm <sup>2</sup>	90	107	100	350	7	4.5
V2	4.2	44	33	14.1%	0.25/0.58	0.60	10mA/cm <sup>2</sup>	80	23	100	350	7	4.5
V3	6.7	4.9	2.3	1.6%	0.26/0.56	0.65	10mA/cm <sup>2</sup>	80	1	59	350	6	5.9
V4	7.8	4.2	1.7	1.4%	0.27/0.55	0.63	10mA/cm <sup>2</sup>	80	1	59	350	6	5.9
V5	6.8	4.3	2.0	1.4%	0.27/0.54	0.53	10mA/cm <sup>2</sup>	80	1	59	350	6	5.9
V6	5.1	44	27	13.6%	0.27/0.58	0.73	10mA/cm <sup>2</sup>	80	21	100	350	7	4.5
V7	4.1	49	38	15.4%	0.27/0.58	0.63	10mA/cm <sup>2</sup>	80	34	100	350	7	4.5
V8	8.1	20	7.6	6.7%	0.49/0.49	0.64	10mA/cm <sup>2</sup>	80	14	43	350	6	5.1
V9	9.2	12.5	4.3	4.7%	0.49/0.47	0.72	10mA/cm <sup>2</sup>	80	5	43	350	6	5.1
V10	8.1	14.6	5.7	6.3%	0.54/0.45	0.71	10mA/cm <sup>2</sup>	80	25	35	350	5	4.9
E1	4.3	18.7	13.7	5.9%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm <sup>2</sup>	90	131	92	350	7	5.4
E2	3.6	65	56	20.8%	0.25/0.58	0.72	10mA/cm <sup>2</sup>	80	44	92	350	7	5.4
E3	4.3	12.1	8.9	3.8%	0.33/0.58	0.67	10mA/cm <sup>2</sup>	90	178	57	350	4	4.0
E4	3.5	43	39	13.3%	0.32/0.58	0.66	10mA/cm <sup>2</sup>	80	63	57	350	4	4.0
E5	3.3	67	64	21.0%	0.26/0.58	0.79	10mA/cm <sup>2</sup>	80	28	92	350	7	5.4
E6	4.1	17.2	13.2	5.4%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm <sup>2</sup>	80	12	92	350	7	5.4
E7	3.2	56	56	17.6%	0.27/0.58	0.75	10mA/cm <sup>2</sup>	80	22	92	350	7	5.4
E8	3.9	65	53	20.1%	0.27/0.59	0.79	10mA/cm <sup>2</sup>	80	30	92	350	7	5.4
E9	3.6	68	59	21.5%	0.26/0.58	0.73	10mA/cm <sup>2</sup>	80	52	92	350	7	5.4
E10	3.2	52	52	15.7%	0.31/0.60	0.71	10mA/cm <sup>2</sup>	80	88	77	350	7	7.0
E11	5.3	27	16	9.6%	0.51/0.48	0.80	10mA/cm <sup>2</sup>	80	69	41	350	7	4.6
E12	7.0	15.0	6.7	5.6%	0.50/0.48	0.84	10mA/cm <sup>2</sup>	80	15	41	350	7	4.6
E13	5.9	16.2	8.6	7.3%	0.55/0.44	0.80	10mA/cm <sup>2</sup>	80	95	33	350	6	6.2
E14	8.1	14.4	5.6	5.8%	0.52/0.46	0.77	10mA/cm <sup>2</sup>	80	68	37	350	6	5.3
E15	9.2	10.5	3.6	4.3%	0.51/0.46	0.81	10mA/cm <sup>2</sup>	80	26	37	350	6	5.3

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

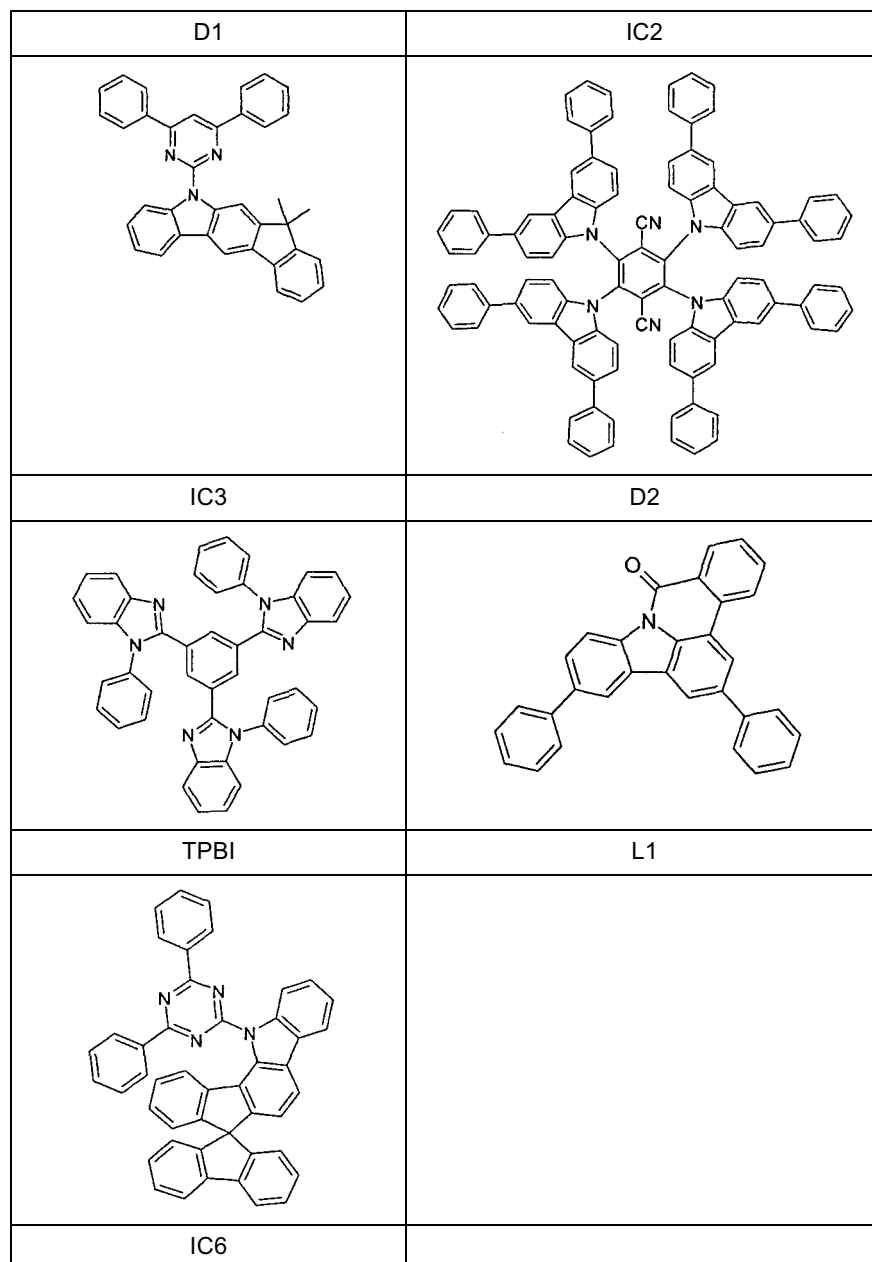
(fortgesetzt)

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	Roll-Off	L0:j0	L1 %	LD (h)	PLQE %	$\lambda_{exc}$ nm	$t_d$ $\mu$ s	$t_a$ $\mu$ s
E16	8.0	12.7	5.0	5.7%	0.54/0.44	0.80	10mA/cm <sup>2</sup>	80	76	29	350	6	5.0
E17	5.8	20	10.8	7.8%	0.52/0.47	0.76	10mA/cm <sup>2</sup>	80	165	46	368	7	4.3
E18	7.1	15.5	6.9	6.1%	0.51/0.47	0.79	10mA/cm <sup>2</sup>	80	31	46	368	7	4.3
E19	6.4	14.5	7.2	6.5%	0.55/0.44	0.78	10mA/cm <sup>2</sup>	80	210	37	370	7	4.6

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

	
<p>HAT</p>	<p>SpA1</p>
	
<p>F4T</p>	<p>SpMA1</p>
	
<p>CBP</p>	<p>ST2</p>
	
<p>BCP</p>	<p>LiQ</p>
	
<p>IC1</p>	<p>IC5</p>
	

(fortgesetzt)

Tabelle 4: HOMO, LUMO,  $T_1$ ,  $S_1$  der relevanten Materialien

Material	Methode	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$S_1$ (eV)	$T_1$ (eV)
D1	org.	-6.11	-3.40	2.50	2.41
D2	org.	-5.92	-3.61	2.09	2.03
CBP	org.	-5.67	-2.38	3.59	3.11
BCP	org.	-6.15	-2.44	3.61	2.70
IC1	org.	-5.79	-2.83	3.09	2.69
IC5	org.	-5.56	-2.87	2.87	2.72
IC3	org.	-5.62	-2.75	3.02	2.75
SpA1	org.	-4.87	-2.14	2.94	2.34

(fortgesetzt)

Material	Methode	HOMO (eV)	LUMO (eV)	S <sub>1</sub> (eV)	T <sub>1</sub> (eV)
SpMA1	org.	-5.25	-2.18	3.34	2.58
IC2	org.	-5.40	-2.11	3.24	2.80
HAT	org.	-8.86	-4.93		
F4T	org.	-7.91	-5.21		
ST2	org.	-6.03	-2.82	3.32	2.68
LiQ	M-org.	-5.17	-2.39	2.85	2.13
TPBI	org.	-6.26	-2.48	3.47	3.04
L1	org.	-6.09	-2.80	2.70	3.46
IC6	org.	-5.87	-2.85	2.72	3.14

### Patentansprüche

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

- a) eine elektronentransportierende Verbindung, und
- b) eine lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand T<sub>1</sub> und dem ersten angeregten Singulettzustand S<sub>1</sub> von ≤ 0.15 eV aufweist;

dabei wird das LUMO, der T<sub>1</sub>-Zustand und der S<sub>1</sub>-Zustand über quantenchemische Rechnungen mit dem Programmpaket "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) wie folgt bestimmt:

- zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird eine Geometrieoptimierung mit der Methode "Ground State/Semi-empirical /Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" durchgeführt;
- dann erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung mit der Methode "TD-SFC/DFT/Default Spin/B3PW91" mit dem Basissatz "6-31G(d)" (Charge 0, Spin Singlet);
- zur Berechnung metallhaltiger Verbindungen wird die Geometrie über die Methode "Ground State/ Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/ Charge 0/Spin Singlet" optimiert und die Energierechnung analog zu den organischen Substanzen durchgeführt, mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz "LanL2DZ" und für die Liganden der Basissatz "6-31G(d)" verwendet wird;
- aus dem aus der Energierechnung erhaltenen LUMO-Energieniveau LEh in Hartree-Einheiten wird das anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierte LUMO-Energieniveau in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

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

- T<sub>1</sub> ist die Energie des Triplettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt;
- S<sub>1</sub> ist die Energie des angeregten Singulettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

**dadurch gekennzeichnet, dass** die elektronentransportierende Verbindung ein LUMO ≤ -2.5 eV aufweist.

2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand T<sub>1</sub> und dem ersten angeregten Singulettzustand S<sub>1</sub> von ≤ 0.15 eV aufweist, in einer Schicht in Mischung mit der elektronentransportierenden Verbindung eine Lumineszenzquanteneffizienz von mindestens 40 % aufweist

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abstand zwischen S<sub>1</sub> und T<sub>1</sub> der lumineszenten organischen Verbindung ≤ 0.10 eV, bevorzugt ≤ 0.08 eV und besonders

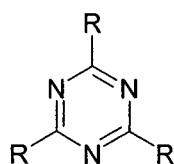
bevorzugt  $\leq 0.05$  eV ist.

4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszente organische Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  und dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  von  $\leq 0.15$  eV aufweist, eine aromatische Verbindung ist, die sowohl Donorwie auch Akzeptorsubstituenten aufweist.
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** für das LUMO der lumineszenten organischen Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  und dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  von  $\leq 0.15$  eV aufweist, LUMO(TADF) und das HOMO der elektronentransportierenden Matrix HOMO(Matrix) gilt:

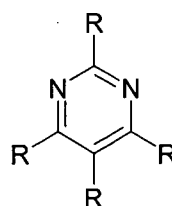
$$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(Matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0.4 \text{ eV},$$

wobei  $S_1(\text{TADF})$  der erste angeregte Singulettzustand  $S_1$  der TADF-Verbindung ist.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektronentransportierende Verbindung ein LUMO  $\leq -2.60$  eV aufweist, bevorzugt  $\leq -2.65$  eV.
7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die niedrigste Triplettenergie der elektronentransportierenden Verbindung maximal 0.1 eV niedriger ist als die Triplettenergie der lumineszenten organischen Verbindung, die einen Abstand zwischen dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  und dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  von  $\leq 0.15$  eV aufweist.
8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektronentransportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Stoffklassen der Triazine, der Pyrimidine, der Lactame, der Metallkomplexe, insbesondere der Be-, Zn- bzw. Al-Komplexe, der aromatischen Ketone, der aromatischen Phosphinoxide, der Azaphosphole, der Azaborole, welche mit mindestens einem elektronenleitenden Substituenten substituiert sind, und der Chinoxaline.
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektronentransportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der folgenden Formeln (1) bzw. (2),



Formel (1)



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{Ar})_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ , einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxyoder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^1$ , O, S oder  $\text{CONR}^1$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $\text{NO}_2$  ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, oder einer Aralkyl-

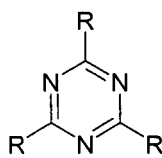
oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{Ar})_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^2)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ , einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^2$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^2$ , O, S oder  $\text{CONR}^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $\text{NO}_2$  ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten  $R^1$  ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann;

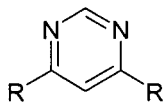
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch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

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

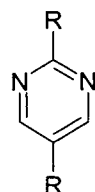
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektronentransportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der folgenden Formeln (1a) bzw. (2a) bis (2d),



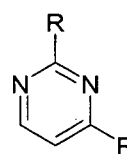
Formel (1a)



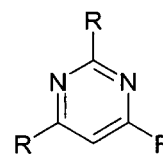
Formel (2a)



Formel (2b)



Formel (2c)

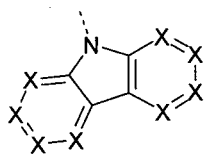


Formel (2d)

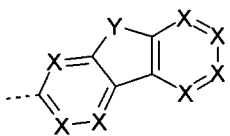
wobei R gleich oder verschieden für eine aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, und  $R^1$  die in Anspruch 9 genannte Bedeutung aufweist.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzol, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Pyrrol, Furan, Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, 1-, 2- oder 3-Carbazol, 1-, 2- oder 3-Dibenzofuran, 1-, 2- oder 3-Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 2-, 3- oder 4-Pyridin, 2-, 4- oder 5-Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Pyren, Benzanthracen oder Kombinationen aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können, oder aus den Strukturen der folgenden Formeln (3) bis (44),

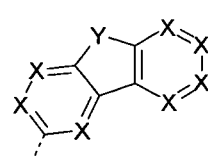
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



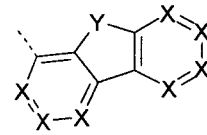
Formel (3)



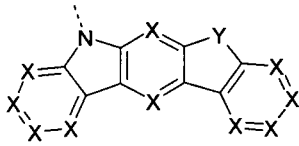
Formel (4)



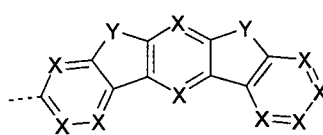
Formel (5)



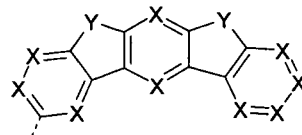
Formel (6)



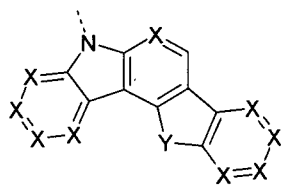
Formel (7)



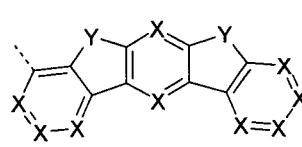
Formel (8)



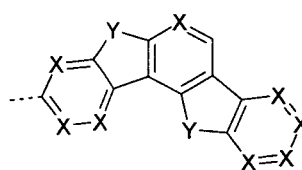
Formel (9)



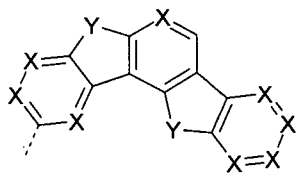
Formel (10)



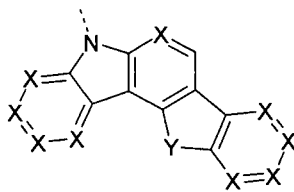
Formel (11)



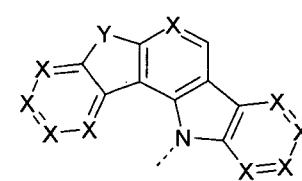
Formel (12)



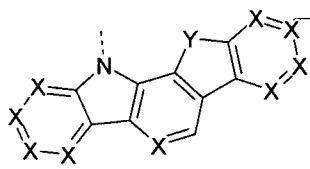
Formel (13)



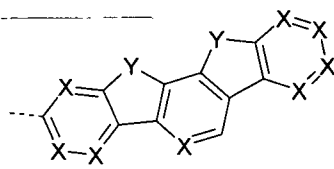
Formel (14)



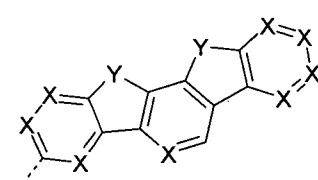
Formel (15)



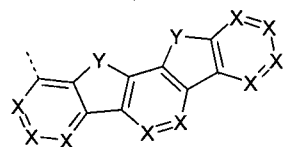
Formel (16)



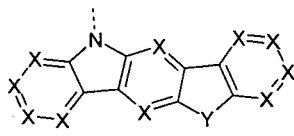
Formel (17)



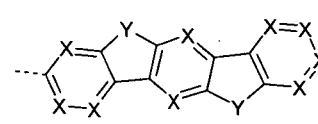
Formel (18)



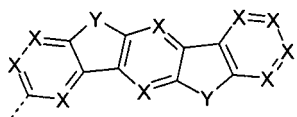
Formel (19)



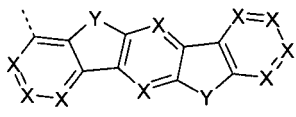
Formel (20)



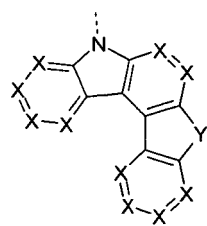
Formel (21)



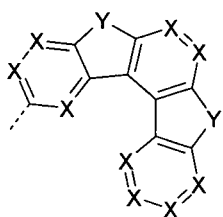
Formel (22)



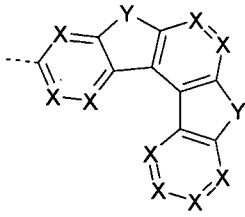
Formel (23)



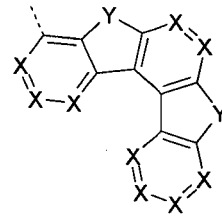
Formel (24)



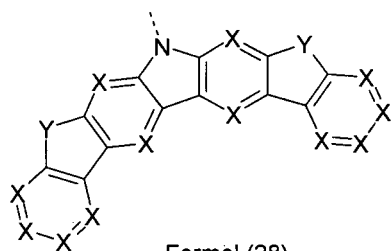
Formel (25)



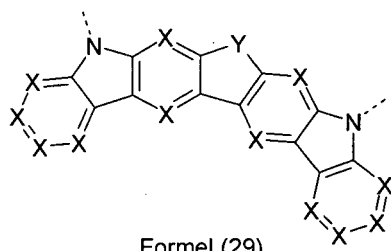
Formel (26)



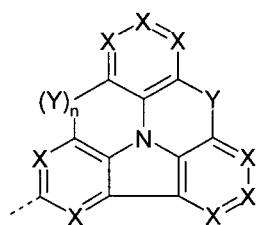
Formel (27)



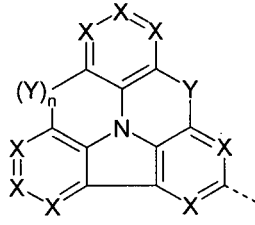
Formel (28)



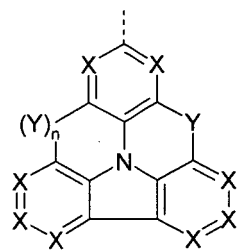
Formel (29)



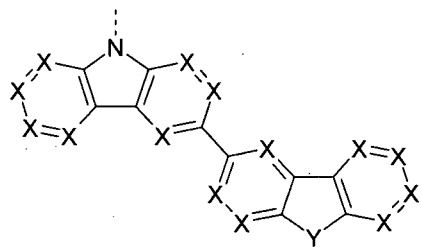
Formel (30)



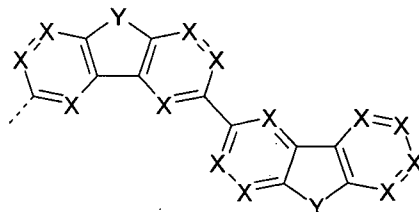
Formel (31)



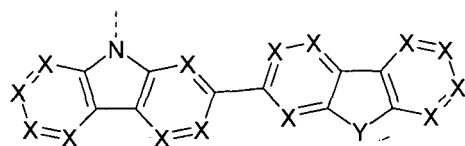
Formel (32)



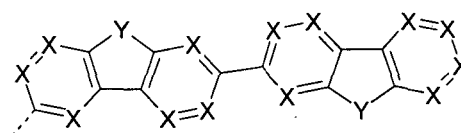
Formel (33)



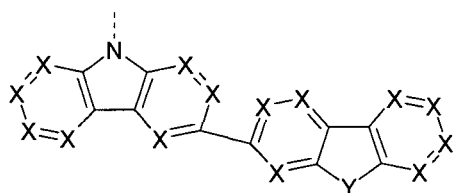
Formel (34)



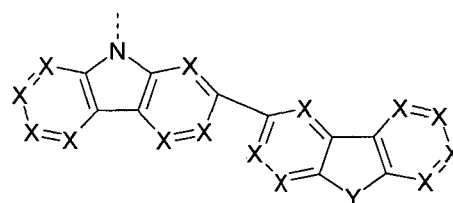
Formel (35)



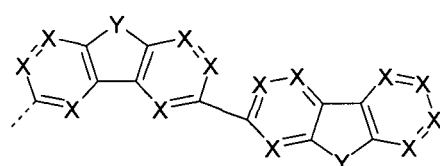
Formel (36)



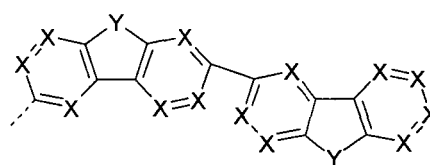
Formel (37)



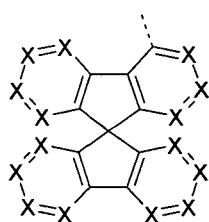
Formel (38)



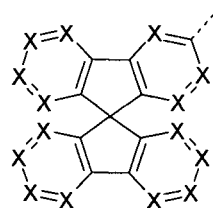
Formel (39)



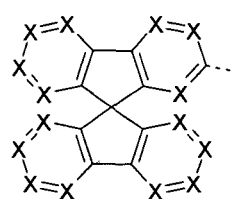
Formel (40)



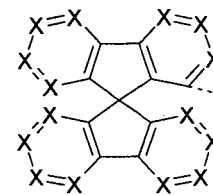
Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)



Formel (44)

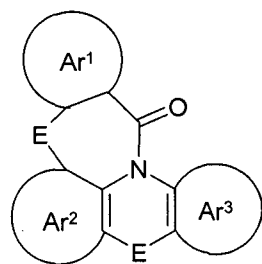
wobei  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 9 genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelte Bindung die Bindung an die Gruppe der Formel (1) bzw. (2) darstellt und weiterhin gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^1$  oder N, wobei bevorzugt maximal 2 Symbole X pro Cyclus für N stehen;

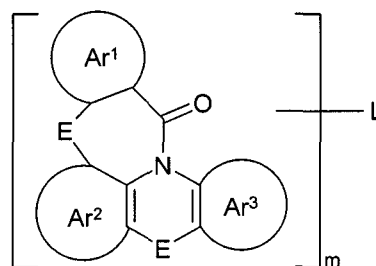
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O oder S;

n ist 0 oder 1, wobei n gleich 0 bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe Y gebunden ist und an den entsprechenden Kohlenstoffatomen statt dessen Reste  $R^1$  gebunden sind.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektronentransportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (45) oder (46),



Formel (45)



Formel (46)

wobei R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Ar die in Anspruch 9 genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

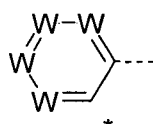
E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, NR, CR<sub>2</sub>, O oder S;  
 Ar<sup>1</sup> ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

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

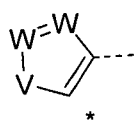
L ist für m = 2 eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, bzw. für m = 3 eine trivalente Gruppe bzw. für m = 4 eine tetravalente Gruppe, welche jeweils an eine beliebige Position an Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> oder Ar<sup>3</sup> oder statt einem Rest R an E gebunden ist;

m ist 2, 3 oder 4.

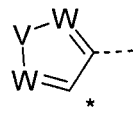
13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gruppe Ar<sup>1</sup> für eine Gruppe der folgenden Formel (47), (48), (49) oder (50) steht,



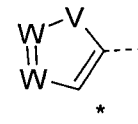
Formel (47)



Formel (48)



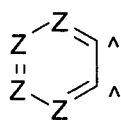
Formel (49)



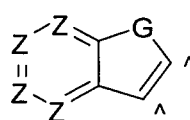
Formel (50)

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

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der Formel (51) oder (52),



Formel (51)

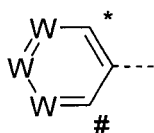


Formel (52)

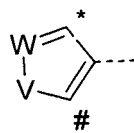
wobei G für CR<sub>2</sub>, NR, O oder S steht, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und ^ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (47) bis (50) andeuten;

V ist NR, O oder S;

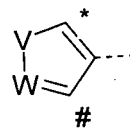
und/oder dass die Gruppe Ar<sup>2</sup> für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (53), (54) oder (55) steht,



Formel (53)

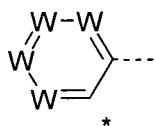


Formel (54)

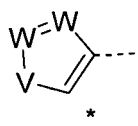


Formel (55)

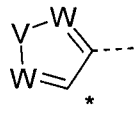
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, # die Position der Verknüpfung mit Ar<sup>3</sup> andeutet, \* die Verknüpfung mit E andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen; und/oder dass die Gruppe Ar<sup>3</sup> für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (56), (57), (58) oder (59) steht,



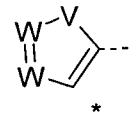
Formel (56)



Formel (57)



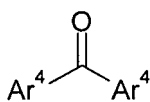
Formel (58)



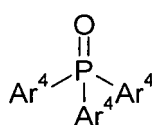
Formel (59)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, \* die Verknüpfung mit Ar<sup>2</sup> andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektronentransportierende Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (70) bzw. (71),



Formel (70)



Formel (71)

wobei R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Ar die in Anspruch 9 aufgeführten Bedeutungen hat und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

Ar<sup>4</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80 aromatischen Ringatomen, bevorzugt bis 60 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R substituiert sein kann.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus 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-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-iso-Chinolinyl, 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-Pyrimidinyl, 2- oder 3-Pyrazinyl, 3- oder 4-Pyridanzinyl, 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, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.
16. Verfahren zur Herstellung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Schicht mit einem Sublimationsverfahren aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht mit einem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägervassublimation aufgebracht wird und/oder dass mindestens eine Schicht aus Lösung, durch Spincoating oder mit einem Druckverfahren aufgebracht wird.

## Claims

1. Organic electroluminescent device comprising cathode, anode and an emitting layer, which comprises the following compounds:

- a) an electron-transporting compound, and  
 b) a luminescent organic compound which has a separation between the lowest triplet state  $T_1$  and the first excited singlet state  $S_1$  of  $\leq 0.15$  eV;

the LUMO, the  $T_1$  state and the  $S_1$  state are determined here via quantum-chemical calculations using the "Gaussian09W" software package (Gaussian Inc.) as follows:

- in order to calculate organic substances without metals, a geometry optimisation is carried out using the "Ground State/Semi-empirical/ Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" method;
- an energy calculation is then carried out on the basis of the optimised geometry using the "TD-SFC/DFT/Default Spin/B3PW91" method with the "6-31 G(d)" base set (Charge 0, Spin Singlet);
- for the calculation of metal-containing compounds, the geometry is optimised via the "Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/ LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" method and the energy calculation is carried out analogously to the organic substances, with the difference that the "LanL2DZ" base set is used for the metal atom and the "6-31G(d)" base set is used for the ligands;
- the LUMO energy level in electron volts calibrated with reference to cyclic voltammetry measurements is determined from the LUMO energy level LEh in hartree units obtained from the energy calculation as follows:

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

- $T_1$  is the energy of the triplet state having the lowest energy which arises from the quantum-chemical calculation described;
- $S_1$  is the energy of the excited singlet state having the lowest energy which arises from the quantum-chemical calculation described;

**characterised in that** the electron-transporting compound has an LUMO  $\leq -2.5$  eV.

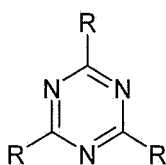
2. Organic electroluminescent device according to Claim 1, **characterised in that** the luminescent organic compound which has a separation between the lowest triplet state  $T_1$  and the first excited singlet state  $S_1$  of  $\leq 0.15$  eV has a luminescence quantum efficiency of at least 40% in a layer in a mixture with the electron-transporting compound.
3. Organic electroluminescent device according to Claim 1 or 2, **characterised in that** the separation between  $S_1$  and  $T_1$  of the luminescent organic compound is  $\leq 0.10$  eV, preferably  $\leq 0.08$  eV and particularly preferably  $\leq 0.05$  eV.
4. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 3, **characterised in that** the luminescent organic compound which has a separation between the lowest triplet state  $T_1$  and the first excited singlet state  $S_1$  of  $\leq 0.15$  eV is an aromatic compound which has both donor and also acceptor substituents.
5. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 4, **characterised in that** the following applies to the LUMO of the luminescent organic compound which has a separation between the lowest triplet state  $T_1$  and the first excited singlet state  $S_1$  of  $\leq 0.15$  eV, LUMO(TADF), and the HOMO of the electron-transporting matrix HOMO(matrix):

$$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(matrix)} > \text{S}_1(\text{TADF}) - 0.4 \text{ eV},$$

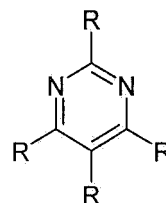
where  $S_1(\text{TADF})$  is the first excited singlet state  $S_1$  of the TADF compound.

6. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 5, **characterised in that** the electron-transporting compound has an LUMO  $\leq -2.60$  eV, preferably  $\leq -2.65$  eV.

7. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 6, **characterised in that** the lowest triplet energy of the electron-transporting compound is a maximum of 0.1 eV lower than the triplet energy of the luminescent organic compound which has a separation between the lowest triplet state  $T_1$  and the first excited singlet state  $S_1$  of  $\leq 0.15$  eV.
8. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 7, **characterised in that** the electron-transporting compound is selected from the substance classes of the triazines, the pyrimidines, the lactams, the metal complexes, in particular the Be, Zn and Al complexes, the aromatic ketones, the aromatic phosphine oxides, the azaphospholes, the azaboroles, which are substituted by at least one electron-conducting substituent, and the quinoxalines.
9. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 8, **characterised in that** the electron-transporting compound is selected from the compounds of the following formulae (1) and (2),



formula (1)



formula (2)

where the following applies to the symbols used:

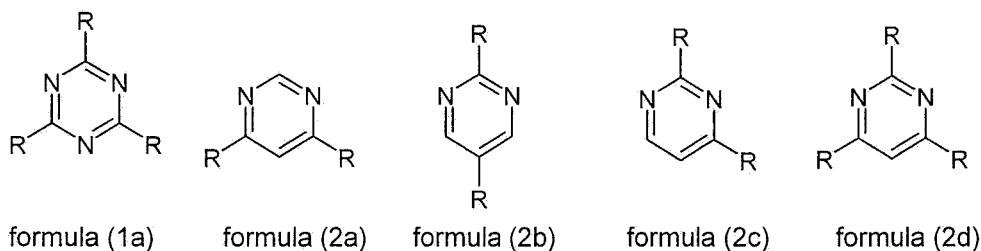
R is selected on each occurrence, identically or differently, from the group consisting of H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{Ar})_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ , a straight-chain alkyl, alkoxy or thioalkyl group having 1 to 40 C atoms or a branched or cyclic alkyl, alkoxy or thioalkyl group having 3 to 40 C atoms or an alkenyl or alkynyl group having 2 to 40 C atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals  $\text{R}^1$ , where one or more non-adjacent  $\text{CH}_2$  groups may be replaced by  $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^1$ , O, S or  $\text{CONR}^1$  and where one or more H atoms may be replaced by D, F, Cl, Br, I, CN or  $\text{NO}_2$ , an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 80, preferably 5 to 60, aromatic ring atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals  $\text{R}^1$ , an aryloxy or heteroaryloxy group having 5 to 60 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals  $\text{R}^1$ , or an aralkyl or heteroaralkyl group having 5 to 60 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals  $\text{R}^1$ , where two or more adjacent substituents R may optionally form a monocyclic or polycyclic, aliphatic, aromatic or heteroaromatic ring system, which may be substituted by one or more radicals  $\text{R}^1$ ;

$\text{R}^1$  is selected on each occurrence, identically or differently, from the group consisting of H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{Ar})_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^2)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ , a straight-chain alkyl, alkoxy or thioalkyl group having 1 to 40 C atoms or a branched or cyclic alkyl, alkoxy or thioalkyl group having 3 to 40 C atoms or an alkenyl or alkynyl group having 2 to 40 C atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals  $\text{R}^2$ , where one or more non-adjacent  $\text{CH}_2$  groups may be replaced by  $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^2$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^2$ , O, S or  $\text{CONR}^2$  and where one or more H atoms may be replaced by D, F, Cl, Br, I, CN or  $\text{NO}_2$ , an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 60 aromatic ring atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals  $\text{R}^2$ , an aryloxy or heteroaryloxy group having 5 to 60 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals  $\text{R}^2$ , or an aralkyl or heteroaralkyl group having 5 to 60 aromatic ring atoms, where two or more adjacent substituents  $\text{R}^1$  may optionally form a monocyclic or polycyclic, aliphatic, aromatic or heteroaromatic ring system, which may be substituted by one or more radicals  $\text{R}^2$ ;

Ar is on each occurrence, identically or differently, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5-30 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more non-aromatic radicals  $\text{R}^2$ ; two radicals Ar which are bonded to the same N atom or P atom here may also be bridged to one another by a single bond or a bridge selected from  $\text{N}(\text{R}^2)$ ,  $\text{C}(\text{R}^2)_2$ , O or S;

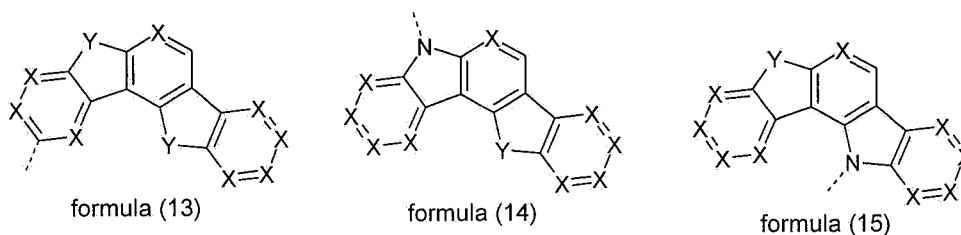
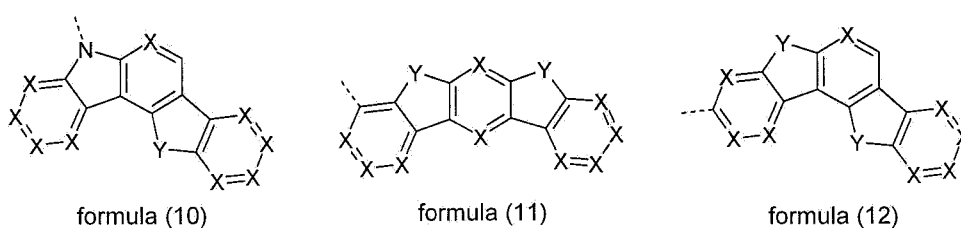
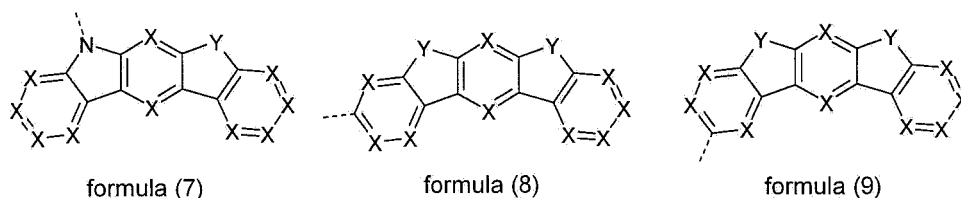
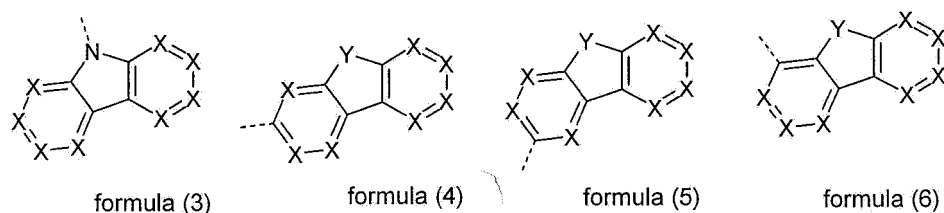
$\text{R}^2$  is selected from the group consisting of H, D, F, CN, an aliphatic hydrocarbon radical having 1 to 20 C atoms, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 30 aromatic ring atoms, in which one or more H atoms may be replaced by D, F, Cl, Br, I or CN, where two or more adjacent substituents  $\text{R}^2$  may form a mono- or polycyclic, aliphatic, aromatic or heteroaromatic ring system with one another.

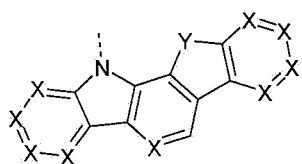
10. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 9, **characterised in that** the electron-transporting compound is selected from the compounds of the following formulae (1a) and (2a) to (2d),



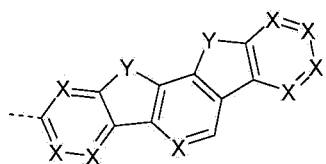
15 where R stands, identically or differently, for an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 60 aromatic ring atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals R<sup>1</sup>, and R<sup>1</sup> has the meaning given in Claim 9.

- 20 11. Organic electroluminescent device according to Claim 10, **characterised in that** R is selected, identically or differently on each occurrence, from the group consisting of benzene, ortho-, meta- or para-biphenyl, ortho-, meta-, para- or branched terphenyl, ortho-, meta-, para- or branched quaterphenyl, 1-, 2-, 3- or 4-fluorenyl, 1-, 2-, 3- or 4-spirobifluorenyl, 1- or 2-naphthyl, pyrrole, furan, thiophene, indole, benzofuran, benzothiophene, 1-, 2- or 3-carbazole, 1-, 2- or 3-dibenzofuran, 1-, 2- or 3-dibenzothiophene, indenocarbazole, indolocarbazole, 2-, 3- or 4-pyridine, 2-, 4- or 5-pyrimidine, pyrazine, pyridazine, triazine, anthracene, phenanthrene, triphenylene, pyrene, benzanthracene or combinations of two or three of these groups, each of which may be substituted by one or more radicals R<sup>1</sup>, or from the structures of the following formulae (3) to (44),

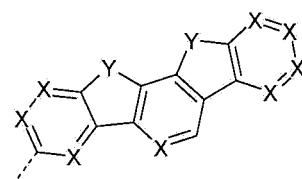




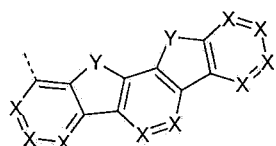
formula (16)



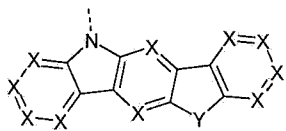
formula (17)



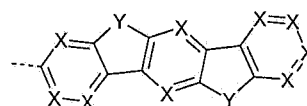
formula (18)



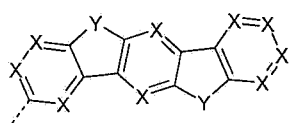
formula (19)



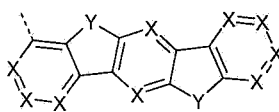
formula (20)



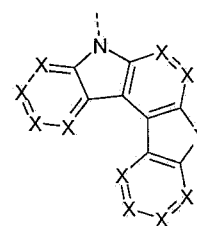
formula (21)



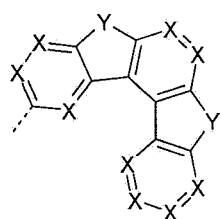
formula (22)



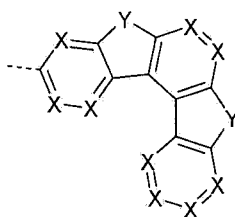
formula (23)



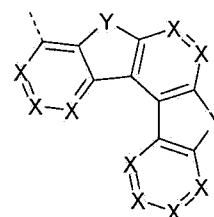
formula (24)



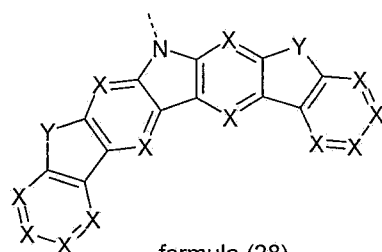
formula (25)



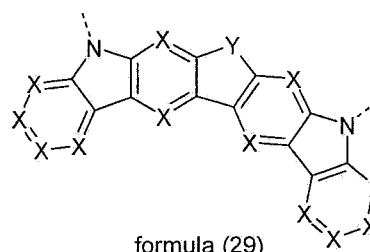
formula (26)



formula (27)

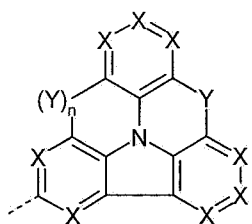


formula (28)

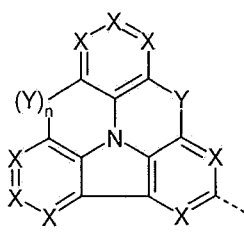


formula (29)

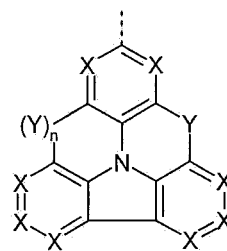
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



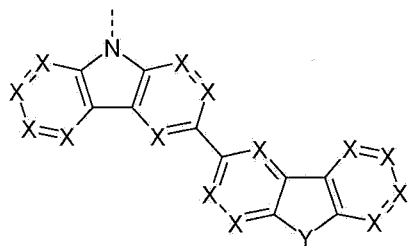
formula (30)



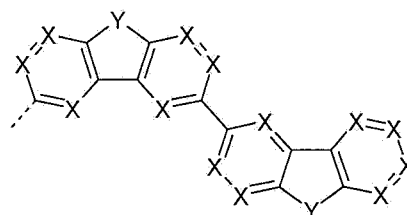
formula (31)



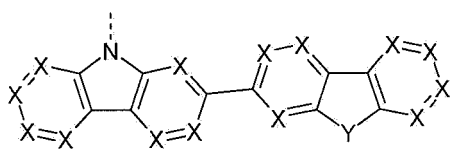
formula (32)



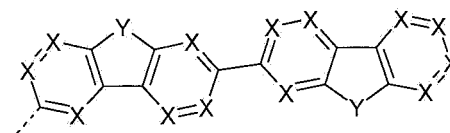
formula (33)



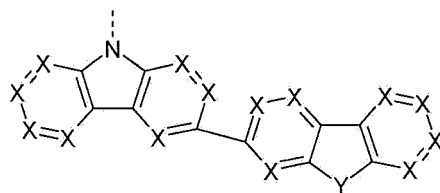
formula (34)



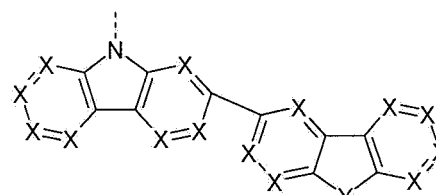
formula (35)



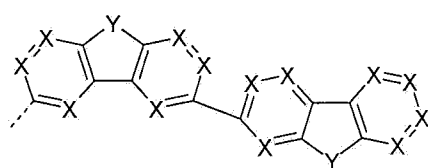
formula (36)



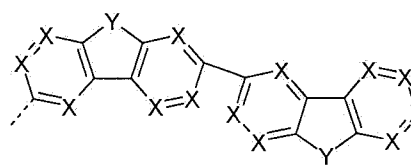
formula (37)



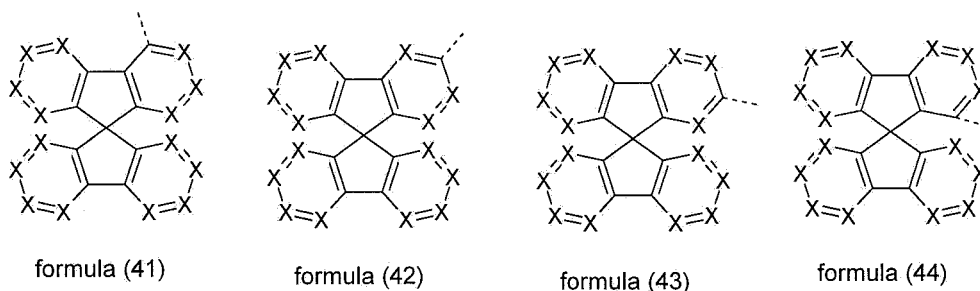
formula (38)



formula (39)



formula (40)



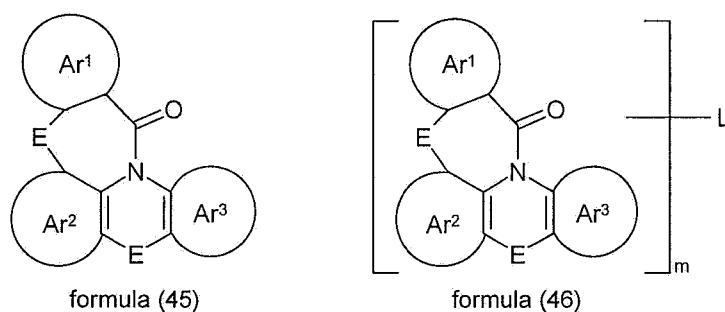
where  $R^1$  and  $R^2$  have the meanings given in Claim 9, the dashed bond represents the bond to the group of the formula (1) or (2), and furthermore:

15 X is on each occurrence, identically or differently,  $CR^1$  or N, where preferably a maximum of 2 symbols X per ring stand for N;

Y is on each occurrence, identically or differently,  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O or S;

n is 0 or 1, where n equals 0 means that no group Y is bonded at this position and instead radicals  $R^1$  are bonded to the corresponding carbon atoms.

- 20
12. Organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 8, **characterised in that** the electron-transporting compound is selected from the compounds of the formulae (45) and (46),



35 where R,  $R^1$ ,  $R^2$  and Ar have the meanings given in Claim 9, and the following applies to the other symbols and indices used:

E is, identically or differently on each occurrence, a single bond,  $NR$ ,  $CR_2$ , O or S;

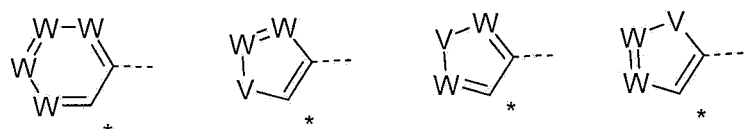
40  $Ar^1$  is, together with the carbon atoms explicitly depicted, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 30 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals R;

$Ar^2$ ,  $Ar^3$  are, identically or differently on each occurrence, together with the carbon atoms explicitly depicted, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 30 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals R;

45 L for  $m = 2$  is a single bond or a divalent group, or for  $m = 3$  is a trivalent group or for  $m = 4$  is a tetravalent group, which is in each case bonded to  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  or  $Ar^3$  at any desired position or is bonded to E instead of a radical R;

m is 2, 3 or 4.

- 50
13. Organic electroluminescent device according to Claim 12, **characterised in that** the group  $Ar^1$  stands for a group of the following formula (47), (48), (49) or (50),

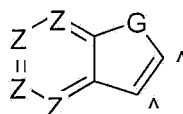
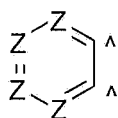


EP 2 984 692 B1

where the dashed bond indicates the link to the carbonyl group, \* indicates the position of the link to E, and furthermore:

W is, identically or differently on each occurrence, CR or N; or two adjacent groups W stand for a group of the formula (51) or (52),

5



10

formula (51)

formula (52)

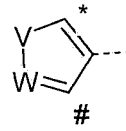
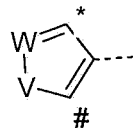
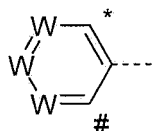
where G stands for CR<sub>2</sub>, NR, O or S, Z stands, identically or differently on each occurrence, for CR or N, and ^ indicate the corresponding adjacent groups W in the formulae (47) to (50);

15

V is NR, O or S;

and/or in that the group Ar<sup>2</sup> stands for a group of one of the formulae (53), (54) and (55),

20



25

formula (53)

formula (54)

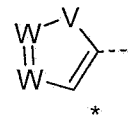
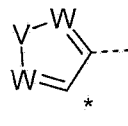
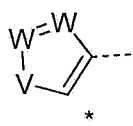
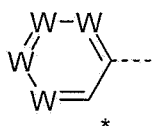
formula (55)

where the dashed bond indicates the link to N, # indicates the position of the link to Ar<sup>3</sup>, \* indicates the link to E, and W and V have the meanings given above;

30

and/or in that the group Ar<sup>3</sup> stands for a group of one of the formulae (56), (57), (58) or (59),

35



formula (56)

formula (57)

formula (58)

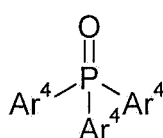
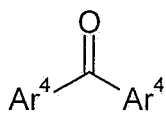
formula (59)

40

where the dashed bond indicates the link to N, \* indicates the link to Ar<sup>2</sup>, and W and V have the meanings given above.

14. Organic electroluminescent device according to Claim 8, **characterised in that** the electron-transporting compound is selected from the compounds of the formulae (70) and (71),

45



50

formula (70)

formula (71)

where R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and Ar have the meanings given in Claim 9, and the following applies to the other symbols used:

55

Ar<sup>4</sup> is on each occurrence, identically or differently, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 80 aromatic ring atoms, preferably up to 60 aromatic ring atoms, which may in each case be substituted by one or more groups R.

15. Organic electroluminescent device according to Claim 14, **characterised in that** Ar<sup>4</sup> is selected, identically or differently on each occurrence, from phenyl, 2-, 3- or 4-tolyl, 3- or 4-o-xylyl, 2- or 4-m-xylyl, 2-p-xylyl, o-, m- or p-tert-butylphenyl, o-, m- or p-fluorophenyl, benzophenone, 1-, 2- or 3-phenylmethanone, 2-, 3- or 4-biphenyl, 2-, 3- or 4-o-terphenyl, 2-, 3- or 4-m-terphenyl, 2-, 3- or 4-p-terphenyl, 2'-p-terphenyl, 2'-, 4'- or 5'-m-terphenyl, 3'- or 4'-o-terphenyl, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- or o,o-quaterphenyl, quinquephenyl, sexiphenyl, 1-, 2-, 3- or 4-fluorenyl, 2-, 3- or 4-spiro-9,9'-bifluorenyl, 1-, 2-, 3- or 4-(9,10-dihydro)phenanthrenyl, 1- or 2-naphthyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- or 8-quinoliny, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- or 8-isoquinoliny, 1- or 2-(4-methylnaphthyl), 1- or 2-(4-phenylnaphthyl), 1- or 2-(4-naphthyl-naphthyl), 1-, 2- or 3-(4-naphthylphenyl), 2-, 3- or 4-pyridyl, 2-, 4- or 5-pyrimidinyl, 2- or 3-pyrazinyl, 3- or 4-pyridazinyl, 2-(1,3,5-triazinyl)-, 2-, 3- or 4-(phenylpyridyl), 3-, 4-, 5- or 6-(2,2'-bipyridyl), 2-, 4-, 5- or 6-(3,3'-bipyridyl), 2- or 3-(4,4'-bipyridyl), and combinations of one or more of these radicals, which may be substituted by one or more radicals R.

16. Process for the production of an organic electroluminescent device according to one or more of Claims 1 to 15, **characterised in that** at least one layer is applied by means of a sublimation process and/or **in that** at least one layer is applied by means of an OVPD (organic vapour phase deposition) process or with the aid of carrier-gas sublimation and/or **in that** at least one layer is applied from solution, by spin coating or by means of a printing process.

## Revendications

1. Dispositif électroluminescent organique comprenant une cathode, une anode et une couche d'émission, laquelle comprend les composés qui suivent :

a) un composé de transport d'électrons ; et

b) un composé organique luminescent qui présente une séparation entre l'état triplet le plus bas T<sub>1</sub> et le premier état singulet excité S<sub>1</sub> qui est ≤ 0,15 eV;

le niveau d'énergie LUMO, l'état T<sub>1</sub> et l'état S<sub>1</sub> sont déterminés ici via des calculs de la chimie quantique qui utilisent le progiciel "Gaussian-09W" (Gaussian Inc.) comme suit :

- afin de calculer les substances organiques sans métaux, une optimisation de géométrie est mise en oeuvre en utilisant le procédé "Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" ;

- un calcul d'énergie est ensuite mis en oeuvre sur la base de la géométrie optimisée en utilisant le procédé "TD-SFC/DFT/Default Spin/ B3PW91" avec le jeu de base "6-31G(d)" (Charge 0, Spin Singlet) ;

- pour le calcul des composés contenant des métaux, la géométrie est optimisée via le procédé "Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" et le calcul d'énergie est mis en oeuvre de manière analogue au cas des substances organiques, la différence résidant dans le fait que le jeu de base "LanL2DZ" est utilisé pour l'atome de métal et le jeu de base "6-31G(d)" est utilisé pour les ligands ;

- le niveau d'énergie LUMO en électronvolts étalonné par référence à des mesures de voltamétrie cyclique est déterminé à partir du niveau d'énergie LUMO LEh en unités Hartree qui est obtenu à partir du calcul d'énergie comme suit :

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} * 27,212) - 2,0041) / 1,385 ;$$

- T<sub>1</sub> est l'énergie de l'état triplet qui présente l'énergie la plus basse, lequel résulte du calcul de la chimie quantique qui a été décrit ;

- S<sub>1</sub> est l'énergie de l'état singulet excité qui présente l'énergie la plus basse, lequel résulte du calcul de la chimie quantique qui a été décrit ;

**caractérisé en ce que** le composé de transport d'électrons présente un LUMO ≤ -2,5 eV.

2. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composé organique luminescent qui présente une séparation entre l'état triplet le plus bas T<sub>1</sub> et le premier état singulet excité S<sub>1</sub> qui est ≤ 0,15 eV présente un rendement quantique de luminescence d'au moins 40% dans une couche selon un mélange avec le composé de transport d'électrons.

## EP 2 984 692 B1

3. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la séparation entre  $S_1$  et  $T_1$  du composé organique luminescent est  $\leq 0,10$  eV, de façon préférable  $\leq 0,08$  eV et de façon particulièrement préférable  $\leq 0,05$  eV.

4. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le composé organique luminescent qui présente une séparation entre l'état triplet le plus bas  $T_1$  et le premier état singulet excité  $S_1$  qui est  $\leq 0,15$  eV est un composé aromatique qui comporte à la fois des substituants donneurs et également accepteurs.

5. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ce qui suit s'applique au niveau d'énergie LUMO du composé organique luminescent qui présente une séparation entre l'état triplet le plus bas  $T_1$  et le premier état singulet excité  $S_1$  qui est  $\leq 0,15$  eV, au niveau d'énergie LUMO(TADF) et au niveau d'énergie HOMO de la matrice de transport d'électrons HO1MO(matrix) :

$$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(matrix)} > S_1(\text{TADF}) - 0,4 \text{ eV,}$$

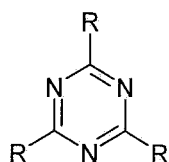
où  $S_1(\text{TADF})$  est le premier état singulet excité  $S_1$  du composé TADF.

6. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le composé de transport d'électrons présente un niveau d'énergie LUMO  $\leq -2,60$  eV, de façon préférable  $\leq -2,65$  eV.

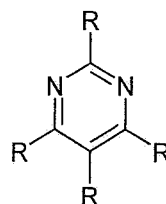
7. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'énergie de triplet la plus basse du composé de transport d'électrons est d'un maximum de 0,1 eV inférieure à l'énergie de triplet du composé organique luminescent qui présente une séparation entre l'état triplet le plus bas  $T_1$  et le premier état singulet excité  $S_1$  qui est  $\leq 0,15$  eV .

8. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le composé de transport d'électrons est sélectionné parmi les classes de substances qui sont constituées par les triazines, les pyrimidines, les lactames, les complexes de métaux, en particulier les complexes de Be, de Zn et d'Al, les cétones aromatiques, les oxydes de phosphine aromatiques, les azaphospholes, les azaboroles, lesquels sont substitués par au moins un substituant de conduction d'électrons, et les quinoxalines.

9. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le composé de transport d'électrons est sélectionné parmi les composés des formules (1) et (2) qui suivent :



formule (1)



formule (2)

dans lesquelles ce qui suit s'applique aux symboles qui sont utilisés :

R est sélectionné pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, parmi le groupe qui est constitué par H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{Ar})_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ , un groupe alkyle, alcoxy ou thioalkyle en chaîne droite qui comporte 1 à 40 atome(s) de C ou un groupe alkyle, alcoxy ou thioalkyle ramifié ou cyclique qui comporte 3 à 40 atomes de C ou un groupe alkényle ou alkynyle qui comporte 2 à 40 atomes de C, lequel peut dans chaque cas être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux  $\text{R}^1$ , où un ou plusieurs groupe(s)  $\text{CH}_2$  non adjacents peut/peuvent être remplacé(s) par  $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^1$ , O, S ou  $\text{CONR}^1$  et où un ou plusieurs atome(s) de H peut/peuvent être remplacé(s) par D, F, Cl, Br, I, CN ou  $\text{NO}_2$ , un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 80, de façon préférable 5 à 60, atomes de cycle aromatique, lequel peut dans chaque cas être substitué par un radical

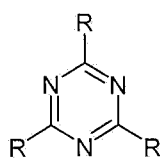
ou par plusieurs radicaux R<sup>1</sup>, un groupe aryloxy ou hétéroaryloxy qui comporte 5 à 60 atomes de cycle aromatique, lequel groupe peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>1</sup>, ou un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle qui comporte 5 à 60 atomes de cycle aromatique, lequel peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>1</sup>, où deux substituants R adjacents ou plus peuvent en option former un système de cycle aliphatique, aromatique ou hétéroaromatique monocyclique ou polycyclique, lequel système de cycle peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>1</sup> ;

R<sup>1</sup> est sélectionné pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, parmi le groupe qui est constitué par H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, un groupe alkyle, alcoxy ou thioalkyle en chaîne droite qui comporte 1 à 40 atome(s) de C ou un groupe alkyle, alcoxy ou thioalkyle ramifié ou cyclique qui comporte 3 à 40 atomes de C ou un groupe alkényle ou alkynyle qui comporte 2 à 40 atomes de C, lequel peut dans chaque cas être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>2</sup>, où un ou plusieurs groupe(s) CH<sub>2</sub> non adjacents peut/peuvent être remplacé(s) par R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C=C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S ou CONR<sup>2</sup> et où un ou plusieurs atome(s) de H peut/peuvent être remplacé(s) par D, F, Cl, Br, I, CN ou NO<sub>2</sub>, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 60 atomes de cycle aromatique, lequel peut dans chaque cas être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>2</sup>, un groupe aryloxy ou hétéroaryloxy qui comporte 5 à 60 atomes de cycle aromatique, lequel groupe peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>2</sup>, ou un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle qui comporte 5 à 60 atomes de cycle aromatique, où deux substituants R<sup>1</sup> adjacents ou plus peuvent en option former un système de cycle aliphatique, aromatique ou hétéroaromatique monocyclique ou polycyclique, lequel système de cycle peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>2</sup> ;

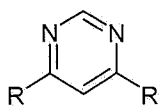
Ar est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 30 atomes de cycle aromatique, lequel peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>2</sup> non aromatiques, deux radicaux Ar qui sont liés au même atome de N ou au même atome de P peuvent ici également être pontés de l'un à l'autre au moyen d'une liaison simple ou d'un pont qui est sélectionné parmi N(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O ou S ;

R<sup>2</sup> est sélectionné parmi le groupe qui est constitué par H, D, F, CN, un radical hydrocarbure aliphatique qui comporte 1 à 20 atome(s) de C, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 30 atomes de cycle aromatique, dans lequel un ou plusieurs atome(s) de H peut/peuvent être remplacé(s) par D, F, Cl, Br, I ou CN, où deux substituants R<sup>2</sup> adjacents ou plus peuvent former un système de cycle aliphatique, aromatique ou hétéroaromatique monocyclique ou polycyclique l'un avec l'autre ou les uns avec les autres.

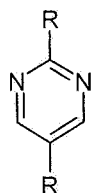
10. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le composé de transport d'électrons est sélectionné parmi les composés des formules (1a) et (2a) à (2d) qui suivent :



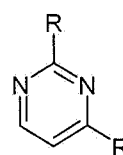
formule (1a)



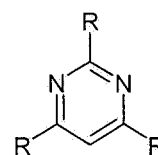
formule (2a)



formule (2b)



formule (2c)



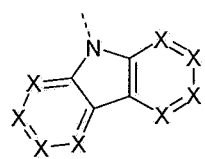
formule (2d)

dans lesquelles R représente, de manière identique ou différente, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 60 atomes de cycle aromatique, lequel système de cycle peut dans chaque cas être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>1</sup>, et R<sup>1</sup> présente la signification qui a été donnée selon la revendication 9.

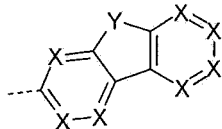
11. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** R est sélectionné, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, parmi le groupe qui est constitué par benzène, ortho-biphényle, méta-biphényle ou para-biphényle, ortho-terphényle, méta-terphényle, para-terphényle ou terphényle ramifié, ortho-quaterphényle, méta-quaterphényle, para-quaterphényle ou quaterphényle ramifié, 1-, 2-, 3- ou 4-fluorényle, 1-, 2-, 3- ou 4-spiro-bifluorényle, 1- ou 2-naphtyle, pyrrole, furane, thiophène, indole, benzofurane, benzothiophène, 1-, 2- ou 3-carbazole, 1-, 2- ou 3-dibenzofurane, 1-, 2- ou 3-dibenzothiophène, indénocarbazole, indolocarbazole, 2-, 3- ou 4-pyridine, 2-, 4- ou 5-pyrimidine, pyrazine, pyridazine, triazine, anthracène, phénanthrène, triphénylène, pyrène, benzanthracène ou des combinaisons de deux ou trois de ces groupes, groupes dont chacun peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R<sup>1</sup>, ou parmi les structures des formules (3) à (44) qui

suivent :

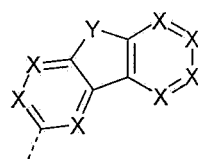
5



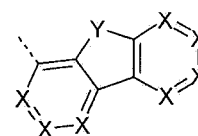
formule (3)



formule (4)

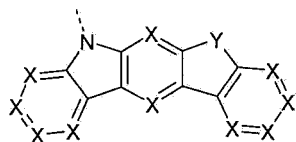


formule (5)

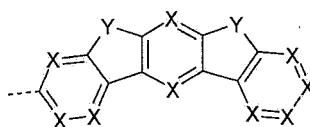


formule (6)

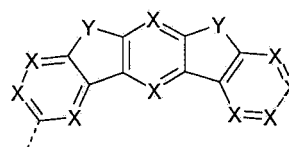
10



formule (7)



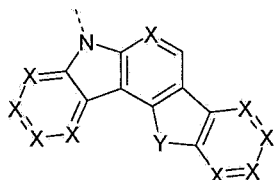
formule (8)



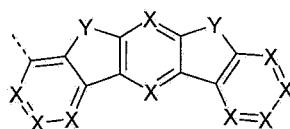
formule (9)

15

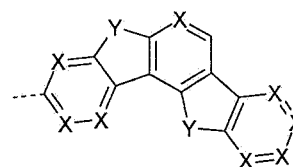
20



formule (10)



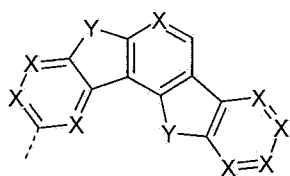
formule (11)



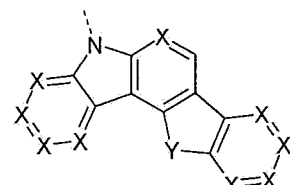
formule (12)

25

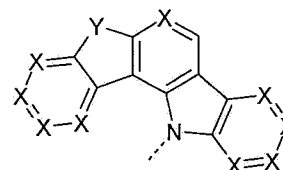
30



formule (13)



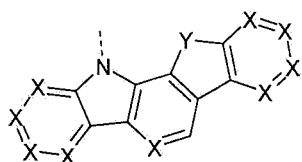
formule (14)



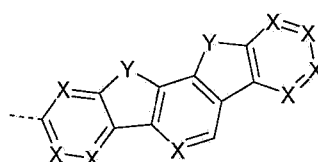
formule (15)

35

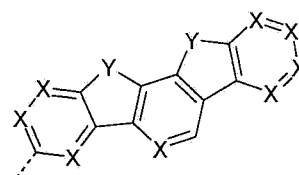
40



formule (16)



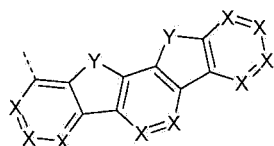
formule (17)



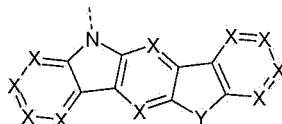
formule (18)

45

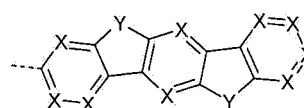
50



formule (19)



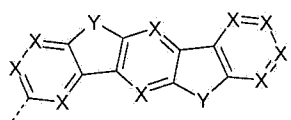
formule (20)



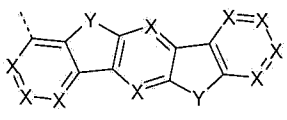
formule (21)

55

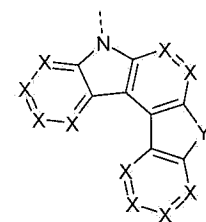
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



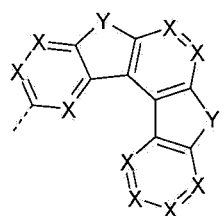
formule (22)



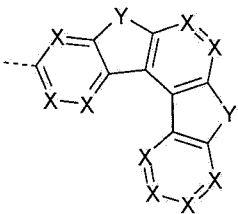
formule (23)



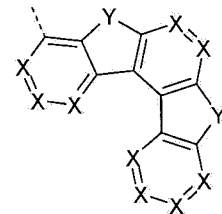
formule (24)



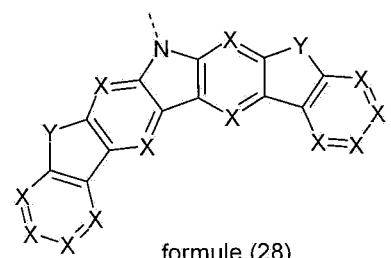
formule (25)



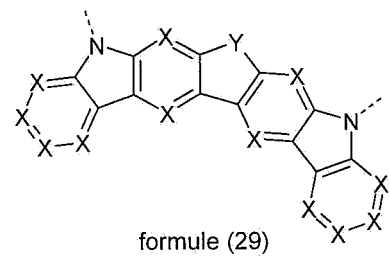
formule (26)



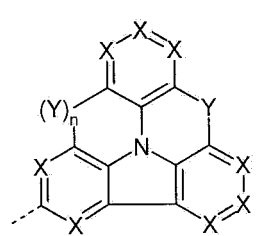
formule (27)



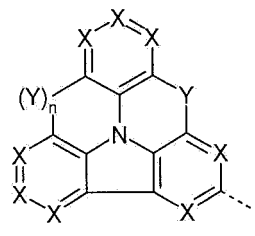
formule (28)



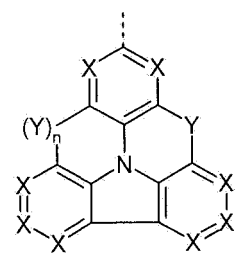
formule (29)



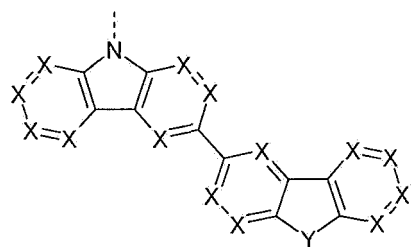
formule (30)



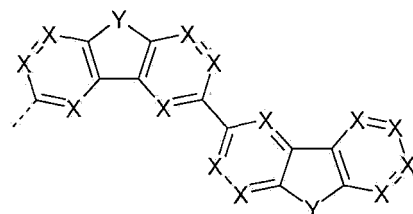
formule (31)



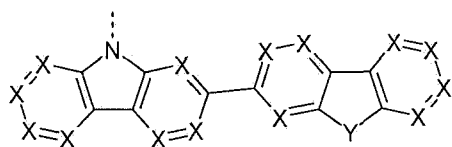
formule (32)



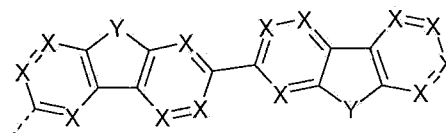
formule (33)



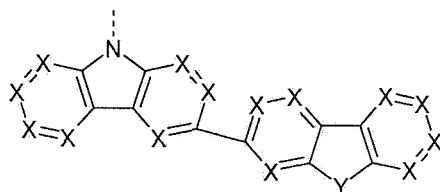
formule (34)



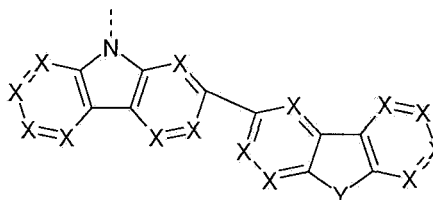
formule (35)



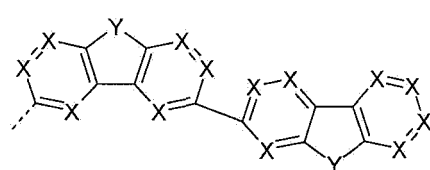
formule (36)



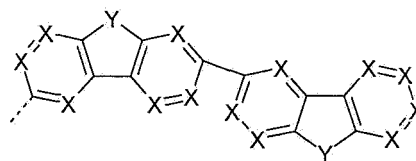
formule (37)



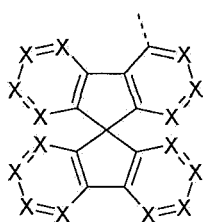
formule (38)



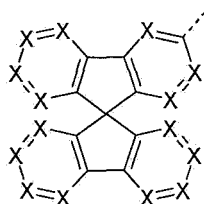
formule (39)



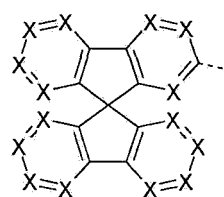
formule (40)



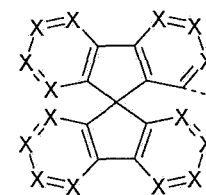
formule (41)



formule (42)



formule (43)



formule (44)

dans lesquelles  $R^1$  et  $R^2$  présentent les significations qui ont été données selon la revendication 9, la liaison en pointillés représente la liaison sur le groupe de la formule (1) ou (2), et en outre :

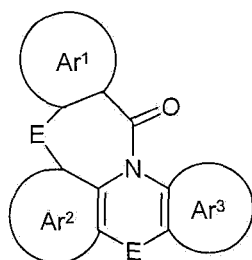
X est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente,  $CR^1$  ou N, où, de façon préférable, un maximum de 2 symboles X par cycle représentent N ;

Y est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente,  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O ou S ;

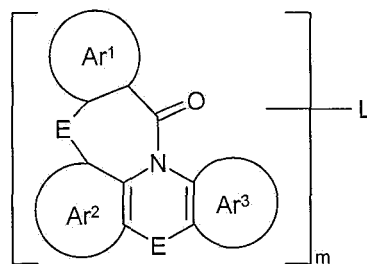
n est 0 ou 1, où n égal à 0 signifie qu'aucun groupe Y n'est lié au niveau de cette position et qu'en lieu et place, des radicaux  $R^1$  sont liés aux atomes de carbone correspondants.

12. Dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé de transport d'électrons est sélectionné parmi les composés des formules (45) et (46) :

5



formule (45)



formule (46)

10

dans lesquelles R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et Ar présentent les significations qui ont été données selon la revendication 9, et ce qui suit s'applique aux autres symboles et indices qui sont utilisés :

15

E est, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, une liaison simple, NR, CR<sub>2</sub>, O ou S ;  
Ar<sup>1</sup> est, en association avec les atomes de carbone représentés de manière explicite, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 30 atomes de cycle aromatique, lequel système de cycle peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R ;

20

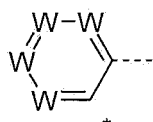
Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> sont, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, en association avec les atomes de carbone représentés de manière explicite, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 30 atomes de cycle aromatique, lequel système de cycle peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R ;

25

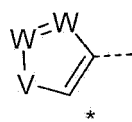
L pour m = 2 est une liaison simple ou un groupe divalent, ou pour m = 3 est un groupe trivalent ou pour m = 4 est un groupe tétravalent, lequel groupe est dans chaque cas lié à Ar<sup>1</sup>, à Ar<sup>2</sup> ou à Ar<sup>3</sup> au niveau de n'importe quelle position souhaitée ou est lié à E en lieu et place d'un radical R ;  
m est 2, 3 ou 4.

13. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le groupe Ar<sup>1</sup> représente un groupe des formules (47), (48), (49) ou (50) qui suivent :

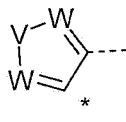
30



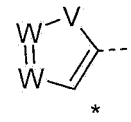
formule (47)



formule (48)



formule (49)



formule (50)

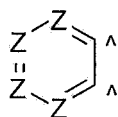
35

dans lesquelles la liaison en pointillés indique le lien sur le groupe carbonyle, \* indique la position du lien sur E, et en outre :

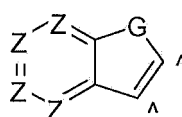
40

W est, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, CR ou N ; ou deux groupes adjacents W représentent un groupe de la formule (51) ou (52) :

45



formule (51)



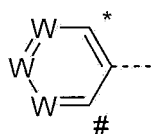
formule (52)

50

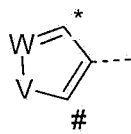
dans lesquelles G représente CR<sub>2</sub>, NR, O ou S, Z représente, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, CR ou N, et ^ représente les groupes adjacents correspondants W dans les formules (47) à (50) ;  
V est NR, O ou S ;

55

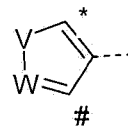
et/ou **en ce que** le groupe Ar<sup>2</sup> représente un groupe de l'une des formules (53), (54) et (55) :



formule (53)

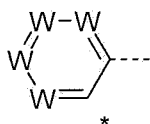


formule (54)

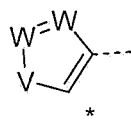


formule (55)

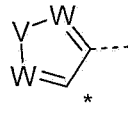
dans lesquelles la liaison en pointillés indique le lien sur N, # indique la position du lien sur Ar<sup>3</sup>, \* indique le lien sur E, et W et V présentent les significations qui ont été données ci-avant ;  
et/ou **en ce que** le groupe Ar<sup>3</sup> représente un groupe de l'une des formules (56), (57), (58) ou (59) :



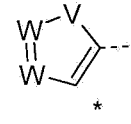
formule (56)



formule (57)



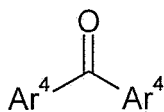
formule (58)



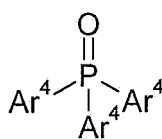
formule (59)

dans lesquelles la liaison en pointillés indique le lien sur N, \* indique le lien sur Ar<sup>2</sup>, et W et V présentent les significations qui ont été données ci-avant.

14. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le composé de transport d'électrons est sélectionné parmi les composés des formules (70) et (71) :



formule (70)



formule (71)

dans lesquelles R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et Ar présentent les significations qui ont été données selon la revendication 9, et ce qui suit s'applique aux autres symboles qui sont utilisés :

Ar<sup>4</sup> est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte 5 à 80 atomes de cycle aromatique, de façon préférable jusqu'à 60 atomes de cycle aromatique, lequel système de cycle peut dans chaque cas être substitué par un groupe ou par plusieurs groupes R.

15. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** Ar<sup>4</sup> est sélectionné, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, parmi phényle, 2-, 3- ou 4-tolyle, 3- ou 4-o-xylyle, 2- ou 4-m-xylyle, 2-p-xylyle, o-, m- ou p-tert-butyl-phényle, o-, m- ou p-fluorophényle, benzophénone, 1-, 2- ou 3-phénylméthanone, 2-, 3- ou 4-biphényle, 2-, 3- ou 4-o-terphényle, 2-, 3- ou 4-m-terphényle, 2-, 3- ou 4-p-terphényle, 2'-terphényle, 2', 4'- ou 5'-m-terphényle, 3'- ou 4'-o-terphényle, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- ou o,o-quaterphényle, quinquéphényle, sexiphényle, 1-, 2-, 3- ou 4-fluorényle, 2-, 3- ou 4-spiro-9,9'-bifluorényle, 1-, 2-, 3- ou 4-(9,10-dihydro)phénanthrényle, 1- ou 2-naphtyle, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- ou 8-quinolinyne, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- ou 8-isoquinolinyne, 1- ou 2-(4-méthylnaphtyle), 1- ou 2-(4-phénylnaphtyle), 1- ou 2-(4-naphtylnaphtyle), 1-, 2- ou 3-(4-naphtylphényle), 2-, 3- ou 4-pyridyle, 2-, 4- ou 5-pyrimidinyle, 2- ou 3-pyrazinyle, 3- ou 4-pyridazinyle, 2-(1,3,5-triazin)yle-, 2-, 3- ou 4-(phénylpyridyle), 3-, 4-, 5- ou 6-(2,2'-bipyridyle), 2-, 4-, 5- ou 6-(3,3'-bipyridyle), 2- ou 3-(4,4'-bipyridyle), et des combinaisons d'un ou de plusieurs de ces radicaux, lesquels radicaux peuvent être substitués par un radical ou par plusieurs radicaux R.

16. Procédé pour la fabrication d'un dispositif électroluminescent organique selon une ou plusieurs des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche est appliquée au moyen d'un procédé de sublimation et/ou **en ce qu'**au moins une couche est appliquée au moyen d'un procédé OVPD (dépôt organique en phase vapeur) ou

## EP 2 984 692 B1

à l'aide d'une sublimation par gaz porteur et/ou **en ce qu'**au moins une couche est appliquée à partir d'une solution, au moyen d'un procédé de dépôt à la tournette/par centrifugation ou au moyen d'un procédé d'impression.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 4539507 A [0002]
- US 5151629 A [0002]
- EP 0676461 A [0002]
- WO 9827136 A [0002]
- WO 2011116865 A [0064]
- WO 2011137951 A [0064]
- WO 2004093207 A [0068]
- WO 2010006680 A [0068]
- WO 2005003253 A [0068]
- WO 2009062578 A [0079]
- WO 2010054730 A [0081]
- EP 11010103 A [0082]
- WO 2011073149 A [0085]
- EP 1968131 A [0085]
- EP 2276085 A [0085]
- EP 2213662 A [0085]
- EP 1722602 A [0085]
- EP 2045848 A [0085]
- DE 102007031220 [0085]
- US 8044390 B [0085]
- US 8057712 B [0085]
- WO 2009003455 A [0085]
- WO 2010094378 A [0085]
- WO 2011120709 A [0085]
- US 20100096600 A [0085]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **M. A. BALDO et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 75, 4-6 [0002]
- **B. H. UOYAMA et al.** *Nature*, 2012, vol. 492, 234 [0004]
- **H. UOYAMA et al.** *Nature*, 2012, vol. 492, 234 [0005] [0106]
- **ENDO et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, 083302 [0005]
- **NAKAGAWA et al.** *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, 9580 [0005]
- **LEE et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 101, 093306, , 1 [0005]
- **MEHES et al.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, 11311 [0005]
- **TANAKA et al.** *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48 (93), 11392 [0005]
- *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, 1233 [0085]
- **M. S. ARNOLD et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, 053301 [0091]
- **H. UOYAMA et al.** *Nature*, 2012, vol. 492 (7428), 234-238 [0108]
- **K. MASUI et al.** *Organic Electronics*, 2013, vol. 14 (11), 2721-2726 [0108]

专利名称(译)	具有热活化延迟荧光材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">EP2984692A1</a>	公开(公告)日	2016-02-17
申请号	EP2014711446	申请日	2014-03-18
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP PARHAM AMIR HOSSAIN PFLUMM CHRISTOF JATSCH ANJA KAISER JOACHIM		
发明人	STOESSEL, PHILIPP PARHAM, AMIR HOSSAIN PFLUMM, CHRISTOF JATSCH, ANJA KAISER, JOACHIM		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L2251/552 H01L51/0003 H01L51/0004 H01L51/005 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0077 H01L51/5004 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5096 H01L51/56		
优先权	2013001797 2013-04-08 EP		
其他公开文献	EP2984692B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，其包含至少一种电子传导材料和具有小的单线态 - 三线态分离的发光材料的混合物。