



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2009/066061**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2008 003 143.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB2008/003872**
(86) PCT-Anmeldetag: **18.11.2008**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **28.05.2009**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **14.10.2010**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 51/52** (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0722846.3 **21.11.2007** **GB**

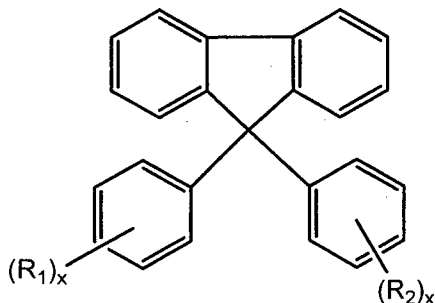
(74) Vertreter:
Prinz & Partner Patentanwälte, 80335 München

(71) Anmelder:
**Cambridge Display Technology Ltd., Cambourne,
Cambridgeshire, GB; Sumation Co. Ltd., Tokyo, JP**

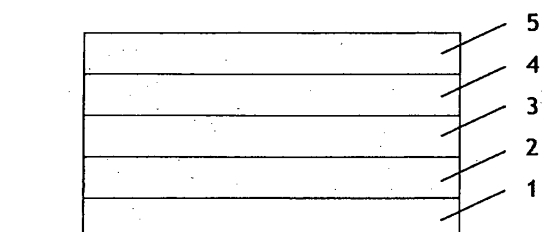
(72) Erfinder:
**Tierney, Brian, Cambourne, Cambridgeshire, GB;
Conway, Natasha, Cambourne, Cambridgeshire,
GB; McKiernan, Mary, Cambourne,
Cambridgeshire, GB**

(54) Bezeichnung: **Lichtemittierende Vorrichtung und Materialien dafür**

(57) Hauptanspruch: Organische lichtemittierende Vorrichtung mit einer Anode; einer Lochtransportschicht; einer lichtemittierenden Schicht; und einer Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochtransportschicht ein Polymer mit einer Grundeinheit umfasst, die eine Fluoreneinheit in der Polymerhauptkette umfasst und der allgemeinen Formel I genügt:



worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten bedeuten; jedes x unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl ist; und die Fluoreneinheit wahlweise kondensiert ist.



Beschreibung

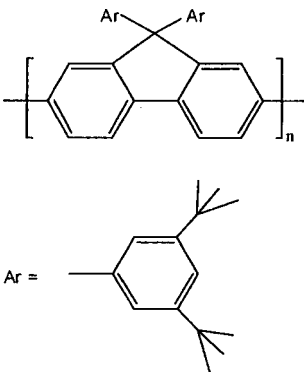
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft organische lichtemittierende Vorrichtungen mit einer Lochtransportschicht und zur Verwendung in der Lochtransportschicht geeignete Materialien.

[0002] Eine typische organische lichtemittierende Vorrichtung (OLED) umfasst ein Substrat, auf dem eine Anode, eine Kathode und eine zwischen der Anode und der Kathode befindliche und mindestens ein polymeres elektrolumineszierendes Material umfassende lichtemittierende Schicht gelagert sind. Im Betrieb werden Löcher durch die Anode in die Vorrichtung injiziert, und Elektronen werden durch die Kathode in die Vorrichtung injiziert. Die Löcher und Elektronen vereinigen sich in der lichtemittierenden Schicht, um ein Exziton zu bilden, das dann strahlungsaktiven Zerfall erfährt, um Licht zu emittieren. In der OLED können noch weitere Schichten vorhanden sein, zum Beispiel kann eine Schicht aus Lochinjektionsmaterial, wie zum Beispiel Poly(ethylendioxythiophen)/Polystyrolsulfonat (PEDOT/PSS), zwischen der Anode und der lichtemittierenden Schicht vorgesehen sein, um die Injektion von Löchern von der Anode in die lichtemittierende Schicht zu unterstützen. Ferner kann eine Lochtransportschicht zwischen der Anode und der lichtemittierenden Schicht vorgesehen sein, um den Transport von Löchern zu der lichtemittierenden Schicht zu unterstützen.

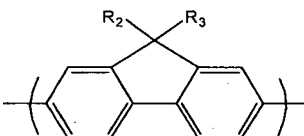
[0003] Zur Herstellung der Vorrichtung verwendete Polymere sind vorzugsweise in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, um ihre Abscheidung zu erleichtern. Ein Beispiel für lösliche Polymere sind Polyfluorene, die gute filmbildende Eigenschaften besitzen und ohne weiteres durch Suzuki- oder Yamamoto-Polymerisation gebildet werden können. Dies erlaubt ein hohes Maß an Kontrolle über die Regioregularität des resultierenden Polymers.

[0004] Die WO 99/20675 betrifft ein Verfahren zur Herstellung konjugierter Polymere. Es werden 9,9-disubstituierte Fluoreneinheiten offenbart, bei denen der Substituent ausgewählt ist aus C₁-C₂₀-Hydrocarbyl oder C₁-C₂₀-Hydrocarbyl mit ein oder mehr S-, N-, O-, P- oder Si-Atomen, C₄-C₁₆-Hydrocarbylcarbonyloxy, oder C₄-C₁₆-Alkyl(trialkylsiloxy). Weiterhin wird angegeben, dass die zwei Substituenten mit dem Kohlenstoff in Position 9 an dem Fluorenring eine C₅-C₂₀-Ringstruktur oder eine C₄-C₂₀-Ringstruktur bilden können, die ein oder mehr Heteroatome von S, N oder O enthält. Es wird nur ein n-Octylsubstituent dargestellt.

[0005] In J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 946–053 geht es um blau emittierende Homopolymere. Polymer 20b hat die Formel:

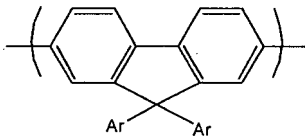


[0006] Die EP 1088875 offenbart elektrolumineszierende Vorrichtungen mit Polymeren auf Basis von Phenylanthracen. Eine Adamantan-Spacergruppe ist in das Polymer eingebaut, um den Tg-Wert zu erhöhen. Polymer 67 hat eine Grundeinheit der folgenden Formel:



worin R₂ = R₃ = 4-Methoxyphenyl ist. Das Polymer wird als lumineszierendes Material bezeichnet.

[0007] Die WO 02/092723 offenbart blau emittierende Polymere. Durch Einbau von 2,7-verknüpften 9,9-Diarylfuoren-Grundeinheiten in das elektrolumineszierende Polymer wird die Glasübergangstemperatur (T_g) erhöht. Es wird insbesondere eine Grundeinheit der Formel:

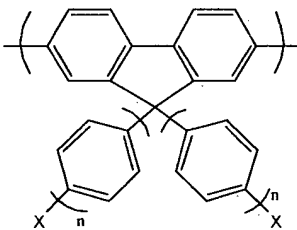


offenbart, worin vorzugsweise jedes Ar unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem optional substituierten Rest der Formel:



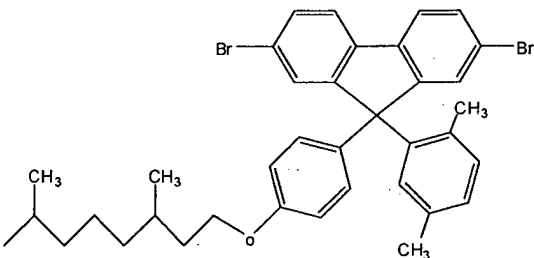
besteht, wobei $n = 1, 2$ oder 3 und R eine löslichmachende Gruppe oder Wasserstoff ist. Besonders bevorzugte R-Gruppen sind Wasserstoff und optional substituiertes Alkyl oder Alkoxy, am meisten bevorzugt ist R Wasserstoff oder Butyl.

[0008] Die WO 02/092724 betrifft den Elektronentransport und emittierende Polymere. Polymere gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung der WO 02/092724 haben eine erste Grundeinheit mit einer Gruppe der Formel:



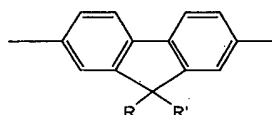
die substituiert oder unsubstituiert ist und worin $n = 1, 2$ oder 3 ist und X Wasserstoff oder eine Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkoxy-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Cyano-, Halogenid-, Halogenalkyl-, Halogenaryl-, Halogenheteroaryl- oder Alkoxygruppe ist. Vorzugsweise ist X Wasserstoff oder eine Alkylgruppe. Diese Polymere haben angeblich höhere Tg-Werte als die bisher als Elektronentransportmaterialien verwendeten Polymere. Es wird ein Tg-Wert von 175°C genannt. Auf Seite 9 heißt es, dass X vorzugsweise aus Methyl, Ethyl, n-Butyl, s-Butyl oder tertiärem Butyl ausgewählt ist.

[0009] Die US 6653438 betrifft konjugierte emittierende Polymere. Es wird ein Monomer zum Einbau in ein Polymer offenbart, das die folgende Formel hat:



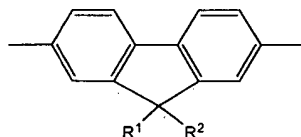
[0010] In Beispiel P4 wird dieses Monomer in ein Polymer mit einer Triphenylamin-Grundeinheit und einer zweiten, davon verschiedenen Fluoren-Grundeinheit eingebaut.

[0011] Die WO 2004/023573 offenbart ein Verfahren zur Bildung einer optischen Vorrichtung. Gemäß dem Verfahren wird eine erste Schicht über einer ersten Elektrode gebildet und eine zweite Schicht wird in Kontakt mit der ersten Schicht gebildet. Die erste Schicht wird durch eine oder mehrere von einer Wärmebehandlung, einer Vakuumbehandlung und einer Trocknungsbehandlung bei Umgebungstemperatur wenigstens teilweise unlöslich gemacht, bevor die zweite Schicht abgeschieden wird. Die erste Schicht wird durch Abscheiden eines ersten halbleitenden Materials gebildet und die zweite Schicht wird durch Abscheiden eines zweiten halbleitenden Materials gebildet. Es heißt, dass wenn eines oder beide von dem ersten und dem zweiten halbleitenden Material Polymere sind, die Polymere vorzugsweise konjugiert sind und dass weiterhin solche [konjugierten] Polymere vorzugsweise 9-substituierte oder 9,9-disubstituierte Fluoren- oder 2,7-Diyl-Grundeinheiten umfassen, am meisten bevorzugt optional substituierte Einheiten der Formel:



worin R und R' unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff oder optional substituiertem Alkyl, Alkoxy, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl und Heteroarylalkyl.

[0012] Die WO 2006/070185 betrifft Aminmonomere und -polymere. Es heißt, dass besonders bevorzugte Aminpolymere optional substituierte 2,7-verknüpfte Fluorene umfassen, am meisten bevorzugt Grundeinheiten der Formel:



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander aus Wasserstoff oder optional substituiertem Alkyl, Alkoxy, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl und Heteroarylalkyl ausgewählt sind. Auf Seite 18 wird angegeben, dass bevorzugte löchertransportierende Polymere AB-Copolymere oder eine "erste Grundeinheit" und eine Triarylamin-Grundeinheit sind. Die "erste Grundeinheit" ist definiert als eine, die aus Arylen-Grundeinheiten ausgewählt ist.

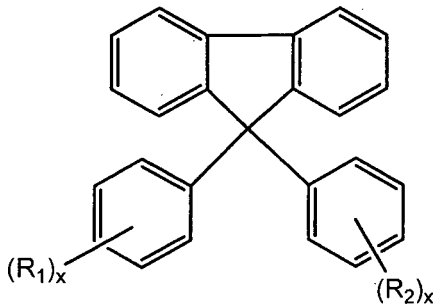
[0013] Es besteht immer ein Bedarf an der Bereitstellung neuer und, vorzugsweise, verbesserter Materialien für die Lochtransportschicht in einer lichtemittierenden Vorrichtung. Insbesondere ist es wünschenswert, neue und, vorzugsweise, verbesserte Materialien zu finden, die als gemeinsame Lochtransportschicht für blau, rot und grün elektrolumineszierende Materialien in einem Vollfarben-Display verwendet werden können.

[0014] Wie in WO 2004/023573 angegeben, kann es bei der Bildung der lichtemittierenden Vorrichtung vorzuziehen sein, die Lochtransportschicht vor Bildung der lichtemittierenden Schicht zu erhitzen. Mehr bevorzugt wird die Lochtransportschicht auf eine Temperatur über der Glasübergangstemperatur des löchertransportierenden Materials erhitzt. An sich ist es des weiteren wünschenswert, ein Lochtransportmaterial mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) bereitzustellen, so dass es auf eine Temperatur über diesem T_g-Wert erhitzt werden kann.

[0015] Die hier auftretenden Erfinder haben ganz unerwartet die obigen Probleme zumindest teilweise gelöst durch Bereitstellen eines neuen Lochtransportpolymers mit einer Grundeinheit, die dem Polymer eine erhöhte Stabilität verleiht (was zu einer besseren Lebensdauer bei Verwendung in einer Vorrichtung führt) und die zu einem Polymer mit einem wünschenswerten HOMO- und LUMO-Niveau hinsichtlich der Kompatibilität mit blau, rot und grün elektrolumineszierenden Materialien führen kann. Diese Vorteile werden erreicht, ohne dass die Grundeinheit den T_g-Wert des Polymers signifikant erhöht. Dieses Ergebnis war vollkommen unerwartet, da aus dem Stand der Technik zu entnehmen war, dass diese Grundeinheit den T_g-Wert des Polymers dramatisch erhöhen würde.

[0016] Bei lösungsverarbeiteten Vorrichtungen ist es natürlich wichtig, dass die emittierende Schicht die darunterliegende Lochtransportschicht nicht auflöst, wenn sie aus Lösung abgeschieden wird. Die hier auftretenden Erfinder haben überraschend festgestellt, dass Lochtransportmaterialien mit niedrigem T_g-Wert leichter unlöslich gemacht werden als Materialien mit höherem T_g-Wert.

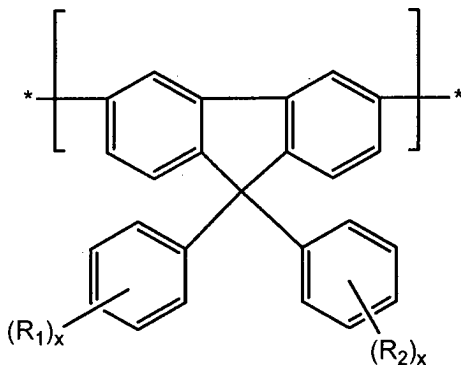
[0017] An sich stellt eine erste Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung eine organische lichtemittierende Vorrichtung bereit, die eine Anode; eine Lochtransportschicht; eine lichtemittierende Schicht; und eine Kathode umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochtransportschicht ein Polymer mit einer Grundeinheit umfasst, die eine Fluoreneinheit in der Polymerhauptkette umfasst und der allgemeinen Formel I genügt:



I

worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten repräsentieren; jedes x unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl ist; und die Fluoreneinheit wahlweise kondensiert ist.

[0018] Vorzugsweise ist die Fluoreneinheit nicht kondensiert, und die Grundeinheit gemäß der ersten Ausgestaltung der Erfindung genügt der allgemeinen Formel Ia:



Ia

[0019] Die Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I erlaubt die Abstimmung des Zwischenkettenabstands, wobei gleichzeitig sichergestellt ist, dass der Tg-Wert des Polymers für die Verarbeitung der Vorrichtung praktisch ist. Dies kann zum Teil durch entsprechende Wahl der Kettenlänge erreicht werden. Die Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I verleiht Exzitonen ferner eine verbesserte Stabilität und längere Lebensdauer.

[0020] Außerdem wurde entdeckt, dass durch Verwendung eines Lochtransportpolymers mit einer Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I eine Verringerung der Ansteuerspannung für die Vorrichtung erreicht werden kann. Dieses Ergebnis war überraschend, da bisher angenommen wurde, dass die Ansteuerspannung durch die Lochtransport-Grundeinheiten in der Lochtransportschicht oder in der lichtemittierenden Schicht gesteuert wird.

[0021] Die hierin beschriebene organische lichtemittierende Vorrichtung besteht vorzugsweise in einem Vollfarben-Display mit blauen, roten und grünen Licht emittierenden Schichten, wobei die Lochtransportschicht den blau, rot und grün elektrolumineszierenden Materialien gemeinsam ist.

[0022] Unter einem "rot elektrolumineszierenden Material" ist ein organisches Material zu verstehen, das durch Elektrolumineszenz Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 600–750 nm, vorzugsweise 600–700 nm, mehr bevorzugt 610–650 nm und am meisten bevorzugt mit einem Emissionspeak um 650–660 nm emittiert.

[0023] Unter einem "grün elektrolumineszierenden Material" ist ein organisches Material zu verstehen, das durch Elektrolumineszenz Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 510–580 nm, vorzugsweise 510–570 nm emittiert.

[0024] Unter einem "blau elektrolumineszierenden Material" ist ein organisches Material zu verstehen, das durch Elektrolumineszenz Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 400–500 nm, mehr bevorzugt

430–500 nm emittiert.

[0025] Der Tg-Wert des Lochtransportpolymers liegt vorzugsweise unter 200°C, mehr bevorzugt unter 175°C. Der Tg-Wert des Lochtransportpolymers ist durch Differentialscanningkalorimetrie messbar. Die hierin angegebenen Werte sind mit 40 Grad/Minute gemessen.

[0026] Das Lochtransportpolymer wurde vorzugsweise nach dem Abscheiden erhitzt, vorzugsweise auf 180–200°C während 20–60 Minuten, um das Polymer unlöslich zu machen. Vorzugsweise ist die Schicht bis in eine Tiefe von mindestens 5–10 nm unlöslich.

[0027] Wenngleich dies nicht wesentlich ist, kann das Lochtransportpolymer mit vernetzbaren Einheiten versehen sein, die nach dem Abscheiden des Polymers vernetzt werden.

[0028] Geeignete Einheiten, die zum Vernetzen in dem Lochtransportpolymer vorhanden sein sollen, und geeignete Techniken dafür sind dem Fachmann bekannt, zum Beispiel aus WO 96/20253, WO 05/49686 und WO 05/052027.

[0029] Vorzugsweise ist das Lochtransportpolymer löslich, so dass es aus Lösung abgeschieden werden kann, um eine Schicht zu bilden. Geeignete Lösungsmittel für Polyarylene, insbesondere Polyfluorene, sind Mono- oder Polyalkylbenzole wie zum Beispiel Toluol und Xylol. Besonders bevorzugte Techniken zum Abscheiden aus Lösung sind das Schleuderbeschichten und Tintenstrahldrucken.

[0030] Die zwischen Anode und lichtemittierender Schicht befindliche Lochtransportschicht hat vorzugsweise ein HOMO-Niveau von 4,5 bis 5,8, mehr bevorzugt um 4,8–5,5 eV. Das HOMO-Niveau kann durch cyclische Voltammetrie gemessen werden.

[0031] Die Fluoreneinheit in der Grundeinheit der allgemeinen Formel (I) ist vorzugsweise nicht mit weiteren Ringstrukturen kondensiert. Sie kann jedoch zu Einheiten wie zum Beispiel Benzofluoren oder Indenofluoren kondensiert sein. Für den Fall, dass sie nicht kondensiert ist, ist die Fluoreneinheit vorzugsweise mit benachbarten Einheiten über ihre Positionen 2 und 7 verknüpft, um ihre Konjugation mit benachbarten Einheiten zu maximieren. In bestimmten Fällen kann es jedoch vorteilhaft sein, die Fluoreneinheit über ihre Position 3 und/oder 6 zu verknüpfen, um das Maß der Konjugation in dem Polymer zu verringern und dadurch ihren Bandabstand zu vergrößern.

[0032] Vorzugsweise repräsentiert eines oder beide von R₁ und R₂ einen Substituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe. Mehr bevorzugt repräsentiert eines oder beide von R₁ und R₂ einen Substituenten mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen.

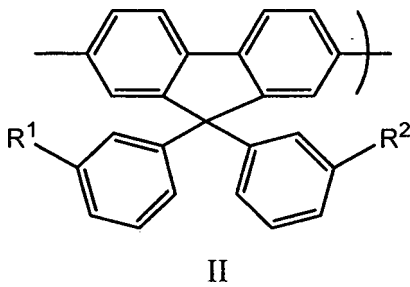
[0033] Mehr bevorzugt repräsentiert eines oder beide von R₁ und R₂ einen Substituenten, der eine Polyethylenglycolkette oder eine Alkoxykette umfasst.

[0034] Bei einer Ausführungsform befindet sich mindestens eines von R₁ und R₂ in einer meta-Stellung an dem Phenylring. Bevorzugte Substituenten, die in meta-Stellung vorliegen sollen, sind Alkylgruppen, vorzugsweise mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen. Die Alkylgruppe kann linear oder verzweigt sein.

[0035] Vorteilhafterweise wurde festgestellt, dass Fluoreneinheiten gemäß der allgemeinen Formel I mit Substituenten in meta-Stellung(en) eine überlegene Lebensdauer, aber im Wesentlichen denselben Tg-Wert wie das äquivalente Polymer haben, bei dem die Grundeinheit der Formel I durch eine 9,9-Dioctylfluoren-Grundeinheit ersetzt ist.

[0036] Bei einer Ausführungsform befindet sich sowohl R₁ als auch R₂ in meta-Stellung.

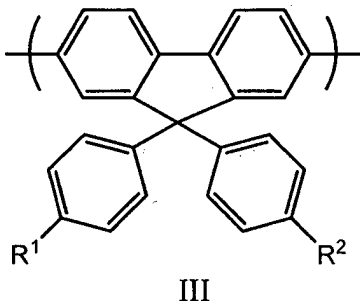
[0037] Die Grundeinheit kann der allgemeinen Formel II genügen:



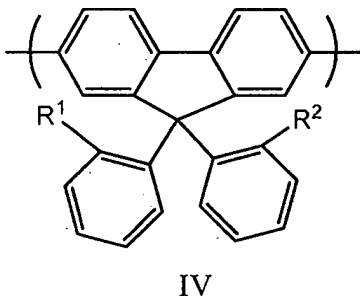
[0038] Bei einer weiteren Ausführungsform befindet sich mindestens eines von R_1 und R_2 in der para-Stellung des Phenylrings. Bevorzugte Substituenten, die sich in para-Stellung befinden sollen, haben fünf oder mehr Kohlenstoffatome.

[0039] Bei einer Ausführungsform befindet sich sowohl R_1 als auch R_2 in para-Stellung und vorzugsweise hat jedes fünf oder mehr Kohlenstoffatome.

[0040] Die Grundeinheit kann der allgemeinen Formel III genügen:



[0041] Die Grundeinheit kann der allgemeinen Formel IV genügen:

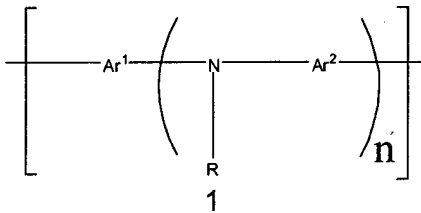


[0042] Gemäß der Erfindung kann die Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I in einem Ringsystem bestehen, das eine erweiterte Konjugation umfasst, wie zum Beispiel eine leiterartige Einheit oder ein Indenofluoren.

[0043] Die Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I wird im Allgemeinen nicht verantwortlich sein für den Transport von Löchern in dem Lochtransportpolymer. An sich ist das Lochtransportpolymer vorzugsweise ein Copolymer. Das Lochtransportpolymer umfasst vorzugsweise eine Lochtransport-Grundeinheit, wie zum Beispiel eine Triarylamin-Grundeinheit.

[0044] Das Lochtransportpolymer umfasst vorzugsweise von 10 bis 80 Mol-% Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I, mehr bevorzugt 30 bis 80 Mol-%, noch mehr bevorzugt 50 bis 80 Mol-% oder 30 bis 60 Mol-%.

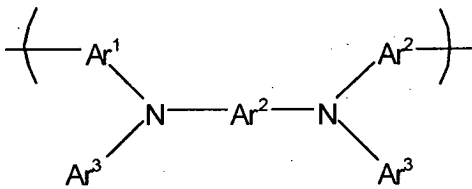
[0045] Vorzugsweise umfasst das Lochtransportpolymer eine Triarylamin-Grundeinheit. Bevorzugte Triarylamin-Grundeinheiten können aus jenen ausgewählt werden, die der Formel 1 genügen:



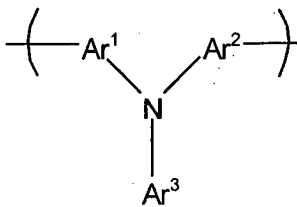
worin Ar^1 und Ar^2 optional substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppen sind, n größer oder gleich 1, vorzugsweise 1 oder 2 ist, und R H oder ein Substituent ist, vorzugsweise ein Substituent. R ist vorzugsweise Alkyl oder Aryl oder Heteroaryl, am meisten bevorzugt Aryl oder Heteroaryl. Jede der Aryl- oder Heteroarylgruppen in der Einheit gemäß Formel 1 kann substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind Alkyl- und Alkoxygruppen.

[0046] Jede der Aryl- oder Heteroarylgruppen (d. h. Ar^1 , Ar^2 und R in dem Fall, wo R Aryl oder Heteroaryl ist) in der Grundeinheit der Formel 1 kann durch eine direkte Bindung oder ein zweiwertiges Bindungsatom oder eine Bindungsgruppe verknüpft sein. Bevorzugte zweiwertige Bindungsatome und -gruppen sind O, S; substituiertes N; und substituiertes C.

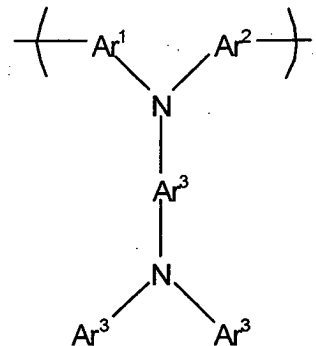
[0047] Besonders bevorzugte Einheiten gemäß Formel 1 sind Einheiten der Formeln 2 bis 4:



2



3

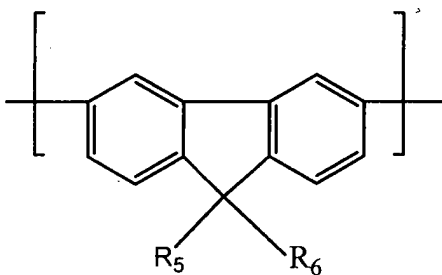


4

worin Ar^1 und Ar^2 der obigen Definition entsprechen; und Ar^3 eine optional substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist. Soweit vorhanden sind bevorzugte Substituenten für Ar^3 Alkyl- und Alkoxygruppen. Jeweils zwei der Aryl- oder Heteroarylgruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 können optional durch eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Bindungsgruppe oder ein Bindungsatom verknüpft sein. Soweit vorhanden verknüpft eine direkte Bindung, eine Bindungsgruppe oder ein Bindungsatom vorzugsweise zwei Aryl- oder Heteroarylgruppen, die an einem gemeinsamen N-Atom hängen.

[0048] Bevorzugte Lochtransportpolymere sind Copolymere mit einer Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I und einer Triarylamin-Grundeinheit.

[0049] Weitere Grundeinheiten können vorhanden sein, zum Beispiel eine weitere Fluoren-Grundeinheit, vorzugsweise ein optional substituiertes, 2,7-verknüpftes Fluoren, noch mehr bevorzugt gemäß der allgemeinen Formel 22:



22

worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander aus Wasserstoff oder optional substituiertem Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryl-

alkyl, Heteroaryl und Heteroarylalkyl ausgewählt sind. Mehr bevorzugt umfasst mindestens eines von R¹ und R² eine optional substituierte C₄-C₂₀-Alkyl- oder -Arylgruppe.

[0050] Bei einer Ausführungsform umfasst das Lochtransportpolymer vorzugsweise eine 2,7-verknüpfte 9,9-Dialkylfluoren-Grundeinheit oder eine 2,7-verknüpfte 9,9-Dialkoxyfluoren-Grundeinheit.

[0051] Ein bevorzugtes Lochtransportpolymer gemäß der Erfindung besteht aus einer 9,9-Dialkyl- oder Dialkoxyfluoren-Grundeinheit, einer Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I und aus ein oder mehr verschiedenen Triarylamin-Grundeinheiten.

[0052] Ein weiteres bevorzugtes Lochtransportpolymer gemäß der Erfindung besteht aus einer Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I und aus ein oder mehr verschiedenen Triarylamin-Grundeinheiten.

[0053] Vorzugsweise besitzt die lichtemittierende Vorrichtung ferner eine zwischen der Anode und der Lochtransportschicht befindliche Lochinjektionsschicht. Vorzugsweise umfasst die Lochinjektionsschicht ein leitfähiges organisches oder anorganisches Material. Geeignete leitfähige organische Materialien umfassen typischerweise eine geladene Spezies, insbesondere ein geladenes Material wie zum Beispiel ein geladenes Polymer, mit einem ladungsausgleichenden Dotiermittel. Beispiele für dotierte organische Lochinjektionsmaterialien sind dotiertes Poly(ethylendioxythiophen) (PEDT), insbesondere mit einer ladungsausgleichenden Polysäure wie zum Beispiel Polystyrolsulfonat (PSS) dotiertes PEDT gemäß EP 0901176 und EP 0947123, Polyacrylsäure oder eine fluorierte Sulfonsäure, zum Beispiel Nafion[®]; Polyanilin gemäß US 5723873 und US 5798170; und Poly(thienothiophen). Beispiele für leitfähige anorganische Materialien sind Übergangsmetalloxide wie zum Beispiel VOx, MoOx und RuOx gemäß dem Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750–2753.

[0054] Bei einer weiteren Ausführungsform haben eine oder beide Phenylseitengruppen in der Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I einen oder mehrere, vorzugsweise zwei, Substituenten. Wenn eine oder beide Phenylseitengruppen zwei Substituenten hat bzw. haben, befindet sich vorzugsweise ein Substituent in jeder meta-Stellung an dem Phenylring.

[0055] Eine zweite Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung stellt ein Polymer bereit, das zur Verwendung als Lochtransportpolymer in einer lichtemittierenden Vorrichtung geeignet ist, wobei das Polymer eine Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I aufweist, worin die Fluoreneinheit, R₁ und R₂ und x der obigen Definition in Zusammenhang mit Formel I entsprechen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Glasübergangstemperatur unter 175°C hat.

[0056] Vorzugsweise ist das Polymer gemäß der zweiten Ausgestaltung ein Copolymer.

[0057] Vorzugsweise haben bei dem Polymer gemäß der zweiten Ausgestaltung beide Phenylseitengruppen einen para-Substituenten (mehr bevorzugt mit jeweils mehr als 3 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen) oder beide Phenylgruppen haben einen meta-Substituenten.

[0058] Das Polymer gemäß der zweiten Ausgestaltung kann der Definition für ein Lochtransportpolymer gemäß der ersten Ausgestaltung der Erfindung entsprechen.

[0059] Eine dritte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung stellt ein zur Herstellung eines konjugierten Polymers geeignetes Monomer bereit, umfassend:

(A) eine Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel I, worin R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten repräsentieren; und

(B) zwei reaktionsfähige Abgangsgruppen,

worin:

(i) R₁ und R₂ sich jeweils unabhängig voneinander in para-Stellung befinden und fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthalten; oder

(ii) R₁ und R₂ sich jeweils unabhängig voneinander in meta-Stellung befinden und fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthalten; oder

(iii) eines von R₁ und R₂ sich in einer meta-Stellung befindet und das andere von R₁ und R₂ sich in der para-Stellung befindet und R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthalten.

[0060] Die zwei reaktionsfähigen Abgangsgruppen sind vorzugsweise unabhängig voneinander aus der

Gruppe ausgewählt, die aus Borderivatgruppen wie zum Beispiel Boronsäure oder Boronester und aus Abgangsgruppen besteht, die sich am Metalleinschub beteiligen können, wie zum Beispiel Halogene (vorzugsweise Chlor, Brom oder Iod, am meisten bevorzugt Brom), Tosylat, Mesylat und Triflat.

[0061] Eine vierte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer anhand der ersten Ausgestaltung definierten lichtemittierenden Vorrichtung bereit, mit einem Schritt des Abscheidens der Lochtransportschicht und dann des Erwärmens der Lochtransportschicht.

[0062] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der beigefügten Figuren beschrieben; darin zeigen:

[0063] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung einer Vorrichtung gemäß der Erfindung; und

[0064] [Fig. 2](#) Kurven für Leuchtdichte vs. Zeit für die in Beispiel 1 genannten Vorrichtungen.

[0065] Die Ausführungsform von [Fig. 1](#) veranschaulicht eine Vorrichtung gemäß der Erfindung, wobei die Vorrichtung gebildet wird, indem zunächst eine Anode **1** auf einem Substrat gebildet wird und anschließend eine leitfähige Lochinjektionsschicht **2**; eine Lochtransportschicht **3**; eine lichtemittierende Schicht **4** und eine Kathode **5** abgeschieden werden. Es versteht sich jedoch, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung auch gebildet werden könnte, indem zunächst eine Kathode auf einem Substrat gebildet wird und anschließend weitere Schichten und schließlich eine Anode abgeschieden werden. Eine Elektronentransportschicht kann zwischen der lichtemittierenden Schicht und der Kathode vorhanden sein. Falls vorhanden, hat eine Elektronentransportschicht vorzugsweise ein LUMO-Niveau um 3–3,5 eV.

[0066] Die Anode besteht vorzugsweise aus ITO.

[0067] Die Kathode ist aus Materialien ausgewählt, die eine Austrittsarbeit haben, welche die Injektion von Elektronen in die elektrolumineszierende Schicht erlaubt. Weitere Faktoren beeinflussen die Wahl der Kathode, wie zum Beispiel die Möglichkeit schädlicher Wechselwirkungen zwischen der Kathode und dem elektrolumineszierenden Material. Die Kathode kann aus einem einzigen Material wie zum Beispiel einer Aluminiumschicht bestehen. Alternativ kann sie mehrere Metalle umfassen, zum Beispiel eine Doppelschicht aus Calcium und Aluminium gemäß WO 98/10621, elementares Barium gemäß WO 98/57381, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 und WO 02/84759, oder eine dünne Schicht aus einer Verbindung, welche die Elektroneninjektion unterstützt, zum Beispiel aus einem Metallfluorid wie Lithiumfluorid gemäß WO 00/48258 oder Bariumfluorid gemäß Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001; oder aus einem Metalloxid, insbesondere einem Alkali- oder Erdalkalimetalloxid wie zum Beispiel Bariumoxid. Um für eine effiziente Injektion von Elektronen in die Vorrichtung zu sorgen, hat die Kathode vorzugsweise eine Austrittsarbeit kleiner als 3,5 eV, mehr bevorzugt kleiner als 3,2 eV, am meisten bevorzugt kleiner als 3 eV.

[0068] Optische Vorrichtungen sind im Allgemeinen empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff. Demnach hat das Substrat vorzugsweise gute Sperreigenschaften, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff in die Vorrichtung zu verhindern. Das Substrat ist normalerweise Glas, doch können auch alternative Substrate verwendet werden, insbesondere wenn eine Biegsamkeit der Vorrichtung erwünscht ist. Zum Beispiel kann das Substrat einen Kunststoff umfassen, wie in US 6268695, die ein Substrat aus alternierenden Kunststoff- und Sperrschichten offenbart, oder ein Laminat aus dünnem Glas und Kunststoff gemäß EP 0949850.

[0069] Die Vorrichtung ist vorzugsweise mit einem Verkapselungsmaterial gekapselt, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu verhindern. Geeignete Verkapselungsmittel sind zum Beispiel eine Glasplatte, Folien mit geeigneten Sperreigenschaften wie zum Beispiel alternierende Stapel von Polymer und Dielektrikum gemäß beispielsweise WO 01/81649 oder ein luftdichter Behälter gemäß beispielsweise WO 01/19142. Ein Gettermaterial zur Absorption von Luftfeuchtigkeit und/oder -sauerstoff, die/der das Substrat oder Verkapselungsmaterial durchdringen kann, kann zwischen dem Substrat und dem Verkapselungsmaterial angeordnet sein.

[0070] In einer praktischen Vorrichtung ist mindestens eine der Elektroden halbdurchlässig, damit Licht absorbiert werden kann (im Falle einer lichtempfindlichen Vorrichtung) oder abgestrahlt werden kann (im Falle einer OLED). Wenn die Anode lichtdurchlässig ist, umfasst sie typischerweise Indiumzinnoxid. Beispiele für lichtdurchlässige Kathoden sind zum Beispiel in GB 2348316 offenbart.

[0071] Die lichtemittierende Schicht kann aus dem elektrolumineszierenden Material allein bestehen oder

kann das elektrolumineszierende Material in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Materialien umfassen. Insbesondere kann das elektrolumineszierende Material mit Loch- und/oder Elektronentransportmaterialien vermischt sein, wie zum Beispiel in WO 99/48160 offenbart. Alternativ kann das elektrolumineszierende Material kovalent an ein Ladungstransportmaterial gebunden sein.

[0072] Geeignete elektrolumineszierende Polymere zur Verwendung in der lichtemittierenden Schicht sind Poly(arylvinylene) wie zum Beispiel Poly(p-phenylvinylene) und Polyarylene wie zum Beispiel: Polyfluorene, insbesondere 2,7-verknüpfte 9,9-Dialkylpolyfluorene oder 2,7-verknüpfte 9,9-Diarylpolyfluorene; Polyspirofluorene, insbesondere 2,7-verknüpfte Poly-9,9-spirofluorene; Polyindenofluorene, insbesondere 2,7-verknüpfte Polyindenofluorene; Polyphenylene, insbesondere alkyl- oder alkoxy-substituiertes Poly-1,4-phenylen. Solche Polymere sind zum Beispiel in Adv. Mater. 2000 12(23) 1737–1750 und darin genannten Veröffentlichungen offenbart.

[0073] In der Vorrichtung verwendete Polymere sind vorzugsweise konjugiert und umfassen somit eine Arylen-Grundeinheit, insbesondere: 1,4-Phenylene-Grundeinheiten gemäß J. Appl. Phys. 1996, 79, 934; Fluorene-Grundeinheiten gemäß EP 0842208; Indenofluorene-Grundeinheiten gemäß z. B. Macromolecules 2000, 33(6), 2016–2020; und Spirofluorene-Grundeinheiten gemäß z. B. EP 0707020. Jede dieser Grundeinheiten ist optional substituiert. Beispiele für Substituenten sind löslichmachende Gruppen wie zum Beispiel C₁₋₂₀-Alkyl oder -Alkoxy; Elektronen abziehende Gruppen wie zum Beispiel Fluor, Nitro oder Cyano; und, im Falle von anderen Polymeren als den in der Lochtransportschicht verwendeten, Substituenten zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers.

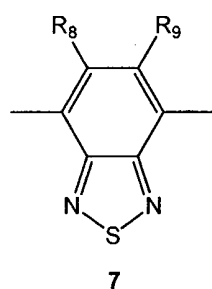
[0074] Ein Polymer mit einer Arylen-Grundeinheit wie oben erwähnt kann eine oder mehrere Funktionen des Lochtransports, des Elektronentransports und der Emission bereitstellen, je nachdem auf welcher Schicht der Vorrichtung es verwendet wird und je nach Art der weiteren Grundeinheiten.

[0075] Insbesondere:

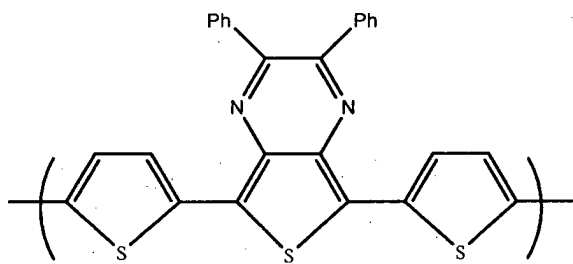
- kann zum Elektronentransport ein Homopolymer mit einer Arylen-Grundeinheit benutzt werden, insbesondere wie oben erwähnt, zum Beispiel ein Homopolymer von 9,9-Dialkylfluoren-2,7-diyl.
- kann zum Lochtransport und/oder zur Emission ein Copolymer mit einer Arylen-Grundeinheit, insbesondere wie oben erwähnt, und einer Triarylamin-Grundeinheit benutzt werden, insbesondere mit einer aus Formel 1 bis 4 ausgewählten Grundeinheit.

[0076] Besonders bevorzugte Lochtransportpolymere dieser Art sind Copolymere mit einer Arylen-Grundeinheit, insbesondere wie oben erwähnt, und mit einer Triarylamin-Grundeinheit.

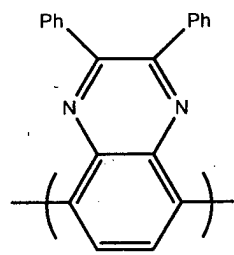
- Ein Copolymer mit einer Arylen-Grundeinheit, insbesondere wie oben erwähnt, und einer Heteroarylen-Grundeinheit kann zum Ladungstransport oder zur Emission benutzt werden. Bevorzugte Heteroarylen-Grundeinheiten sind aus den Formeln 7 bis 21 ausgewählt:



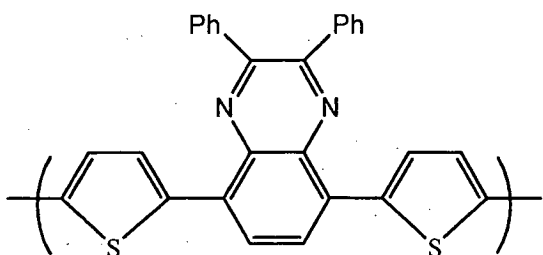
worin R₈ und R₉ gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Substituentengruppe sind, vorzugsweise Alkyl, Aryl, Perfluoralkyl, Thioalkyl, Cyano, Alkoxy, Heteroaryl, Alkylaryl oder Arylalkyl. Zur leichteren Herstellung sind R₆ und R₇ vorzugsweise identisch. Mehr bevorzugt sind sie identisch und jeweils eine Phenylgruppe.



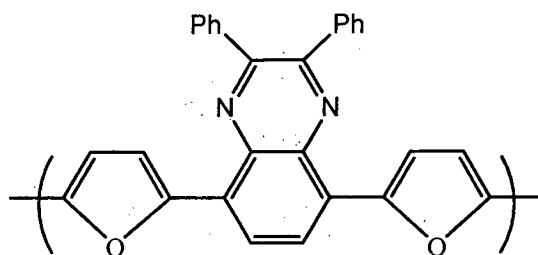
8



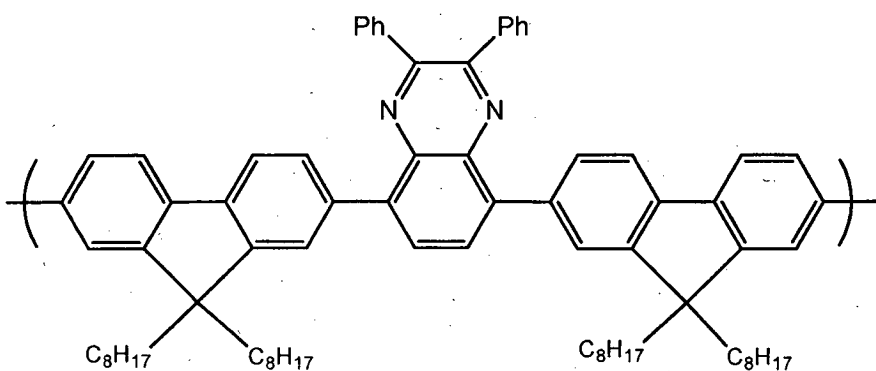
9



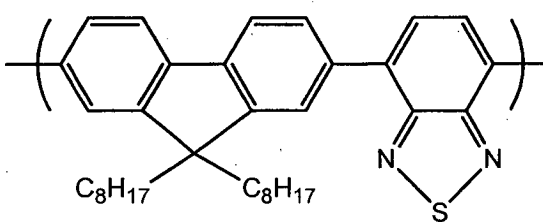
10



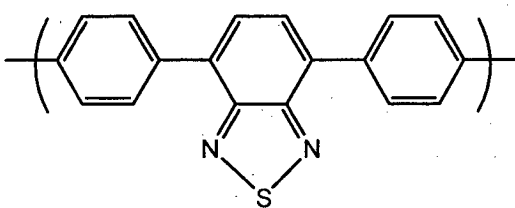
11



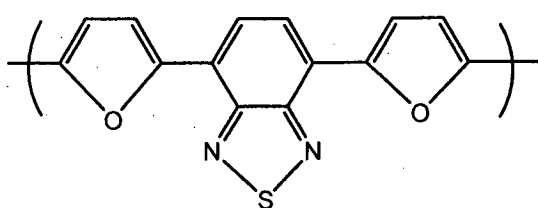
12



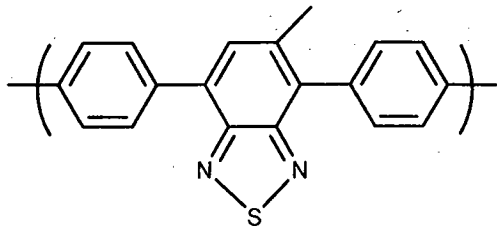
13



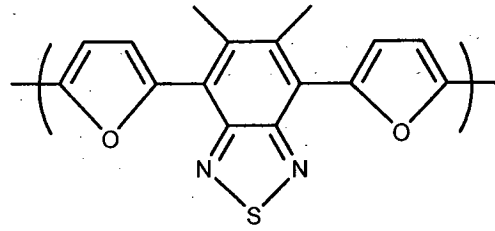
14



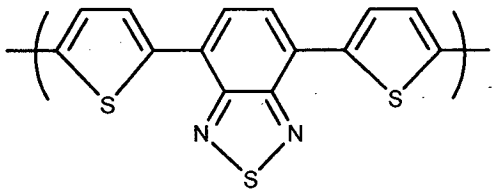
15



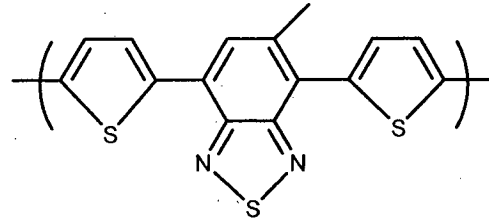
16



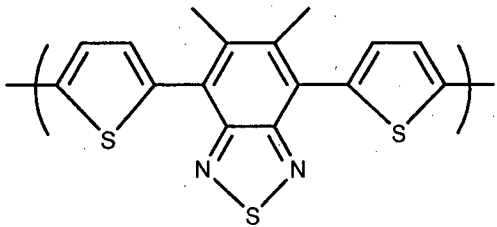
17



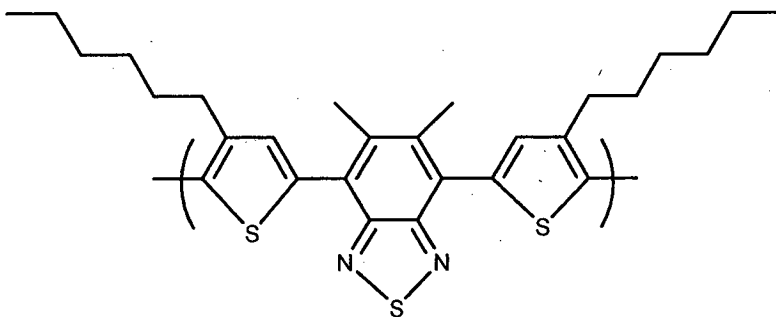
18



19



20



21

[0077] Elektrolumineszierende Copolymere können einen elektrolumineszierenden Bereich und mindestens einen von einem Lochtransportbereich und einem Elektronentransportbereich umfassen, wie zum Beispiel in WO 00/55927 und US 6353083 offenbart. Wenn nur einer von einem Lochtransportbereich und einem Elektronentransportbereich vorgesehen ist, dann kann der elektrolumineszierende Bereich auch die jeweils andere von der Lochtransport- und Elektronentransportfunktionalität bereitstellen.

[0078] Die verschiedenen Bereiche in einem solchen Polymer können entlang der Polymerhauptkette vorgesehen sein, wie in US 6353083, oder als Seitengruppen an der Polymerhauptkette, wie in WO 01/62869.

[0079] Bevorzugte Verfahren zur Herstellung konjugierter Polymere sind die Suzuki-Polymerisation, wie zum Beispiel in WO 00/53656 beschrieben, und die Yamamoto-Polymerisation, wie zum Beispiel beschrieben in T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153–1205. Diese Polymerisationstechniken arbeiten beide mit einem "Metalleinschub", wobei das Metallatom eines Metallkomplekxkatalysators zwischen einer Arylgruppe und einer Abgangsgruppe eines Monomers eingeschoben wird. Bei der Yamamoto-Polymerisation wird ein Nickelkomplekxkatalysator verwendet; bei der Suzuki-Polymerisation wird ein Palladiumkom-

plexkatalysator verwendet.

[0080] Bei der Synthese eines linearen Polymers durch Yamamoto-Polymerisation wird zum Beispiel ein Monomer mit zwei reaktionsfähigen Halogengruppen verwendet. Analog dazu ist bei dem Verfahren der Suzuki-Polymerisation mindestens eine reaktionsfähige Gruppe eine Borderivatgruppe wie zum Beispiel eine Borsäure oder Boronester, und die andere reaktionsfähige Gruppe ist ein Halogen. Bevorzugte Halogene sind Chlor, Brom und Iod, am meisten bevorzugt Brom.

[0081] Es versteht sich daher, dass Grundeinheiten und Endgruppen mit Arylgruppen, wie sie in der gesamten Anmeldung dargestellt sind, von einem Monomer mit einer geeigneten Abgangsgruppe hergeleitet werden können.

[0082] Die Suzuki-Polymerisation kann zur Herstellung von regioregulären, Block- und statistischen Copolymeren verwendet werden. Insbesondere können Homopolymere oder statistische Copolymere hergestellt werden, wenn eine reaktionsfähige Gruppe ein Halogen ist und die andere reaktionsfähige Gruppe eine Borderivatgruppe ist. Alternativ können Block- oder regioreguläre, insbesondere AB-Copolymere hergestellt werden, wenn beide reaktionsfähigen Gruppen eines ersten Monomers Bor sind und beide reaktionsfähigen Gruppen eines zweiten Monomers Halogen sind.

[0083] Als Alternative zu Halogeniden sind andere Abgangsgruppen, die sich am Metalleinschub beteiligen können, Gruppen wie zum Beispiel Tosylat, Mesylat und Triflat.

[0084] Ein einziges Polymer oder mehrere Polymere können aus Lösung abgeschieden werden, um eine Schicht zu bilden. Geeignete Lösungsmittel für Polyarylene, insbesondere Polyfluorene, sind Mono- oder Polyalkylbenzole wie zum Beispiel Toluol und Xylol. Besonders bevorzugte Techniken zum Abscheiden aus Lösung sind das Schleuderbeschichten und Tintenstrahldrucken.

[0085] Das Schleuderbeschichten eignet sich besonders für Vorrichtungen, bei denen es nicht notwendig ist, das elektrolumineszierende Material mit einem Muster zu versehen – zum Beispiel bei Beleuchtungsanwendungen oder bei einfachen segmentierten Monochrom-Displays.

[0086] Das Tintenstrahldrucken eignet sich besonders für Displays mit hohem Informationsgehalt, insbesondere für Vollfarben-Displays. Das Tintenstrahldrucken von OLEDs wird zum Beispiel in EP 0880303 beschrieben.

[0087] Wenn mehrere Schichten der Vorrichtung durch Lösungsverarbeitung gebildet werden, dann kennt der Fachmann Techniken, um das Vermischen benachbarter Schichten zu verhindern, zum Beispiel durch Vernetzen einer Schicht vor dem Abscheiden der nächsten Schicht oder durch entsprechende Wahl der Materialien für benachbarte Schichten, so dass das Material, aus dem die erste dieser Schichten gebildet wird, in dem zum Abscheiden der zweiten Schicht verwendeten Lösungsmittel nicht löslich ist.

[0088] Zahlreiche Wirtsmaterialien für phosphoreszierende Emittier werden im Stand der Technik beschrieben, so zum Beispiel "kleinmolekulige" Wirtsmaterialien wie zum Beispiel 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl, bekannt als CBP, und (4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin), bekannt als TCTA, offenbart in Ikai et al. (Appl. Phys. Lett., 79 Nr. 2, 2001, 156); und Triarylamine wie zum Beispiel Tris-4-(N-3-methylphenyl-N-phenyl)phenylamin, bekannt als MTDATA. Polymere sind ebenfalls als Wirtsmaterialien bekannt, insbesondere Homopolymere wie Poly(vinylcarbazol), offenbart zum Beispiel in Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280; Polyfluorene in Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206 und Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006; Poly[4-(N-4-vinylbenzyloxyethyl, N-Methylamino)-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)naphthalimid] in Adv. Mater. 1999, 11(4), 285; und Poly(para-phenylene) in J. Mater. Chem. 2003, 13, 50–55. Copolymere sind ebenfalls als Wirtsmaterialien bekannt.

[0089] Bevorzugte Metallkomplexe für die Emission umfassen optional substituierte Komplexe der Formel (X):



worin M ein Metall ist; L^1 , L^2 und L^3 jeweils eine Koordinierungsgruppe ist; q eine ganze Zahl ist; r und s jeweils unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl sind; und die Summe von $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ gleich der Zahl von Koordinationsstellen ist, die an M zur Verfügung stehen, wobei a die Zahl von Koordinationsstellen an L^1

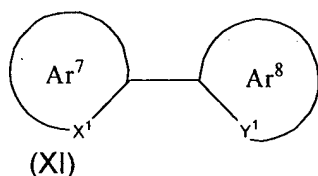
ist, b die Zahl von Koordinationsstellen an L^2 ist und c die Zahl von Koordinationsstellen an L^3 ist.

[0090] Schwere Elemente M bewirken eine starke Spin-Bahn-Kopplung, was ein rasches Intersystem-Crossing und rasche Emission aus Triplett-Zuständen (Phosphoreszenz) erlaubt. Geeignete Schwermetalle M sind zum Beispiel:

- Lanthaniden-Metalle wie Cer, Samarium, Europium, Terbium, Dysprosium, Thulium, Erbium und Neodym; und
- d-Block-Metalle, insbesondere jene in Reihe 2 und 3, d. h. die Elemente 39 bis 48 und 72 bis 80, insbesondere Ruthenium, Rhodium, Palladium, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold.

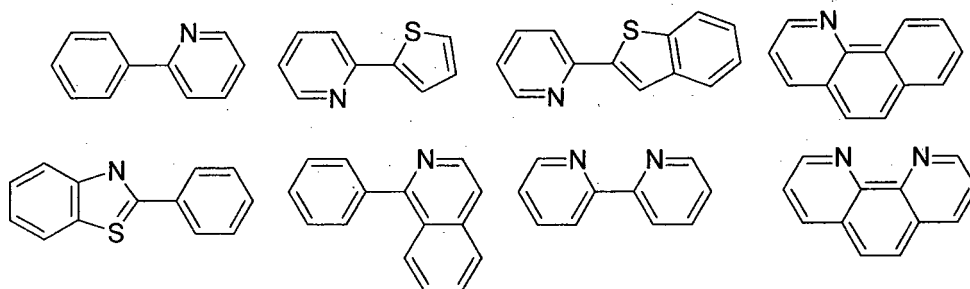
[0091] Geeignete Koordinierungsgruppen für die f-Block-Metalle sind Sauerstoff- oder Stickstoff-Donorsysteme wie zum Beispiel Carbonsäuren, 1,3-Diketonate, Hydroxycarbonsäuren, Schiffsche Basen einschließlich Acylphenole und Iminoacylgruppen. Lumineszierende Lanthaniden-Metallkomplexe erfordern bekanntlich Sensibilisierungsgruppen, deren angeregtes Triplett-Energieniveau höher ist als der erste angeregte Zustand des Metallions. Die Emission erfolgt aus einem f-f-Übergang des Metalls, und somit wird die Emissionsfarbe durch die Wahl des Metalls bestimmt. Die scharfe Emission ist im Allgemeinen schmal, was zu einer für Display-Anwendungen nützlichen Emission einer reinen Farbe führt.

[0092] Die d-Block-Metalle bilden metallorganische Komplexe mit Kohlenstoff- oder Stickstoffdonatoren wie Porphyrin oder zweizähligen Liganden der Formel (XI):



worin Ar^7 und Ar^8 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus optional substituiertem Aryl oder Heteroaryl; X^1 und Y^1 können gleich oder verschieden sein und sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Kohlenstoff oder Stickstoff; und Ar^7 und Ar^8 können miteinander kondensiert sein. Liganden, bei denen X^1 Kohlenstoff und Y^1 Stickstoff ist, sind besonders bevorzugt.

[0093] Beispiele für zweizählige Liganden sind nachfolgend dargestellt:



[0094] Jedes von Ar^7 und Ar^8 kann ein oder mehr Substituenten tragen. Besonders bevorzugte Substituenten sind Fluor oder Trifluormethyl, die zur Blauverschiebung der Emission des Komplexes verwendet werden können, wie in WO 02/45466, WO 02/44189, US 2002-117662 und US 2002-182441 offenbart; Alkyl- oder Alkoxygruppen gemäß JP 2002-324679; Carbazol, das bei Verwendung als emittierendes Material zur Unterstützung des Lochtransports zu dem Komplex verwendet werden kann, wie in WO 02/81448 offenbart; Brom, Chlor oder Iod, die zur Funktionalisierung des Liganden zur Anlagerung weiterer Gruppen verwendet werden können, wie in WO 02/68435 und EP 1245659 offenbart; und Dendronen, die verwendet werden können, um die Lösungsverarbeitbarkeit des Metallkomplexes zu erreichen oder zu verbessern, wie in WO 02/66552 offenbart.

[0095] Weitere Liganden, die sich zur Verwendung mit d-Block-Elementen eignen, sind Diketonate, insbesondere Acetylacetonat (acac); Triarylphosphine und Pyridin, die jeweils substituiert sein können.

[0096] Metallkomplexe der Hauptgruppe zeigen eine ligandenbasierte bzw. Ladungsübergangsemission. Bei diesen Komplexen wird die Emissionsfarbe durch die Wahl des Liganden sowie das Metall bestimmt.

[0097] Das Wirtsmaterial und der Metallkomplex können in Form einer physikalischen Mischung kombiniert werden. Alternativ kann der Metallkomplex chemisch an das Wirtsmaterial gebunden sein. Im Falle eines po-

lymeren Wirtsmaterials kann der Metallkomplex als ein an die Polymerhauptkette angelagerter Substituent chemisch gebunden sein, der als Grundeinheit in die Polymerhauptkette eingebaut ist oder als Endgruppe des Polymers vorgesehen ist, wie zum Beispiel in EP 1245659, WO 02/31896, WO 03/18653 und WO 03/22908 offenbart.

[0098] Eine ganze Reihe fluoreszierender Metallkomplexe mit niedrigem Molekulargewicht sind bekannt und wurden in organischen lichtemittierenden Vorrichtungen nachgewiesen [siehe z. B. Macromol. Sym. 125 (1997) 1–48, US-A 5,150,006, US-A 6,083,634 and US-A 5,432,014], insbesondere Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium. Geeignete Liganden für zwei- oder dreiwertige Metalle sind: Oxinoide, z. B. mit Sauerstoff-Stickstoff oder Sauerstoff-Sauerstoff Donoratomen, im Allgemeinen ein Stickstoff-Ringatom mit einem Sauerstoffatom als Substituent, oder mit einem Stickstoffatom als Substituent oder einem Sauerstoffatom mit einem Sauerstoffatom als Substituent, wie zum Beispiel 8-Hydroxychinolat und Hydroxychinolino-10-hydroxybenzo(h)chinolinato (II), Benzazole (III), Schiff'sche Basen, Azoindeole, Chromonderivate, 3-Hydroxyflavon und Carbonsäuren wie zum Beispiel Salicylatoaminocarboxylate und Estercarboxylate. Optionale Substituenten sind Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Cyano, Amino, Amido, Sulfonyl, Carbonyl, Aryl oder Heteroaryl an den (hetero)aromatischen Ringen, die die Emissionsfarbe modifizieren können.

BEISPIEL 1

[0099] Es wurde eine erste Vorrichtung mit der folgenden Struktur gebildet:
ITO/PEDOT:PSS/HTL1/Blaues Polymer/BaOx 5 nm/Al > 250 nm

[0100] Es wurde eine Vergleichsvorrichtung mit der folgenden Struktur gebildet:
ITO/PEDOT:PSS/HTL2/Blaues Polymer/BaOx 5 nm/Al > 250 nm

[0101] Die Lochtransportschicht und die blaue Polymerschicht wurden aus Lösung abgeschieden. Die Lochtransportschicht wurde vor dem Abscheiden der elektrolumineszierenden Schicht gebrannt.

[0102] Die Tg-Werte von HTL1 und HTL2 sind ähnlich.

[0103] Das blaue Polymer umfasst ein Polymer mit Fluoren- und Triarylamineinheiten, wie zum Beispiel in WO 02/092723 offenbart.

[0104] Die Lochtransportschicht "HTL1" der ersten Vorrichtung umfasst ein Lochtransportpolymer mit Dialkylfluoren-, Diarylfluoren- und Triarylamineinheiten.

[0105] Die Lochtransportschicht "HTL2" der Vergleichsvorrichtung umfasst ein Lochtransportpolymer mit Dialkylfluoren- und Triarylamineinheiten.

Ergebnisse:

[0106] Die Spannung wurde mit einem Voltmeter gemessen. Die CIE-Koordinaten und die Leuchtdichte wurden mit einem Chromameter Minolta CS200 gemessen.

[0107] Die Ergebnisse der Vorrichtung zeigen eine ähnliche Farbe und eine leichte Verringerung der Anstreuung und des externen Quantenwirkungsgrads (EQE) für HTL1 im Vergleich zu HTL2. Die durchschnittliche Lebensdauer ist nachfolgend dargestellt, und die Kurven für Leuchtdichte vs. Zeit sind in [Fig. 2](#) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass HTL1 die Lebensdauer gegenüber HTL2 um 30% verbessert.

Vorrichtung	Minolta CIE x	Minolta CIE y	Spannung@ 1000 Cd/m ²	EQE@ 1000 Cd/m ²	LT von 3000 cd/m ²
1	0,138	0,211	6,0	5,9	818
Vergleich	0,138	0,216	6,3	6,1	631

[0108] Die obigen Daten zeigen, dass die Abstimmung des Tg-Wertes durch die Wahl der Kettenlänge praktikabel ist. Mit Hilfe eines meta-substituierten DPF in HTL1 ist es möglich, eine vergleichbare Verarbeitungstemperatur wie bei HTL2 zu erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG

LICHTEMITTIERENDE VORRICHTUNG UND MATERIALIEN DAFÜR

[0109] Organische lichtemittierende Vorrichtung mit einer Anode; einer Lochtransportschicht; einer lichtemittierenden Schicht; und einer Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochtransportschicht ein Polymer mit einer Grundeinheit umfasst, die eine 9,9-Biphenylfluoreneinheit umfasst, wobei die 9-Phenylringe unabhängig voneinander und optional substituiert sind und die Fluoreneinheit wahlweise kondensiert ist.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 99/20675 [0004]
- EP 1088875 [0006]
- WO 02/092723 [0007, 0103]
- WO 02/092724 [0008, 0008]
- US 6653438 [0009]
- WO 2004/023573 [0011, 0014]
- WO 2006/070185 [0012]
- WO 96/20253 [0028]
- WO 05/49686 [0028]
- WO 05/052027 [0028]
- EP 0901176 [0053]
- EP 0947123 [0053]
- US 5723873 [0053]
- US 5798170 [0053]
- WO 98/10621 [0067]
- WO 98/57381 [0067]
- WO 02/84759 [0067]
- WO 00/48258 [0067]
- US 6268695 [0068]
- EP 0949850 [0068]
- WO 01/81649 [0069]
- WO 01/19142 [0069]
- GB 2348316 [0070]
- WO 99/48160 [0071]
- EP 0842208 [0073]
- EP 0707020 [0073]
- WO 00/55927 [0077]
- US 6353083 [0077, 0078]
- WO 01/62869 [0078]
- WO 00/53656 [0079]
- EP 0880303 [0086]
- WO 02/45466 [0094]
- WO 02/44189 [0094]
- US 2002-117662 [0094]
- US 2002-182441 [0094]
- JP 2002-324679 [0094]
- WO 02/81448 [0094]
- WO 02/68435 [0094]
- EP 1245659 [0094, 0097]
- WO 02/66552 [0094]
- WO 02/31896 [0097]
- WO 03/18653 [0097]
- WO 03/22908 [0097]
- US 5150006 A [0098]
- US 6083634 A [0098]
- US 5432014 A [0098]

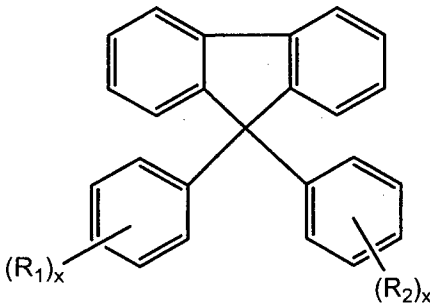
Zitierte Nicht-Patentliteratur

- J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 946–053 [0005]
- Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750–2753 [0053]
- Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 [0067]

- Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001 [0067]
- Adv. Mater. 2000 12(23) 1737–1750 [0072]
- J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 [0073]
- Macromolecules 2000, 33(6), 2016–2020 [0073]
- T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153–1205 [0079]
- Ikai et al. (Appl. Phys. Lett., 79 Nr. 2, 2001, 156) [0088]
- Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280 [0088]
- Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206 [0088]
- Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006 [0088]
- Adv. Mater. 1999, 11(4), 285 [0088]
- J. Mater. Chem. 2003, 13, 50–55 [0088]
- Macromol. Sym. 125 (1997) 1–48 [0098]

Patentansprüche

1. Organische lichtemittierende Vorrichtung mit einer Anode; einer Lochtransportschicht; einer lichtemittierenden Schicht; und einer Kathode, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lochtransportschicht ein Polymer mit einer Grundeinheit umfasst, die eine Fluoreneinheit in der Polymerhauptkette umfasst und der allgemeinen Formel I genügt:



I

worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten bedeuten; jedes x unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl ist; und die Fluoreneinheit wahlweise kondensiert ist.

2. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Tg-Wert des Lochtransportpolymers unter 200°C liegt.

3. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Lochtransportpolymer nach der Abscheidung durch Erhitzen umgeordnet ist.

4. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lochtransportpolymer löslich ist, so dass es aus Lösung abgeschieden werden kann, um eine Schicht zu bilden.

5. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lochtransportschicht ein HOMO-Niveau von um 4,5 bis 5,8, vorzugsweise 4,8 bis 5,5 eV aufweist.

6. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eines oder beide von R^1 und R^2 einen Substituenten mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

7. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eines oder beide von R^1 und R^2 eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bedeuten.

8. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei sich mindestens eines von R^1 und R^2 in einer meta-Stellung an dem Phenylring befindet.

9. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 8, wobei sich sowohl R^1 als auch R^2 in meta-Stellung befindet.

10. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei sich mindestens eines von R^1 und R^2 in der para-Stellung des Phenylrings befindet.

11. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei sich sowohl R^1 als auch R^2 in der para-Stellung befindet.

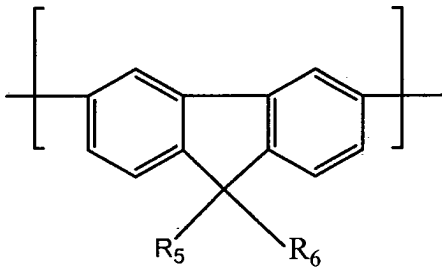
12. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lochtransportpolymer ein Copolymer ist.

13. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei das Lochtransportpolymer eine Triarylammin-Grundeinheit aufweist.

14. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, wobei das Lochtransportpolymer von 30 bis 80 Mol-% einer Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I aufweist.

15. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, wobei das Lochtransportpolymer ein Copolymer mit einer Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I und einer Triarylammin-Grundeinheit ist.

16. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das Lochtransportpolymer eine weitere Fluoren-Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel 22 aufweist:



22

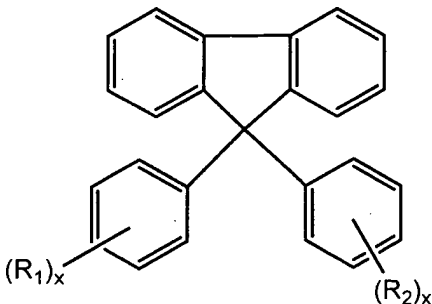
worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander aus Wasserstoff oder wahlweise substituiertem Alkyl, Alkoxy, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl und Heteroarylalkyl ausgewählt sind.

17. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die lichtemittierende Vorrichtung ferner eine zwischen der Anode und der Lochtransportschicht befindliche Lochinjektionsschicht aufweist.

18. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei die Lochinjektionsschicht ein leitfähiges organisches Material umfasst.

19. Organische lichtemittierende Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Vorrichtung in einem Vollfarben-Display mit blaues, rotes und grünes Licht emittierenden Schichten enthalten ist, wobei die Lochtransportschicht den blau, rot und grün elektrolumineszierenden Materialien gemeinsam ist.

20. Polymer, das zur Verwendung als Lochtransportpolymer in einer lichtemittierenden Vorrichtung geeignet ist, wobei das Polymer eine Grundeinheit gemäß der allgemeinen Formel I aufweist:

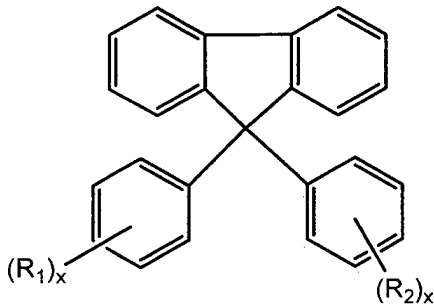


I

worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten bedeuten; jedes x unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl ist; und die Fluoreneinheit wahlweise kondensiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Glasübergangstemperatur unter 175°C aufweist.

21. Polymer nach Anspruch 21, wobei das Polymer ein Lochtransportpolymer gemäß einem der Ansprüche 2, 4 oder 6 bis 16 ist.

22. Monomer, das zur Herstellung eines konjugierten Polymers geeignet ist, umfassend:
(A) eine Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel I:



I

worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten bedeuten; und
 (B) zwei reaktionsfähige Abgangsgruppen,
 worin:

- (i) R_1 und R_2 sich jeweils unabhängig voneinander in para-Stellung befinden und fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthalten; oder
- (ii) R_1 und R_2 sich jeweils unabhängig voneinander in meta-Stellung befinden und fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthalten; oder
- (iii) eines von R_1 und R_2 sich in einer meta-Stellung befindet und das andere von R_1 und R_2 sich in der para-Stellung befindet und R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthalten.

23. Monomer nach Anspruch 22, wobei die zwei reaktionsfähigen Abgangsgruppen unabhängig voneinander aus der aus Borderivatgruppen, Halogenen, Tosylat, Mesylat und Triflat bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

24. Verfahren zur Herstellung einer lichtemittierenden Vorrichtung gemäß Anspruch 23, mit einem Schritt des Abscheidens der Lochtransportschicht und dann des Erwärmens der Lochtransportschicht.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei das Lochtransportpolymer der Definition in einem der Ansprüche 2, 4 oder 6 bis 16 entspricht.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

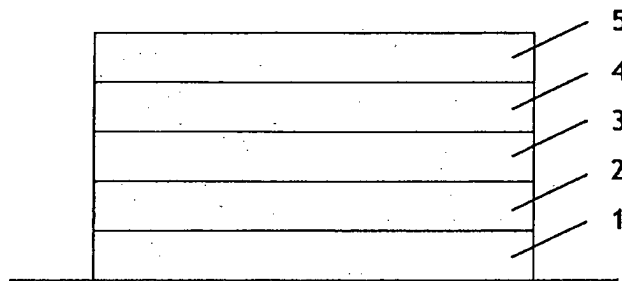


Fig. 1

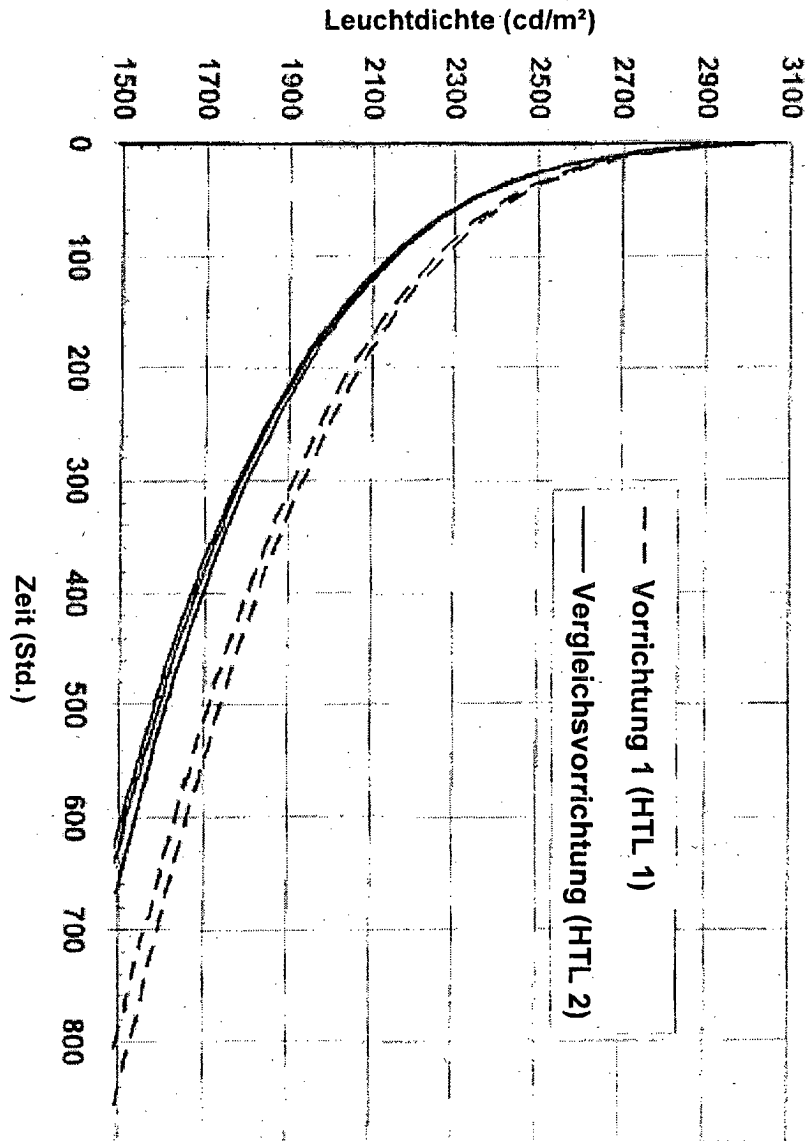


Fig. 2