(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 452 T2** 2008.03.20

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 578 756 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 452.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB03/05660**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 782 699.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/058783**
(86) PCT-Anmeldetag: **23.12.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **15.07.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.09.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **13.06.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.03.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C07F 15/00*** (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0230076 **24.12.2002** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:
OLED-T Ltd., Enfield, GB

(74) Vertreter:
Kador & Partner, 80469 München

(72) Erfinder:
KATHIRGAMANATHAN, Poopathy, North Harrow, HA2 7NN, GB; PRICE, Richard, London N8 0JB, GB; GANESHAMURUGAN, Subramaniam, London N15 4BB, GB; PARAMASWARA, Gnanamoly, London N10 8EB, GB

(54) Bezeichnung: **ELEKTROLUMINESZENTE VERBINDUNGEN UND VORRICHTUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf elektrolumineszente Materialien und auf elektrolumineszente Vorrichtungen.

[0002] Materialien, die Licht emittieren, wenn ein elektrischer Strom durch diese hindurchgeht, sind wohlbekannt und werden in einem großen Bereich von Displayanwendungen verwendet. Flüssigkristallvorrichtungen und Vorrichtungen, die auf anorganischen Halbleitersystemen basieren, finden breite Anwendung; jedoch unterliegen diese den Nachteilen hohen Energieverbrauchs, hohen Herstellungskosten, niedriger Quantumeffizienz und der Unfähigkeit, flache Displays herzustellen.

[0003] Organische Polymere wurden als in elektrolumineszenten Vorrichtungen verwendbar vorgeschlagen, aber es nicht möglich, reine Farben zu erhalten; sie sind teuer herzustellen und haben relativ geringe Effizienz.

[0004] Eine andere Verbindung, die vorgeschlagen wurde, ist Aluminiumchinolat, aber dieses erfordert, dass Dotiermittel verwendet werden, um einen Bereich von Farben zu erhalten, und hat relativ niedrige Effizienz.

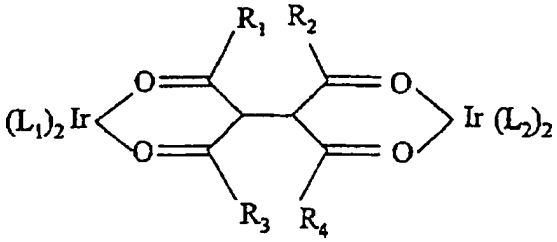
[0005] Die Patentanmeldung JP 2002/05055A offenbart Iridium und Diiridium-Komplexe, die in elektrolumineszenten Vorrichtungen verwendet werden.

[0006] Die Patentanmeldung WO98/58037 beschreibt einen Bereich von Lanthanid-Komplexen, die in elektrolumineszenten Vorrichtungen verwendet werden können, die verbesserte Eigenschaften aufweisen und bessere Ergebnisse liefern. Die Patentanmeldungen PCT/GB 98/01773, PCT/GB 99/03619, PCT/GB 99/04030, PCT/GB 99/04024, PCT/GB 99/04028 und PCT/GB 00/00268 beschreiben elektrolumineszente Komplexe, Strukturen und Vorrichtungen unter Verwendung von Seltenerdchelaten.

[0007] Das US-Patent 5 128 587 offenbart eine elektrolumineszente Vorrichtung, die aus einem organometallischen Komplex von Seltenerdelementen der Lanthanid-Reihen, eingeschoben zwischen eine transparente Elektrode mit hoher Austrittsarbeit und eine zweite Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit, mit einer zwischen der elektrolumineszenten Schicht und der transparenten Elektrode mit hoher Austrittsarbeit dazwischen angeordneten Lochleitungsschicht und einer Elektronen-leitenden Schicht, angeordnet zwischen der elektrolumineszenten Schicht und der Elektroneninjizierenden Anode mit niedriger Austrittsarbeit. Die Lochleiterschicht und die Elektronen-leitende Schicht sind erforderlich, um die Arbeitsweise und die Effizienz der Vorrichtung zu verbessern. Die Loch-transportierende Schicht dient zum Transport von Löchern und zum Blockieren der Elektronen, wodurch verhindert wird, dass die Elektronen sich in die Elektrode bewegen, ohne mit Löchern zu rekombinieren. Die Rekombination von Trägern findet deshalb hauptsächlich in der Emitterschicht statt.

[0008] Wir haben nun elektrolumineszente Verbindungen und darin einbezogene elektrolumineszente Strukturen entwickelt.

[0009] Gemäß der Erfindung wird eine elektrolumineszente Diiridiumverbindung der Formel



(A)

bereitgestellt, worin R_1, R_2, R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Wasserstoff und substituierten und unsubstituierten Kohlenwasserstoffgruppen, wie substituierten und unsubstituierten aliphatischen Gruppen, substituierten und unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen und polycyclischen Ringstrukturen, Fluorkohlenstoffen, wie Trifluormethylgruppen, Halogenen, wie Fluor, oder Thiophenylgruppen; R_1, R_2 und R_3 können ebenfalls substituierte und unsubstituierte kondensierte aromatische, heterocyclische und polycyclische Ringstrukturen bilden und können mit einem Monomer, z.B. Styrol, copolymerisiert werden.

[0010] Beispiele von R_1 und/oder R_2 und/oder R_3 und/oder R_4 umfassen aliphatische, aromatische und heterocyclische Alkoxy-, Aryloxy- und Carboxygruppen, substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Fluorphenyl-, Biphenyl-, Phenanthren-, Anthracen-, Naphthyl- und Fluoren- gruppen; Alkylgruppen, wie t-Butyl-, heterocyclische Gruppen, wie Carbazol.

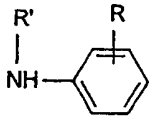
[0011] Bevorzugte organische Liganden L_1 und L_2 sind Phenylpyridin und substituierte Phenyl-pyridine.

[0012] Die Erfindung liefert ebenfalls eine elektrolumineszente Vorrichtung, die umfasst (i) eine erste Elektrode, (ii) eine Schicht des Diiridium-Komplexes (A) und (iii) eine zweite Elektrode.

[0013] Die erste Elektrode kann als Kathode fungieren und die zweite Elektrode kann als Anode fungieren, und bevorzugt gibt es eine Schicht eines Lochtransportierenden Materials zwischen der Anode und der Schicht der elektrolumineszenten Verbindung.

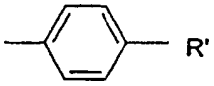
[0014] Das Loch-transportierende Material kann irgendeines der in elektrolumineszenten Vorrichtungen verwendeten Loch-transportierenden Materialien sein.

[0015] Das Loch-transportierende Material kann ein Amin-Komplex sein, wie Poly(vinylcarbazol), N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD), ein unsubstituiertes oder substituiertes Polymer einer Amino-substituierten aromatischen Verbindung, ein Polyanilin, substituierte Polyaniline, Polythiophene, substituierte Polythiophene, Polysilane etc. Beispiele von Polyanilinen sind Polymere von

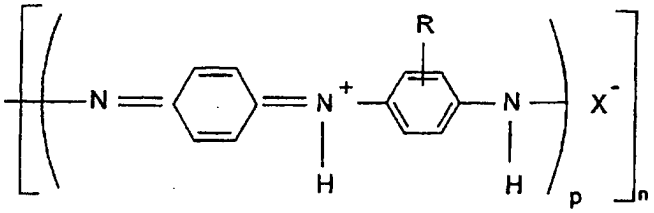


(XXVI)

worin R in der ortho- oder meta-Position vorliegt, und Wasserstoff, C_{1-18}-Alkyl, C_{1-6}-Alkoxy, Amino, Chlor, Brom, Hydroxy oder die Gruppe



darstellt, worin R Alkyl oder Aryl darstellt, und R' Wasserstoff, C_{1-6}-Alkyl oder -Aryl mit mindestens einem anderen Monomer der unmittelbar obenstehenden Formel darstellt, oder das Loch-Transportmaterial kann ein Polyanilin sein; Polyaniline, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, haben die allgemeine Formel



(XXVII)

worin p 1 bis 10 beträgt und n 1 bis 20 beträgt, R wie oben definiert ist, und X ein Anion darstellt, bevorzugt ausgewählt aus Cl, Br, SO_4, BF_4, PF_6, H_2PO_3, H_2PO_4, Arylsulfonat, Arendicarboxylat, Polystyrolsulfonat, Polyacrylatalkylsulfonat, Vinylsulfonat, Vinylbenzolsulfonat, Cellulosesulfonat, Camphersulfonate, Cellulosesulfat oder ein perfluoriertes Polyanion.

[0016] Beispiele von Arylsulfonaten sind p-Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, 9,10-Anthrachinon- sulfonat und Anthracensulfonat; ein Beispiel eines Arendicarboxylats ist Phthalat und ein Beispiel eines Arencarboxylats ist Benzoat.

[0017] Wir haben festgestellt, dass protonierte Polymere des unsubstituierten oder substituierten Polymers einer Amino-substituierten aromatischen Verbindung, wie eines Polyanilins, schwer zu verdampfen sind oder nicht verdampft werden können. Jedoch haben wir überraschenderweise festgestellt, dass, wenn das unsubstituierte oder substituierte Polymer einer Amino-substituierten aromatischen Verbindung deprotoniert wird, es

ohne weiteres verdampft werden kann, d.h. das Polymer ist verdampfbar.

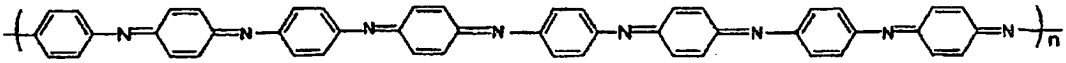
[0018] Bevorzugte verdampfbare deprotonierte Polymere von unsubstituierten oder substituierten Polymeren einer Amino-substituierten aromatischen Verbindung werden verwendet. Das deprotonierte unsubstituierte oder substituierte Polymer einer Amino-substituierten aromatischen Verbindung kann gebildet werden durch Deprotonieren des Polymers durch Behandeln mit Alkali, wie Ammoniumhydroxid, oder einem Alkalimetallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

[0019] Der Grad der Protonierung kann durch Bilden eines protonierten Polyanilins und Deprotonierung kontrolliert werden. Verfahren zur Herstellung von Polyanilinen sind im Artikel von A.G. MacDiarmid und A.F. Epstein, Faraday Discussions, Chem Soc. 88, S. 319, 1989, beschrieben.

[0020] Die Leitfähigkeit des Polyanilins hängt vom Grad der Protonierung ab, wobei die maximale Leitfähigkeit vorliegt, wenn der Grad der Protonierung zwischen 40 und 60% beträgt, z.B. etwa 50%.

[0021] Bevorzugt ist das Polymer im wesentlichen vollständig deprotoniert.

[0022] Ein Polyanilin kann gebildet werden aus Octamer-Einheiten, d.h. p ist vier, z.B.



[0023] Die Polyaniline können Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 1×10^{-1} Siemens cm^{-1} oder höher aufweisen.

[0024] Die aromatischen Ringe können unsubstituiert oder substituiert sein, z.B. durch eine C_{1-20}-Alkylgruppe, wie Ethyl.

[0025] Das Polyanilin kann ein Copolymer von Anilin sein, und bevorzugte Copolymere sind die Copolymere von Anilin mit o-Anisidin, m-Sulfanilsäure oder o-Aminophenol oder o-Toluidin mit o-Aminophenol, o-Ethylanilin, o-Phenylendiamin oder mit Aminoanthracenen.

[0026] Andere Polymere einer Amino-substituierten aromatischen Verbindung, die verwendet werden können, umfassen substituierte oder unsubstituierte Polyaminonaphthaline, Polyaminoanthracene, Polyaminophenanthrene etc. und Polymere von irgendeiner anderen kondensierten polyaromatischen Verbindung. Polyaminoanthracene und Verfahren zur Herstellung dieser sind im US-Patent 6 153 726 offenbart. Die aromatischen Ringe können unsubstituiert oder substituiert sein, z.B. durch eine wie oben definierte Gruppe R.

[0027] Andere Loch-Transportmaterialien sind konjugierte Polymere, und die konjugierten Polymere, die verwendet werden können, können irgendwelche der konjugierten Polymere sein, die in der US 5 807 627, der PCT/WO 90/13148 und der PCT/WO 92/03490 offenbart sind oder auf die verwiesen wird.

[0028] Die bevorzugten konjugierten Polymere sind Poly(p-phenylenvinylen)-PPV und Copolymere, die PPV einschließen. Andere bevorzugte Polymere sind Poly(2,5-dialkoxyphenylenvinylen), wie Poly(2-methoxy-5-(2-methoxypentyloxy-1,4-phenylenvinylen), Poly(2-methoxypentyloxy)-1,4-phenylenvinylen), Poly(2-methoxy-5-(2-dodecyloxy-1,4-phenylenvinylen) und andere Poly(2,5-dialkoxyphenylenvinylene), bei denen mindestens eine der Alkoxygruppen eine langkettige lösungsvermittelnde Alkoxygruppe darstellt, Polyfluorene und Oligofluorene, Polyphenylene und Oligophenylene, Polyanthracene und Oligoanthracene, Polythiophene und Oligthiophene.

[0029] In PPV kann der Phenyl-Ring optional einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. jeweils unabhängig ausgewählt aus Alkyl, bevorzugt Methyl, Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy.

[0030] Irgendein Poly(arylenvinylen), einschließlich substituierter Derivate hiervon, kann verwendet werden, und der Phenylen-Ring im Poly(p-phenylenvinylen) kann ersetzt werden durch ein kondensiertes Ringsystem, wie einen Anthracen- oder Naphthalin-Ring, und die Anzahl von Vinylengruppen in jedem Polyphenylenvinylen-Rest kann erhöht werden, z.B. bis zu 7 oder höher.

[0031] Die konjugierten Polymere können durch die in der US 5 807 627, der PCT/WO 90/13148 und der PCT/WO 92/03490 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

[0032] Die Dicke der Loch-transportierenden Schicht beträgt bevorzugt 20 bis 200 nm.

[0033] Die Polymere einer Amino-substituierten aromatischen Verbindung, wie Polyaniline, auf die oben Bezug genommen wird, können ebenfalls als Pufferschichten mit oder in Verbindung mit anderen Loch-transportierenden Materialien verwendet werden.

[0034] Die strukturellen Formeln einiger anderer Loch-transportierender Materialien sind in den **Fig.** 12 bis 16 der Zeichnungen gezeigt, worin R_1, R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Wasserstoff und substituierten und unsubstituierten Kohlenwasserstoffgruppen, wie substituierten und unsubstituierten aliphatischen Gruppen, substituierten und unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen und polycyclischen Ringstrukturen, Fluorkohlenwasserstoffen, wie Trifluorylmethylgruppen, Halogenen, wie Fluor, oder Thiophenylgruppen; R_1, R_2 und R_3 können ebenfalls substituierte und unsubstituierte kondensierte aromatische, heterocyclische und polycyclische Ringstrukturen bilden und können mit einem Monomer, z.B. Styrol, copolymerisierbar sein. X ist Se, S oder O, Y kann Wasserstoff sein, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppen, wie substituierte oder unsubstituierte aromatische, heterocyclische und polycyclische Ringstrukturen, Fluor, Fluorkohlenwasserstoffe, wie Trifluorylmethylgruppen, Halogene, wie Fluor, oder Thiophenylgruppen oder Nitril.

[0035] Beispiele von R_1 und/oder R_2 und/oder R_3 umfassen aliphatische, aromatische und heterocyclische Alkoxy-, Aryloxy- und Carboxygruppen, substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Fluorphenyl-, Biphenyl-, Phenanthren-, Anthracen-, Naphthyl- und Fluorengruppen, Alkylgruppen, wie t-Butyl, heterocyclische Gruppen, wie Carbazol.

[0036] In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Loch-transportierende Material mit der elektrolumineszenten Verbindung in der elektrolumineszenten Schicht gemischt und eine bevorzugte elektrolumineszente Verbindung ist CBP, welches die Formel von **Fig. 4b** in den Zeichnungen aufweist.

[0037] Es kann eine Pufferschicht zwischen der Anode und der Lochtransportierenden Schicht vorliegen, und irgendeines der oben aufgelisteten Lochtransportierenden Materialien kann eingesetzt werden.

[0038] Optional gibt es eine Schicht eines Elektronen-injizierenden Materials zwischen der Kathode und der elektrolumineszenten Materialschicht. Das Elektroneninjizierende Material ist ein Material, das Elektronen transportiert; wenn ein elektrischer Strom durchgeleitet wird, umfassen Elektronen-injizierende Materialien einen Metallkomplex, wie ein Metallchinolat, z.B. ein Aluminiumchinolat, Lithiumchinolat, $Mx(DBM)_n$, worin Mx ein Metall ist, und DBM Dibenzoylmethan darstellt, und n die Valenz von Mx ist, z.B. ist Mx Chrom. Das Elektronen-injizierende Material kann ebenfalls ein Cyanoanthracen sein, wie 9,10-Dicyanoanthracen, Cyanosubstituierte aromatische Verbindungen, Tetracyanochinodimethan, ein Polystyrolsulfonat oder eine Verbindung mit den in den **Fig. 9** oder **Fig. 10** der Zeichnungen gezeigten Strukturformeln, worin die Phenyl-Ringe mit Substituenten R, wie oben definiert, substituiert sein können. Anstelle einer separaten Schicht kann das Elektronen-injizierende Material mit dem elektrolumineszenten Material gemischt oder mit diesem co-abgeschieden sein.

[0039] Optional kann das Loch-transportierende Material mit dem elektrolumineszenten Material gemischt und mit diesem co-abgeschieden sein.

[0040] Die Loch-transportierenden Materialien, das elektrolumineszente Material und die Elektronen-injizierenden Materialien können zusammen gemischt sein, um eine Schicht zu bilden, was den Aufbau vereinfacht.

[0041] Die Anode ist bevorzugt ein transparentes Substrat, wie ein leitfähiges Glas oder Kunststoffmaterial, das als Anode wirkt. Bevorzugte Substrate sind leitfähige Gläser, wie Indiumzinnoxid-beschichtetes Glas, aber irgendein Glas, das leitfähig ist, oder eine leitfähige Schicht, wie ein Metall oder leitfähiges Polymer, aufweist, kann eingesetzt werden. Leitfähige Polymere und mit leitfähigem Polymer beschichtetes Glas oder Kunststoffmaterialien können ebenfalls als Substrat eingesetzt werden.

[0042] Die Kathode ist bevorzugt ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit, z.B. Aluminium, Calcium, Lithium, Magnesium und Legierungen hiervon, wie Silber/Magnesium-Legierungen, Seltenerdmetall-Legierungen, etc.; Aluminium ist ein bevorzugtes Metall. Ein Metallfluorid, wie ein Alkalimetall, Seltenerdmetall oder ihre Legierungen, kann als zweite Elektrode verwendet werden, beispielsweise mit einer auf dem Metall gebildeten Metallfluoridschicht.

[0043] Die Diiridiumverbindung (A) kann mit anderen elektrolumineszenten Verbindungen gemischt werden, beispielsweise Europium-Komplexen, und die Erfindung liefert ebenfalls eine elektrolumineszente Vorrichtung, die umfasst (i) eine erste Elektrode, (ii) eine Schicht einer elektrolumineszenten organometallischen Europium-Verbindung oder eines organischen Komplexes, gemischt mit einer organometallischen Iridium-Verbindung oder einem organischen Komplex, und (iii) einer zweiten Elektrode.

[0044] Es gibt bevorzugt ebenfalls eine Schicht einer elektrolumineszenten organometallischen Europium-Verbindung oder eines organischen Komplexes, und die Erfindung liefert ebenfalls elektrolumineszente Vorrichtungen mit Strukturen: (i) einer ersten Elektrode, (ii) einer Schicht einer elektrolumineszenten organometallischen Europium-Verbindung oder eines organischen Komplexes, (iii) einer Schicht einer elektrolumineszenten organometallischen Europium-Verbindung oder organischen Komplexes, gemischt mit einer Diiridiumverbindung und (iv) einer zweiten Elektrode.

[0045] Die elektrolumineszente organometallische Europium-Verbindung oder der organische Komplex weist bevorzugt die Formel $(L\alpha)_3Eu$ auf, worin Lα ein organischer Komplex ist.

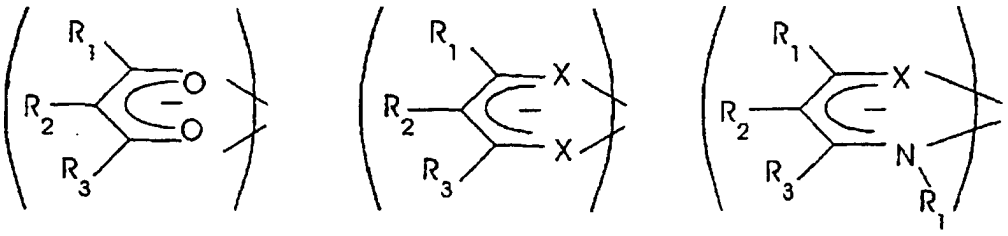
[0046] Bevorzugte elektrolumineszente Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind von der Formel $(L\alpha)_3Eu \leftarrow Lp$ worin Lα und Lp organische Liganden darstellen, und Lp ein neutraler Ligand ist. Die Liganden Lα können gleich oder verschieden sein, und es kann eine Vielzahl von Liganden Lp geben, die gleich oder verschieden sein können.

[0047] Beispielsweise $(L_1)(L_2)(L_3)Eu(Lp)$, worin $(L_1)(L_2)(L_3)$ gleiche oder verschiedene organische Komplexe darstellen, und (Lp) ein neutraler Ligand ist, und die verschiedenen Gruppen $(L_1)(L_2)(L_3)$ können gleich oder verschieden sein.

[0048] Lp kann einzähnig, zweizähnig oder mehrzähnig sein, und es kann ein oder mehrere Liganden Lp geben.

[0049] Weitere elektrolumineszente Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, entsprechen der allgemeinen Formel $(L\alpha)_nEuM_2$, worin M_2 ein Nicht-Seltenerdmetall ist, Lα wie oben ist, und n der kombinierte Valenzzustand von Eu und M_2 ist. Der Komplex kann ebenfalls ein oder mehrere neutrale Liganden Lp umfassen, so dass der Komplex die allgemeine Formel $(L\alpha)_nEuM_2$ (Lp) hat, worin Lp wie oben ist. Das Metall M_2 kann irgendein Metall sein, das kein Seltenerdelement, Übergangsmetall, Lanthanid oder Actinid darstellt. Beispiele von Metallen, die verwendet werden können, umfassen Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer(I), Kupfer(II), Silber, Gold, Zink, Cadmium, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Zinn(II), Zinn(IV), Antimon(II), Antimon(IV), Blei(II), Blei(IV) und Metalle der ersten, zweiten und dritten Gruppe von Übergangsmetallen in verschiedenen Valenzzuständen, z.B. Mangan, Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Nickel, Palladium(II), Palladium(IV), Platin(II), Platin(IV), Cadmium, Chrom, Titan, Vanadium, Zirkon, Tantal, Molybdän, Rhodium, Iridium, Titan, Niob, Scandium, Yttrium.

[0050] Bevorzugt wird Lα ausgewählt aus β-Diketonen, wie jenen der Formeln



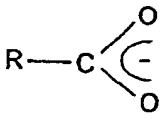
(I) oder (II) oder (III)

worin R_1, R_2, R_3 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Wasserstoff und substituierten und unsubstituierten Kohlenwasserstoffgruppen, wie substituierten und unsubstituierten aliphatischen Gruppen, substituierten und unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen und polycyclischen Ringstrukturen, Fluorkohlenwasserstoffen, wie Trifluormethylgruppen, Halogenen, wie Fluor, oder Thiophenylgruppen. R_1, R_2 und R_3 können ebenfalls substituierte und unsubstituierte kondensierte aromatische, heterocyclische und polycyclische Ringstrukturen bilden und können mit einem Monomer, z.B. Styrol, copolymerisierbar sein. X ist Se, S oder O, Y kann Wasserstoff, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppen, wie substituierte

und unsubstituierte aromatische, heterocyclische und polycyclische Ringstrukturen, Fluor, Fluorkohlenwasserstoffe, wie Trifluormethylgruppen, Halogene, wie Fluor, oder Thiophenylgruppen, oder Nitril sein.

[0051] Beispiele von R_1 und/oder R_2 und/oder R_3 umfassen aliphatische, aromatische und heterocyclische Alkoxy-, Aryloxy- und Carboxygruppen; substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Fluorphenyl-, Biphenyl-, Phenanthren-, Anthracen-, Naphthyl- und Fluorengruppen, Alkylgruppen, wie t-Butyl, heterocyclische Gruppen, wie Carbazol.

[0052] Einige der verschiedenen Gruppen Lα können gleich oder verschieden geladene Gruppen, wie Carboxylatgruppen, sein, so dass die Gruppe L_1 wie oben definiert sein kann, und die Gruppen L_2, L_3, ... können geladene Gruppen sein, wie



(IV)

worin R R_1 ist, wie oben definiert, oder die Gruppen L_1, L_2 können wie oben definiert sein, und L_3 ... etc. sind andere geladene Gruppen.

[0053] R_1, R_2 und R_3 können ebenfalls sein

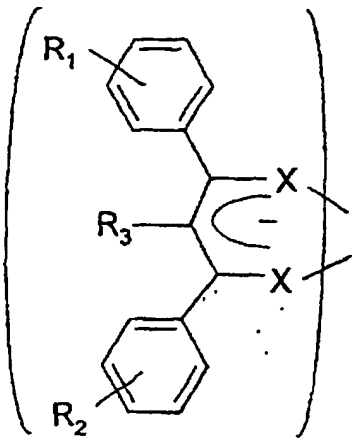


worin X O, S, Se oder NH ist.

(V)

[0054] Ein bevorzugter Rest R_1 ist Trifluormethyl CF_3, und Beispiele derartiger Diketone sind Benzoyltrifluoraceton, p-Chlorbenzoyltrifluoraceton, p-Bromtrifluoraceton, p-Phenyltrifluoraceton, 1-Naphthoyltrifluoraceton, 2-Naphthoyltrifluoraceton, 2-Phenathoyltrifluoraceton, 3-Phenanthoyltrifluoraceton, 9-Anthroyltrifluoracetontrifluoraceton, Cinnamoyltrifluoraceton und 2-Thenoyltrifluoraceton.

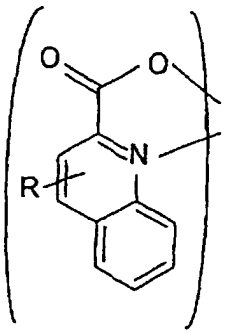
[0055] Die verschiedenen Gruppen Lα können gleiche oder verschiedene Liganden der Formel



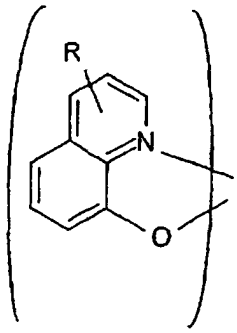
(VI)

sein, worin X O, S oder Se ist, und R_1, R_2 und R_3 wie oben sind.

[0056] Die verschiedenen Gruppen Lα können gleiche oder verschiedene Chinolat-Derivate sein, wie

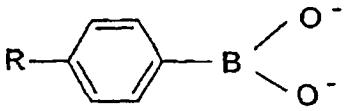


oder

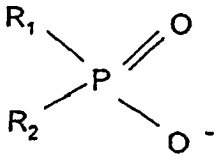


(VII) (VIII)

worin R Kohlenwasserstoff, aliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Carboxy, Aryloxy, Hydroxy oder Alkoxy ist, z.B. die 8-Hydroxychinolat-Derivate, oder

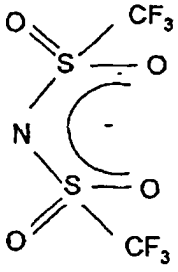


oder

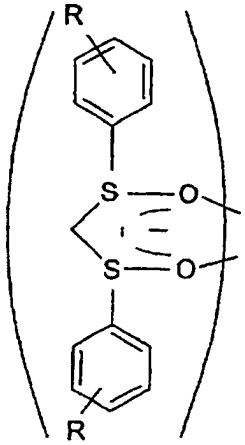


(IX) (X)

worin R, R_1 und R_2 wie oben sind, oder H oder F sind, z.B. R_1 und R_2 sind Alkyl- oder Akoxygruppen

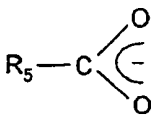


oder



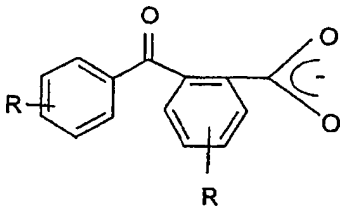
(XI) (XII)

[0057] Wie oben dargestellt, können die verschiedenen Gruppen Lα gleiche oder verschiedene Carboxlatgruppen sein, z.B.



(XIII)

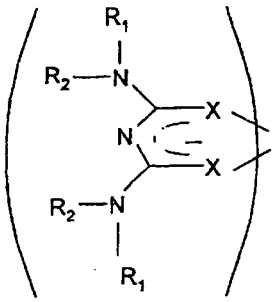
worin R_5 einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, polycyclischen oder heterocyclischen Ring einer Polypyridylgruppe darstellt, R_5 kann ebenfalls eine 2-Ethylhexylgruppe sein, so dass L_n 2-Ethylhexanoat ist, oder R_5 kann eine Stuhlstruktur sein, so dass L_n 2-Acetylcyclohexanoat ist, oder Lα kann sein



(XIV)

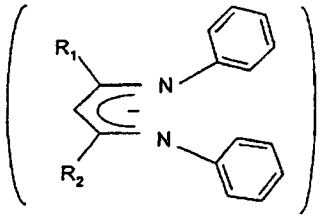
worin R wie oben ist, z.B. Alkyl, Allenyl, Amino, oder ein kondensierter Ring wie ein cyclischer oder polycyclischer Ring.

[0058] Die verschiedenen Gruppen Lα können ebenfalls sein



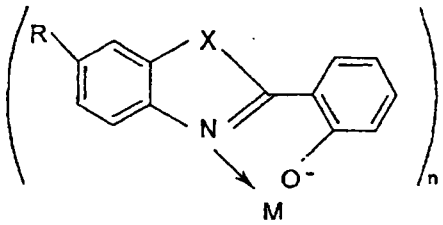
oder

(XV)



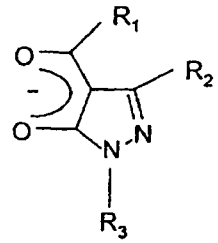
oder

(XVI)



worin X O, S oder Se ist

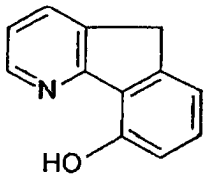
oder



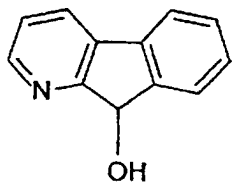
(XVII)

(XVIIa)

worin R, R_1 und R_2 wie oben sind, oder

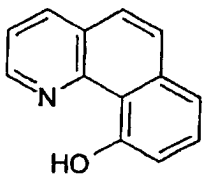


oder

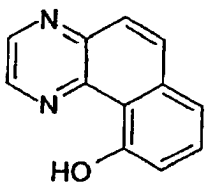


(XVIIb)

(XVIIc)



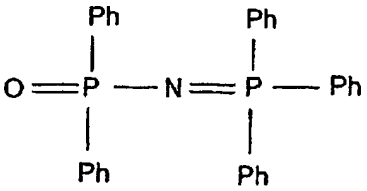
oder



(XVIId)

(XVIIe)

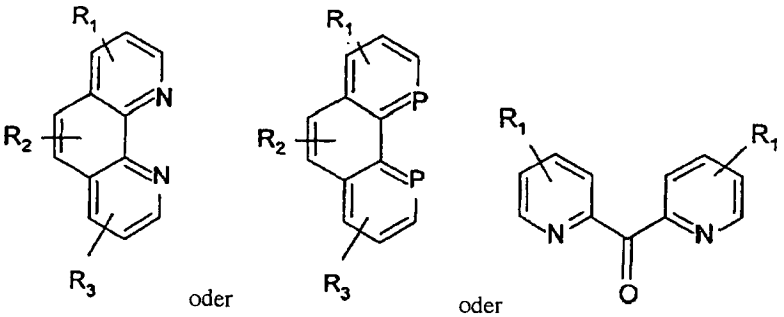
[0059] Die Gruppen Lp in der obigen Formel (A) können ausgewählt werden aus



(XVIII)

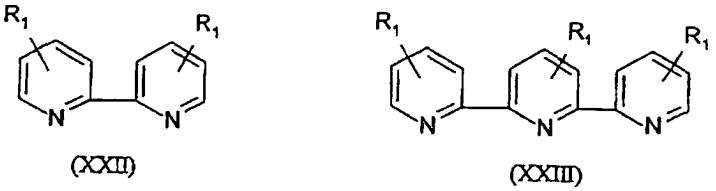
worin jedes Ph, das gleich oder verschieden sein kann, eine Phenyl(OPNP)- oder eine substituierte Phenylgruppe sein kann, eine andere substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische oder polycyclische Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte kondensierte aromatische Gruppe, wie eine Naphthyl-, Anthracen-, Phenanthren- oder Pyrengruppe. Die Substituenten können beispielsweise Alkyl, Aralkyl, Alkoxy, eine aromatische, heterocyclische, polycyclische Gruppe, Halogen, wie Fluor, Cyano, Amino, substituiertes Amino, etc. sein. Beispiele sind in den **Fig. 1** und 2 der Zeichnungen angegeben, worin R, R_1, R_2, R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können, und ausgewählt sind aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffgruppen, substituierten und unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen und polycyclischen Ringstrukturen, Fluorkohlenwasserstoffen, wie Trifluorylmethylgruppen, Halogenen, wie Fluor, oder Thiophenylgruppen; R, R_1, R_2, R_3 und R_4 können ebenfalls substituierte und unsubstituierte kondensierte aromatische, heterocyclische und polycyclische Ringstrukturen bilden und können mit einem Monomer, z.B. Styrol, copolymerisierbar sein. R, R_1, R_2, R_3 und R_4 können ebenfalls ungesättigte Alkylengruppen darstellen, wie Vinylgruppen oder Gruppen -C-CH_2=CH_2-R worin R wie oben ist.

[0060] L_p kann ebenfalls die Verbindungen der Formeln sein:



(XVIV) (XX) (XXI)

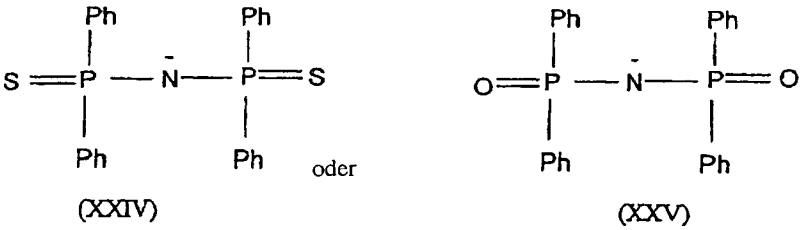
worin R_1, R_2 und R_3 wie oben bezeichnet sind; beispielsweise Bathophen, wie in **Fig. 3** der Zeichnungen gezeigt, worin R wie oben ist, oder



(XXII) (XXIII)

worin R_1, R_2 und R_3 wie oben bezeichnet sind.

[0061] L_p kann ebenfalls sein



(XXIV) (XXV)

worin Ph wie oben ist.

[0062] Andere Beispiele von L_p-Chelaten sind wie in der **Fig.** 4 gezeigt, und Fluoren und Fluoren-Derivate,

z.B. wie in **Fig.** 5 gezeigt, und Verbindungen von Formeln, wie in den **Fig.** 6 bis 8 gezeigt.

[0063] Spezifische Beispiele von Lα und Lp sind Tripyridyl und TMHD, und TMHD-Komplexe, α,α',α''-Tripyridyl, Kronenether, Cyclane, Cryptane, Phthalocyanane, Porphorine, Ethylendiamintetramin (EDTA), DCTA, DTPA und TTHA. Worin TMHD 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionato und OPNP Diphenylphosphonimidtriphenylphosphoran darstellt. Die Formeln der Polyamine sind in Fig. 11 gezeigt.

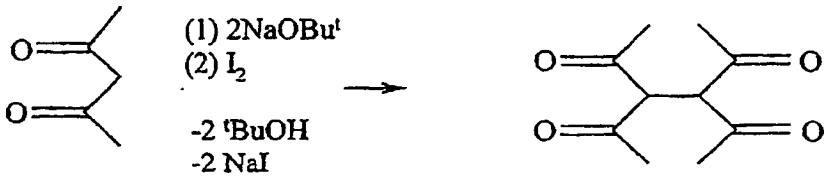
[0064] Ein bevorzugter Europium-Komplex ist $Eu(DBM)_3OPNP$.

[0065] In einer Ausführungsform der Erfindung wird eine Struktur bereitgestellt, die umfasst (i) eine erste Elektrode, (ii) eine Schicht für den Loch-Transport, (iii) eine Schicht einer elektrolumineszenten organometallischen Europium-Verbindung oder eines organischen Komplexes, gemischt mit einer organometallischen Iridium-Verbindung oder einem organischen Komplex (A), (iv) einer Elektronen-übertragenden Schicht und (v) einer zweiten Elektrode, und bevorzugt gibt es ebenfalls eine oder mehrere Schichten einer elektrolumineszenten organometallischen Europium-Verbindung oder eines organischen Komplexes, benachbart zur Schicht (iii).

[0066] Optional können andere Schichten, wie Pufferschichten, vorliegen, damit die Löcher und Elektronen in der elektrolumineszenten Schicht kombinieren und die Gesamtleistungsfähigkeit der Vorrichtung verbessert wird.

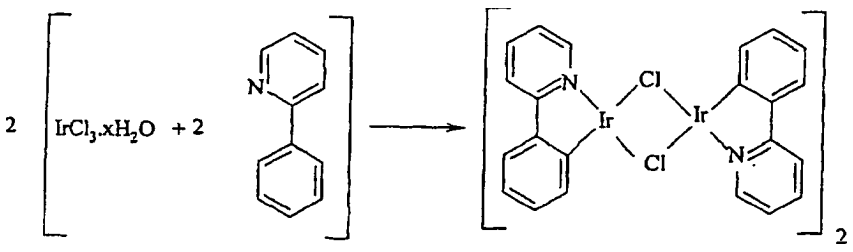
[0067] Die Erfindung wird in den Beispielen veranschaulicht, die die Synthese des Diiridium-Komplexes und einer Vorrichtung, die diesen einbezieht, verdeutlicht.

Beispiel 1 – 3,4-Diacetyl-2,5-hexandion (I)



[0068] In einen 1 1-Dreihalsrundkolben unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) wurde Natrium-tert-butoxid (30,0 g, 310 mMol) und ein Magnetrührstab gegeben. THF (getrocknet und über Na/Benzophenon, 500 ml, destilliert) wurde eingeführt, die Temperatur auf -78°C reduziert und Pentan-2,4-dion (30,0 g, 300 mMol) in THF (getrocknet und über Na/Benzophenon, 100 ml, destilliert) über 30 Minuten zugegeben. Man ließ die Reaktion auf ungefähr 0°C erwärmen und kühlte mit einem Eisbad, um die Temperatur unterhalb von 5°C zu halten. Iod (38,0 g, 150 mMol) in THF (getrocknet und über Na/Benzophenon, 100 ml, destilliert) wurde tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 30 Minuten mit dem Eisbad gerührt und dann für 1 Stunde einmal das Eisbad entfernt. Diethylether (300 ml) wurde zur Reaktionsmischung zugegeben, die dann in 200 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen wurde (der pH wurde gemessen, um sicherzustellen, dass das Produkt neutralisiert worden war). Die organische Schicht wurde mit 0,25 M Natriumthiosulfat-Lösung (2 × 200 ml) und dann Salzlösung (200 ml) gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und das Produkt aus Ethanol (95%) umkristallisiert, um farblose Kristalle zu ergeben (19,3 g, 65%). Schmp.: 193-4°C. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

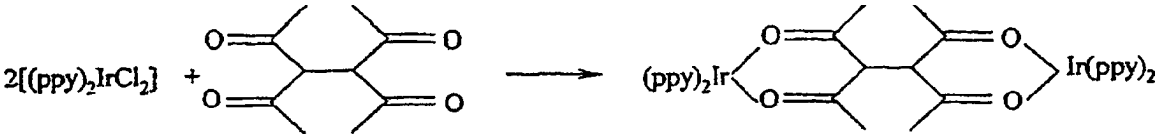
Beispiel 2 – Tetrakis(2-phenylpyridin-C^2,N')(μ-chloro)diiridium (II)



[0069] Iridiumtrichloridhydrat (0,388 g) wurde mit 2-Phenylpyridin (0,76 g) gelöst in einer Mischung von 2-Ethoxyethanol (30 ml, über $MgSO_4$ getrocknet und destilliert) und Wasser (10 ml) kombiniert und für 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der gelbe/grüne Nieder-

schlag auf einem Glassinter gesammelt. Der Niederschlag wurde mit Ethanol (60 ml, 95%), Aceton (60 ml) gewaschen und dann in Dichlormethan (75 ml) gelöst und filtriert. Toluol (25 ml) und Hexan (10 ml) wurden zum Filtrat zugegeben, und das Volumen im Vakuum auf etwa 50 ml reduziert. Kühlen ergab Kristalle (gelb/grün) des gewünschten Produkts (0,43 g, 72%). Dieses wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Beispiel 3 – Tetrakis(2-phenylpyridin-C^2,N')(μ-3,4-diacetyl-2,5-hexandionat)-diiridium



[0070] Tetrakis(2-phenylpyridin-C^2,N')(μ-chloro)diiridium (II) (0,5 g, 0,47 mMol), 3,4-Diacetyl-2,5-hexandion (I) (0,092 g, 0,47 mMol) und Natriumcarbonat (getrocknet bei 100°C, 200 mg, 1,9 mMol) wurden unter einer inerten Atmosphäre (Stickstoff) in 2-Ethoxyethanol (über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert, 50 ml) für 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein gelber Niederschlag auf einem Sinter (Porosität 3) gesammelt und mit Wasser (50 ml), Hexan (50 ml) und Diethylether (50 ml) gewaschen. Das rohe Produkt wurde auf einer Silikasäule unter Verwendung von Dichlormethan als Eluent flash-chromatographiert. Das Dichlormethan wurde im Volumen auf etwa 5 ml reduziert und dann wurde Methanol (100 ml) zugegeben. Die Lösung wurde nochmals im Volumen auf etwa 50 ml reduziert und das gelbe Produkt filtriert (Sinter, Porosität 3) und mit weiterem Methanol (100 ml) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuumofen bei 80°C 2 Stunden getrocknet. Ausbeute (0,30 g, 46%).

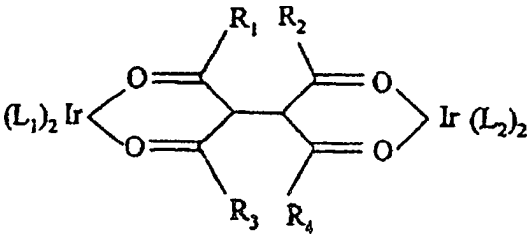
Vorrichtungsaufbau

[0071] Eine Elektrolumineszenzvorrichtung ist in Fig. 17 gezeigt, worin die Schichten **1** bis **8** waren (**1**) ITO, (**2**) CuPc, (**3**) α-NPB, (**4**) die elektrolumineszente Mischung, (**5**) BCP, (**6**) Alq_3, (**7**) LiF und (**8**) Al. Um die Vorrichtung zu bilden, wurde ein vorgeätztes ITO-beschichtetes Glasstück (10 × 10 cm^2) verwendet. Die Vorrichtung wurde hergestellt durch sequentielles Bilden der Schichten auf dem ITO durch Vakuumverdampfung unter Verwendung einer Solciet-Maschine, ULVAC Ltd., Chigacki, Japan; der aktive Bereich von jedem Pixel war 3 mm × 3 mm; die Struktur war: ITO/CuPc(8nm)/α-NPB(40 nm)/CBP + $Ir_2(diacac)_2(dpp)_2$(12%)(20 nm)BCP(6 nm)/Alq3 (20 nm)/LiF(0,7 nm)Al worin CBP in Fig. 4b gezeigt ist, wobei R H ist, BCP ist Bathocupron und $Ir_2(diacac)_2(dpp)_2$ in Beispiel 3 synthetisiert wurde.

[0072] Ein elektrischer Strom wurde durch die Vorrichtung geführt, und die Eigenschaften des emittierten Lichts gemessen und die Ergebnisse sind in den Fig. 18 bis Fig. 20 der Zeichnungen gezeigt.

Patentansprüche

1. Elektrolumineszente Diiridiumverbindung der Formel:



worin R_1, R_2, R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Wasserstoff und substituierten und unsubstituierten Kohlenwasserstoffgruppen.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1, R_2, R_3 und R_4 ausgewählt sind aus substituierten und unsubstituierten aliphatischen Gruppen, substituierten und unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen und polycyclischen Ringstrukturen, Fluorkohlenwasserstoffen, wie Trifluormethylgruppen, Halogenen, wie Fluor, oder Thiophenylgruppen; R_1, R_2 und R_3 können ebenfalls substituierte und unsubstituierte kondensierte aromatische, heterocyclische und polycyclische Ringstrukturen bilden und können mit einem Monomer copolymerisierbar sein, und L_1 und L_2 sind gleiche oder verschiedene organische Liganden.

3. Diiridiumverbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass L_1 und L_2 ausgewählt sind aus Phenylpyridin und substituierten Phenylpyridinen.

4. Elektrolumineszente Vorrichtung, die (i) eine erste Elektrode, (ii) eine Schicht des Diiridiumkomplexes nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, und (iii) eine zweite Elektrode aufweist.

5. Elektrolumineszente Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Diiridiumkomplex mit einer organometallischen Europium-Verbindung oder einem organischen Komplex der Formel (Lα)3Eu ← Lp worin Lα und Lp organische Liganden darstellen und Lp einen Neutralligand darstellt, die Liganden Lα gleich oder verschieden sein können, und eine Vielzahl von Liganden Lp, die gleich oder verschieden sein können, vorhanden sein können, gemischt wird.

6. Elektrolumineszente Vorrichtung nach irgendeinem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schicht eines lochtransportierenden Materials zwischen der ersten Elektrode und der elektrolumineszenten Schicht vorhanden ist.

7. Elektrolumineszente Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das lochtransportierende Material ausgewählt wird aus aromatischen Aminkomplexen und konjugierten Polymeren und Filmen eines Polymers, ausgewählt aus Poly(vinylcarbazol), N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD), Polyanilin, substituierten Polyanilinen, Polythiophenen, substituierten Polythiophenen, Polysilanen und substituierten Polysilanen, einem Polymer einer cyclischen aromatischen Verbindung, Poly(p-phenylenvinylen)-PPV und PPV enthaltenden Copolymeren, Poly(2,5-dialkoxyphenylenvinylen), Poly(2-methoxy-5-(2-methoxypentyloxy-1,4-phenylenvinylen), Poly(2-methoxypentyloxy)-1,4-phenylenvinylen), Poly(2-methoxy-5-(2-dodecyloxy-1,4-phenylenvinylen) und anderen Poly(2,5-dialkoxyphenylenvinylenen), wobei mindestens eine der Alkoxygruppen eine langkettige lösungsvermittelnde Alkoxygruppe darstellt, Polyfluorene und Oligofluorene, Polyphenylene und Oligophenylene, Polyanthracene und Oligoanthracene, Polythiophene und Oligothiophene.

8. Elektrolumineszente Vorrichtung nach irgendeinem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schicht elektronentransportierenden Materials zwischen der elektrolumineszenten Verbindungsschicht und der zweiten Elektrode vorhanden ist.

9. Elektrolumineszente Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das elektronentransportierende Material ausgewählt ist aus Metallchinolaten und Cyanoanthracenen, Aluminiumchinolat und Lithiumchinolat.

10. Elektrolumineszente Vorrichtung nach irgendeinem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Elektrode ausgewählt ist aus Aluminium-, Calcium-, Lithium- und Silber-/Magnesium-Legierungen.

Es folgen 20 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

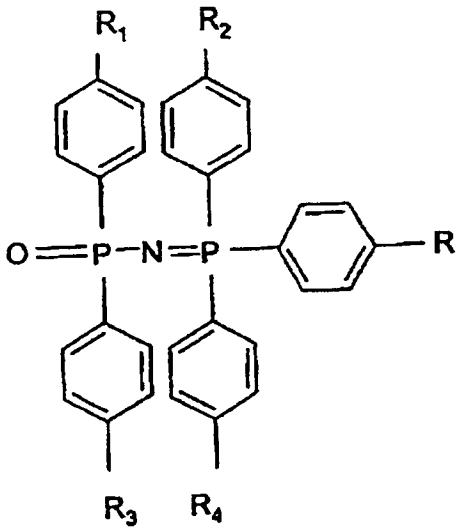


Fig. 1

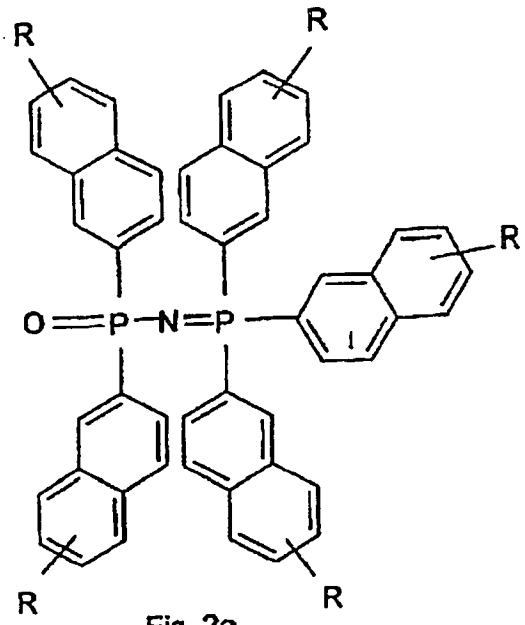


Fig. 2a

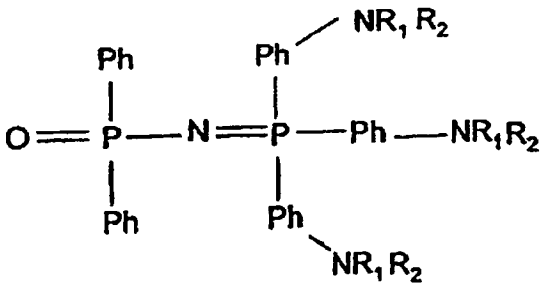


Fig. 2b

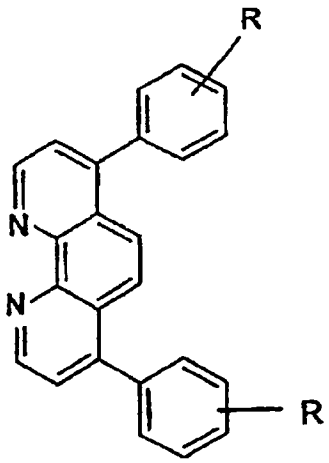


Fig. 3

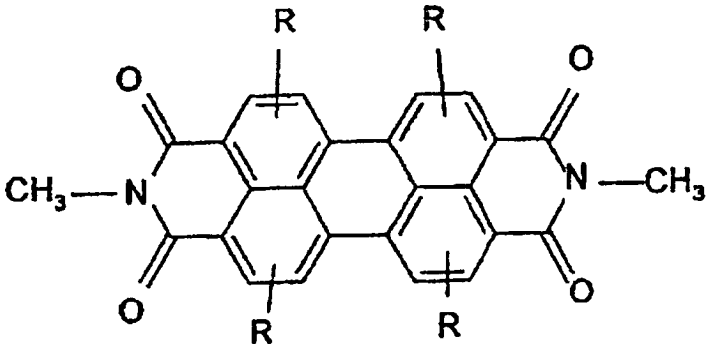


Fig. 4a

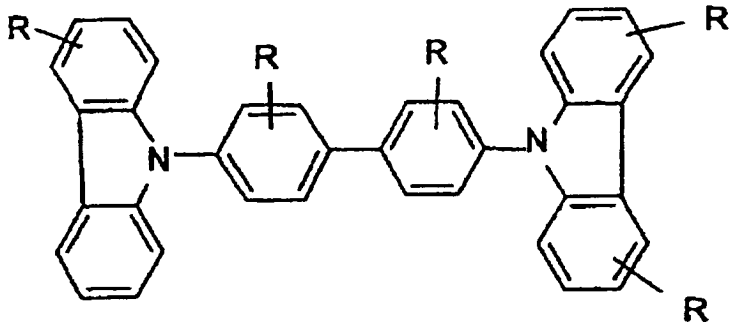


Fig. 4b

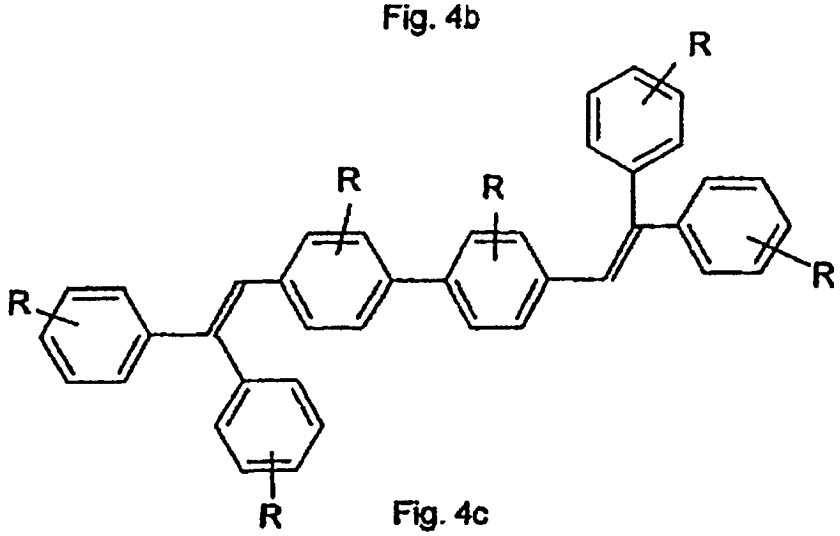


Fig. 4c

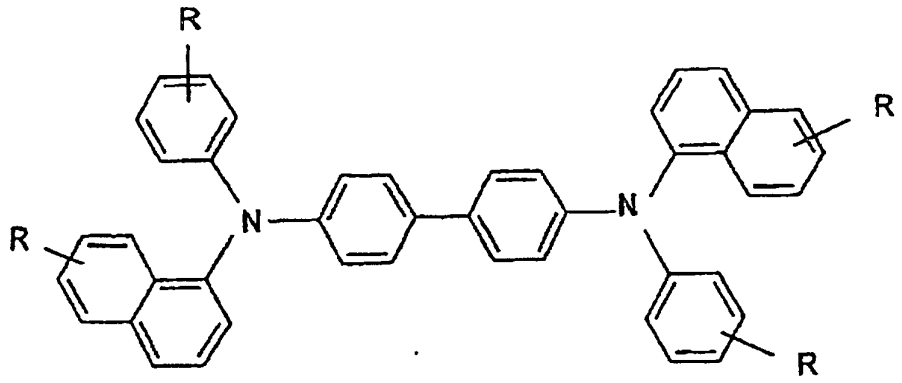


Fig. 4d

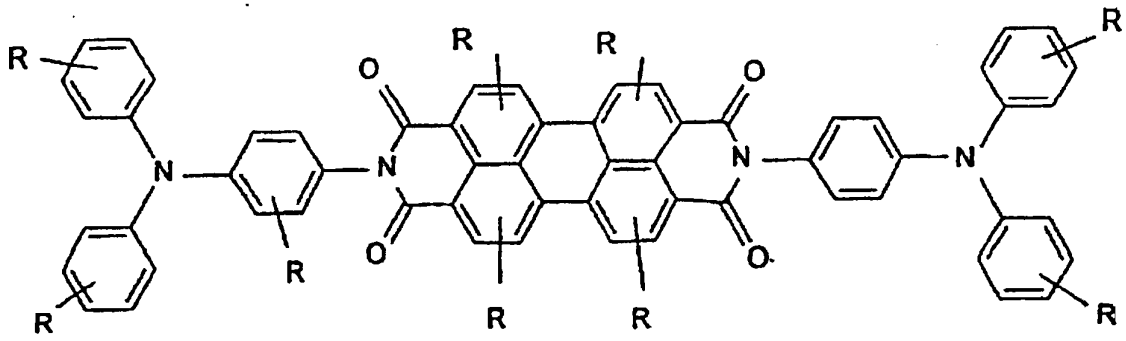


Fig. 4e

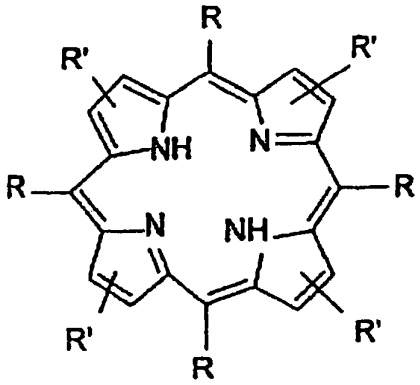


Fig. 4f

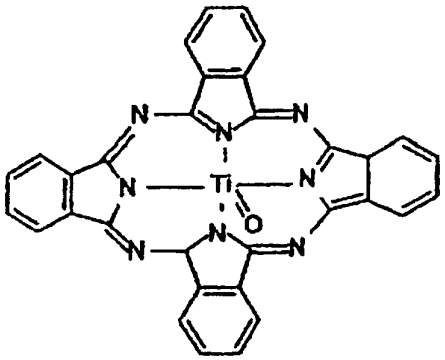


Fig. 4g

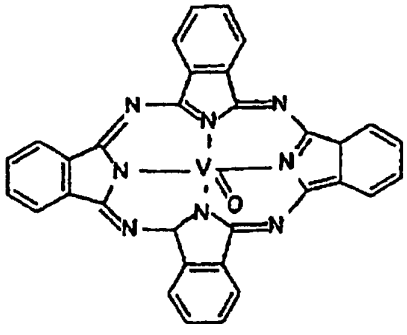


Fig. 4h

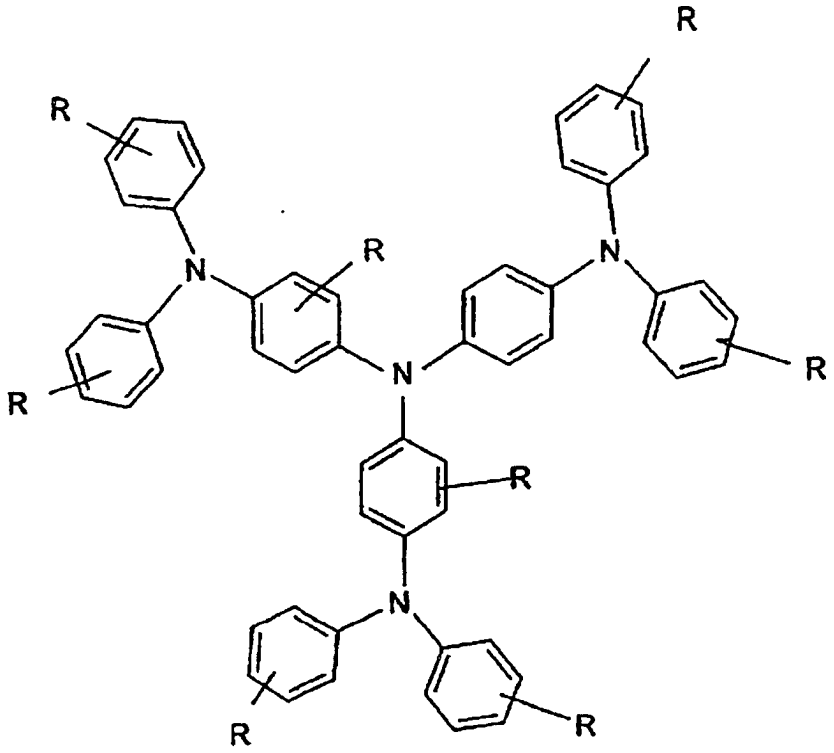


Fig. 4i

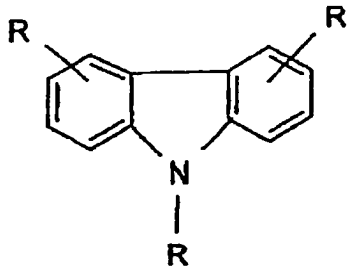


Fig. 4j

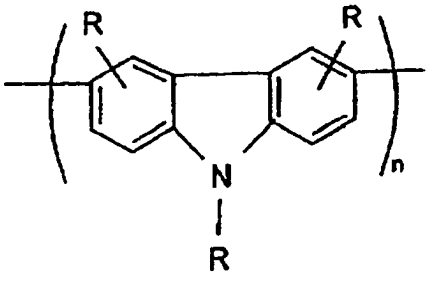


Fig.4k

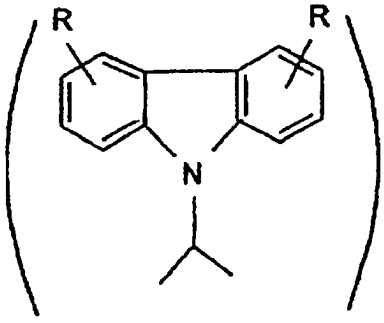


Fig. 4l

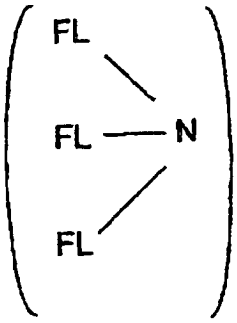


Fig. 5a

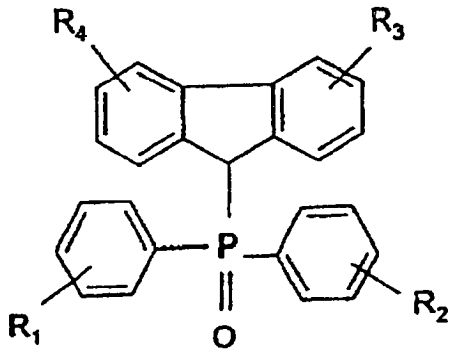


Fig.5b

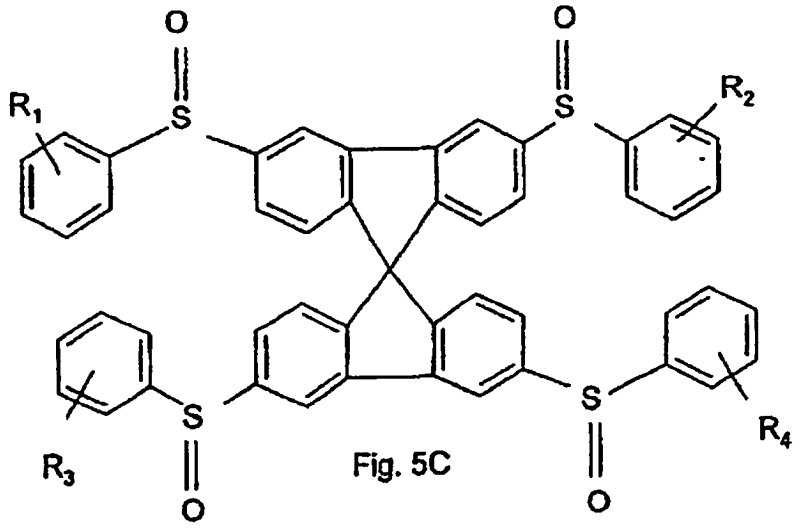


Fig. 5C

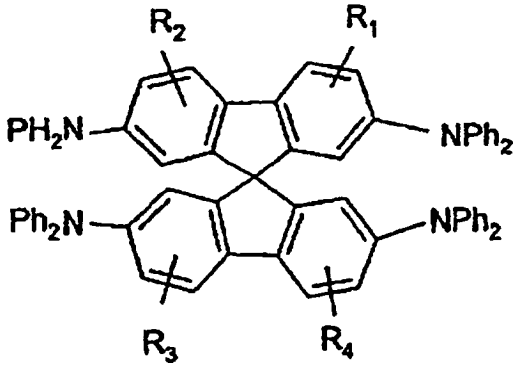


Fig. 5d

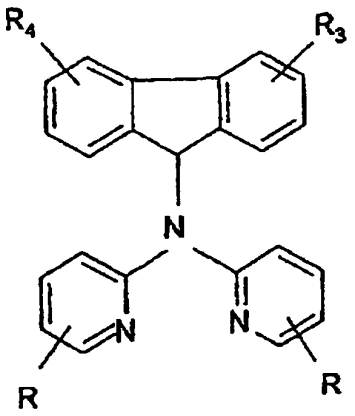


Fig. 5f

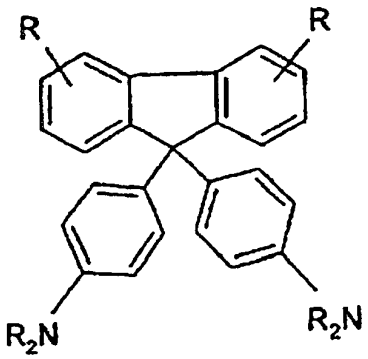


Fig. 5g

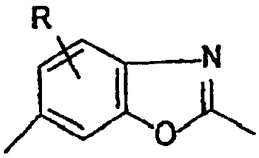


Fig. 6a

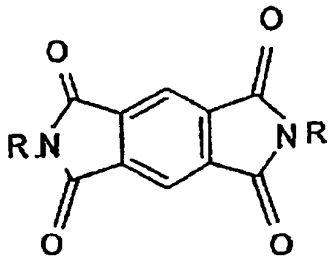


Fig 6b

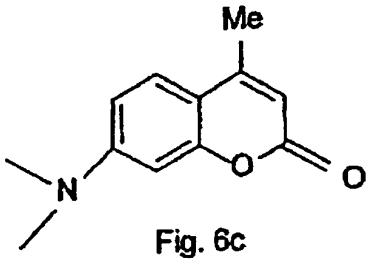


Fig. 6c

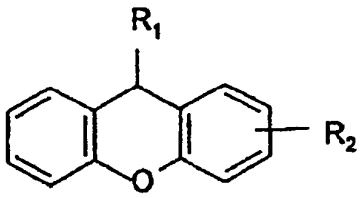


Fig. 6d

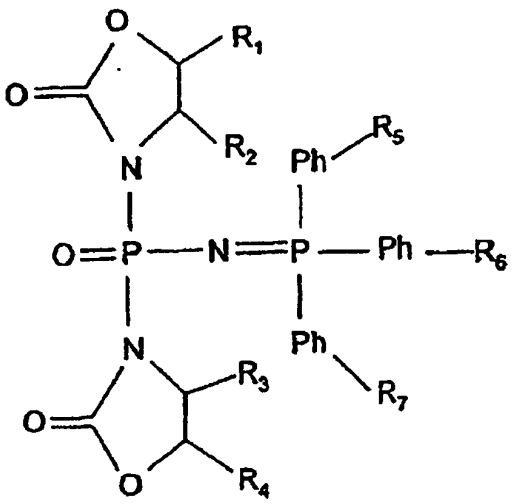


Fig. 6e

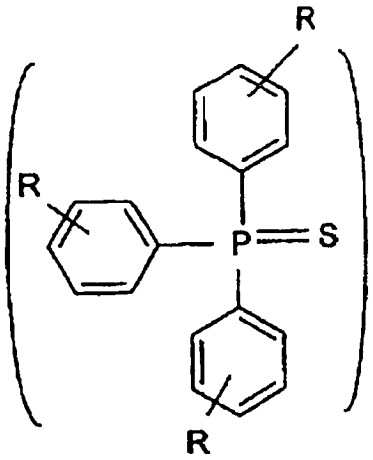


Fig. 7a

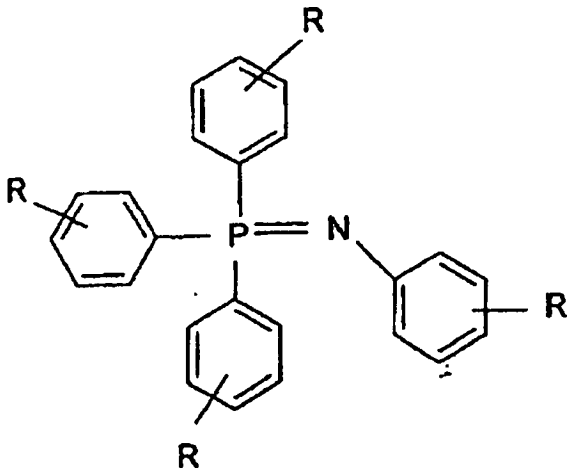
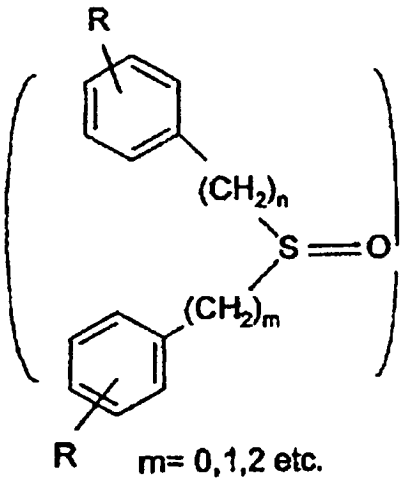


Fig. 7b



m= 0,1,2 etc.
n= 0,1,2 etc.

Fig. 7c

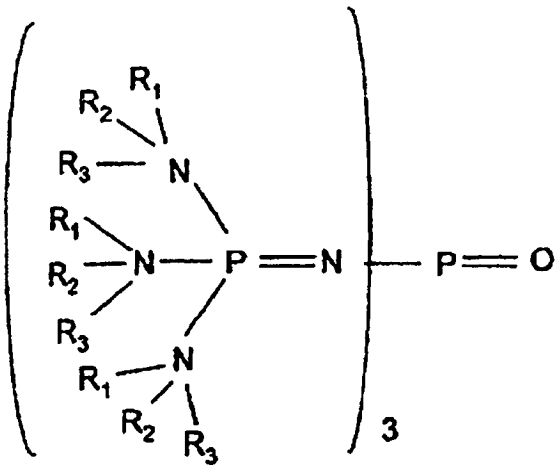
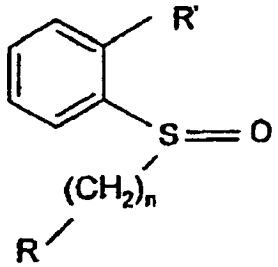
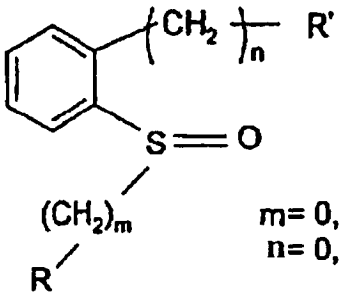


Fig. 7d



n = 0,1,2 etc.

Fig. 7e



m= 0,1,2 etc.
n= 0,1,2 etc.

Fig. 7f

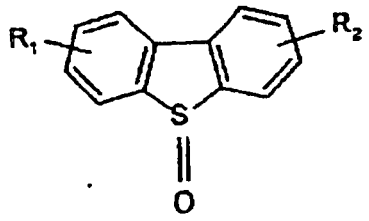


Fig. 8a

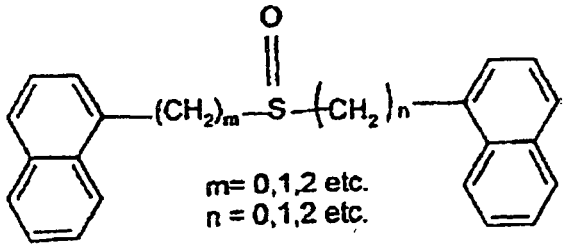


Fig. 8b

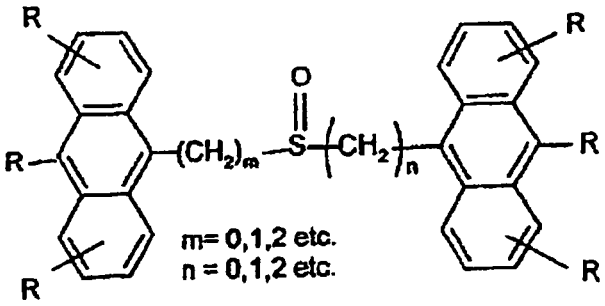


Fig. 8c

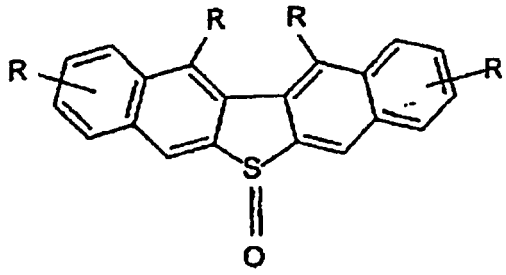


Fig.8d

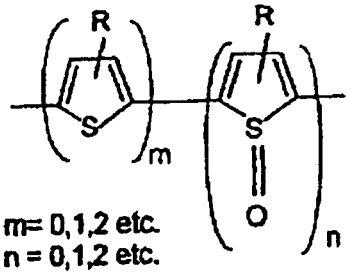


Fig. 8e

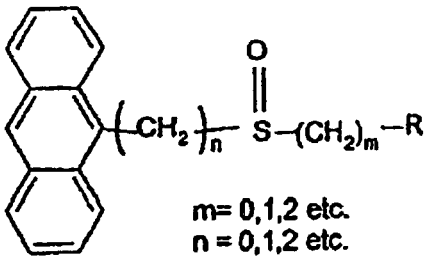


Fig. 8f

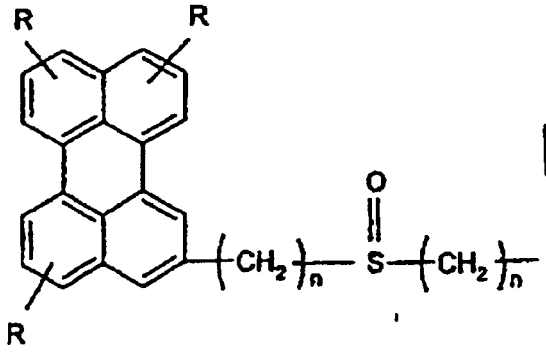


Fig. 8g

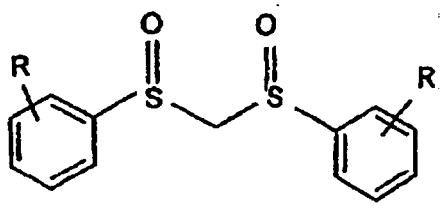
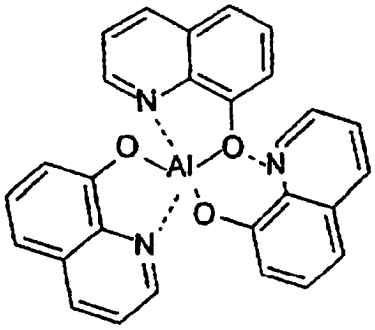
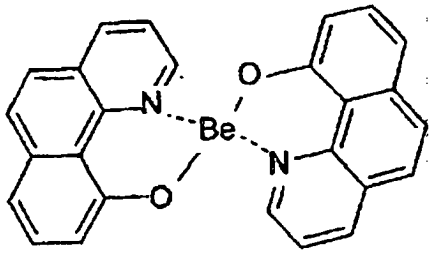


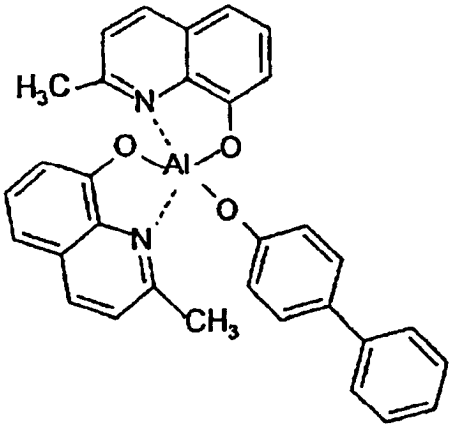
Fig. 8h



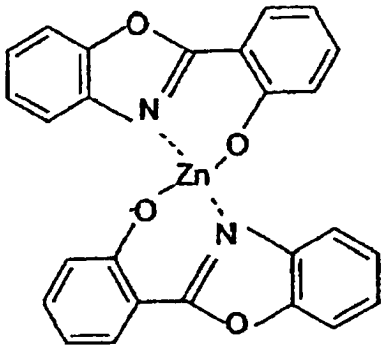
Alq



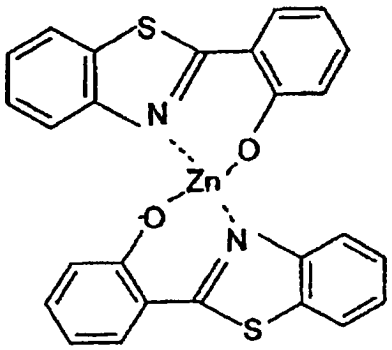
Bebq



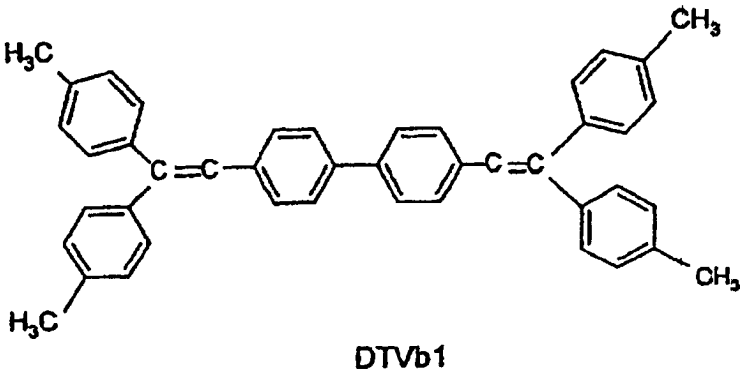
BAlq1



ZnPBO

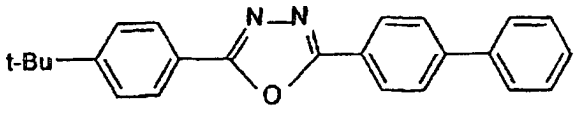


ZnPBT

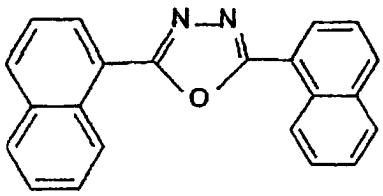


DTVb1

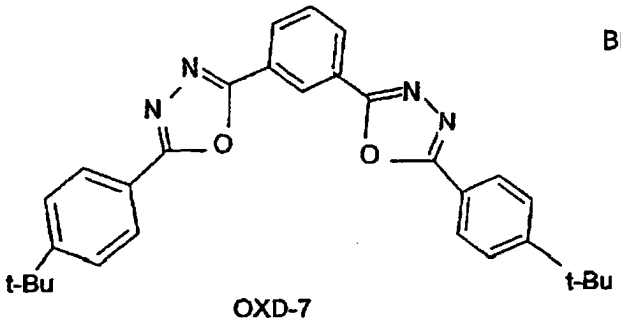
Fig. 9



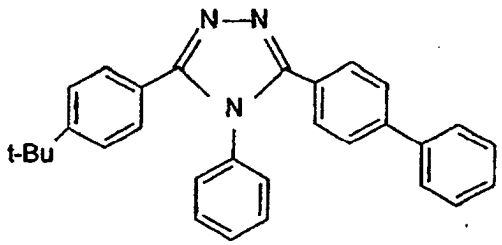
t-Bu-PBD



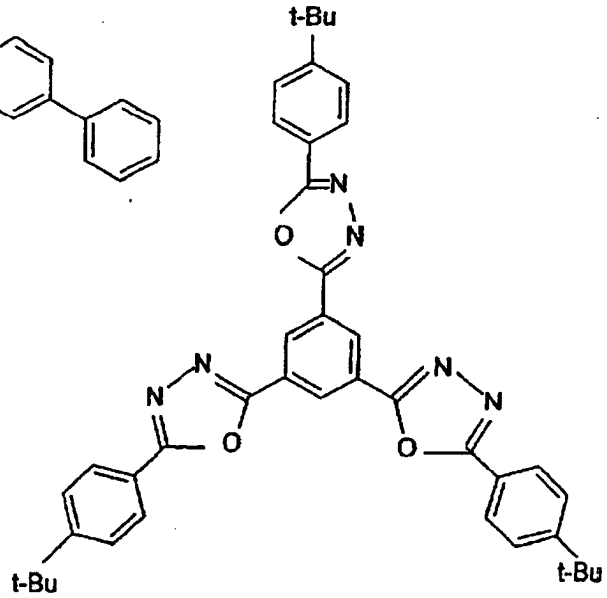
BND



OXD-7

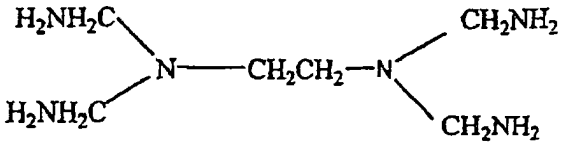


TAZ

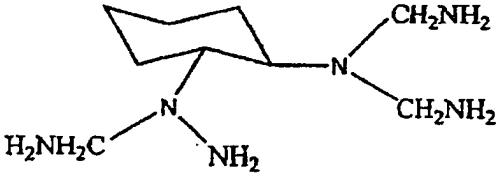


OXD- Star

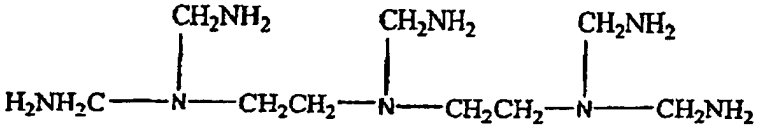
Fig. 10



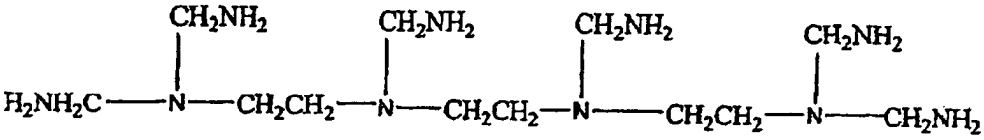
EDTA



DCTA



DTPA



TTHA

Fig. 11

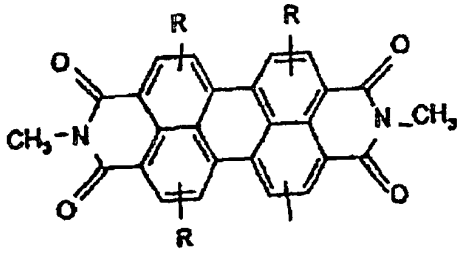


Fig. 12a

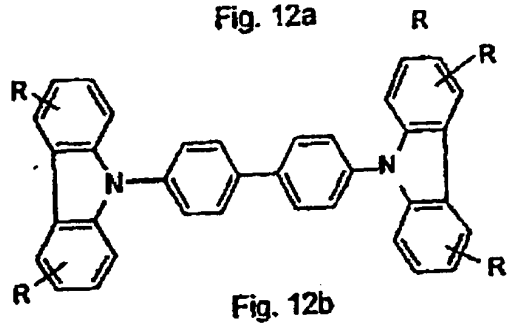


Fig. 12b

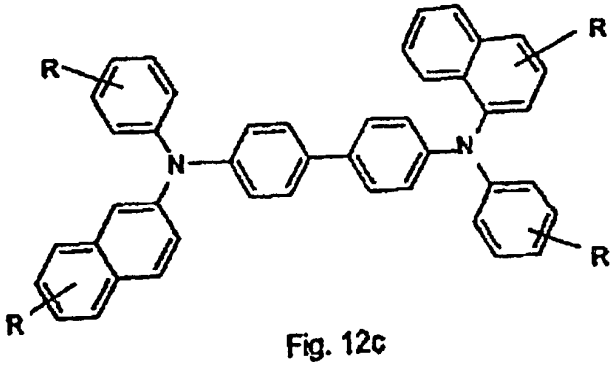


Fig. 12c

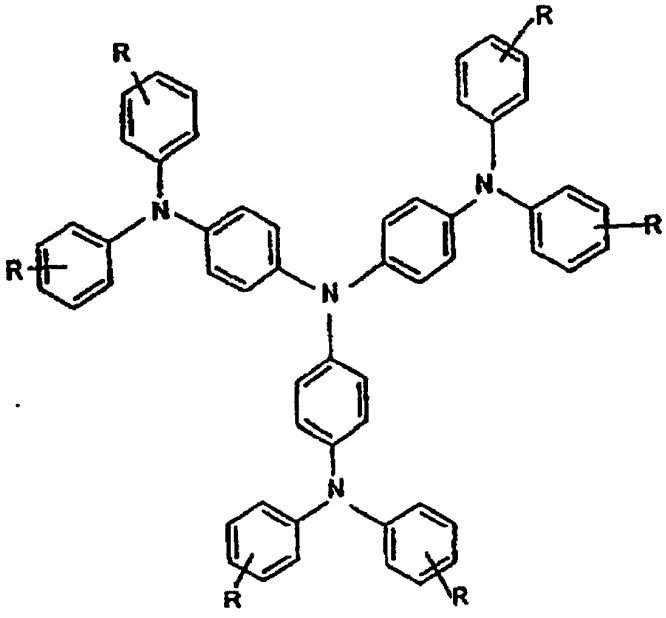


Fig. 12d

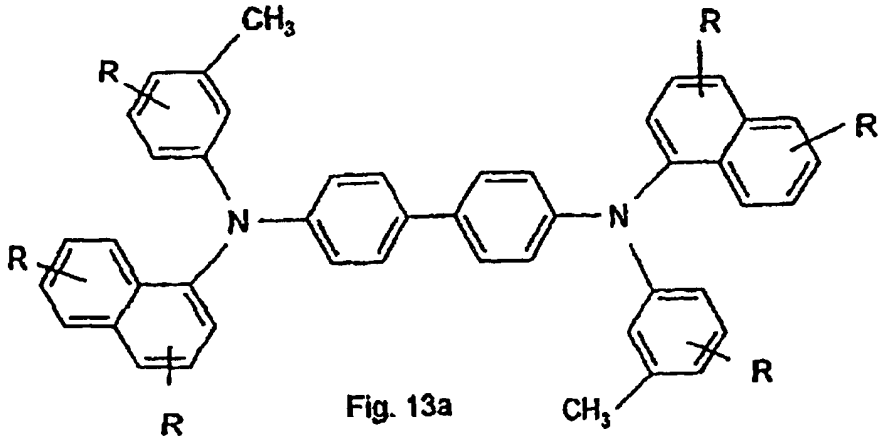


Fig. 13a

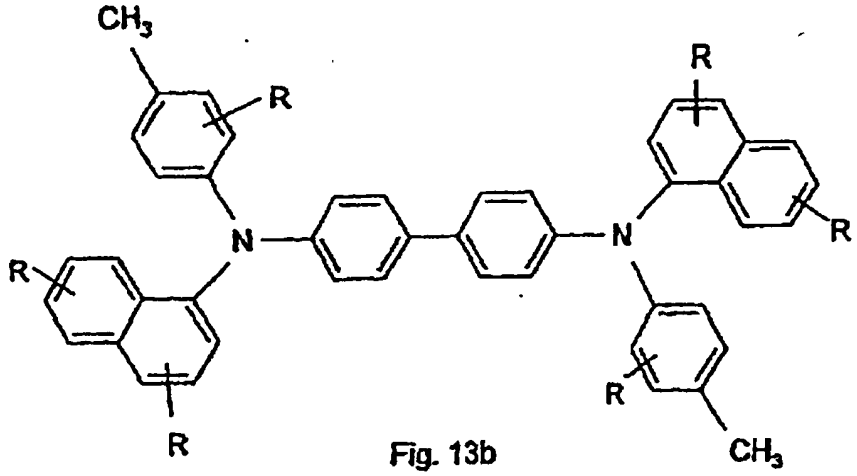


Fig. 13b

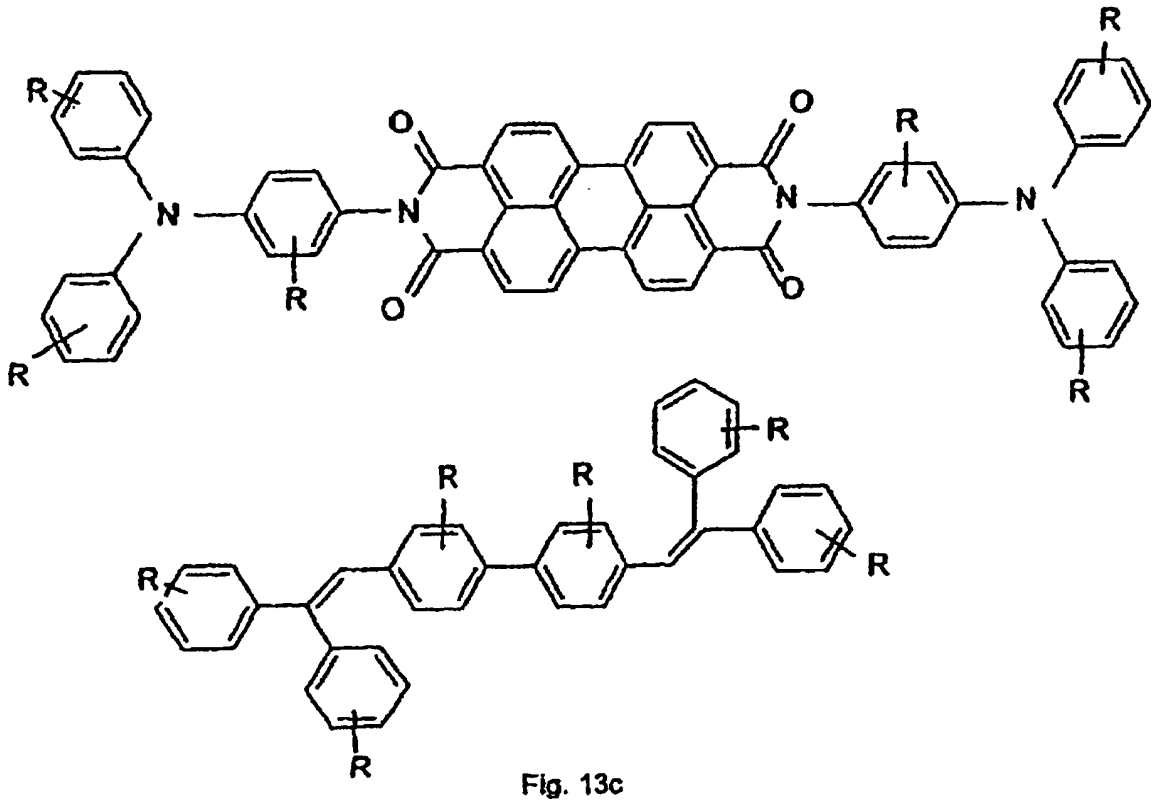


Fig. 13c

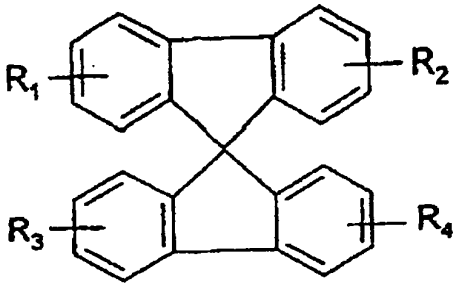


Fig. 14a

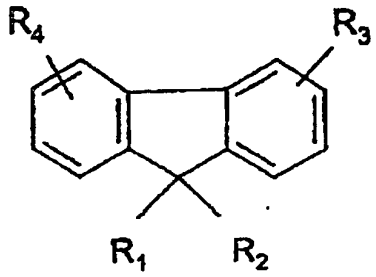
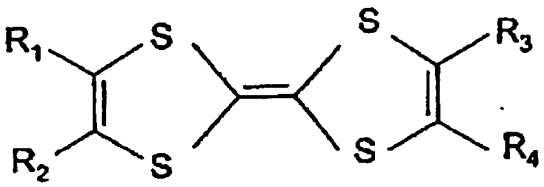


Fig. 14b



oder

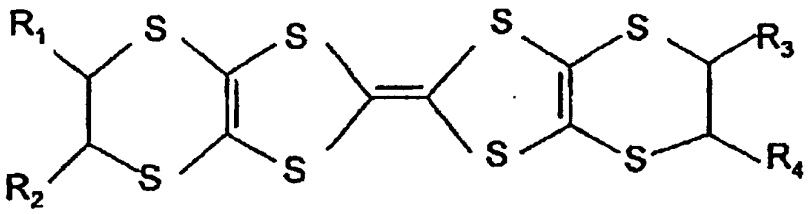


Fig. 14c

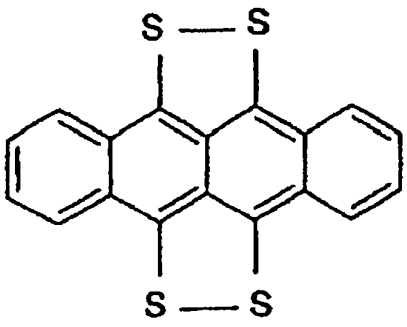
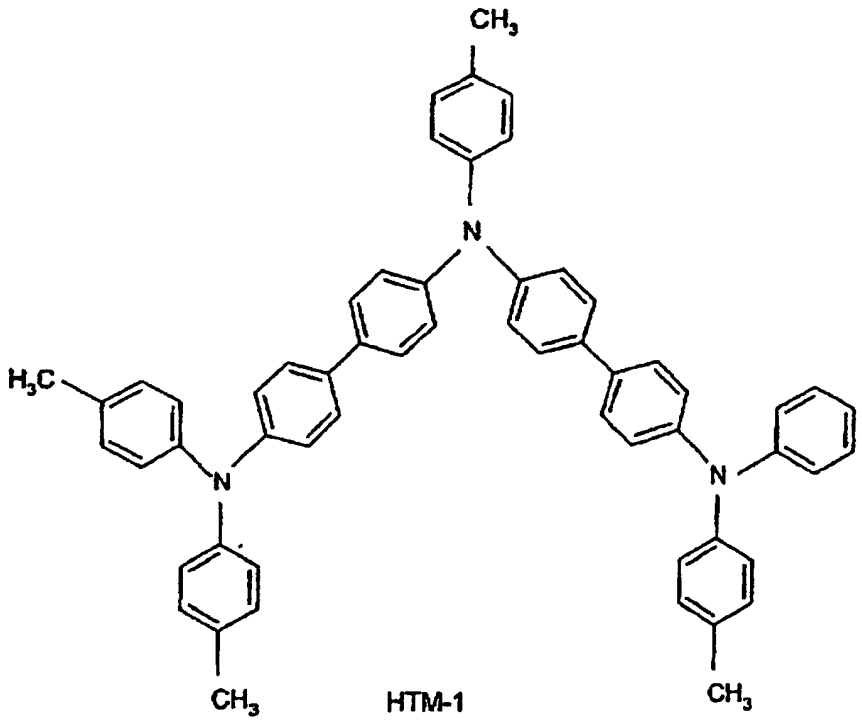
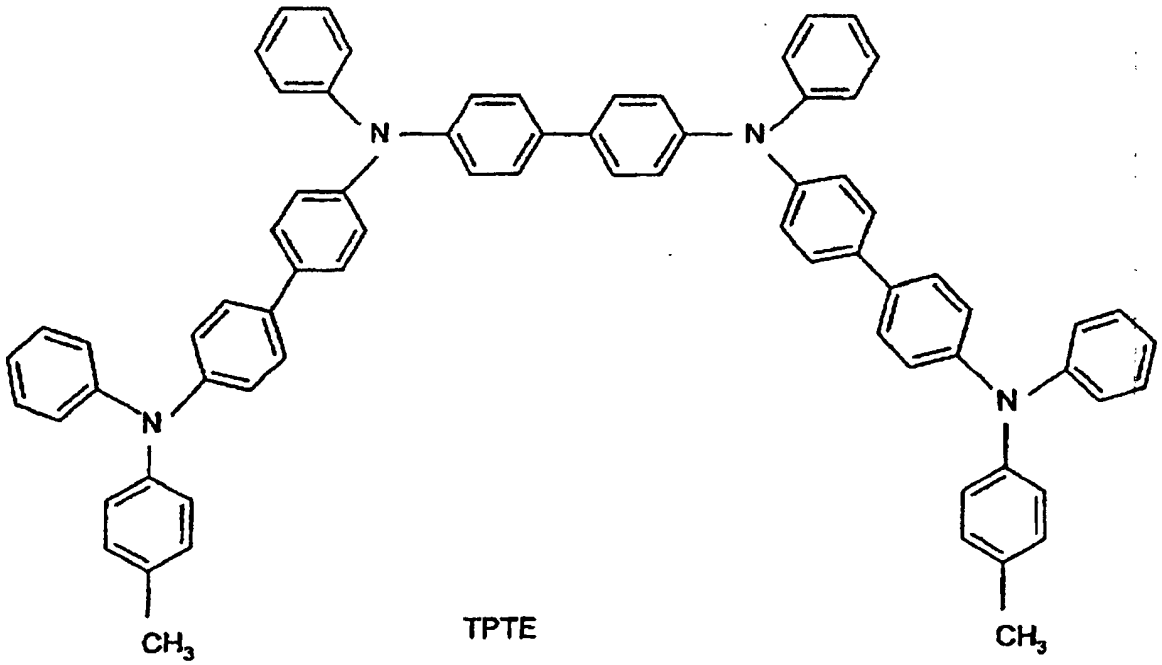


Fig. 14d



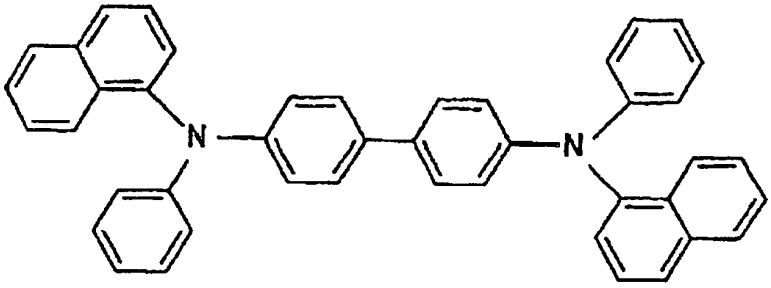
HTM-1

Fig. 15a



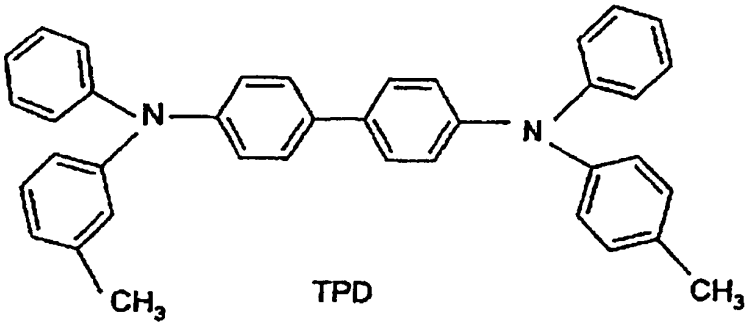
TPTE

Fig. 15b



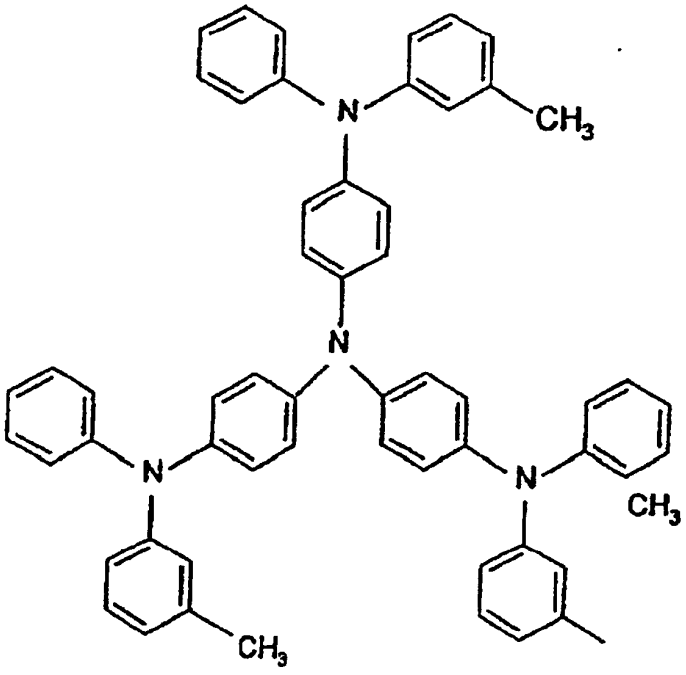
α -NPB

Fig. 16a



TPD

Fig. 16b



mTADATA

Fig. 16c

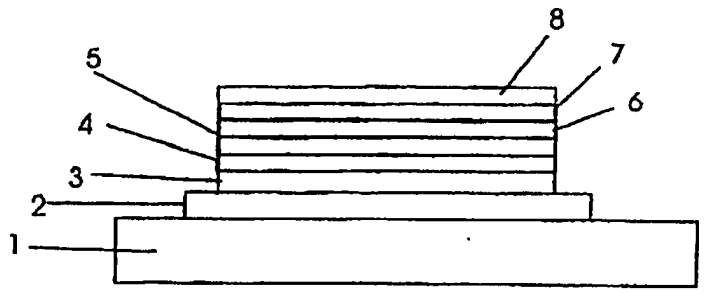


Fig. 17

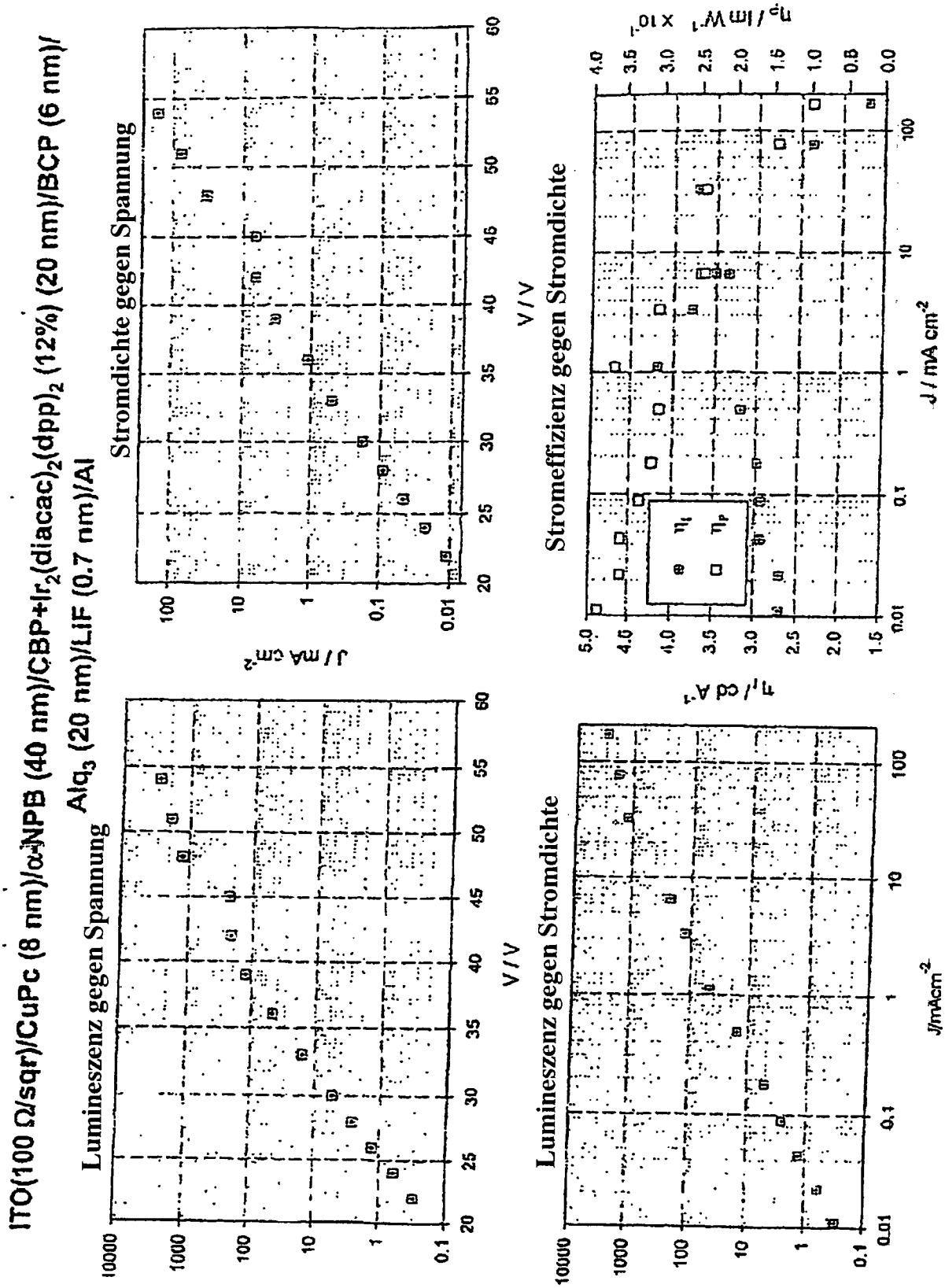
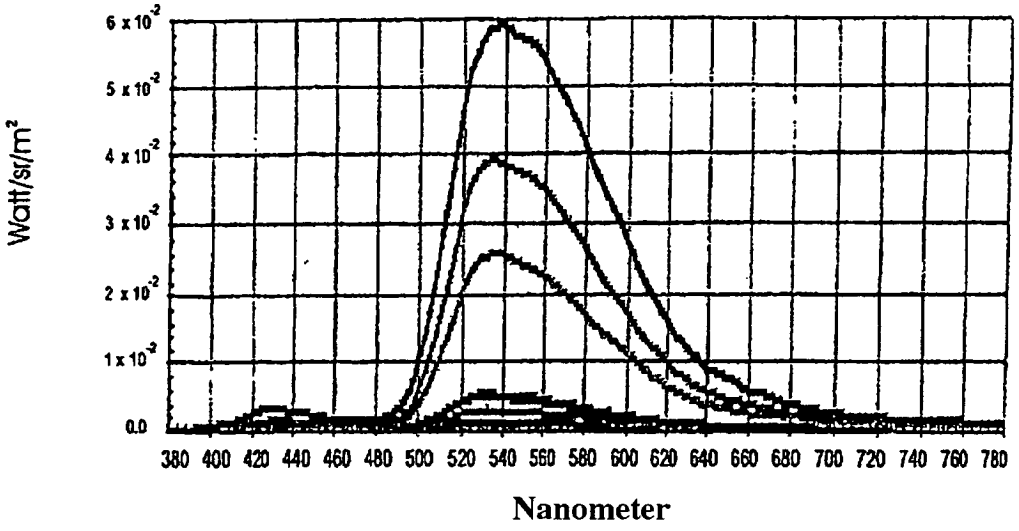

ITO(100 Ω/sqr)/CuPc (8 nm)/α-NPB (40 nm)/CBP+Ir2(diacac)2(dpp)2 (12%) (20 nm)/BCP (6 nm)/
Alq3 (20 nm)/LiF (0.7 nm)/Al
Stromdichte gegen Spannung
J / mA cm-2
V / V
Stromeffizienz gegen Stromdichte
ηp / lm W-1 x 10-1
J / mA cm-2
Lumineszenz gegen Spannung
V / V
Lumineszenz gegen Stromdichte
η / cd A-1
J/mAcm-2

Fig. 18



Spannung / V	Farbkoordinaten	
	x	y
22	0.35	0.57
24	0.36	0.59
26	0.36	0.59
28	0.36	0.59
30	0.36	0.59
33	0.36	0.59
36	0.37	0.59
39	0.37	0.59
42	0.37	0.59
45	0.37	0.59
48	0.38	0.58
51	0.38	0.57
54	0.38	0.56

Fig. 19

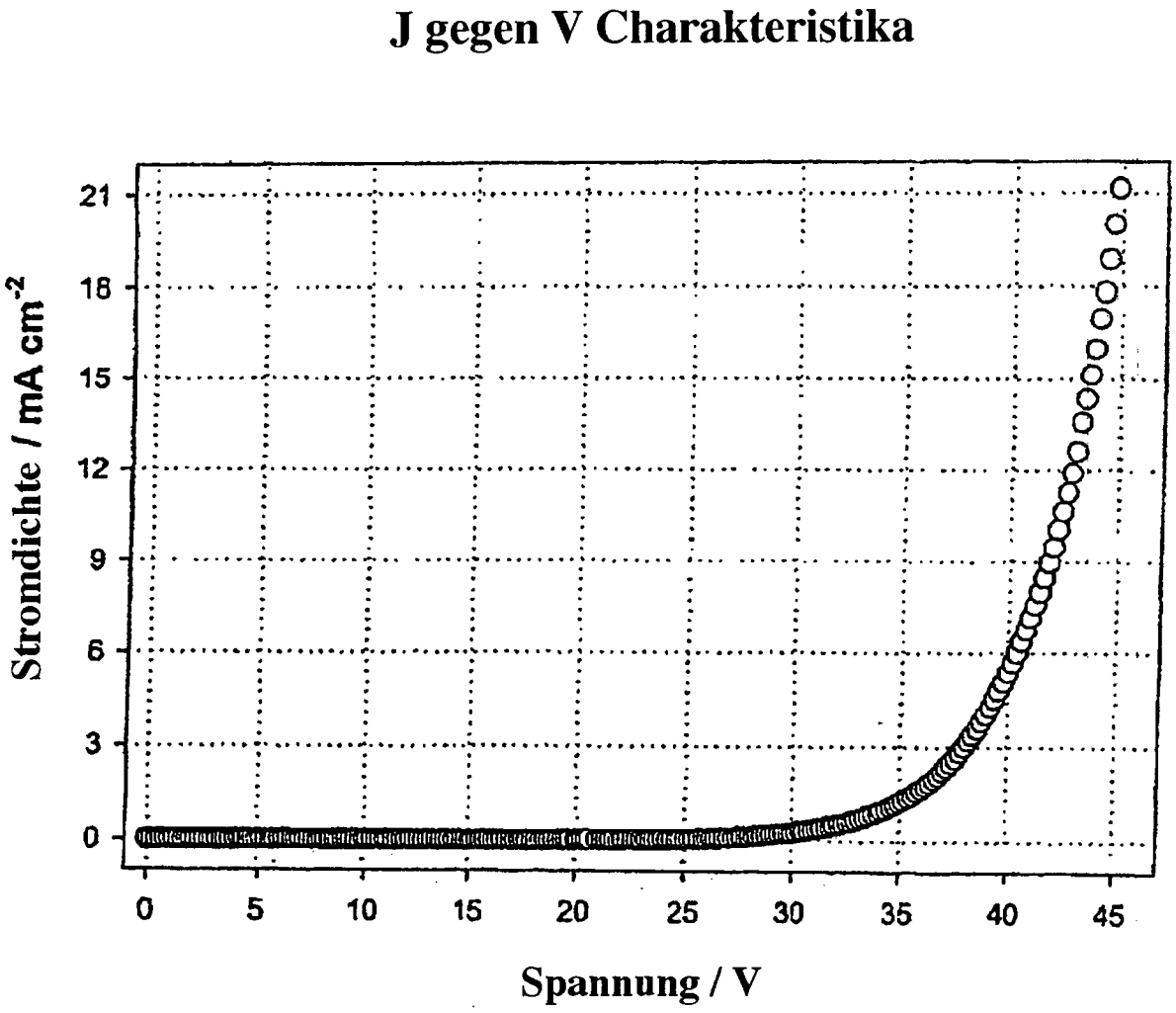

J gegen V Charakteristika
Stromdichte / mA cm-2
21
18
15
12
9
6
3
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
Spannung / V

Fig. 20