



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2005 005 699 T2 2009.04.16

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 791 925 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2005 005 699.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2005/032146

(96) Europäisches Aktenzeichen: 05 795 183.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2006/033857

(86) PCT-Anmeldetag: 07.09.2005

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 30.03.2006

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.06.2007

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 26.03.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16.04.2009

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09K 11/06 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

945338 20.09.2004 US  
15929 17.12.2004 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:

WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und  
Rechtsanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

DEATON, Joseph Charles, Rochester, New York  
14617, US; BROWN, Christopher Tyler, Rochester,  
New York 14620, US; PLACE, David William, New  
York 10990, US; KONDAKOVA, Marina  
Eduardovna, Kendall, New York 14476, US; HUO,  
Shouquan, Webster, New York 14580, US

(54) Bezeichnung: Organische Elektroluminesenzvorrichtungen und Zusammensetzung

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 eingelebt, 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 betrifft eine organische Leuchtdioden-Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED) (EL), die eine Leuchtschicht mit einem organometallischen Komplex enthält, der gewünschte Elektrolumineszenzeigenschaften bereitzustellen vermag.

**[0002]** Elektrolumineszenzvorrichtungen (EL) sind zwar bereits seit über zwei Dekaden bekannt, aber ihre eingeschränkte Leistung stellte bislang eine Barriere gegenüber vielen wünschenswerten Anwendungen dar. In ihrer einfachsten Form umfasst eine EL-Vorrichtung eine Anode für die Lochinjektion, eine Kathode für die Elektroneninjektion und ein organisches Medium, das zwischen diesen Elektroden angeordnet ist, um die Ladungsrekombination zu unterstützen, die eine Lichtemission bewirkt. Diese Vorrichtungen werden allgemein auch als organische Leuchtdioden oder OLEDs bezeichnet. Beschreibungen früherer organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen finden sich bei Gurnee et al. in US-A-3,172,862, erteilt am 9. März 1965, bei Gurnee in US-A-3,173,050, erteilt am 9. März 1965, bei Dresner in „Double Injection Electroluminescence in Anthracene“, RCA Review, Band 30, S. 322–334, 1969 und bei Dresner in US-A-3,710,167, erteilt am 9. Januar 1973. Die organischen Schichten in diesen Vorrichtungen, die normalerweise aus einem polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff zusammengesetzt sind, waren sehr dick (wesentlich dicker als 1 µm). Daher waren die Betriebsspannungen oft sehr hoch, häufig > 100 V.

**[0003]** Jüngere Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten ein organisches Elektrolumineszenzelement, das aus extrem dünnen Schichten (z. B. < 1,0 µm) zwischen Anode und Kathode besteht. Hier umfasst der Begriff „organisches Elektrolumineszenzelement“ die Schichten zwischen den Anoden- und Kathodenelektroden. Durch Verringerung der Dicke konnte der Widerstand der organischen Schicht gesenkt werden, so dass Vorrichtungen möglich wurden, die mit einer viel niedrigeren Spannung arbeiten. In einer einfachen zweischichtigen Struktur der Elektrolumineszenzvorrichtung, wie zuerst in US-A-4,356,429 beschrieben, ist eine der Anode benachbarte organische Schicht des Elektrolumineszenzelements speziell ausgewählt, um Löcher zu transportieren, weshalb diese als Lochtransportschicht bezeichnet wird, während die andere organische Schicht speziell ausgewählt ist, um Elektronen zu transportieren, weshalb diese als Elektronentransportschicht bezeichnet wird. Die Rekombination der injizierten Löcher und Elektronen in dem organischen Elektrolumineszenzelement bewirkt eine effiziente Elektrolumineszenz.

**[0004]** Es wurden zudem dreischichtige Elektrolumineszenzvorrichtungen vorgeschlagen, die eine organische Leuchtschicht (Light-Emitting Layer/LEL) zwischen der Lochtransportschicht und der Elektronentransportschicht enthalten, wie von Tang et al beschrieben [J. Applied Physics, Band 65, S. 3610–3616, 1989]. Die Leuchtschicht besteht üblicherweise aus einem Wirtsmaterial, das mit einem Gastmaterial, welches als Dotierung bezeichnet wird, dotiert wird. In US-A-4,769,292 wird ein vierstufiges Elektrolumineszenzelement beschrieben, das eine Lochinjektionsschicht (HIL), eine Lochtransportschicht (HTL), eine Leuchtschicht (LEL) und eine Elektronentransportschicht/Elektroneninjektionsschicht (ETL) umfasst. Diese Strukturen haben eine verbesserte Effizienz der Vorrichtung bewirkt.

**[0005]** Nach einfachen Spin-Statistiken werden in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen nur 25% der Elektronen und Löcher als Singulett-Zustände rekombiniert, während 75% als Triplett-Zustände kombiniert werden. Singulett- und Triplett-Zustände sowie Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Intersystem Crossing werden in J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., Photochemistry (Wiley, New York, 1966), besprochen. Emission aus Triplett-Zuständen ist für die meisten organischen Verbindungen im Allgemeinen sehr schwach, weil der Übergang vom Triplett-Anregungszustand zum Singulett-Grundzustand "sein-forbidden" ist. Daher strahlen viele Leuchtmaterialeien, die zur Verwendung in einer OLED-Vorrichtung als geeignet beschrieben wurden, Licht aus ihrem angeregten Singulett-Zustand durch Fluoreszenz ab und nutzen dabei nur 25% der Elektronen- und Loch-Rekombinationen. Es ist allerdings möglich, dass Verbindungen mit Zuständen, die eine starke Spin-Orbit-Kupplungsinteraktion aufweisen, beim Übergang aus dem Triplett-Anregungszustand zum Singulett-Grundzustand (Phosphoreszenz) stark abstrahlen. Eine solche stark phosphoreszierende Verbindung ist fac-Tris(2-Phenylpyridinat-N<sup>4</sup>C-)Iridium(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>), die grünes Licht abstrahlt (K. A. King, P. J. Spellane und R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 107, 1431 (1985), M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Reidener, H. U. Güdel, M. Fortsch und H.-B. Bürgi, Inorg. Chem., 33, 545 (1994)). Es wurden organische Elektrolumineszenzvorrichtungen mit hoher Effizienz beschrieben, die Ir(ppy)<sub>3</sub> als phosphoreszierendes Material und 4,4'-N,N'-Dicarbazol-biphenyl (CBP) als Wirtsmaterial aufweisen (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999), T. Tsutsui, M.-J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1502 (1999)). Weitere Beschreibungen phosphoreszierender Materialien und von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die diese Materialien verwenden, sind in US-A-6,303238 B1, WO 00/57676, WO 00/70655 und WO 01/41512 A1 zu finden.

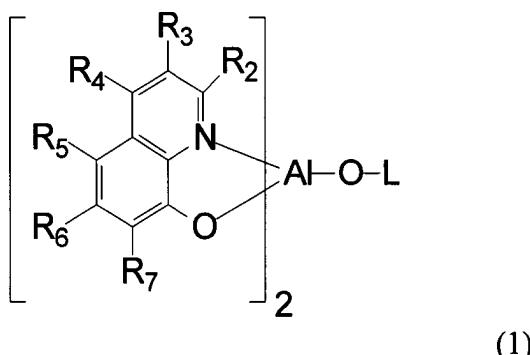
**[0006]** Aziz et al. beschreiben in US 2003/0104242 A1 und in US 2003/0134146 A1 organische Elektrolumineszenzvorrichtungen mit einer Leuchtschicht, die die phosphoreszierende Dotierung aus 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-Porphinplatin(II) (PtOEP) und NPB und Alq mit gleichem Gewichtsprozentanteil als Wirtsmaterialien enthalten. Kwong et al. beschreiben in US 2002/0074935 A1 Vorrichtungen mit einer Leuchtschicht, die PtOEP Dotierung und gleiche Anteile von NPB und Alq als Wirtsmaterialien umfasst. Kwong et al. beschreiben zudem eine Vorrichtung mit gleichen Anteilen von NPB und Alq und einem Bis C<sup>N</sup>-cyclometallatierten Iridiumkomplex, Bis(benzothienyl-pyridinato-N<sup>C</sup>)Iridium(III)(Acetylacetonat) als phosphoreszierende Dotierung.

**[0007]** Bryan et al. beschreiben in US-A-5,141,671 gemischte Ligandenaluminiumchelat-Komplexe mit blauer Strahlung zur Verwendung in Elektrolumineszenzvorrichtungen. Tsuji et al. beschreiben in US 2003/0129452 A1 die Verwendung dieser blau abstrahlenden Aluminiumchelatverbindungen als einzelne Wirtsmaterialien in rot phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Seo beschreibt in US 2002 0101154 A1 ein Beispiel einer Vorrichtung mit einer Leuchtschicht, die ein bestimmtes blau abstrahlendes Aluminiumchelat, Bis(2-methyl-8-Chinolinolat)(4-Phenylphenolat)Aluminium(III) und NPB bzw. die PtOEP Dotierung in einer Zusammensetzung von 80:20:4 enthält.

**[0008]** Ungeachtet dieser Entwicklungen verbleibt ein Bedarf zur weiteren Verbesserung der Effizienz, betrieblichen Stabilität oder Spektraleigenschaften organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie zur Reduzierung der Treiberspannung dieser Vorrichtungen.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung stellt eine organische Leuchtvorrichtung mit einer Kathode, einer Anode und einer dazwischen angeordneten Licht emittierenden Schicht bereit mit:

- A) Co-Wirtsmaterialien aus
  - a) einer Lochtransportverbindung und
  - b) einem Aluminiumchelat gemäß Formel (1)



wobei:

R<sub>2</sub> für eine elektropositive Gruppe steht,  
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils unabhängig für Wasserstoff oder einen elektropositiven Substituenten stehen,  
R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> jeweils unabhängig für Wasserstoff oder eine elektronegative Gruppe stehen, und  
L für einen aromatischen Rest steht, der an das Aluminium über Sauerstoff gebunden ist, welcher durch Substituentengruppen substituierbar ist, so dass L zwischen 7 und 24 Kohlenstoffatome umfasst; und  
B) mindestens einer Licht emittierenden Iridiumverbindung, worin die Iridiumverbindung ein Tris-C<sup>N</sup>-cyclometallierter Komplex mit einer Triplet-Energie kleiner als oder gleich der Triplet-Energie jedes der Co-Wirtsmaterialien ist. Die Erfindung stellt zudem die beschriebene Zusammensetzung bereit.

**[0010]** Die Erfindung stellt zudem Vorrichtungen bereit, die eine gute Helligkeitsausbeute mit niedrigerer Treiberspannung und guter betrieblicher Lebensdauer aufweisen.

**[0011]** Die Erfindung wird im folgenden anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

**[0012]** Es zeigt:

**[0013]** [Fig. 1](#) eine schematische Schnittansicht einer typischen OLED-Vorrichtung, in der die Erfindung verwendbar ist.

**[0014]** Die Erfindung wurde vorstehend allgemein beschrieben.

**[0015]** Es entspricht dem Stand der Technik zu ermitteln, ob eine bestimmte Gruppe elektronenpositiv oder elektronennegativ ist. Das gängige Maß für die Eigenschaft als elektronenpositiv oder elektronennegativ sind die Hammett-Werte  $\sigma$ . Wasserstoff hat einen Hammett-Wert  $\sigma$  von null, während elektronenpositive Gruppen negative Hammett-Werte  $\sigma$  und elektronennegative Gruppen positive Hammett-Werte  $\sigma$  aufweisen. Das Handbuch der Chemie von Lange, 12. Auflage, McGraw Hill, 1979, Tabelle 3–12, Seite 3–134 bis 3–138, das durch Nennung als hierin aufgenommen betrachtet wird, führt Hammett-Werte  $\sigma$  für eine größere Zahl von gängigen Gruppen auf. Hammett-Werte  $\sigma$  werden auf Basis der Phenylringsubstitution zugewiesen, aber sie stellen einen praktischen Leitfaden zur qualitativen Auswahl elektronenpositiver und elektronennegativer Gruppen für den Chinolinring dar.

**[0016]** In Formel (1) kann  $R_2$  eine geeignete elektronenpositive Gruppe sein, die aus  $-R'$ ,  $-OR'$  und  $-NR''(R'')$  besteht, wobei  $R'$  für einen Kohlenwasserstoff mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und  $R''$  für Wasserstoff oder  $R'$  steht. Konkrete Beispiele für  $R_2$  umfassen Methyl, Ethyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy,  $N(CH_3)_2$ ,  $-N(CH_2CH_3)_2$ ,  $-NHCH_3$ ,  $-N(C_6H_5)_2$ ,  $-N(CH_3)(C_6H_5)$  und  $-NHC_6H_5$ . Eine bevorzugte Gruppe für  $R_2$  ist Methyl.  $R_3$  und  $R_4$  sind jeweils unabhängig für dieselben Gruppen wie  $R_2$  auswählbar.  $R_3$  und  $R_4$  können unabhängig voneinander Wasserstoff sein, da eine elektronenpositive Gruppe an diesen Positionen nicht erforderlich ist. Eine bevorzugte Gruppe für  $R_4$  ist Methyl. In einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel stehen  $R_2$  und  $R_4$  jeweils für Methyl.

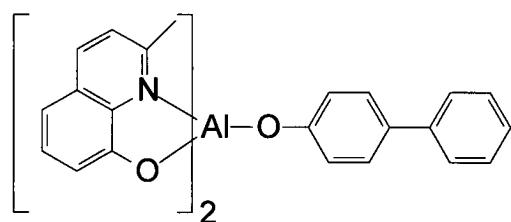
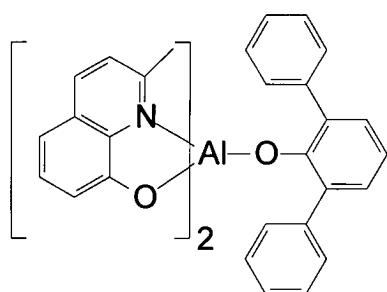
**[0017]**  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  können für eine elektronegative Gruppe stehen, die unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Cyan-,  $\alpha$ -Haloalkyl-,  $\alpha$ -Haloalkoxy-, Amid-, Sulfonyl-, Carbonyl-, Carbonyloxy- und Oxycarbonylsubstituenten mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen besteht. Konkrete Beispiele sind u. a.  $-CN$ ,  $-F$ ,  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$ ,  $-CONHC_6H_5$ ,  $-SO_2C_6H_5$ ,  $-COC_6H_5$ ,  $-CO_2C_6H_5$  und  $-OCOC_6H_5$ .  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  können jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff sein, da eine elektronennegative Gruppe an diesen Positionen nicht erforderlich ist.

**[0018]** Die Gruppe L kann eine aromatische Gruppe sein, wie etwa eine Phenylgruppe oder eine aromatische kondensierte Ringgruppe, die unsubstituiert oder weiter substituiert sein kann. Die aromatischen Gruppen können Kohlenwasserstoff oder heteroatomhaltige Aromaten sein. Beispiele für aromatische kondensierte Kohlenwasserstoffringe sind u. a.  $\alpha$  und  $\beta$  Napthylgruppen. (Eine  $\alpha$  Napthylgruppe entsteht, wenn sich Substitutionsgruppen an der Ortho- und Meta-Position auf einer Phenylgruppe verbinden, um einen kondensierten Benzolring zu bilden, und eine  $\beta$  Napthylgruppe entsteht, wenn sich Substitutionsgruppen an der Meta- und Para-Position auf einer Phenylgruppe verbinden, um einen kondensierten Benzolring zu bilden.)

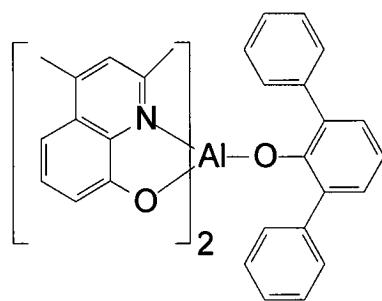
**[0019]** Die Substitutionsgruppen auf der Gruppe L sind aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder  $\alpha$ -Halogenkohlenwasserstoffen, Phenylgruppen oder aromatischen kondensierten Ringgruppen auswählbar. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe können zwischen 1 und 10 Kohlenstoffatome enthalten, enthalten vorzugsweise aber 1 bis 3 Kohlenstoffatome. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die aliphatische Substitutionsgruppe Methyl. Die  $\alpha$ -Halogenkohlenwasserstoffe können zwischen 1 und 10 Kohlenstoffatome enthalten, enthalten vorzugsweise aber 1 bis 3 Kohlenstoffatome. In einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die  $\alpha$ -Halogenkohlenwasserstoff-Substitutionsgruppe Trifluormethyl.

**[0020]** Diese aluminiumbis-(2-substituierten) Oxinverbindungen, die einen dritten Liganden tragen, der eine aromatische Oxygruppe (Formel 1) umfasst, besitzen die Eigenschaft einer fluoreszierenden Lichtemission (d. h. aus singulettangeregtem Zustand), die relativ zu anderen Aluminiumoxinverbindungen, wie Tris(8-Chinolinolat)aluminium(III) (Alq) blau verschoben ist. Diese aluminiumbis-(2-substituierten) Oxinverbindungen, die einen dritten Liganden tragen, der eine aromatische Oxygruppe (Formel 1) umfasst, stellen zudem eine höhere Triplettennergie als andere Oxinverbindungen, wie Alq, bereit, wodurch sie eine höhere Helligkeitsausbeute ermöglichen, wenn sie in Verbindung mit phosphoreszierenden Dotierungen verwendet werden, die aus einem angeregten Triplettzustand, wie in der vorliegenden Erfindung, abstrahlen, insbesondere wenn die Oxinverbindung derart ausgewählt ist, dass sie eine Triplettenergie aufweist, die höher als die der phosphoreszierenden Dotierung ist. Diese Aluminiumoxinmaterialien besitzen für die Wirtsmischung eine elektronentransportierende Eigenschaft. Mit diesen Materialien ist eine sehr gute betriebliche Lebensdauer der Vorrichtungen erzielbar. Diese aluminiumbis-(2-substituierten) Oxinverbindungen, die einen dritten Liganden tragen, der eine in der vorliegenden Erfindung verwendete aromatische Oxygruppe umfasst, stellen zudem ein höheres Ionisierungspotenzial als andere Aluminiumoxinverbindungen, wie Alq, bereit, wodurch es für Löcher schwieriger wird, die Leuchtschicht zu verlassen, insbesondere wenn eine undotierte Schicht zwischen der Leuchtschicht und der Kathode oder anderen zusätzlichen elektronentransportierenden Materialien angeordnet wird. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Aluminiumoxinverbindungen sind nach den von Bryan et al. in US-A-5141,671 beschriebenen Verfahren herstellbar. Beispiele dieser Verbindungen sind nachfolgend aufgeführt.

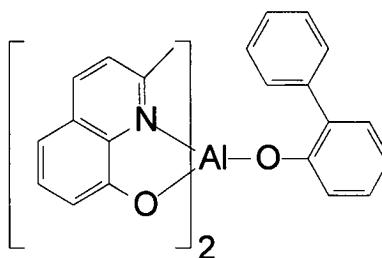
führt.

**TH-1****TH-2**

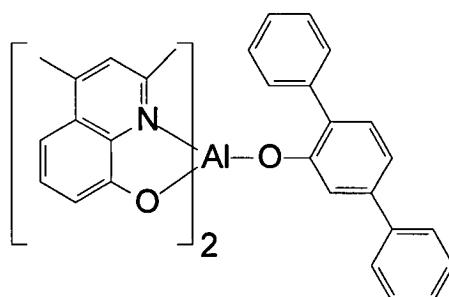
**TH-3**



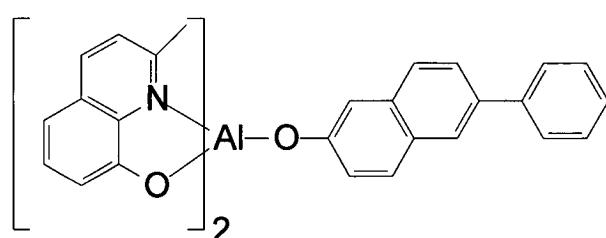
**TH-4**



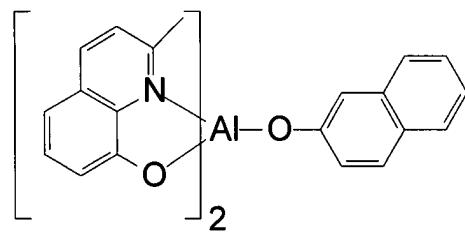
**TH-5**



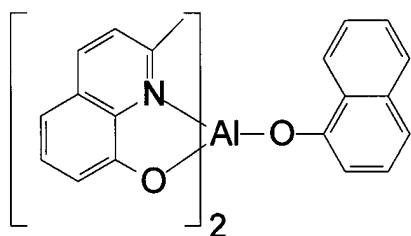
**TH-6**



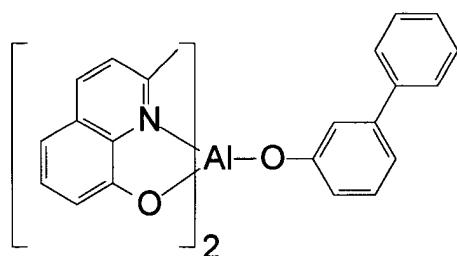
**TH-7**



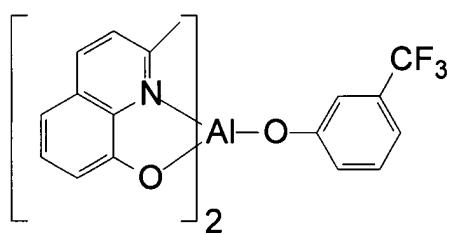
**TH-8**

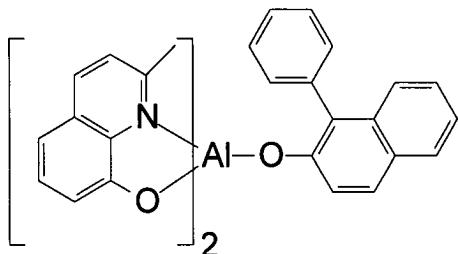
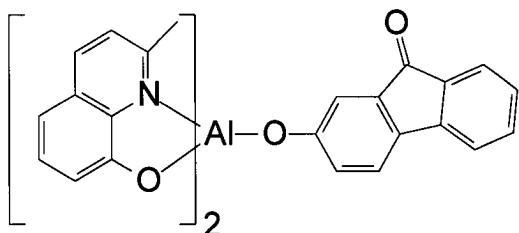
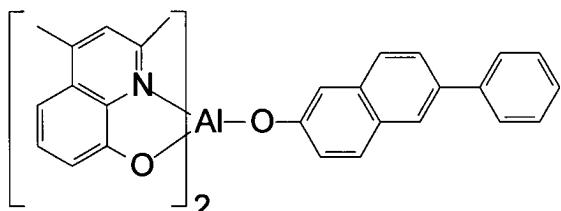


**TH-9**



**TH-10**

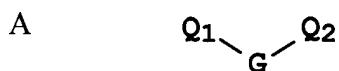


**TH-11****TH-12****TH-13**

**[0021]** Das Co-Wirsmaterial mit Lochtransporteigenschaften kann eine beliebige geeignete lochtransportierende Verbindung sein, wie Triarylamine oder Carbazole, solange es eine Triplettenergie aufweist, die größer als die der zu verwendenden phosphoreszierenden Dotierung ist. Die optimale Konzentration des lochtransportierenden Co-Wirsmaterials in Bezug zum elektronentransportierenden, erfindungsgemäßen Co-Wirsmaterial lässt sich durch Versuch ermitteln und kann im Bereich von 10 bis 60 Gew.-% relativ zum Co-Wirsmaterial aus Aluminiumverbindungen liegen, und liegt häufig im Bereich von 10 bis 30%.

**[0022]** Eine geeignete Klasse lochtransportierender Verbindungen zur Verwendung als Co-Wirsmaterial in der vorliegenden Erfindung ist das aromatische, tertiäre Amin, wobei Letzteres als eine Verbindung zu verstehen ist, die mindestens ein dreiwertiges Stickstoffatom enthält, das nur an Kohlenstoffatome gebunden ist, von denen mindestens eines ein Mitglied eines aromatischen Rings ist. In einer Form kann das aromatische, tertiäre Amin ein Arylamin sein, wie ein Monoarylamin, Diarylamin, Triarylamin oder ein polymeres Arylamin. Beispiele monomerer Triarylamine werden von Klupfel et al in US-A-3,180,730 gezeigt. Andere geeignete Triarylamine, die durch ein oder mehrere Vinylradikale substituiert werden und/oder mindestens eine aktive wasserstoffhaltige Gruppe enthalten, werden von Brantley et al in US-A-3,567,450 und US-A-3,658,520 beschrieben.

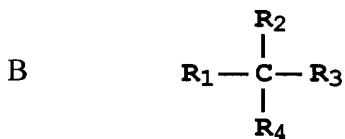
**[0023]** Eine bevorzugte Klasse aromatischer tertiärer Amine enthält mindestens zwei aromatische tertiäre Aminreste, wie in US-A-4,720,432 und US-A-5,061,569 beschrieben. Derartige Verbindungen enthalten die in der Strukturformel (A) gezeigten.



worin  $Q_1$  und  $Q_2$  für unabhängig gewählte aromatische, tertiäre Aminreste stehen und  $G$  für eine Verbindungs-

gruppe steht, wie eine Arylen-, Cycloalkylen- oder Alkylengruppe einer Kohlenstoff-/Kohlenstoff-Bindung. In einem Ausführungsbeispiel enthält mindestens entweder Q1 oder Q2 eine polycyclische, kondensierte Ringstruktur, z. B. ein Naphthalen. Wenn G eine Arylgruppe ist, handelt es sich am besten um einen Phenyl-, Biphenyl- oder Naphthalenrest.

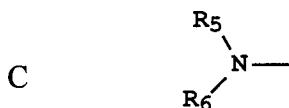
**[0024]** Eine verwendbare Klasse von Triarylaminen, die die Strukturformel (A) erfüllt und zwei Triarylaminreste enthält, ist die durch Strukturformel (B) dargestellte:



wobei

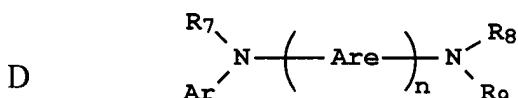
$R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig für ein Wasserstoffatom, eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe stehen und  $R_1$  sowie  $R_2$  zusammen für die Atome, die eine Cycloalkylgruppe vervollständigen, stehen, und

$R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig für eine Arylgruppe stehen, die wiederum durch eine diarylsubstituierte Aminogruppe substituiert ist, wie in Strukturformel (C) gezeigt:



worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig gewählte Arylgruppen sind. In einem Ausführungsbeispiel enthält mindestens entweder R<sub>5</sub> oder R<sub>6</sub> eine polycyclische, kondensierte Ringstruktur, z. B. ein Naphthalen.

**[0025]** Eine weitere Klasse aromatischer tertiärer Amine sind Tetraaryldiamine. Die erwünschten Tetraaryldiamine umfassen zwei Diarylamingruppen, wie in Formel (C) genannt, verbunden durch eine Arylengruppe. Geeignete Tetraaryldiamine sind u. a. die in Formel (D) gezeigten:



wobei

Are jeweils für eine unabhängig ausgewählte Arylengruppe steht, wie einen Phenyl- oder Anthracenrest, n für eine Zahl von 1 bis 4 steht, und

Ar, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig ausgewählte Arylgruppen sind.

**[0026]** In einem typischen Ausführungsbeispiel enthält mindestens entweder Ar, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> oder R<sub>9</sub> eine polycyclische kondensierte Ringstruktur z. B. ein Naphthalen.

**[0027]** Die verschiedenen Alkyl-, Alkylen-, Aryl- und Arylenreste der vorausgehenden Strukturformeln (A), (B), (C), (D) sind jeweils substituierbar. Typische Substituenten sind u. a. Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Arylgruppen, Aryloxygruppen und Halogene, wie Fluorid, Chlorid oder Bromid. Die verschiedenen Alkyl- und Alkylenreste enthalten üblicherweise ca. 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Die Cycloalkylreste können zwischen 3 und ca. 10 Kohlenstoffatome enthalten, enthalten aber typischerweise fünf, sechs oder sieben Ringkohlenstoffe, beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyrlringstrukturen. Die Aryl- und Arylenreste sind vorzugsweise Phenyl- und Phenylreste.

**[0028]** Das lochtransportierende Co-Wirtsmaterial kann aus einer einzelnen, aromatischen, tertiären Amin-Verbindung oder aus einer Mischung derartiger Verbindungen gebildet werden. Konkret ist ein Triarylamin verwendbar, beispielsweise ein Triarylamin, das Formel (B) erfüllt, und zwar in Kombination mit einem Tetraaryldiamin, wie das in Formel (D) gezeigte. Unter anderem sind folgende aromatische tertiäre Amine verwendbar:

1,1-Bis(4-Di-p-Tolylaminophenyl)cyclohexane

#### 1,1-Bis(4-Di-p-Tolylaminophenyl)-4-Phenylcyclohexan

N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4"-Diamin-1,1':4',1":4",1""-Quaterphenyl

### Bis(4-Dimethylamin-2-Methylphenyl)-Phenylmethan

1,4-Bis[2-[4-[N,N-Di(p-Tolyl)amin]phenyl]vinyl]benzol (BDTAPVB)

#### N,N,N',N'-Tetra-p-Tolyl-4,4'-Diaminobiphenyl

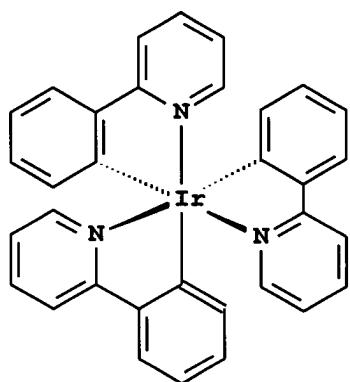
#### N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4'-Diaminobiphenyl

N,N,N',N'-Tetra-1-Naphthyl-4,4'-Diamin biphenyl  
 N,N,N',N'-Tetra-2-Naphthyl-4,4'-Diamin biphenyl  
 N-Phenylcarbazol  
 4,4'-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-Phenylamin]biphenyl (NPB)  
 4,4'-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-(2-Naphthyl)amin]biphenyl (TNB)  
 4,4'-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-Phenylamin]p-Terphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Naphthyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(3-Acenaphthetyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 1,5-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-Phenylamin]naphthalen  
 4,4'-Bis[N-(9-Anthryl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(1-Anthryl)-N-Phenylamin]-p-Terphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Phenanthryl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(8-Fluoranthenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Pyrenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Naphthacetyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Perylenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(1-Coronenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 2,6-Bis(di-p-Tolylamin)naphthalen  
 2,6-Bis[di-(1-Naphthyl)amin]naphthalen  
 2,6-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-(2-Naphthyl)amin]naphthalen  
 N,N,N',N'-Tetra(2-Naphthyl)-4,4"-Diamin-p-Terphenyl  
 4,4'-Bis{N-Phenyl-N-[4-(1-Naphthyl)-Phenyl]amin}biphenyl  
 2,6-Bis[N,N-Di(2-Naphthyl)amin]fluoren  
 4,4',4"-Tris[(3-Methylphenyl)phenylamin]triphenylamin (MTDATA)  
 4,4'-Bis[N-(3-Methylphenyl)-N-Phenylamin]biphenyl (TPD)

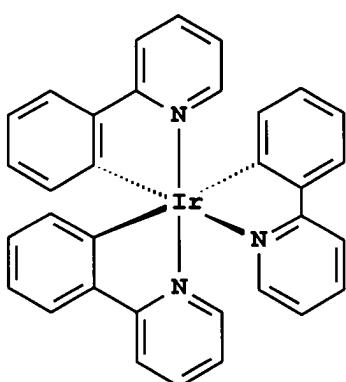
**[0029]** Eine weitere Klasse der geeigneten Lochtransportmaterialien, die als Co-Wirtsmaterialien verwendbar sind, umfasst polycyclische, aromatische Verbindungen, wie in EP 1 009 041 beschrieben. Tertiäre aromatische Amine mit mehr als zwei Amingruppen, oligomere Materialien eingeschlossen, sind ebenfalls verwendbar. Außerdem sind polymere Lochtransportmaterialien verwendbar, wie Poly(N-Vinylcarbazol) (PVK), Polythiophene, Polypyrrrol, Polyanilin und Copolymeren, wie Poly(3,4-Ethylenedioxythiophen)/Poly(4-Styrolsulfonat), auch als PEDOT/PSS bezeichnet.

**[0030]** Eine weitere Klasse geeigneter Lochtransportmaterialien, die als Co-Wirtsmaterialien in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfasst die Carbazole, beispielweise Poly(N-Vinylcarbazol), 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP), 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-Dimethylbiphenyl (CDBP), 1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzol (mCP), 4,4',4"-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin (TCTA).

**[0031]** Als phosphoreszierende Dotierung wird in der vorliegenden Erfindung ein tris-C<sup>N</sup>-cyclometallierter Iridiumcomplex ausgewählt. Die Bezeichnung „C<sup>N</sup>-cyclometalliert“ (alternativ geschrieben als „C,N-cyclometalliert“), beschreibt zweizähnige Liganden, die sich über eine Metallkohlenstoffverbindung an das Metallzentralatom (d. h. Iridium) und durch Koordination an ein Stickstoffatom binden. Die Verbindungen weisen drei C<sup>N</sup>-cyclometallierende Liganden auf, die eine höhere betriebliche Stabilität der Vorrichtung als Verbindungen mit nur zwei C<sup>N</sup>-cyclometallisierenden Liganden erzeugen, und deren verbleibende Koordinationsstellen von anderen Arten herkömmlicher Liganden besetzt ist, wie Acetylacetonat oder eine Schiffsche Base, wie die aus Picolinsäure depronierte. Die tris-C<sup>N</sup>-cyclometallierten Iridiumkomplexe können faciale oder meridionale Isomere sein. Faciale Isomere werden im Allgemeinen bevorzugt, weil sie häufig eine höhere Emissionsmenge erzeugen als meridionale Isomere. Ein Beispiel für einen tris-C<sup>N</sup>-cyclometallierten Iridiumkomplex ist Tris(2-Phenylpyridinat-N<sup>C</sup>-)Iridium(III), in den folgenden Stereodiagrammen als faciale (fac-) oder meridionale (mer-)Isomere dargestellt.



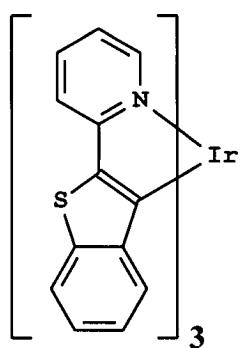
*Fac*



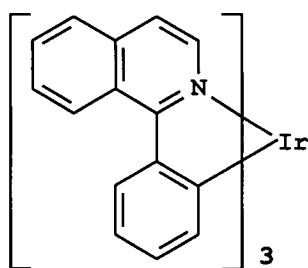
*Mer*

[0032] Weitere Beispiele für tris-C^N-cyclometallierte Iridiumkomplexe folgen unten.

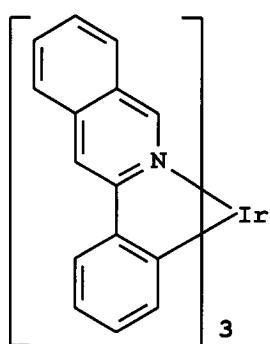
2a



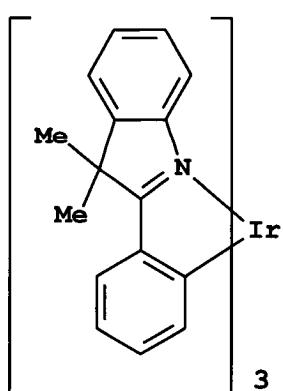
2b



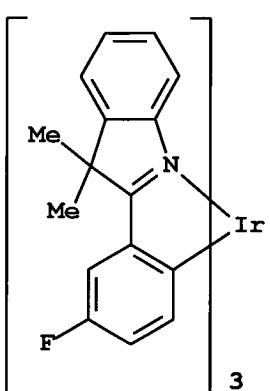
2c



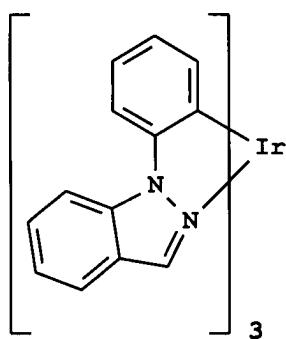
2d



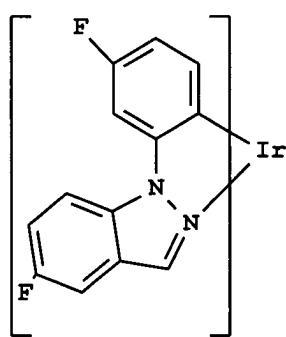
2e



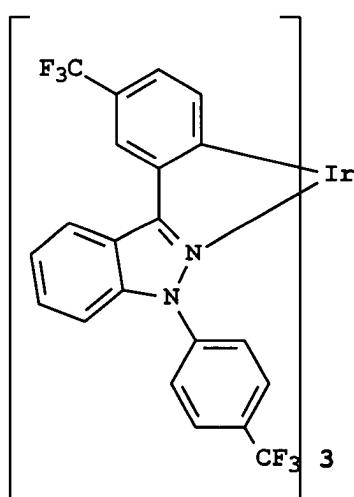
2f



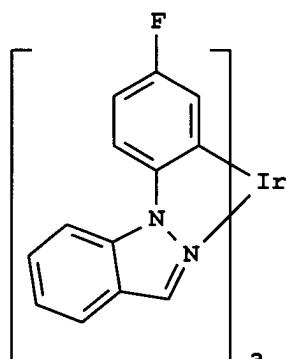
2g



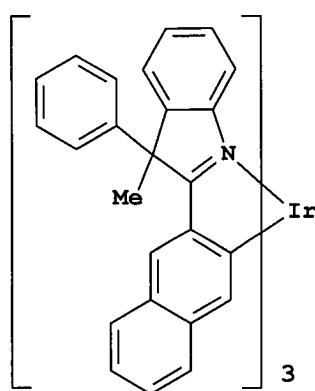
2h



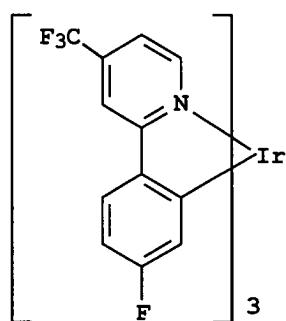
2i



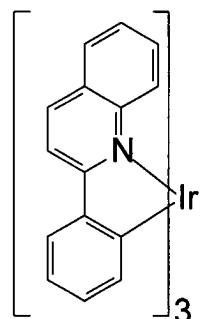
2j



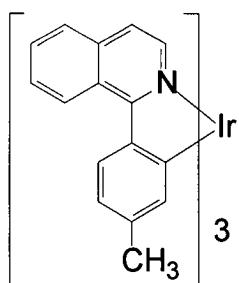
2k



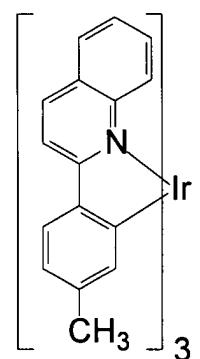
2l



2m



2n



[0033] Tris-C≡N- oder gleichermaßen C,N-, cyclometallierte Iridiumverbindungen können zudem Verbindun-

gen enthalten, in denen die drei C^N-cyclometallisierenden Liganden nicht alle gleich sind. Beispiele sind u. a. Bis(1-Phenylisochinolinat-N^C-)(2-Phenylpyridinat-N^C-)Iridium(III), Bis(2-Phenylpyridinat-N^C-)(1-Phenylisochinolinat-N^C-)Iridium(III), Bis(1-Bis(1-Phenylisochinolinat-N^C-)(2-Phenyl-1,4-Methylpyridinat-N^C-)Iridium(III) und Bis(1-Phenylisochinolinat-N^C-)(2-Phenyl-3-Methylpyridinat-N^C-)Iridium(III).

**[0034]** Diese in der vorliegenden Erfindung verwendeten Tris-C^N-cyclometallierten Iridiumkomplexe können gemäß den in der Literatur belegten Verfahren synthetisiert werden, oder durch Reaktion eines Iridiumhalogenidkomplexes mit einem Silbersalz und organischem, cyclometallierten Ligandenüberschuss in einem Diollösungsmittel oder anhand von Verfahren, wie in den Patentanmeldungen mit der US-Seriennummer 10/729,207 oder in den Parallelanmeldungen mit den US-Seriennummern 10/729,263, 10/879,412 und 10/879,657 beschriebenen Verfahren sowie den darin genannten Fundstellen. Weitere Beispiele für tris-C^N-cyclometallierte Verbindungen sind möglicherweise in diesen Fundstellen und den darin enthaltenen Fundstellen zu finden und werden durch Nennung zur Gänze als hierin aufgenommen betrachtet. Besonders geeignete Liganden für die erfindungsgemäßen tris-C^N-cyclometallierten Iridiumkomplexe sind substituierte oder unsubstituierte 2-Phenylchinoline, 1-Phenylisochinoline und 3-Phenylisochinoline. Tris-C,N-cyclometallierte Komplexe mit zwei unterschiedlichen C,N-cyclometallisierenden Liganden sind mit folgenden Schritten synthetisierbar. Zuerst wird ein bis-C,N-cyclometallierter Diiridiumdihalogenidkomplex (oder ein analoger Dirhodiumkomplex) nach dem Verfahren von Nonoyama (Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974) hergestellt. Dann wird ein Zinkkomplex des zweiten, abweichenden C,N-cyclometallisierenden Liganden durch Reaktion eines Zinkhalogenids mit einem Lithiumkomplex oder Grignard-Reagenz des cyclometallisierenden Liganden hergestellt. Anschließend wird der so gebildete Zinkkomplex des zweiten C,N-cyclometallisierenden Liganden mit dem vorher hergestellten Bis-C,N-cyclometallierten Diiridium-Dihalogenidkomplex zur Reaktion gebracht, um einen Tris-C,N-cyclometallierten Komplex auszubilden, der die beiden unterschiedlichen C,N-cyclometallisierenden Liganden enthält. Der so gebildete Tris-C,N-cyclometallierte Komplex, der die beiden unterschiedlichen C,N-cyclometallisierenden Liganden enthält, kann durch Erwärmung in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, in ein Isomer umgewandelt werden, worin die an das Metall gebundenen C-Atome (z. B. Ir) alle cis-ständig sind.

**[0035]** Die tris-C^N-cyclometallierten Iridiumkomplexe liefern eine überlegene Leistung gegenüber alternativen Gruppen aus phosphoreszierenden Dotierungen, einschließlich Platinporphyrinkomplexen, wie 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-Porphinplatin(II) und Platin C^N-cyclometallierte Komplexe, da die Platinkomplexe eine starke Tendenz zu einer Interaktion untereinander oder zur Aggregation als eine Funktion der Konzentration in dem Wirtsmaterial aufweisen, was zu variablen Emissionseigenschaften führt. Die tris-C^N-cyclometallierten Iridiumkomplexe stellen zudem eine überlegene Quantenausbeute für die Emission und kurze Emissionslebenszyklen bereit.

**[0036]** Soweit nicht anders angegeben, bezeichnet der Begriff „substituiert“ oder „Substituent“ jede Gruppe oder jedes Atom, bei der bzw. dem es sich nicht um Wasserstoff handelt. Wenn auf eine Gruppe (einschließlich einer Verbindung oder eines Komplexes) Bezug genommen wird, die einen substituierbaren Wasserstoff enthält, umfasst dies, soweit nicht anders angegeben, nicht nur die unsubstituierte Form des Substituenten, sondern auch dessen weiter substituierte Form durch jede Substituentengruppe oder Substituentengruppen, wie hier genannt, soweit der Substituent keine Eigenschaften zerstört, die für die vorgesehene Nutzung notwendig sind. Eine Substituentengruppe kann Halogen sein oder kann an den Rest des Moleküls durch ein Atom von Kohlenstoff, Silicium, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Selen oder Bor gebunden sein. Der Substituent kann beispielsweise Halogen sein, wie Chlor, Brom oder Fluor; Nitro; Hydroxyl; Cyano; Carboxyl; oder Gruppen, die weiter substituiert werden können, wie Alkyl, einschließlich gerades oder verzweigtketiges oder zirkuläres Alkyl, wie Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, t-Butyl, 3-(2,4-Di-t-Pentylphenoxy)propyl und Tetradecyl; Alkenyl, wie Ethylen, 2-Buten; Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, 2-Methoxyethoxy, sec-Butoxy, Hexyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Tetradecyloxy, 2-(2,4-Di-t-Pentylphenoxy)ethoxy und 2-Dodecyloxyethoxy; Aryl wie Phenyl, 4-t-Butylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, Naphthyl; Aryloxy, wie Phenoxy, 2-Methylphenoxy, Alpha- oder Beta-Naphthoxy und 4-Tolyloxy; Carbonamid, wie Acetamid, Benzamid, Butyramid, Tetradecanamid, Alpha-(2,4-Di-t-Pentylphenoxy)acetamid, Alpha-(2,4-Di-t-Pentylphenoxy)butyramid, Alpha-(3-Pentadecylphenoxy)-Hexanamid, Alpha-(4-Hydroxy-3-t-Butylphenoxy)-Tetradecanamid, 2-Oxo-Pyrrolidin-1-yl, 2-Oxo-5-Tetradecylpyrrolin-1-yl, N-Methyltetradecanamid, N-Succinimid, N-Phthalimid, 2,5-Dioxo-1-Oxazolidinyl, 3-Dodecyl-2,5-Dioxo-1-Imidazolyl, und N-Acetyl-N-Dodecylamin, Ethoxycarbonylamin, Phenoxy carbonylamin, Benzoyloxycarbonylamin, Hexadecyloxycarbonylamin, 2,4-Di-t-Butylphenoxy carbonylamin, Phenylcarbonylamin, 2,5-(Di-t-Pentylphenyl)carbonylamin, p-Dodecyl-Phenylcarbonylamin, p-Tolylcarbonylamin, N-Methylureido, N,N-Dimethylureido, N-Methyl-N-Dodecylureido, N-Hexadecylureido, N,N-Dioctadecylureido, N,N-Dioctyl-N'-Ethylureido, N-Phenylureido, N,N-Diphenylureido, N-Phenyl-N-p-Tolylureido, N-(m-Hexadecylphenyl)ureido, N,N-(2,5-Di-t-Pentylphenyl)-N'-Ethylureido und t-Butylcarbonamid; Sulfonamid, wie Methylsulfonamid, Benzensulfonamid, p-Tolylsulfonamid, p-Dodecylbenzen sulfonamid, N-Methyltetradecylsulfonamid,

N,N-Dipropyl-Sulfamoylamin und Hexadecylsulfonamid; Sulfamoyl, wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N,N-Dipropylsulfamoyl, N-Hexadecylsulfamoyl, N,N-Dimethylsulfamoyl; N-[3-(Dodecyloxy)propyl]sulfamoyl, N-[4-(2,4-Di-t-Pentylphenoxy)butyl]sulfamoyl, N-Methyl-N-Tetradecylsulfamoyl und N-Dodecylsulfamoyl; Carbamoyl, wie N-Methylcarbamoyl, N,N-Dibutylcarbamoyl, N-Octadecylcarbamoyl, N-[4-(2,4-Di-t-Pentylphenoxy)butyl]carbamoyl, N-Methyl-N-Tetradecylcarbamoyl und N,N-Dioctylcarbamoyl; Acyl, wie Acetyl, (2,4-Di-t-Amylphenoxy)acetyl, Phenoxy carbonyl, p-Dodecyloxyphenoxy carbonyl-Methoxycarbonyl, Butoxy carbonyl, Tetradecyloxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, 3-Pentadecyloxycarbonyl und Dodecylloxycarbonyl; Sulfonyl, wie Methoxysulfonyl, Octyloxysulfonyl, Tetradecyloxysulfonyl, 2-Ethylhexyloxysulfonyl, Phenoxy sulfonyl, 2,4-Di-t-Pentylphenoxy sulfonyl, Methylsulfonyl, Octylsulfonyl, 2-Ethylhexylsulfonyl, Dodecylsulfonyl, Hexadecylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 4-Nonylphenylsulfonyl und p-Tolylsulfonyl; Sulfonyloxy, wie Dodecylsulfonyloxy und Hexadecylsulfonyloxy; Sulfinyl, wie Methylsulfinyl, Octylsulfinyl, 2-Ethylhexylsulfinyl, Dodecylsulfinyl, Hexadecylsulfinyl, Phenylsulfinyl, 4-Nonylphenylsulfinyl und p-Tolylsulfinyl; Thio, wie Ethylthio, Octylthio, Benzylthio, Tetradecylthio, 2-(2,4-Di-t-Pentylphenoxy)ethylthio, Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-Octylphenylthio und p-Tolylthio; Acyloxy, wie Acetoxy, Benzoyloxy, Octadecanoyloxy, p-Dodecylamidbenzoyloxy, N-Phenylcarbamoyloxy, N-Ethylcarbamoyloxy und Cyclohexylcarbonyloxy; Amin, wie Phenylanilin, 2-Chloranilin, Diethylamin, Dodecylamin; Imin, wie 1-(N-Phenylimid)ethyl, N-Succinimid oder 3-Benzylhydantoinyl; Phosphat, wie Dimethylphosphat und Ethylbutylphosphat; Phosphit, wie Diethyl- und Dihexylphosphit; eine heterozyklische Gruppe, eine heterozyklische Oxygruppe oder eine heterozyklische Thiogruppe, die jeweils substituierbar sind und die heterozyklische Ringe mit 3 bis 7 Elementen umfassen können, die aus Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom zusammengesetzt sind, das aus der Gruppe auswählbar ist, die aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Bor besteht, wie 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Benzimidazolyloxy oder 2-Benzothiazolyloxy; quartäres Ammonium, wie Triethylammonium, quartäres Phosphonium, wie Triphenylphosphonium, und Silyloxy, wie Trimethylsilyloxy.

**[0037]** Falls gewünscht, sind die Substituenten weiter ein- oder mehrfach mit den beschriebenen Substituentengruppen substituierbar. Die jeweils verwendeten Substituenten sind von Fachleuten derart auswählbar, dass sie die wünschenswerten Eigenschaften für eine bestimmte Anwendung erzielen, und können beispielsweise elektronegative Gruppen, elektropositive Gruppen und sterische Gruppen sein. Wenn ein Molekül zwei oder mehr Substituenten besitzt, können die Substituenten miteinander verbunden sein, um einen Ring zu bilden, beispielsweise einen kondensierten Ring, soweit nicht anders angegeben. Im Allgemeinen können die vorausgehenden Gruppen und Substituenten solche mit bis zu 48 Kohlenstoffatomen umfassen, typischerweise 1 bis 36 Kohlenstoffatome und normalerweise weniger als 24 Kohlenstoffatome, wobei jedoch je nach gewählten Substituenten eine größere Anzahl möglich ist.

**[0038]** Wie bereits gesagt, entspricht es dem Stand der Technik zu ermitteln, ob eine bestimmte Gruppe elektronenpositiv oder elektronennegativ ist. Das gängige Maß für die Eigenschaft als elektronenpositiv oder elektronennegativ sind die Hammett-Werte  $\sigma$ . Das Handbuch der Chemie von Lange, 12. Auflage, McGraw Hill, 1979, Tabelle 3–12, Seite 3–134 bis 3–138, führt Hammett-Werte  $\sigma$  für eine größere Zahl von gängigen Gruppen auf. Hammett-Werte  $\sigma$  werden auf Basis der Phenylringsubstitution zugewiesen, aber sie stellen einen praktischen Leitfaden zur qualitativen Auswahl elektronenpositiver und elektronennegativer Gruppen dar.

**[0039]** Geeignete elektronenpositive Gruppen sind aus -R', -OR' und NR'(R'') wählbar, wobei R' für einen Kohlenwasserstoff mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und R'' für Wasserstoff oder R' steht. Konkrete Beispiele für elektronenpositive Gruppen umfassen Methyl, Ethyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), und -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**[0040]** Geeignete elektronennegative Gruppen sind aus der Gruppe wählbar, die aus Cyan-,  $\alpha$ -Haloalkyl-,  $\alpha$ -Haloalkoxy-, Amid-, Sulfonyl-, Carbonyl-, Carbonyloxy- und Oxycarbonyl-substituenten mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen besteht. Konkrete Beispiele sind u. a. -CN, -F, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und -OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**[0041]** In vielen bekannten Wirtsmaterialien und Vorrichtungsarchitekturen für phosphoreszierende OLEDs liegt die für eine Helligkeitsausbeute optimale Konzentration der phosphoreszierenden Dotierung im Bereich von ca. 6 bis 8 Vol.%, bezogen auf das Wirtsmaterial. Überraschenderweise wurde in der Vorrichtungsarchitektur mit den erfindungsgemäßen gemischten Wirtsmaterialien festgestellt, dass Dotierungskonzentrationen von ca. 0,5% bis ca. 5% hohe Lichtausbeuten ergeben.

#### Architektur einer allgemeinen Vorrichtung

**[0042]** Die vorliegende Erfindung ist in vielen OLED-Vorrichtungskonfigurationen mit klein-molekularen Mate-

rialien, oligomeren Materialien, polymeren Materialien oder Kombinationen daraus verwendbar. Dies umfasst sehr einfache Strukturen mit einer einzelnen Anode und Kathode bis hin zu komplexeren Vorrichtungen, wie Passiv-Matrix-Displays aus orthogonalen Anoden-/Kathoden-Arrays zur Bildung von Pixeln sowie Aktiv-Matrix-Displays, bei denen jedes Pixel einzeln steuerbar ist, beispielsweise mit Dünnfilmtransistoren (TFT).

**[0043]** Es gibt zahlreiche Konfigurationen der organischen Schichten, in denen die vorliegende Erfindung erfolgreich praktisch verwertbar ist. Die wesentlichen Anforderungen an eine OLED sind, dass diese eine Anode und eine Kathode umfasst, und dass eine organische Leuchtschicht zwischen Anode und Kathode angeordnet ist. Zusätzliche Schichten sind verwendbar, wie nachstehend detaillierter beschrieben wird.

**[0044]** Eine typische Struktur, die insbesondere für eine kleinmolekulare Vorrichtung geeignet ist, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, umfasst ein Substrat **101**, eine Anode **103**, eine Lochinjektionsschicht **105**, eine Lochtransportschicht **107**, eine Leuchtschicht **109**, eine Exziton- oder Lochsperrsenschicht **110**, eine Elektronentransportschicht **111** und eine Kathode **113**. Diese Schritte werden nachfolgend detaillierter beschrieben. Es sei darauf hingewiesen, dass das Substrat alternativ benachbart zur Kathode angeordnet sein kann, oder dass das Substrat tatsächlich die Anode oder Kathode sein kann. Die organischen Schichten zwischen der Anode und Kathode werden üblicherweise als organisches EL-Element bezeichnet. Die gesamte kombinierte Dicke der organischen Schichten ist vorzugsweise kleiner als 500 nm.

**[0045]** Die Anode und Kathode der OLED sind über elektrische Leiter mit einer Spannungs-/Stromquelle verbunden. Die OLED wird durch Anlegen eines Potenzials zwischen der Anode und Kathode betrieben, derart, dass die Anode ein stärker positives Potenzial als die Kathode hat. Löcher werden in das organische Elektrolumineszenzelement aus der Anode injiziert, und Elektronen werden in das organische Elektrolumineszenzelement aus der Kathode injiziert. Eine bessere Stabilität der Vorrichtung ist bisweilen erzielbar, wenn die OLED in einem Wechselstrommodus betrieben wird, und wenn während des Wechselstrombetriebs das Potenzial umgekehrt wird und kein Strom fließt. US-A-5,552,678 beschreibt ein Beispiel einer wechselstromangesteuerten OLED.

**[0046]** Diese Erfindung ist in einer sogenannten gestapelten Vorrichtungsarchitektur verwendbar, wie beispielsweise in US-A-5,703,436 und US-A-6,337,492 beschrieben.

#### Substrat

**[0047]** Die erfindungsgemäße OLED-Vorrichtung umfasst in der Regel ein tragendes Substrat, wobei sich die Kathode oder Anode in Kontakt mit dem Substrat befinden kann. Die in Kontakt mit dem Substrat befindliche Elektrode wird hier der Einfachheit halber als untere Elektrode bezeichnet. Die untere Elektrode ist üblicherweise die Anode, wobei die vorliegende Erfindung allerdings nicht auf diese Konfiguration beschränkt ist. Das Substrat kann entweder lichtdurchlässig oder lichtundurchlässig sein, je nach vorgesehener Richtung der Lichtabgabe. Die Lichtdurchlässigkeit ist eine wünschenswerte Eigenschaft, um die Elektrolumineszenzemission durch das Substrat betrachten zu können. Transparentes Glas oder transparenter Kunststoff wird in diesen Fällen häufig verwendet. Das Substrat kann eine komplexe Struktur sein, die mehrere Materialschichten umfasst. Dies ist üblicherweise für Aktivmatrixsubstrate der Fall, bei denen TFTs unter den OLED-Schichten bereitgestellt werden. Es ist weiterhin erforderlich, dass sich das Substrat, zumindest in den emittierenden pixelweisen Bereichen, aus weitgehend transparenten Materialien zusammensetzt, wie Glas oder Polymere. Für Anwendungen, in denen die Elektrolumineszenzemission durch die obere Elektrode betrachtet wird, ist die Durchlässigkeitseigenschaft des unteren Trägers unwesentlich, weshalb der Träger lichtdurchlässig, lichtabsorbierend oder lichtreflektierend sein kann. In diesem Fall sind als Substrat beispielsweise, aber nicht abschließend, Glas, Kunststoff, Halbleitermaterialien, Keramik und Leiterplattenmaterialien verwendbar. Das Substrat kann eine komplexe Struktur sein, die mehrere Materialschichten umfasst, beispielsweise Materialien, wie sie in Aktivmatrix-TFT-Konstruktionen zu finden sind. Selbstverständlich ist es notwendig, in diesen Gerätekonfigurationen eine lichtdurchlässige obere Elektrode zu verwenden.

#### Anode

**[0048]** Wenn die gewünschte Elektrolumineszenzelement-Lichtemission durch die Anode betrachtet wird, sollte die Anode gegenüber der Emission von Interesse transparent oder im Wesentlichen transparent sein. In der vorliegenden Erfindung verwendete, übliche transparente Anodenmaterialien sind Indium-Zinnoxid (ITO) und Indium-Zinkoxid (IZO) und Zinnoxid, aber es sind auch andere Metalloxide verwendbar, beispielsweise, aber nicht abschließend, aluminium- oder indiumdotiertes Zinkoxid, Magnesium-Indiumoxid und Nickel-Wolframoxid. Neben diesen Oxiden können Metallnitride, wie Galliumnitrid und Metallselenide, wie Zinkselenid,

und Metallsulfide, wie Zinksulfid verwendet werden. Für Anwendungen, in denen die EL-Emission nur durch die Kathode betrachtet wird, sind die Durchlässigkeitseigenschaften des Anodenmaterials nicht wesentlich, und es ist ein beliebiges leitendes Material verwendbar, ob transparent, opak oder reflektierend. Leiter für diese Anwendung sind beispielsweise, aber nicht abschließend, Gold, Iridium, Molybdän, Palladium und Platin. Typische Anodenmaterialien, ob lichtdurchlässig oder nicht, haben eine Austrittsfunktion von 4,1 eV oder höher. Die gewünschten Anodenmaterialien werden üblicherweise mithilfe geeigneter Mittel, wie beispielsweise durch Aufdampfen, Kathodenerstörung, chemisches Aufdampfen oder elektrochemische Mittel aufgebracht. Anoden können mithilfe bekannter fotolithografischer Verfahren strukturiert werden. Optional können Anoden vor dem Auftragen anderer Schichten poliert werden, um die Oberflächenrauheit zu reduzieren, um Kurzschlussgefahr zu minimieren oder das Reflexionsvermögen zu verbessern.

#### Kathode

**[0049]** Wenn die Lichtemission nur durch die Anode betrachtet wird, kann die in dieser Erfindung verwendete Kathode aus nahezu jedem geeigneten leitfähigen Material bestehen. Wünschenswerte Materialien haben gute filmbildende Eigenschaften, um einen guten Kontakt mit der zugrundeliegenden organischen Schicht herzustellen, ermöglichen die Elektroneninjektion bei niedriger Spannung und weisen eine gute Stabilität auf. Geeignete Kathodenmaterialien enthalten oft ein Metall oder eine Metalllegierung mit niedriger Austrittsarbeit (< 4,0 eV). Ein geeignetes Kathodenmaterial besteht aus einer Mg:Ag Legierung, worin der Silberanteil im Bereich von 1 bis 20% liegt, wie in US-A-4,885,221 beschrieben. Eine weitere geeignete Klasse an Kathodenmaterialien sind Doppelschichten, die die Kathode und eine dünne Elektroneninjektionsschicht (EIL) in Kontakt mit einer organischen Schicht (z. B. eine Elektronentransportschicht (ETL)) umfassen, wobei die Kathode mit einer dickeren Schicht aus leitendem Metall abgedeckt ist. Hier umfasst die EIL vorzugsweise ein Metall oder ein Metallsalz mit niedriger Austrittsarbeit und wenn dies so ist, braucht die dickere Abdeckschicht keine niedrige Austrittsarbeit aufzuweisen. Eine derartige Kathode besteht aus einer dünnen Schicht LiF, gefolgt von einer dickeren Schicht A1, wie in US-A-5,677,572 beschrieben. Ein mit einem Alkalimetall dotiertes ETL-Material, beispielsweise Li-dotiertes Alq, ist ein weiteres Beispiel für eine verwendbare EIL. Weitere geeignete Kathodenmaterialien umfassen beispielsweise, aber nicht abschließend, solche, die in US-A-5,059,861, 5,059,862 und 6,140,763 beschrieben werden.

**[0050]** Wenn die Lichtemission durch die Kathodenschicht betrachtet wird, muss die Kathode transparent oder nahezu transparent sein. Für solche Anwendungen müssen die Metalle dünn sein oder transparente leitende Oxide oder eine Kombination dieser Materialien verwenden. Optisch transparente Kathoden werden de-taillierter in US-A-4,885,211, US-A-5,247,190, JP 3,234,963, US-A-5,703,436, US-A-5,608,287, US-A-5,837,391, US-A-5,677,572, US-A-5,776,622, US-A-5,776,623, US-A-5,714,838, US-A-5,969,474, US-A-5,739,545, US-A-5,981,306, US-A-6,137,223, US-A-6,140,763, US-A-6,172,459, EP 1 076 368, US-A-6,278,236 und US-A-6,284,3936 beschrieben. Kathodenmaterialien werden in der Regel durch ein geeignetes Verfahren, wie Aufdampfen, Kathodenerstörung oder chemisches Aufdampfen, aufgebracht. Bei Bedarf kann die Strukturierung mittels zahlreicher bekannter Verfahren erfolgen, beispielsweise, aber nicht abschließend, durch Maskenabscheidung, durch integrierte Schattenmaskierung, wie in US-A-5,276,380 und EP 0 732 868 beschrieben, durch Laserablation und durch selektives chemisches Aufdampfen.

#### Lochtransportschicht

**[0051]** Zusätzlich zur Leuchtschicht ist es normalerweise vorteilhaft, dass eine Lochtransportschicht zwischen der Anode und der Leuchtschicht angeordnet ist. Ein in dieser Lochtransportschicht zwischen der Anode und der Leuchtschicht aufgebrachtes Lochtransportmaterial kann mit einer Lochtransportverbindung, die als erfindungsgemäßes Co-Wirksmaterial verwendet wird, übereinstimmen oder sich davon unterscheiden. Die Lochtransportschicht kann wahlweise eine Lochinjektionsschicht umfassen. Die Lochtransportschicht kann mehr als eine Lochtransportverbindung enthalten, die als eine Mischung aufgebracht ist oder in separate Schichten getrennt ist.

**[0052]** Die Lochtransportschicht der organischen Elektroluminesenzvorrichtung enthält mindestens eine lochtransportierende Verbindung, wie ein aromatisches, tertiäres Amin, wobei das letztere als eine Verbindung zu verstehen ist, die mindestens ein dreiwertiges Stickstoffatom enthält, das nur an Kohlenstoffatome gebunden ist, von denen mindestens eines ein Mitglied eines aromatischen Rings ist. In einer Form kann das aromatische, tertiäre Amin ein Arylamin sein, wie ein Monoarylamin, Diarylamin, Triarylamin oder ein polymeres Arylamin. Beispiele monomerer Triarylamine werden von Klupfel et al in US-A-3,180,730 gezeigt. Andere geeignete Triarylamine, die durch ein oder mehrere Vinylradikale substituiert werden und/oder mindestens eine aktive wasserstoffhaltige Gruppe enthalten, werden von Brantley et al. in US-A-3,567,450 und US-A-3,658,520

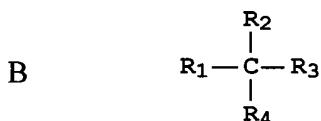
beschrieben.

**[0053]** Eine bevorzugte Klasse aromatischer tertiärer Amine enthält mindestens zwei aromatische tertiäre Aminreste, wie in US-A-4,720,432 und US-A-5,061,569 beschrieben. Derartige Verbindungen enthalten die in der Strukturformel (A) gezeigten.



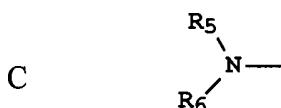
worin  $Q_1$  und  $Q_2$  für unabhängig gewählte aromatische, tertiäre Aminreste stehen und G für eine Verbindungsgruppe steht, wie eine Arylen-, Cycloalkyen- oder Alkylengruppe einer Kohlenstoff-/Kohlenstoff-Bindung. In einem Ausführungsbeispiel enthält mindestens entweder  $Q_1$  oder  $Q_2$  eine polycyclische, kondensierte Ringstruktur, z. B. ein Naphthalen. Wenn G eine Arylgruppe ist, handelt es sich am besten um einen Phenyl-, Biphenyl- oder Naphthalenrest.

**[0054]** Eine verwendbare Klasse von Triarylaminen, die die Strukturformel (A) erfüllt und zwei Triarylaminreste enthält, ist die durch Strukturformel (B) dargestellte:



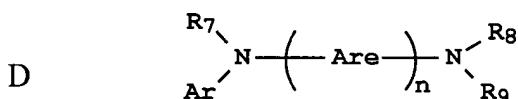
wobei

$R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig für ein Wasserstoffatom, eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe stehen und  $R_1$  sowie  $R_2$  zusammen für die Atome, die eine Cycloalkylgruppe vervollständigen, stehen, und  $R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig für eine Arylgruppe stehen, die wiederum durch eine diarylsubstituierte Aminogruppe substituiert ist, wie in Strukturformel (C) gezeigt:



worin  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig gewählte Arylgruppen sind. In einem Ausführungsbeispiel enthält mindestens entweder  $R_5$  oder  $R_6$  eine polycyclische, kondensierte Ringstruktur, z. B. ein Naphthalen.

**[0055]** Eine weitere Klasse aromatischer tertiärer Amine ist die der Tetraaryldiamine. Die erwünschten Tetraaryldiamine umfassen zwei Diarylamingruppen, wie in Formel (C) genannt, verbunden durch eine Arylengruppe. Geeignete Tetraaryldiamine sind u. a. die in Formel (D) gezeigten:



wobei

Are jeweils für eine unabhängig ausgewählte Arylengruppe steht, wie einen Phenyl- oder Anthracenrest, n für eine Zahl von 1 bis 4 steht, und

Ar,  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  unabhängig ausgewählte Arylgruppen sind.

**[0056]** In einem typischen Ausführungsbeispiel enthält mindestens entweder Ar,  $R_7$ ,  $R_8$  oder  $R_9$  eine polycyclische, kondensierte Ringstruktur, z. B. ein Naphthalen.

**[0057]** Die verschiedenen Alkyl-, Alkylen-, Aryl- und Arylenreste der vorausgehenden Strukturformeln (A), (B), (C), (D) sind jeweils substituierbar. Typische Substituenten sind u. a. Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Arylgruppen, Aryloxygruppen und Halogene, wie Fluorid, Chlorid oder Bromid. Die verschiedenen Alkyl- und Alkylenreste enthalten üblicherweise ca. 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Die Cycloalkylreste können zwischen 3 und ca. 10 Kohlenstoffatome enthalten, enthalten aber typischerweise fünf, sechs oder sieben Ringkohlenstoffe, beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyringstrukturen. Die Aryl- und Arylenreste sind vorzugsweise Phenyl- und Phenylresten.

**[0058]** Die lochtransportierende Schicht kann aus einer einzelnen, aromatischen, tertiären Aminverbindung oder aus einer Mischung derartiger Verbindungen gebildet werden. Konkret ist ein Triarylamin verwendbar, beispielsweise ein Triarylamin, das Formel (B) erfüllt, und zwar in Kombination mit einem Tetraaryldiamin, wie das

in Formel (D) gezeigte. Unter anderem sind folgende aromatische tertiäre Amine verwendbar:

1,1-Bis(4-Di-p-Tolylaminphenyl)cyclohexan  
 1,1-Bis(4-Di-p-Tolylaminphenyl)-4-Phenylcyclohexan  
 N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4"-Diamin-1,1':4',1":4",1""-Quaterphenyl  
 Bis(4-Dimethylamin-2-Methylphenyl)-Phenylmethan  
 1,4-Bis[2-[4-[N,N-Di(p-Tolyl)amin]phenyl]vinyl]benzol (BDTAPVB)  
 N,N,N',N'-Tetra-p-Tolyl-4,4'-Diaminbiphenyl  
 N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4'-Diaminbiphenyl  
 N,N,N',N'-Tetra-1-Naphthyl-4,4'-Diaminbiphenyl  
 N,N,N',N'-Tetra-2-Naphthyl-4,4'-Diaminbiphenyl  
 N-Phenylcarbazol  
 4,4'-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-Phenylamin]biphenyl (NPB)  
 4,4'-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-(2-Naphthyl)amin]biphenyl (TNB)  
 4,4'-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-Phenylamin]p-Terphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Naphthyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(3-Acenaphthetyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 1,5-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-Phenylamin]naphthalen  
 4,4'-Bis[N-(9-Anthryl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(1-Anthryl)-N-Phenylamin]-p-Terphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Phenanthryl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(8-Fluoranthenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Pyrenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Naphthacenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-Perylenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(1-Coronenyl)-N-Phenylamin]biphenyl  
 2,6-Bis(di-p-Tolylamin)naphthalen  
 2,6-Bis[di-(1-Naphthyl)amin]naphthalen  
 2,6-Bis[N-(1-Naphthyl)-N-(2-Naphthyl)amin]naphthalen  
 N,N,N',N'-Tetra(2-Naphthyl)-4,4"-Diamin-p-Terphenyl  
 4,4'-Bis{N-Phenyl-N-[4-(1-Naphthyl)-Phenyl]amin}biphenyl  
 2,6-Bis[N,N-Di(2-Naphthyl)amin]fluoren  
 4,4',4"-Tris[(3-Methylphenyl)phenylamin]triphenylamin (MTDATA)  
 4,4'-Bis[N-(3-Methylphenyl)-N-Phenylamin]biphenyl (TPD)

**[0059]** Eine weitere Klasse der geeigneten Lochtransportmaterialien umfasst polycyclische, aromatische Verbindungen, wie in EP 1 009 041 beschrieben. Tertiäre aromatische Amine mit mehr als zwei Amingruppen, oligomere Materialien eingeschlossen, sind ebenfalls verwendbar.

**[0060]** Außerdem sind polymere Lochtransportmaterialien verwendbar, wie Poly(N-Vinylcarbazol) (PVK), Polythiophene, Polypyrrol, Polyanilin und Copolymeren, wie Poly(3,4-Ethylenedioxythiophen)/Poly(4-Styrolsulfonat), auch als PEDOT/PSS bezeichnet.

**[0061]** Es ist zudem möglich, dass die Lochtransportschicht zwei oder mehr Unterschichten aus unterschiedlichen Zusammensetzungen umfasst.

**[0062]** Die Dicke der Lochtransportschicht kann zwischen 10 und ca. 500 nm, vorzugsweise zwischen 50 und 300 nm betragen.

#### Lochinjektionsschicht

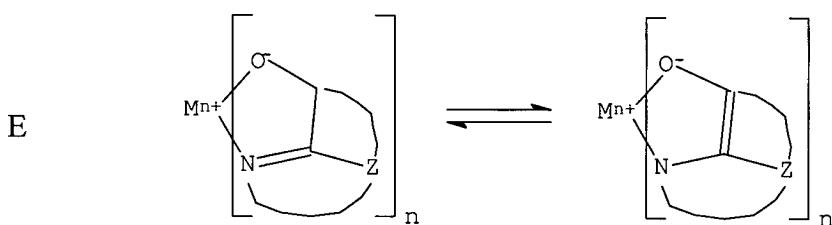
**[0063]** Zwischen der Anode und der Lochtransportschicht kann eine Lochinjektionsschicht angeordnet sein. Das Lochinjektionsmaterial kann dazu dienen, die Filmbildungseigenschaft nachfolgender organischer Schichten zu verbessern und die Injektion von Löchern in der Lochtransportschicht zu ermöglichen. Geeignete Materialien zur Verwendung in der Lochinjektionsschicht sind beispielsweise, aber nicht abschließend, Porphyrinverbindungen, wie in US-A-4,720,432 beschrieben, sowie mittels Plasmaabscheidung aufgebrachte Fluorkohlenstoffpolymere, wie in US-A-6,208,075 beschrieben, und einige aromatische Amine, beispielsweise m-MT-DATA (4,4',4"-Tris[(3-Methylphenyl)phenylamin]triphenylamin). Alternative Lochinjektionsmaterialien, die in Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendbar sind, werden in EP 0 891 121 A1 und EP 1 029 909 A1 beschrieben. Eine Lochinjektionsschicht wird in der vorliegenden Erfindung verwendet und ist vorzugsweise ein plasmaabgeschiedenes Fluorkohlenstoffpolymer. Die Dicke einer Lochinjektionsschicht, die ein plasmaabgeschie-

denes Fluorkohlenstoffpolymer enthält, liegt im Bereich von 0,2 bis 200 und vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 1,5 nm.

#### Elektronentransportschicht

**[0064]** Es ist normalerweise vorteilhaft, wenn eine Elektronentransportschicht zwischen der Kathode und der Leuchtschicht angeordnet ist. Das Co-Wirtsmaterial in der Leuchtschicht mit Elektronentransporteigenschaften kann dem Elektronentransportmaterial entsprechen oder sich von diesem unterscheiden, das in der Elektronentransportschicht zwischen der Anode und der Leuchtschicht angeordnet ist. Die Elektronentransportschicht kann mehr als eine Elektronentransportverbindung enthalten, die als eine Mischung aufgebracht ist oder in separate Schichten getrennt ist.

**[0065]** Bevorzugte Dünnfilmmaterialien zur Verwendung im Aufbau der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen EL-Vorrichtungen sind Metallchelat-Oxinverbindungen, einschließlich der Chelate von Oxin selbst (auch als 8-Chinolinol oder 8-Hydroxychinolin bezeichnet). Derartige Verbindungen tragen zur Injektion und zum Transport von Elektronen bei, weisen eine hohe Leistungsfähigkeit auf und lassen sich leicht in Form von Dünnfilmen herstellen. Beispiele der vorgesehenen Oxinverbindungen sind solche, die der nachstehenden Strukturformel (E) entsprechen.



wobei

M für ein Metall steht,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht; und

Z unabhängig jeweils für die Atome steht, die einen Kern mit mindestens zwei kondensierten aromatischen Ringen bilden.

**[0066]** Aus dem Vorausgehenden ist ersichtlich, dass das Metall einwertig, zweiwertig, dreiwertig oder vierwertig sein kann. Das Metall kann beispielsweise ein Alkalimetall sein, wie Lithium, Natrium oder Kalium, ein Erdalkalimetall, wie Magnesium oder Calcium, oder ein Erdmetall, wie Aluminium oder Gallium, oder ein Übergangsmetall, wie Zink oder Zirconium. Im Allgemeinen ist jedes einwertige, zweiwertige, dreiwertige oder vierwertige Metall, das als Chelatbildner bekannt ist, verwendbar.

**[0067]** Z vervollständigt einen heterozyklischen Kern aus mindestens zwei kondensierten aromatischen Ringen, von denen mindestens einer ein Azol- oder Azinring ist. Weitere Ringe, einschließlich aliphatischer oder aromatischer Ringe, können bei Bedarf mit den beiden erforderlichen Ringen kondensiert werden. Um eine Erhöhung der Molmasse ohne Funktionsverbesserung zu vermeiden, ist die Zahl der Ringatome üblicherweise auf höchstens 18 begrenzt.

**[0068]** Verwendbare Oxinoid-Chelatverbindungen sind beispielsweise folgende:

CO-1: Aluminiumtrisoxin [alias Tris(8-chinolinolat)aluminium(III)]

CO-2: Magnesiumbisoxin [alias Bis(8-chinolinolat)magnesium(II)]

CO-3: Bis[benzo{f}-8-chinolinolat]zink(II)

CO-4: Bis(2-Methyl-8-Chinolinolat)aluminium(III)- $\mu$ -Oxo-bis(2-Methyl-8-Chinolinolat) aluminium(III)

CO-5: Indiumtrisoxin [alias Tris(8-Chinolinolat)indium]

CO-6: Aluminiumtris(5-Methyloxin) [alias Tris(5-Methyl-8-Chinolinolat)aluminium(III)]

CO-7: Lithiumoxin [alias (8-Chinolinolat)lithium(I)]

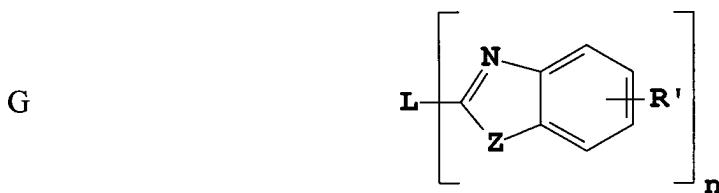
CO-8: Galliumoxin [alias Tris(8-Chinolinolat)gallium(III)]

CO-9: Zirconiumoxin [alias Tetra(8-Chinolinolat)zirconium(IV)]

**[0069]** Weitere Elektronentransportmaterialien, die zur Verwendung in der Elektronentransportschicht geeignet sind, sind die in Formel 1 zuvor beschriebenen Aluminiumkomplexe, bei denen es sich auch um die als Co-Wirtsmaterialien in der vorliegenden Erfindung verwendeten Verbindungen handelt.

**[0070]** Andere zur Verwendung in der Elektronentransportschicht geeignete Elektronentransportmaterialien

umfassen verschiedene Butadienderivate, wie in US-A-4,356,429 beschrieben, sowie verschiedene heterozyklische optische Aufheller, wie in US-A-4,539,507 beschrieben. Benzazole, die der Strukturformel (G) entsprechen, sind ebenfalls geeignete Elektronentransportmaterialien. Triazine und Oxadiazole sind ebenfalls als geeignete Elektronentransportmaterialien bekannt.



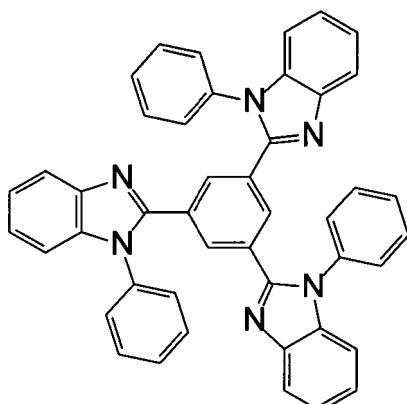
wobei:

n für eine ganze Zahl von 3 bis 8 steht;

Z für O, NR oder S steht; und

R und R' unabhängig für Wasserstoff, Alkyl aus 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propyl, t-Butyl, Heptyl usw.; Aryl oder heteroatomsubstituiertes Aryl aus 5 bis 20 Kohlenstoffatomen für beispielsweise Phenyl und Naphthyl, Furyl, Thienyl, Pyridyl, Chinolinyl und andere heterozyklische Systeme steht; oder für Halogenide, wie Chlor, Fluor; oder Atome, die zur Vervollständigung eines kondensierten aromatischen Rings notwendig sind; und

L eine Brückeneinheit aus Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl oder substituiertem Aryl ist, die mehrere Benzoazole konjugiert oder unkonjugiert miteinander verbindet. Ein Beispiel eines verwendbaren Benzazols ist 2, 2', 2''-(1,3,5-Phenyle)Tris[1-Phenyl-1H-Benzimidazol] (TPBI), wie nachstehend gezeigt und von Shi et al. in US-A-5766779 beschrieben.



**[0071]** Die Elektronentransportschicht oder ein Teil der Elektronentransportschicht, die der Kathode benachbart ist, kann mit einem Alkalimetall weiter dotiert werden, um Elektroneninjektionsbarrieren zu reduzieren und somit die Treiberspannung der Vorrichtung zu senken. Geeignete Alkalimetalle zu diesem Zweck umfassen Lithium und Cäsium.

**[0072]** Wenn sowohl eine Lochsperrsicht als auch eine Elektronentransportschicht verwendet werden, sollten Elektronen aus der Elektronentransportschicht ungehindert in die Lochsperrsicht durchtreten. Die Affinität der Elektronentransportschicht sollte daher nicht die der Lochsperrsicht wesentlich überschreiten. Vorgezugsweise sollte die Elektronenaffinität der Elektronentransportschicht kleiner als die der Lochsperrsicht sein oder diese um nicht mehr als ca. 0,2 eV überschreiten.

**[0073]** Wenn eine Elektronentransportschicht verwendet wird, kann deren Dicke zwischen 2 und 100 nm und vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm betragen.

#### Sperrsichten

**[0074]** Neben geeigneten Co-Wirts- und Transportmaterialien kann eine erfindungsgemäße OLED-Vorrichtung zudem mindestens eine Loch- oder Elektronensperrsicht und/oder Exziton-Sperrsichten enthalten, um die Exzitonen- oder Elektronen-Loch-Rekombinationszentren auf die Leuchtschicht zu beschränken, die die Wirtsmaterialien und das phosphoreszierende Material umfasst. In einem Ausführungsbeispiel würde eine derartige Sperrsicht zwischen der Elektronentransportschicht und der Leuchtschicht angeordnet werden. In diesem Fall sollte das Ionisierungspotenzial der Sperrsicht derart beschaffen sein, dass eine Energiebarriere

für die Lochmigration von der Wirtsschicht in die Elektronentransportschicht vorhanden ist, während die Elektronenaffinität derart beschaffen sein sollte, dass Elektronen aus der Elektronentransportschicht besser in die Leuchtschicht aus Wirts- und phosphoreszierendem Material durchtreten. Es ist zudem wünschenswert, aber nicht unbedingt erforderlich, dass die Triplettenenergie aus dem Sperrmaterial größer als die des phosphoreszierenden Materials ist. Geeignete Lochsperrmaterialien werden in WO 00/70655A2 und WO 01/93642 A1 beschrieben. Zwei Beispiele geeigneter Materialien sind Bathocuproin (BCP) und Bis(2-Methyl-8-Chinolino-lat)(4-Phenylphenolat)Aluminium(III) (BAIQ). Zusätzliche von Formel 1 zuvor dargestellte Aluminiumkomplexe können zudem als geeignete Sperrsichten zwischen der Elektronentransportschicht und der Leuchtschicht dienen. Andere als Sperrsichten geeignete Metallkomplexe werden in US-A-20030068528 beschrieben. US-A-20030175553 A1 beschreibt die Verwendung von *Fac-tris(1-phenylpyrazolat-N,C<sub>2</sub>)iridium(III)(Irppz)* in einer Elektronen-/Exzitonsperrschicht, die zwischen der Lochtransportschicht und der Leuchtschicht angeordnet ist. Wenn eine Sperrsicht verwendet wird, kann deren Dicke zwischen 2 und 100 nm und vorzugsweise zwischen 5 und 10 nm betragen.

**[0075]** Die zuvor erwähnten organischen Materialien werden in geeigneter Weise mit Mitteln aufgetragen, die für die Form der organischen Materialien geeignet ist. Im Falle kleiner Moleküle werden diese durch Sublimation oder Evaporation abgeschieden, können aber auch mit anderen Mitteln aufgetragen werden, wie beispielsweise Beschichten aus einem Lösungsmittel heraus zusammen mit einem optionalen Bindemittel zur Verbesserung der Filmbildung. Wenn das Material ein Polymer ist, wird die Aufbringung aus einem Lösungsmittel bevorzugt. Das Material kann durch Sublimation aus einem Sublimatorschiffchen aufgedampft werden, das oft ein Tantalmaterial umfasst, wie z. B. in US-A-6,237,529 beschrieben, oder es kann zunächst auf eine Geberfolie aufgetragen und in Substratnähe sublimiert werden. Schichten, die eine Materialmischung enthalten, können separate Sublimatorschiffchen verwenden, oder die Materialien können vorgemischt und aus einem einzelnen Schiffchen oder einer Geberfolie aufgetragen werden. Die Strukturierung lässt sich mithilfe von Schattenmasken, integrierten Schattenmasken (US-A-5,294,870), räumlich definierter thermischer Farbstoffübertragung aus einer Geberfolie (US 5,688,551, US 5,851,709 und US 6,066,357) sowie mit einem Tintenstrahlverfahren (US-A-6,066,357) aufbringen.

### Kapselung

**[0076]** Die meisten OLED-Vorrichtungen sind gegenüber Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff empfindlich, so dass sie üblicherweise in einer inerten Atmosphäre geschützt sind, beispielsweise Stickstoff oder Argon, und zwar mit einem Trockenmittel, wie Aluminiumoxid, Bauxit, Calciumsulfat, Tonen, Siliciumdioxid, Zeolithe, Alkalimetallocide, Alkalierdmetallocide, Sulfate oder Metallhalogenide und Perchlorate. Verfahren zur Kapselung und Trocknung werden beispielsweise, aber nicht abschließend, in US-A-6,226,890 beschrieben. Zudem sind Sperrsichten, wie Siliciumoxid, Teflon und abwechselnd anorganische/polymere Schichten in der Kapselungstechnik bekannt. Jedes dieser Verfahren zur Abdichtung oder Kapselung und Trocknung ist mit den erfindungsgemäß konstruierten OLEDs verwendbar.

### Optische Optimierung

**[0077]** Die erfindungsgemäßen OLED-Vorrichtungen verwenden verschiedene bekannte optische Effekte, um deren Strahlungseigenschaften bei Bedarf zu verbessern. Dies umfasst die Optimierung der Schichtdicken, um eine maximale Lichtübertragung zu ermöglichen, die Bereitstellung dielektrischer Spiegelstrukturen, das Ersetzen reflektierender Elektroden durch lichtabsorbierende Elektroden, die Bereitstellung von Blend- oder Reflexionsschutzbeschichtungen über dem Display, die Bereitstellung eines Polarisationsmittels über dem Display oder die Bereitstellung farbiger Neutraldichte- oder Farbumwandlungsfilter über dem Display. Filter, Polarisatoren und Blend- oder Reflexionsschutzbeschichtungen können insbesondere über der Schutzschicht oder als Teil der Schutzschicht ausgebildet sein.

### Beispiele

#### Beispiel: Bestimmung der Triplettenenergien

**[0078]** Normalerweise dominiert die Fluoreszenzstrahlung aus singulettangeregten Zuständen die Emissionsspektren von Aluminiumoxinverbindungen bei Raumtemperatur. Das Phosphoreszenzemissionsspektrum aus dem triplettenangeregten Zustand lässt sich jedoch aus dem Fluoreszenzspektrum mithilfe der Technik der verzögerten Lumineszenz zeitauflösen, da die Fluoreszenzlebensdauer normalerweise im Bereich von 1 bis 10 ns liegt, während die Phosphoreszenzlebensdauer erheblich höher ist. Die phosphoreszierende Emission weist normalerweise eine sehr niedrige Quantenausbeute auf und lässt sich am besten bei niedrigen Tem-

raturen mit sehr empfindlichen Messgeräten beobachten.

**[0079]** Die Energie des Tripletztzustands jeder Verbindung in Bezug zum Grundzustand wurde durch Untersuchung eines Phosphoreszenzspektrums bewertet, das in einem niedertemperaturglasbildenden Lösungsmittel erzeugt wurde. Das Verfahren ist bekannt und wird in Bezug auf Alq beschrieben. Eine Lösung aus ca. 0,05% Alq, 20% Iodobenzol, 40% Dichlormethan und 40% Toluol wurde in ein ultraviolettransparenzes Glasrohr von 5 mm eingebracht und in flüssigen Stickstoff getaucht, um ein Niedertemperaturglas zu erzeugen. Rohr und Flüssigkeitssubstanz waren in einem Dewar-Kolben angeordnet, der mit flachen Fenstern für die spektroskopischen Messungen ausgestattet war. Ein He/Cd Laser mit 325 nm wurde zusammen mit einem mechanischen Chopper benutzt, um die Probe wiederholt mit Impulsen von 2 ms zu beleuchten, gefolgt von 2 ms in Dunkelheit. Lumineszenz aus der Lösung wurde mit einem Beugungsmonochromator, einer Photovervielfacherröhre und einem Gated-Photonenzähler gemessen. Ein Triggersignal aus dem Chopper wurde benutzt, um den Photonenzähler derart anzusteuern, dass deren Zählung 200 ms nach Ende jedes 325-nm-Impulses begann und vor dem nächsten Impuls abklang. Die Ausgabe des Photonenzählers wurde gemittelt und als eine Funktion der Emission der Wellenlänge mit einem Computer aufgezeichnet. Das Ergebnis war ein Spektrum der Phosphoreszenz von Alq. Eine charakteristische Wellenlänge wurde als kürzeste Wellenlänge identifiziert, bei der die Intensität der Phosphoreszenz der Hälfte von deren Maximalwert entsprach. Diese Wellenlänge wurde in Photonenenergie umgewandelt, in dem sie in die Quantität  $h c$  dividiert wurde, wobei  $h$  für die Plancksche Konstante ( $6,625 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) und  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit ( $2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) steht. Diese Photonenenergie wurde als die charakteristische Energie des Tripletztzustands von Alq relativ zum Grundzustand identifiziert.

**[0080]** Die folgende Tabelle enthält die Triplettenergie, die für eine Anzahl von Aluminiumoxinkomplexen durch die Technik der verzögerten Lumineszenz bei 77 K ermittelt wurden.

Tabelle 1

Verbindung	Eg(T), eV
TH-1	2,36
TH-2	2,37
TH-3	2,46
TH-4	2,36
TH-5	2,46
TH-6	2,36
Alq	2,19

**[0081]** Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die aluminium-bis-(2-substituierten) Oxinverbindungen mit einem dritten Liganden und einer aromatischen Oxygruppe höhere Triplettenergien als Alq aufweisen. Zudem ist ersichtlich, dass das Auswählen der 2-substituierten Oxinliganden und der aromatischen Oxygruppe als Verbindungen TH-3 und TH-5 noch höhere Triplettenergien als die der anderen Verbindungen erzeugen können.

Beispiel 1

**[0082]** Diese Proben verwendeten die tris C<sup>N</sup>-cyclometallierte Iridiumverbindung, Fac-tris(1-phenylisochinolinat-N<sup>C</sup>)Iridium(III) (Ir(1-piq)<sub>3</sub>, Verbindung 2b) und die bis-C<sup>N</sup>-cyclometallierte Dotierung, Bis(1-Phenylisochinolinat-N<sup>C</sup>)Iridium(III)(acetylacetonat) (Ir(1-piq)<sub>2</sub>(acac)), jede mit einer Triplettenergie von ca. 2,08 eV, geschätzt anhand von Emissionsspektren bei Raumtemperatur aus einem Film aus Polymethylmethacrylat, dotiert mit dieser Verbindung.

Probe 1-1: Eine OLED wurde auf einem Glassubstrat mit folgender Schichtenstruktur aufgedampft: ITO/NPB (75 nm)/Alq + 8% Ir(1-piq)<sub>3</sub>/Alq (40 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 1-2: Eine OLED wurde auf einem Glassubstrat mit folgender Schichtenstruktur aufgedampft: ITO/NPB (75 nm)/Alq + 8% Ir(1-piq)<sub>3</sub>/TH-1 (10 nm)/Alq (40 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 1-3: Wie 1-1, mit dem Unterschied, dass als Dotierung Ir(1-piq)<sub>2</sub>(acac) mit ebenfalls 8% verwendet wurde.

Probe 1-4: Eine OLED wurde auf einem Glassubstrat mit folgender Schichtenstruktur aufgedampft: ITO/NPB (75 nm)/TH-1 + 8% Ir(1-piq)<sub>3</sub>/TH-1(10 nm)/Alq (40 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 1-5: Eine OLED wurde auf einem Glassubstrat mit folgender Schichtenstruktur aufgedampft: ITO/NPB (75 nm)/TH-1 + 8% Ir(1-piq)<sub>2</sub>(acac)/TH-1(10 nm)/Alq (40 nm) MgAg (220 nm).

**[0083]** Die fünf Proben 1-1 bis 1-5 wurden in einer Trockenbox gekapselt. Sie wurden dann bei konstanter Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> betrieben, und die Spannung und die Leuchtdichtheigenschaften wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Probe	Spannung	CIE x	CIE y	Ausbeute (cd/A)
1-1	10,4	0,670	0,324	1,64
1-2	12,3	0,676	0,321	1,58
1-3	12,4	0,683	0,313	2,39
1-4	15,1	0,672	0,325	4,39
1-5	13,5	0,676	0,320	4,23

**[0084]** Aus den in Tabelle 2 gezeigten Daten ist ersichtlich, dass aus den aluminium-bis-(2-substituierten) Oxinverbindungen mit einem dritten Liganden und einer aromatischen Oxygruppe ausgewählte Wirtsmaterialien besser geeignete Wirtsmaterialien für tiefrot phosphoreszierende Dotierungen sind als Alq, verglichen mit der Leuchtdichtheausbeute der Probe 1-4 mit Probe 1-1 oder 1-2, und der Proben 1-5 mit Probe 1-3. Ohne durch eine bestimmte Theorie eingeschränkt zu sein, wurden die relativ höheren Ausbeuten und die hohe Spektralreinheit der rot phosphoreszierenden Dotierungsemissionen erzeugt, weil TH-1 eine höhere Triplettennergie als die rote Dotierung besitzt, während die Triplettenergien von Alq und die roten Dotierungen sehr dicht beieinander liegen, was zu unvollständiger Partitionierung der Triplettexzitonen auf den roten Dotierungen in Alq führt.

**[0085]** Die Proben wurden weiter auf betriebliche Stabilität durch Betreiben mit konstanter Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> und Beobachten der abnehmenden Leuchtdichte im zeitlichen Verlauf getestet. Auf diese Weise wurde ermittelt, dass die Leuchtdichte der Probe 1-4 um 8,4% in 300 Stunden abfiel, während die der Probe 1-5 um 22,5% im gleichen Zeitraum abfiel. Dieser Vergleich der betrieblichen Stabilität zeigt, dass die Iridiumverbindungen mit drei C<sup>N</sup>-cyclometallisierenden Liganden eine höhere betriebliche Stabilität als Verbindungen mit nur zwei C<sup>N</sup>-cyclometallisierenden Liganden erzeugen, deren verbleibende Koordinationsstellen von anderen Arten herkömmlicher Liganden besetzt sind, wie Acetylacetonat.

#### Beispiel 2 (Vergleich)

**[0086]** Folgende Sätze aus 7 Proben, alles Vergleichsproben, wurden auf Glassubstraten mit ITO und einem mittleren Schichtwiderstand von 60 Ohm/Fläche hergestellt.

Probe 2-1: ITO/NPB (115 nm)/(Alq + 8% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/Alq(50 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 2-2: ITO/NPB (115 nm)/(Alq + 15% NPB) + 4% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/Alq(50 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 2-3: ITO/NPB (115 nm)/(Alq + 35% NPB) + 4% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/Alq(50 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 2-4: ITO/NPB (115 nm)/(Alq + 50% NPB) + 4% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/Alq(50 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 2-5: ITO/NPB (115 nm)/(Alq + 15% NPB) + 8% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/Alq(50 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 2-6: ITO/NPB (115 nm)/(Alq + 35% NPB) + 8% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/Alq(50 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 2-7: ITO/NPB (115 nm)/(Alq + 50% NPB) + 8% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/Alq(50 nm)/MgAg (220 nm).

**[0087]** Die sieben Proben 2-1 bis 2-7 wurden in einer Trockenbox gekapselt. Sie wurden dann bei konstanter Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> betrieben, und die Spannung und die Helligkeitsausbeute wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Probe	Spannung	CIE x	CIE y	Ausbeute (cd/A)
2-1	10,7	0,677	0,321	2,40
2-2	9,87	0,668	0,328	2,50
2-3	9,21	0,663	0,332	3,61
2-4	8,73	0,655	0,338	3,99
2-5	9,64	0,674	0,324	3,14
2-6	9,16	0,669	0,328	4,10
2-7	8,57	0,662	0,332	4,08

**[0088]** Zwar weisen die Ergebnisse für die Proben 2-2 bis 2-7, die alle gemischte Wirtsmaterialien aus Alq und NPB enthalten, Verbesserungen gegenüber der Probe 2-1 mit nur Alq als Wirtsmaterial auf, aber die Helligkeitsausbeute ist weiterhin schwach.

Beispiel 3

**[0089]** Für den folgenden Satz aus fünf Vergleichsvorrichtungen und fünf erfindungsgemäßen Vorrichtungen hatte das ITO auf Glassubstraten einen Schichtwiderstand im Bereich von 100 bis 110 Ohm/Fläche.

**[0090]** Vergleichsproben: Fünf verschiedene OLEDs wurden mit folgender Schichtenstruktur hergestellt, die TH-1 als Wirtsmaterial für die rote Ir(1-piq)<sub>3</sub> Dotierung aufwiesen: ITO/NPB (115 nm)/TH-1 + Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/TH-1 (10 nm)/Alq(40 nm)/MgAg (220 nm). Die Konzentration der Ir(1-piq)<sub>3</sub> Dotierung variierte zwischen 1 und 10%, um fünf verschiedene Proben herzustellen.

**[0091]** Erfindungsgemäße Proben: Es wurden OLEDs in gleicher Weise wie für die vorausgehenden Vergleichsproben hergestellt, mit dem Unterschied, dass das Wirtsmaterial für die Ir(1-piq)<sub>3</sub> Dotierung eine Mischung war, die durch Co-Aufdampfen von TH-1 und NPB derart ausgebildet wurde, dass eine Schicht mit 15 Gew.-% NPB in Bezug auf TH-1 entstand. Die Konzentration der Ir(1-piq)<sub>3</sub> Dotierung variierte zwischen 1 und 10%, bezogen auf die Gesamtheit der gemischten Wirtsmaterialien zur Herstellung von fünf Proben. Die NPB-Konzentration von 15% wurde durch vorausgehende Versuche ermittelt, um eine nahezu optimale Helligkeitsausbeute zu erzielen.

**[0092]** Die fünf Vergleichsproben und die fünf erfindungsgemäßen Proben wurden in einer Trockenbox gekapselt. Sie wurden dann bei konstanter Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> betrieben, und die Spannung und die Helligkeitsausbeute wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Probentyp	Ir(1-piq)3 (%)	V @ 20 mA/cm <sup>2</sup>	CIE x	CIE y	Ausbeute (cd/A)
Vergleich	1	15,5	0,638	0,342	4,80
Vergleich	2	15,9	0,655	0,336	5,08
Vergleich	4	16,2	0,666	0,331	5,64
Vergleich	8	15,3	0,671	0,327	6,86
Vergleich	10	14,7	0,673	0,326	7,34
Erforschung	1	13,0	0,648	0,342	10,37
Erforschung	2	12,9	0,658	0,337	10,20
Erforschung	4	12,5	0,664	0,333	9,75
Erforschung	8	11,7	0,668	0,329	8,23
Erforschung	10	11,6	0,669	0,329	7,88

**[0093]** Aus den Ergebnissen in Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Vorrichtungen mit den

Co-Wirtsmaterialien aus TH-1 und 15% NPB höhere Lichtausbeuten und niedrigere Treiberspannungen erzeugen als die Vergleichsproben, bei denen nur TH-1 als Wirtsmaterial verwendet wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die sehr hohe Lichtausbeute mit niedrigeren Ir(1-piq)<sub>3</sub> Dotierungskonzentrationen in den erfundungsgemäßen Vorrichtungen als in den Vergleichsvorrichtungen erzielbar ist. Eine kleine Verschiebung der Farbkoordinaten und eine weitere Spannungsabnahme sind zu beobachten, wenn die Ir(1-piq)<sub>3</sub> Dotierungskonzentration erhöht wird. Es sei zudem darauf hingewiesen, um wieviel höher die Helligkeitsausbeute für die erfundungsgemäßen Proben im Vergleich zu den Vergleichsproben 2-1 bis 2-7 im vorausgehenden Beispiel 2 ist, das die Co-Wirtsmittel Alq und NPB enthielt.

#### Beispiel 4

**[0094]** Dieses Beispiel verwendet die orangefarbene phosphoreszierende Dotierung Fac-tris(3-Phenylisochinolinat-N<sup>+</sup>C)Iridium(III) (Ir(3-piq)<sub>3</sub>, Verbindung 2c) mit einer Triplettennergie von ca. 2,3 eV und zeigt die Bedeutung der vorliegenden Erfindung hinsichtlich der Auswahl der aluminium-bis-(2-substituierten) Oxinverbindung mit einem dritten Liganden aus einer aromatischen Oxygruppe, bezogen auf die Triplettennergie, in Bezug zur gewünschten phosphoreszierenden Dotierung.

Probe 4-1: Es wurde eine OLED-Vorrichtung mit folgender Schichtstruktur hergestellt: ITO/NPB (115 nm)/(TH-1 + 15% NPB) + 6% Ir(3-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/TH-1 (10 nm)/Alq(40 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 4-2: Diese entsprach der Probe 3-1 mit dem Unterschied, dass TH-3 anstelle von TH-1 verwendet wurde.

**[0095]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Probe	V @ 2 mA/cm <sup>2</sup>	CIE x	CIE y	Ausbeute (cd/A)
4-1	7,86	0,55	0,44	7,6
4-2	7,97	0,54	0,45	16,3

**[0096]** Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, dass die erfundungsgemäße Probe 4-1 mit einem Aluminiumoxinwirtsmaterial mit einer Triplettennergie von (2,36 eV, siehe Tabelle 1) etwas über der orangephosphoreszierenden Dotierung (2,3 eV; geschätzt aus dem Elektrolumineszenzspektrum) für diese Dotierung eine Emission mit guter Farbreinheit liefert. Allerdings liefert die erfundungsgemäße Probe 4-2 mit TH-3 und einem größeren Abstand zwischen der Triplettennergie (2,45 eV; siehe Tabelle 1) und der der Dotierung mehr als das Doppelte der Ausbeute.

#### Beispiel 5

Probe 5-1: Es wurde eine OLED-Vorrichtung mit folgender Schichtstruktur hergestellt: ITO/NPB (115 nm)/(TH-1 + 15% NPB) + 2% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)/TH-1 (10 nm)/Alq(40 nm)/MgAg (220 nm).

Probe 5-2: Diese Probe entsprach der Probe 5-1 mit dem Unterschied, dass ca. 1 Gew.-% Lithium mit dem elektronentransportierenden Alq-Material co-abgeschieden wurde.

**[0097]** Die Proben wurden in einer Trockenbox gekapselt. Sie wurden dann bei konstanter Stromdichte von 6 mA/cm<sup>2</sup> betrieben, und die Spannung und die Helligkeitsausbeute wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Probe	V @ 2 mA/cm <sup>2</sup>	CIE x	CIE y	Ausbeute (cd/A)
5-1	10,0	0,657	0,338	10,3
5-2	7,7	0,661	0,335	11,8

**[0098]** Die Ergebnisse in Tabelle 6, in der die Proben 5-2 bis 5-1 miteinander verglichen werden, zeigen, dass bei der Verwertung der Erfindung die Einbringung der Lithiumdotierung als Alkalimetall in die Elektronentransportschicht eine weitere Absenkung der Treiberspannung und eine Zunahme der Helligkeitsausbeute bewirkt.

## Beispiel 6

**[0099]** Eine Elektrolumineszenzvorrichtung (Probe 6-1), die die Anforderungen der Erfindung erfüllte, wurde auf folgende Weise hergestellt:

1. Ein mit einer ca. 85 nm dicken Schicht aus Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glassubstrat wurde als Anode nacheinander in einem kommerziellen Reinigungsmittel ultraschallbehandelt, mit entsalztem Wasser gespült, in Toluoldampf entfettet und für ca. 1 Minute einer Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen.
2. Über dem ITO wurde eine 1 nm dicke Fluorkohlenstoff (CFx) Lochinjektionsschicht (HIL) durch plasmaunterstützte Aufbringung von CHF<sub>3</sub> aufgetragen.
3. Eine Lochtransportschicht (HTL) aus N,N'-Di-1-Naphthyl-N,N'-Diphenyl-4,4'-Diaminbiphenyl (NPB) mit einer Dicke von 115 nm wurde dann aus einem widerstandswärmtenden Tantalschiffchen aufgedampft.
4. Eine 35 nm Leuchtschicht (LEL) aus einer Mischung aus TH-1 als elektronentransportierendes Co-Wirtsmaterial, NPB als lochtransportierendes Co-Wirtsmaterial mit einer Konzentration von 15 Gew.-% des gesamten Co-Wirtsmaterials in der LEL und Bis(1-Phenylisochinolat-N<sup>C</sup>-)(2-Phenylpyridinat-N<sup>C</sup>-)Iridium(III) (Ir(1-piq)<sub>2</sub>(ppy)) als phosphoreszierender Emitter bei einer Konzentration von 4 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Co-Wirtsmaterialien, wurde auf der Lochtransportschicht aufgetragen. Diese Materialien wurden ebenfalls aus Tantalschiffchen aufgedampft.
5. Eine Lochsperrsenschicht (HBL) aus TH-1 mit Dicken von 10 nm wurde dann aus einem anderen Tantalschiffchen aufgedampft.
6. Eine 40 nm Elektronentransportschicht (ETL) aus Tris(8-Chinolinolat)aluminium (III) (Alq) wurde dann auf die Lochsperrsenschicht aufgebracht. Dieses Material wurde ebenfalls aus einem Tantalschiffchen aufgedampft.
7. Über der Alq-Schicht wurde eine Kathode von 220 nm Dicke aufgebracht, die aus Mg und Ag im Atomverhältnis von 10:1 bestand.

**[0100]** Die genannte Folge schloss die Ablagerung auf der Elektrolumineszenzvorrichtung ab. Die Vorrichtungsprobe 6-1 hat demnach folgenden Schichtenaufbau: ITO|CF<sub>x</sub>(1 nm)|NPB (115 nm)|(TH-1 + 15 Gew.-% NPB)+ 4 Gew.-% Ir(1-piq)<sub>2</sub>(ppy)(35 nm)|TH-1 (10 nm)|Alq (40 nm)|Mg:Ag (220 nm).

**[0101]** Die Vorrichtung wurde dann zusammen mit einem Trockenmittel hermetisch in einer trockenen Handschuhbox zum Schutz gegen Umgebungseinflüsse verpackt.

**[0102]** Die derart ausgebildeten Zellen wurden auf Helligkeitsausbeute und Farbe bei einer Betriebsstromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> getestet, und die Ergebnisse in Tabelle 7 in Form der Helligkeitsausbeute und CIE-Koordinaten (Commission Internationale de l'Eclairage) ausgewiesen.

Tabelle 7. Auswertungsergebnisse für die Elektrolumineszenzvorrichtungsprobe 6-1 bei 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Probe	Helligkeitsausbeute (cd/A)	Spannung (V)	CIE x	CIE y
6-1	9,33	12,4	0,660	0,337

## Beispiel 7

**[0103]** Eine Elektrolumineszenzvorrichtung (Probe 7-1), die die Anforderungen der Erfindung erfüllte, wurde auf folgende Weise hergestellt:

1. Ein mit einer ca. 85 nm dicken Schicht aus Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glassubstrat wurde als Anode nacheinander in einem kommerziellen Reinigungsmittel ultraschallbehandelt, mit entsalztem Wasser gespült, in Toluoldampf entfettet und für ca. 1 Minute einer Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen.
2. Über dem ITO wurde eine 1 nm dicke Fluorkohlenstoff (CFx) Lochinjektionsschicht (HIL) durch plasmaunterstützte Aufbringung von CHF<sub>3</sub> aufgetragen.
3. Eine Lochtransportschicht (HTL) aus N,N'-Di-1-Naphthyl-N,N'-Diphenyl-4,4'-Diaminbiphenyl (NPB) mit einer Dicke von 115 nm wurde dann aus einem widerstandswärmtenden Tantalschiffchen aufgedampft.
4. Eine 35 nm Leuchtschicht (LEL) aus einer Mischung aus TH-6 als elektronentransportierendes Co-Wirtsmaterial, NPB als lochtransportierendes Co-Wirtsmaterial mit einer Konzentration von 15 Gew.-% des gesamten Co-Wirtsmaterials in der LEL und Ir(1-piq)<sub>3</sub> (Verbindung 2b) als phosphoreszierender Emitter bei einer Konzentration von 4 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Co-Wirtsmaterialien, wurde auf der Lochtransportschicht aufgetragen. Diese Materialien wurden ebenfalls aus Tantalschiffchen aufgedampft.

5. Eine Lochsperrschicht (HBL) aus TH-6 mit Dicken von 10 nm wurde dann aus einem anderen Tantalschiffchen aufgedampft.
6. Eine 40 nm Elektronentransportschicht (ETL) aus Tris(8-Chinolinolat)aluminium (III) (Alq) wurde dann auf die Lochsperrschicht aufgebracht. Dieses Material wurde ebenfalls aus einem Tantalschiffchen aufgedampft.
7. Über der Alq-Schicht wurde eine Kathode von 220 nm Dicke aufgebracht, die aus Mg und Ag im Atomverhältnis von 10:1 bestand.

**[0104]** Die genannte Folge schloss die Ablagerung auf der Elektrolumineszenzvorrichtung ab. Die Vorrichtungsprobe 7-1 hat demnach folgenden Schichtenaufbau: ITO|CF<sub>x</sub> (1 nm)|NBP (115 nm)|(TH-6 + 15 Gew.-% NPB)+ 4 Gew.-% Ir(1-piq)<sub>3</sub> (35 nm)|TH-6 (10 nm)|Alq (40 nm)|Mg:Ag (220 nm).

**[0105]** Die Vorrichtung wurde dann zusammen mit einem Trockenmittel hermetisch in einer trockenen Handschuhbox zum Schutz gegen Umgebungseinflüsse verpackt.

**[0106]** Die derart ausgebildeten Zellen wurden auf Helligkeitsausbeute und Farbe bei einer Betriebsstromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> getestet, und die Ergebnisse in Tabelle 8 in Form der Helligkeitsausbeute und CIE-Koordinaten (Commission Internationale de l'Eclairage) ausgewiesen.

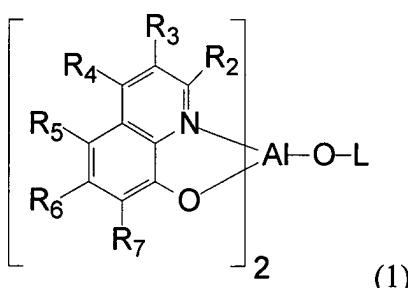
Tabelle 8. Auswertungsergebnisse für die Elektrolumineszenzvorrichtungsprobe 7-1 bei 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Probe	Helligkeitsausbeute (cd/A)	Spannung (V)	CIE x	CIE y
7-1	7,30	12,4	0,660	0,335

**[0107]** Der gesamte Inhalt der in dieser Schrift genannten Patentmaterialien und Publikationen wird durch Nennung als hierin aufgenommen betrachtet. Obwohl die Erfindung mit besonderem Bezug auf bevorzugte Ausführungsbeispiele beschrieben wurde, ist die Erfindung nicht darauf beschränkt, sondern kann innerhalb ihres Geltungsbereichs Änderungen und Abwandlungen unterzogen werden.

### Patentansprüche

1. Organische Leuchtvorrichtung mit einer Kathode, einer Anode und einer dazwischen angeordneten, Licht emittierenden Schicht mit:
  - A) Co-Wirtsmaterialien aus
    - a) einer Lochtransportverbindung und
    - b) einem Aluminiumchelat gemäß Formel (1)



wobei:

R<sub>2</sub> für eine elektropositive Gruppe steht,  
 R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils unabhängig für Wasserstoff oder eine elektropositive Gruppe stehen,  
 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> jeweils unabhängig für Wasserstoff oder eine elektronegative Gruppe stehen, und  
 L für einen aromatischen Rest steht, der an das Aluminium über Sauerstoff gebunden ist, welcher durch Substituentengruppen substituierbar ist, so dass L zwischen 7 und 24 Kohlenstoffatome umfasst; und  
 B) mindestens einer Licht emittierenden Iridiumverbindung, worin die Iridiumverbindung ein Tris-C<sup>N</sup>-cyclometallierter Komplex mit einer Triplet-Energie kleiner als die oder gleich der Triplet-Energie jedes der Co-Wirtsmaterialien ist.

2. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, worin R<sub>2</sub> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus -R', -OR' und -NR'(R'') besteht, wobei R' für einen Kohlenwasserstoff mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und R'' für

Wasserstoff oder R' steht.

3. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, -R', -OR' und -NR'(R") besteht, wobei R' für einen Kohlenwasserstoff mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und R" für Wasserstoff oder R' steht.

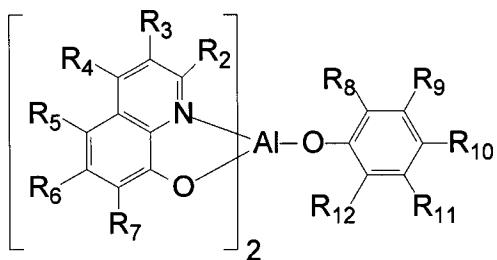
4. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, worin R<sub>2</sub> für eine Methylgruppe steht und R<sub>4</sub> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus -R', -OR' und -NR'(R") besteht, wobei R' für einen Kohlenwasserstoff mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und R" für Wasserstoff oder R' steht.

5. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, worin R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine elektronegative Gruppe stehen, die unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Cyan-, α-Haloalkyl-, α-Haloalkoxy-, Amid-, Sulfonyl-, Carbonyl-, Carbonyloxy- und Oxy-carbonylsubstituenten mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen besteht.

6. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, worin L eine Substituentengruppe umfasst, die mindestens eine aliphatische Gruppe aus 1 bis 10 Kohlenstoffatomen enthält.

7. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, worin L eine Substituentengruppe umfasst, die mindestens eine aromatische Gruppe aus 6 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält.

8. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumchelat folgender Formel entspricht:

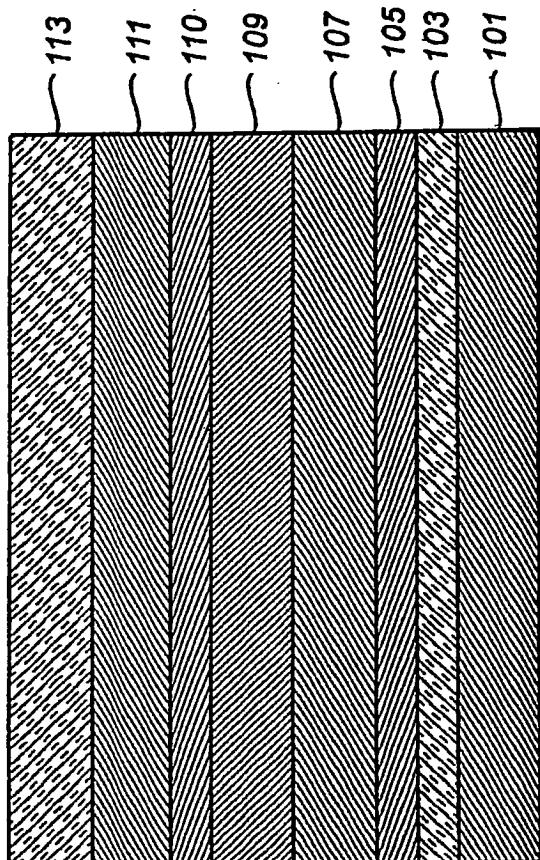


worin R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> zusammen 18 oder weniger Kohlenstoffatome enthalten und jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Substituentengruppen stehen, die aus 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bestehen, mit der Maßgabe, dass R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> zusammen einen kondensierten Ring bilden können, und mit der Maßgabe, dass R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen einen kondensierten Ring bilden können.

9. Organische Leuchtvorrichtung nach Anspruch 1, worin die Lochtransportverbindung ein Triarylamin mit einer Triplet-Energie größer als die des phosphoreszierenden Tris C<sup>N</sup>-cyclometallierten Iridiumkomplexes ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



**FIG. 1**