(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2005 003 006 B4** 2017.02.23

(12) # Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2005 003 006.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB2005/004768**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/064194**
(86) PCT-Anmeldetag: **12.12.2005**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **22.06.2006**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **27.12.2007**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **23.02.2017**

(51) Int Cl.: ***H01L 51/50*** (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
0427266.2 **13.12.2004** **GB**

(73) Patentinhaber:
Cambridge Display Technology Ltd., Cambridgeshire, GB; CDT Oxford Ltd., Cambridgeshire, GB

(74) Vertreter:
Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE

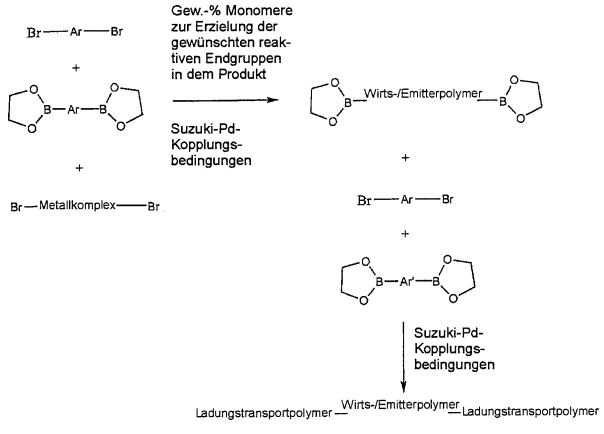
(72) Erfinder:
Holmes, Andrew Bruce, Parkville, Victoria, AU; Towns, Carl, Stansted, Essex, GB; O'Connor, Stephen, Newmarket, Suffolk, GB

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2002 / 0 028 329 A1
US 2003 / 0 022 019 A1
US 2004 / 0 155 238 A1

(54) Bezeichnung: **Phosphoreszierende OLED**

(57) Hauptanspruch: Organische Lichtemissionsvorrichtung mit einer phasengetrennten Lichtemissionsschicht mit einer Ladungstransportphase mit einem Ladungstransportmaterial und einer Emissionsphase, wobei die Emissionsphase eine Vielzahl in der Ladungstransportphase dispergierter diskreter Emissionsdomänen umfasst, wobei die Emissionsdomänen jeweils ein Wirtsmaterial und einen oder mehrere Metallkomplexe zur Emission von Licht in Form von Phosphoreszenz umfassen,
wobei das T1-Energieniveau des Ladungstransportmaterials niedriger ist als das der Metallkomplexe und das T1-Energieniveau des Wirtsmaterials höher ist als das der Metallkomplexe.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine neuartige organische Lichtemissionsvorrichtung (OLED), auf neuartige, zur Phosphoreszenz fähige Materialien und auf Verfahren zur Herstellung der Vorrichtung und der neuartigen Materialien.

[0002] Lumineszierende konjugierte Polymere sind eine technologisch bedeutende neue Klasse von Materialien, die für Licht emittierende Display-Vorrichtungen auf Informationstechnologie basierender Konsumgüter der nächsten Generation verwendet werden. Das Hauptinteresse beim Einsatz von Polymeren im Gegensatz zu anorganischen halbleitenden und organischen Farbstoffmaterialien liegt in der Möglichkeit der kostengünstigen Herstellung mittels Lösungsbehandlung filmbildender Materialien. In den letzten 10 Jahren hat man sich durch Entwicklung hocheffizienter Materialien bzw. Vorrichtungsstrukturen eines hohen Wirkungsgrades sehr um die Verbesserung der Emissionsleistung von OLEDs bemüht.

[0003] In OLEDs werden Elektronen und Löcher von entgegengesetzten Elektroden aus injiziert und bilden durch Kombination zwei Arten von Exzitonen, nämlich spinsymmetrische Tripletts und spin-antisymmetrische Singuletts in einem theoretischen Verhältnis von 3:1. Der radiative Zerfall der Singuletts erfolgt rasch (Fluoreszenz), der der Tripletts (Phosphoreszenz) ist jedoch formell durch das Erfordernis der Spinerhaltung verboten.

[0004] Anfänglich inspiriert von dem Verständnis, dass der maximale interne Quantenwirkungsgrad einer OLED auf 25% begrenzt ist, entstand die Idee der Übertragung von Singuletts und Tripletts auf ein phosphoreszierendes Dotiermittel. Ein solches Dotiermittel kann idealerweise Singulett- und Triplettexzitonen aus dem organischen Material aufnehmen und eine Lumineszenz, insbesondere eine Elektrolumineszenz daraus, erzeugen.

[0005] Diese Idee ist selbst angesichts jüngster Studien, die das durch das spinunabhängige Rekombinationsmodell vorausgesagte 3:1-Verhältnis von Tripletts zu Singuletts in Frage stellen, noch immer sehr zutreffend. Jüngste Studien deuten darauf hin, dass der Anteil der in kleinmoleküligen Vorrichtungen erzeugten Triplettexzitone de facto etwa 75% beträgt (Baldo, M. A., O'Brien, D. F., Thompson, M. E., Forrest, S. R., Phys. Rev. B 1999, 60, 14422), in einigen elektrisch angeregten konjugierten Polymeren aber nur etwa 50% (Cao, Y., Parker, I. D., Yu, G., Zhang, C., Heeger, A. J., Nature 1999, 397, S. 414–417 und Wilson, J. S., Dhoot, A. S., Seeley, A. J. A. B., Khan, M. S., Köhler, A., Friend, R. H., Nature 2001, 413, S. 828–831). Hinweise auf die reichliche Erzeugung von Triplettexzitonen in Polymer-LEDs erhielt man durch magnetische und optische Beobachtungen.

[0006] In den letzten Jahren wurde der Einbau phosphoreszierender Materialien in eine halbleitende Schicht durch Mischen eingehend untersucht. Die Mischungen enthalten ein phosphoreszierendes Dotiermittel und einen kleinmoleküligen oder nicht-konjugierten Polymerwirt. Das Wirtsmaterial muss die Ladung zu dem Dotiermittel transportieren. Typische Beispiele für gute Ladungstransportmaterialien sind Polymere mit längeren Konjugationen. Konjugierte Polymere werden auch als Wirte offenbart, z. B. eine Mischung aus $Eu(dnm)_3phen$ in CN-PPP mit einem Quantenwirkungsgrad von 1,1% (T. M. D McGehee et al., Adv. Mater., 1999, 11, S. 1349–1354). In ähnlicher Weise offenbart P. A. Lane et al. in Phys. Rev. B, 2001, 63, 235206 mit 2,3,7,8,12, 13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphyrinplatin (II) dotiertes Poly(9,9-dioctylfluoren). Es wird außerdem Bezug genommen auf die WO 03/091355 A2 die ein lumineszenzfähiges, ein Polymer oder Oligomer umfassendes Material sowie eine organometallische Substanz offenbart, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie kovalent an das Polymer oder Oligomer gebunden ist, wobei Beschaffenheit, Lage und/oder Anteil des Polymers oder Oligomers sowie der organometallischen Verbindung in dem Material dabei so ausgewählt sind, dass die Lumineszenz hauptsächlich Phosphoreszenz ist. Es heißt, dass dieses Material einer Polymermischung mit einem zugesetzten phosphoreszierenden Dotiermittel im Allgemeinen überlegen ist. Der Grund hierfür ist, dass Probleme im Zusammenhang mit Veränderungen der Morphologie wie Aggregation und Phasentrennung vermieden werden. Weiterhin heißt es, dass die gesteuerte Struktur des Materials bedeutet, dass Lage und Mobilität der organometallischen Substanz in dem Material räumlich gesteuert werden. Diese räumliche Steuerung ermöglicht die Steuerung der Wechselwirkungen zwischen dem Polymer oder Oligomer und der organometallischen Substanz.

[0007] Es bestehen jedoch Probleme beim Einsatz konjugierter Polymere als Wirtsmaterialien. Das Wirtsmaterial muss ein ausreichend hohes T1-Energieniveau (Energieniveau des niedrigsten angeregten Triplettzustandes) aufweisen, um ein Quenchen des Dotiermittels zu vermeiden. Einfach ausgedrückt kann es dann, wenn das T1-Niveau des Wirtsmaterials niedriger ist als das des Dotiermittels, zu einem Quenching kommen, so dass die nicht-radiative Übertragung des Triplettexzitons von dem Dotiermittel auf das Wirtsmaterial vor-

teilhafter ist als der radiative Zerfall. Dies stellt insbesondere für blaue und grüne Dotiermittel, die größere Bandlücken, d. h. ein höheres T1-Niveau aufweisen als rote Dotiermittel, ein Problem dar, da ein typisches gutes Wirtsmaterial mit guten Ladungstransporteigenschaften aufgrund der erweiterten Konjugationsbereiche, wie zuvor diskutiert, typischerweise ein relativ niedriges T1-Niveau aufweist. Daher ist es besonders schwierig, für blaue und grüne Dotiermittel Wirtsmaterialien mit ausreichend hohem T1-Niveau zu finden. Bislang wurde Polyvinylcarbazol als Wirtsmaterial offenbart, dessen T1-Niveau ausreichend hoch ist, dass es sich für den Einsatz bei grünen Dotiermitteln eignet. Polyvinylcarbazol besitzt jedoch im Vergleich zu konjugierten Polymeren unterlegene Ladungstransporteigenschaften, was zu einer geringen Lebensdauer bei Verwendung in einer Vorrichtung führt. Carbazolverbindungen als Wirte für Triplettemitter sind das Thema von A. van Dijken et al., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, S. 7718 bis 7727.

[0008] Daher ist davon auszugehen, dass Bedarf an der Bereitstellung eines Wirtsmaterials für Materialien mit höherer Triplettenergie wie z. B. grüne Dotiermittel besteht, das ein ausreichend hohes T1-Niveau in Kombination mit guten Ladungstransporteigenschaften aufweist.

[0009] Diesbezüglich lässt sich ein Material mit guten Ladungstransporteigenschaften folgendermaßen charakterisieren:
- T1-Niveau niedriger als das des Dotiermittels;
- LUMO-Niveau nahe der Austrittsarbeit der Kathode;
- HOMO-Niveau nahe der Austrittsarbeit der Anode;
- Hohe Inter- und Intrakettenordnung;
- Gewisser Konjugationsgrad.

[0010] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diesen Bedarf zumindest teilweise durch Bereitstellung eines neuen Wirtsmaterials für Dotiermittel zu befriedigen, insbesondere Dotiermittel, die bei Wellenlängen von weniger als oder gleich 580 nm Licht in Form von Phosphorenzenz emittieren, zum Einsatz in einer OLED sowie eines Verfahrens zu seiner Herstellung.

[0011] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neue, das neue Material enthaltende OLED sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen.

[0012] Daher stellt ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung eine organische Lichtemissionsvorrichtung bereit, die eine phasengetrennte Lichtemissionsschicht enthält, die Folgendes umfasst: eine Ladungstransportphase mit einem Ladungstransportmaterial und eine Emissionsphase, die eine Vielzahl in der Ladungstransportphase dispergierter diskreter Emissionsdomänen umfasst, wobei die Emissionsdomänen jeweils ein Wirtsmaterial und einen oder mehrere Metallkomplexe zur Emission von Licht in Form von Phosphoreszenz umfassen, wobei das T1-Energieniveau des Ladungstransportmaterials niedriger ist als das der Metallkomplexe und das T1-Energieniveau des Wirtsmaterials höher ist als das der Metallkomplexe.

[0013] Der Fachmann kennt geeignete Techniken zur Messung des T1-Energieniveaus des Ladungstransportmaterials, des Wirtsmaterials und der Metallkomplexe. Zum Beispiel bezieht sich „Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials”, Anna Kohler, Joanne S. Wilson und Richard Friend, Adv. Eng. Mater. 2002, 4, 7 auf die folgenden Verfahren und Techniken zur Bestimmung der Energie der nicht emittierenden Triplettzustände in Wirtsmaterialien: zeitaufgelöste Detektion, optisch ermittelte Magnetresonanz, paramagnetische Elektronenresonanz, pulsierende Radiolyse und Energieübertragungsmessungen. „Triplet Energies of Conjugated Polymers” von A. P. Monkman et al., Phys. Rev. Lett., Band 86, Nr. 7, S. 1358, bezieht sich auf pulsierende Radiolyse und Triplettenergieübertragung zur Messung von Triplettenergien bei einer großen Palette unterschiedlicher konjugierter Polymere.

[0014] Die phasengetrennte Morphologie der Lichtemissionsschicht erlaubt eine effiziente Triplettemission aus Domänen, die „reich” an Material mit hoher Triplettenergie sind, während in einer Phase, die „reich” an Material mit niedriger Triplettenergie ist, nach wie vor ein effizienter Ladungstransport möglich ist. Die phasengetrennte Struktur der Lichtemissionsschicht ermöglicht eine hocheffiziente Phosphoreszenzemission mit nur wenig oder gar keinem Quenching der Triplettzustände durch das Ladungstransportmaterial niedriger Triplettenergie. Die Phasentrennung kann mittels AFM-Mikroskopie beobachtet werden.

[0015] Es ist davon auszugehen, dass die Vorrichtung gemäß dem ersten Aspekt besondere Vorteile bietet, wenn die Metallkomplexe eine relativ hohe Triplettenergie aufweisen, insbesondere grüne Emittier, d. h. ein phosphoreszierendes Material, bei dem die Metallkomplexe grünes Licht einer Wellenlänge im Bereich von 510 bis 580 nm, vorzugsweise 510 bis 570 nm emittieren können, da bekannte Wirtsmaterialien, die sich für

den Einsatz bei grünen Dotiermittel eignen, wie zuvor erläutert, keine guten Ladungstransporteigenschaften besitzen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung bietet den signifikanten Vorteil gegenüber Vorrichtungen aus dem Stand der Technik, dass sie die wünschenswerten Eigenschaften der Ladungstransportpolymere mit der hocheffizienten Triplettemission aus den Metallkomplexen ohne das damit assoziierte Quenching kombiniert.

[0016] Die LED weist eine Anode, eine Kathode und eine zwischen der Anode und der Kathode befindliche Lichtemissionsschicht auf. Die Anode kann z. B. eine Schicht aus einem lichtdurchlässigen Indiumzinnoxid sein. Die Kathode kann z. B. LiAl sein. Die in die Vorrichtung injizierten Löcher und Elektronen werden in der Lichtemissionsschicht radiativ rekombiniert. Zwischen der Anode und der Lichtemissionsschicht befindet sich wahlweise eine Lochtransportschicht. Zwischen der Lochtransportschicht und der Anode befindet sich wahlweise eine Lochinjektionsschicht, z. B. eine Schicht aus dotiertem Polyethylendioxythiophen (PEDOT), insbesondere mit Polystyrolsulfonsäure (PSS) dotiertem PEDOT. Dadurch entsteht ein Energieniveau, das dazu beiträgt, dass die aus der Anode injizierten Löcher in die Lochtransportschicht und die Lichtemissionsschicht gelangen.

[0017] Die LED kann auch eine Elektronentransportschicht zwischen der Kathode und der Lichtemissionsschicht aufweisen. Dadurch entsteht ein Energieniveau, das dazu beiträgt, dass die aus der Kathode injizierten Elektronen in die Lichtemissionsschicht gelangen.

[0018] Die Lichtemissionsschicht selbst kann ein Laminat aus Subschichten umfassen.

[0019] Die LED kann neben den zuvor erwähnten Schichten weitere Schichten aufweisen. Die LED kann z. B. eine oder mehrere Ladungs- oder Exzitonenblockierungsschichten besitzen.

[0020] Es ist davon auszugehen, dass das Ladungstransportmaterial, das Wirtsmaterial und die Metallkomplexe im Allgemeinen in Lösung behandelt werden können, da die Lösungsbehandlung eine Phasentrennung ermöglicht. Zu diesem Zweck sind sie vorzugsweise in einem gängigen organischen Lösungsmittel wie Benzol und mono- oder polyalkyliertem Benzol, insbesondere Xylol und Toluol löslich. Typischerweise umfasst ein Ladungstransportmaterial, das in Lösung verarbeitet werden kann, löslich machende Substituentengruppen wie C_1-C_{20}-Alkyl- und Alkoxygruppen.

[0021] Es ist davon auszugehen, dass die Ladungstransportphase typischerweise eine kontinuierliche Phase ist. Die Ladungstransportphase kann aus dem Ladungstransportmaterial bestehen.

[0022] Mit Bezug auf die Ladungstransportphase kann diese Phase Löcher und/oder Elektronen transportieren. Die genauen Ladungstransportvorgaben für die Ladungstransportphase hängen von den anderen Komponenten der Lichtemissionsvorrichtung und insbesondere den relativen Energieniveaus dieser Komponenten ab. Vorzugsweise umfasst die Ladungstransportphase ein Ladungstransportpolymer. Die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt, so dass alle geeigneten Ladungstransportmaterialien (z. B. kleine Moleküle oder Dendrimere) verwendet werden können, vorausgesetzt sie können eine Ladungstransportphase bilden.

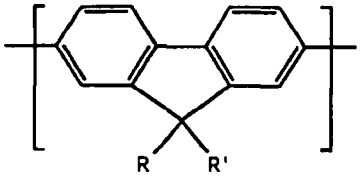
[0023] Vorzugsweise ist das Ladungstransportpolymer konjugiert, mit teilweiser, vollständiger oder Kreuzkonjugation. Noch bevorzugter ist das Ladungstransportpolymer entlang des gesamten Polymergrundgerüstes oder eines erheblichen Teils davon konjugiert. Angeblich senkt ein Anstieg des Konjugationsgrades eines Materials im Allgemeinen das Triplettenergieniveau dieses Materials. Die Steuerung des Konjugationsgrades kann also ein nützliches Verfahren zur zumindest teilweisen Steuerung des Triplettenergieniveaus sein. Konjugierte Ladungstransportpolymere sind im Stand der Technik bekannt und der Fachmann weiß, welche geeigneten Grundeinheiten in dem Polymer vorliegen sollten.

[0024] Zur Erhöhung der Konjugation des Ladungstransportpolymers umfasst das Polymer vorzugsweise eine oder mehrere wahlweise substituierte Aryl- oder Heteroaryl-Grundeinheiten.

[0025] Beispiele für Substituenten sind:
Löslich machende Gruppen wie verzweigte, lineare oder cyclische C_1-C_{20}-Alkylgruppen, verzweigte, lineare oder cyclische C_1-C_{20}-Alkoxygruppen, Perfluoralkylgruppen, Thioalkylgruppen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen, Alkoxyarylgruppen, Heteroarylgruppen oder Heteroarylalkylgruppen. Wahlweise substituierte C_4-C_{20}-Alkylgruppen und Arylgruppen sind bevorzugt. Am bevorzugtesten sind C_1-C_{10}-Alkylgruppen;
Elektronen ziehende Gruppen wie Fluor, Nitro und Cyano und
Substituenten zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur (Tg) des Polymers.

[0026] Bevorzugte Aryl- oder Heteroaryl-Grundeinheiten umfassen eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbazol, 2,7-verbundenem 9,9-disubstituiertem Fluoren, Spirofluoren, Indenofluoren, p-verbundenem Dialkylphenylen, p-verbundenem disubstituiertem Phenylen, Phenylenvinylen, 2,5-verbundenem Benzothiadiazol, 2,5-verbundenem substituiertem Benzothiadiazol, 2,5-verbundenem disubstituiertem Benzothiadiazol, 2,5-verbundenem substituiertem oder unsubstituiertem Thiophen oder Triarylamin. In einer Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Material vorzugsweise ein Polyfluoren oder Polyphenylen, am bevorzugtesten ein Polyfluoren-Homopolymer/Oligomer oder ein Polymer/Oligomer höherer Ordnung wie z. B. ein Copolymer/Oligomer.

[0027] Eine bevorzugte Aryl-Grundeinheit umfasst eine substituierte oder unsubstituierte 2,7-verbundene Fluorengruppe, z. B. eine Grundeinheit der allgemeinen Formel I:



(I)

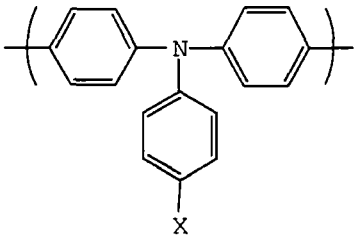
die weiterhin substituiert sein kann und worin R und R' gleich oder verschieden sein können und jeweils H oder eine Substituentengruppe darstellen. Wahlweise sind R und R' verbunden, z. B. wenn R=R'=Phenyl. Vorzugsweise umfassen R und/oder R' eine löslich machende Gruppe oder eine Elektronen ziehende Gruppe wie zuvor diskutiert.

[0028] Bevorzugte Ladungstransportpolymere umfassen eine erste Grundeinheit ausgewählt aus Arylen-Grundeinheiten, insbesondere 1,4-Phenylen-Grundeinheiten, wie in Y. Yang et al., J. Appl. Phys. 1996, 79, S. 934–939 offenbart, Fluoren-Grundeinheiten, wie in der EP 0 842 208 A1 offenbart, Indenofluoren-Grundeinheiten, wie z. B. in S. Setayesh et al., Macromolecules 2000, 33(6), S. 2016–2020 offenbart, und Spirofluoren-Grundeinheiten, wie z. B. in der EP 0 707 020 A2 offenbart. Diese Grundeinheiten sind jeweils wahlweise substituiert.

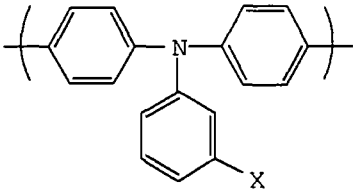
[0029] Für den Elektronentransport kann ein Homopolymer der ersten Grundeinheit, z. B. ein Homopolymer von 9,9-Dialkylfluoren-2,7-diyl eingesetzt werden.

[0030] Für den Lochtransport kann ein Copolymer aus einer Carbazol-Grundeinheit und einer ersten Grundeinheit eingesetzt werden.

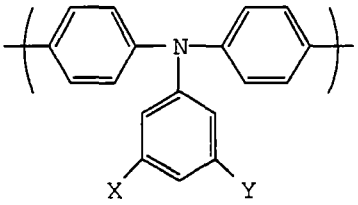
[0031] Für den Lochtransport kann ein Copolymer aus einer ersten Grundeinheit und einer Triarylamin-Grundeinheit, insbesondere einer Grundeinheit ausgewählt aus den Formeln 1–6, eingesetzt werden:



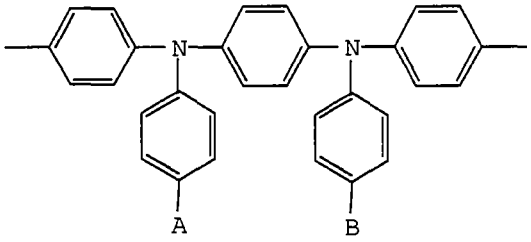
1



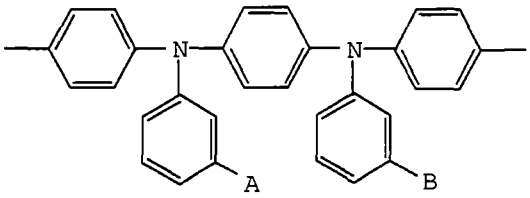
2



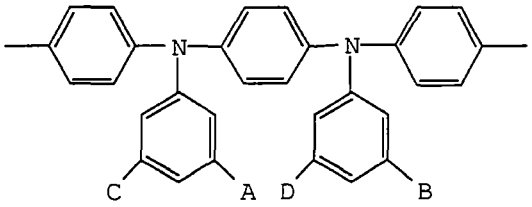
3



4



5

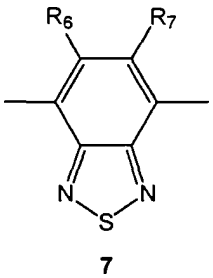


6

worin X, Y, A, B, C und D unabhängig ausgewählt sind aus H oder einer Substituentengruppe. Noch bevorzugter sind X, Y, A, B, C und/oder D unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus löslich machenden Gruppen und Elektronen ziehenden Gruppen wie zuvor diskutiert.

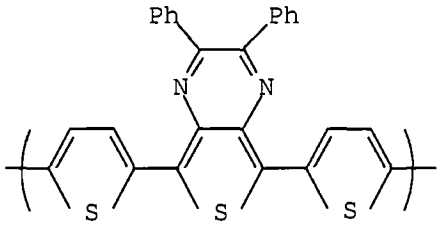
[0032] Besonders bevorzugte Lochtransportpolymere dieses Typs sind AB-Copolymere aus der ersten Grundeinheit und einer der zuvor genannten Triarylamin- oder Carbazol-Grundeinheiten.

[0033] Für den Ladungstransport kann ein Copolymer aus einer ersten Grundeinheit und einer Heteroarylen-Grundeinheit eingesetzt werden. Bevorzugte Heteroarylen-Grundeinheiten sind ausgewählt aus den Formeln 7–21:

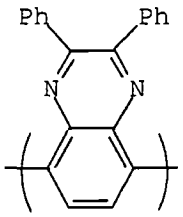


7

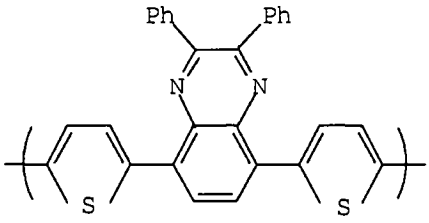
worin R_6 und R_7 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig Wasserstoff oder eine Substituentengruppe sind. Bevorzugte Substituentengruppen sind löslich machende Gruppen und Elektronen ziehende Gruppen wie zuvor diskutiert. Für eine leichtere Herstellung sind R_6 und R_7 vorzugweise gleich. Noch bevorzugter sind sie gleich und jeweils eine Phenylgruppe.


Ph
Ph
N
N
S
S
S

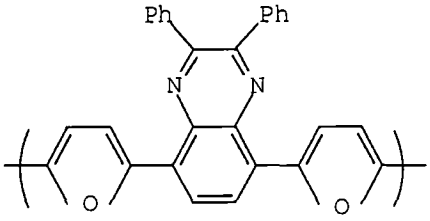
8


Ph
Ph
N
N

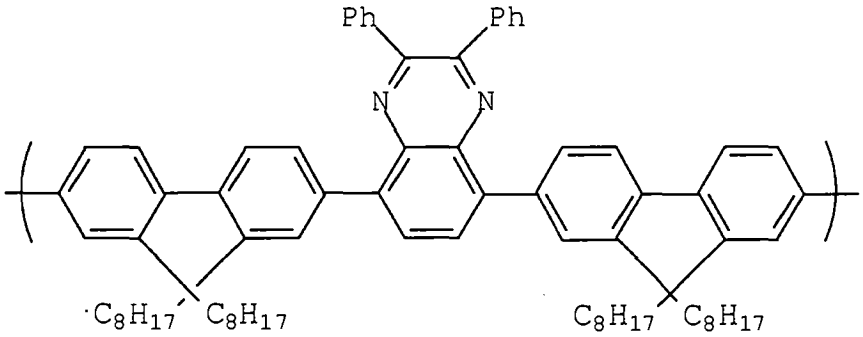
9


Ph
Ph
N
N
S
S

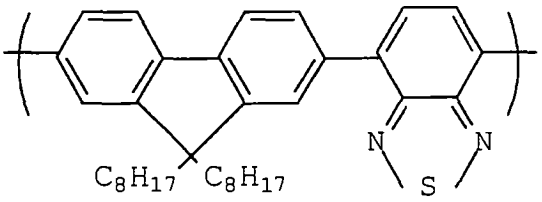
10


Ph
Ph
N
N
O
O

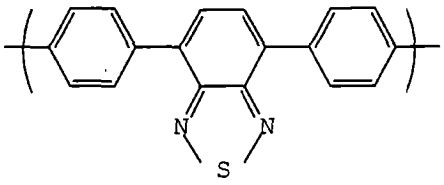
11


Ph
Ph
N
N
C8H17
C8H17
C8H17
C8H17

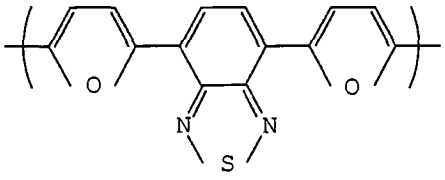
12



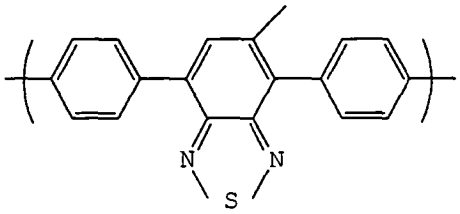
13



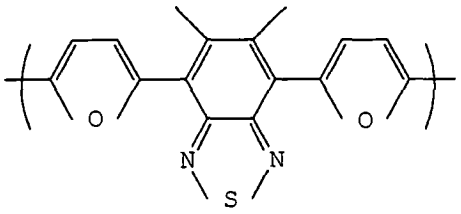
14



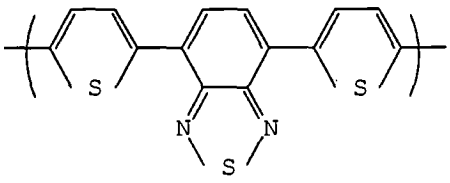
15



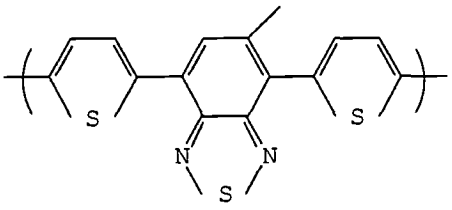
16



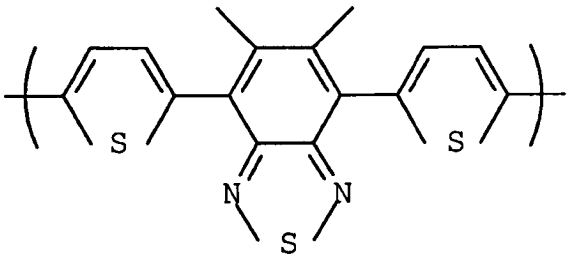
17



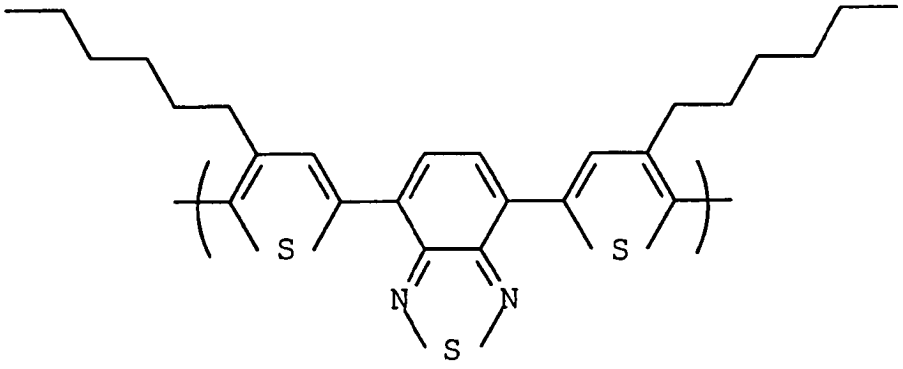
18



19



20



21

[0034] Die Emissionsphase kann aus dem Wirtsmaterial und den Metallkomplexen bestehen. Vorzugsweise sind die Metallkomplexe in einer Emissionsdomäne jeweils kovalent an das Wirtsmaterial gebunden. Vorzugsweise ist das Wirtsmaterial ein Polymer, so dass die Metallkomplexe wie in der WO 03/091355 A2 beschrieben jeweils an ein polymeres Wirtsmaterial gebunden sein können. Dies stellt sicher, dass sich die Metallkomplexe jeweils in einer diskreten Emissionsdomäne in der phasengetrennten Schicht befinden, was für die Vermeidung eines Quenching durch die Ladungstransportphase ausschlaggebend ist. Der Metallkomplex kann an dem Wirtspolymer hängen oder Teil des Grundgerüstes des Wirtspolymers sein. Dies wird nachstehend mit Bezug auf das Material gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung näher diskutiert.

[0035] Das Vorliegen eines Metallkomplexes in einer diskreten Emissionsdomäne lässt sich alternativ auch durch eine geeignete Materialauswahl erreichen, so dass der Metallkomplex in dem Ladungstransportmaterial schlecht und in dem Wirtsmaterial gut löslich ist. In dieser Ausführungsform dient das Wirtsmaterial als effizientes Lösungsmittel für den Metallkomplex. Geeignete Materialien für das Ladungstransportmaterial und das Wirtsmaterial in dieser Ausführungsform wären solche, wo das Ladungstransportmaterial oder das Wirtsmaterial polar und das jeweils andere nichtpolar ist, was durch Bereitstellung polarer und nicht-polarer Substituenten erreicht werden kann. Ein nicht-polares Ladungstransportmaterial könnte z. B. in Kombination mit einem polaren Wirtsmaterial, das als Lösungsmittel für einen polaren Metallkomplex dienen würde, verwendet werden.

[0036] Eine weitere Alternative, damit sich die Metallkomplexe jeweils in einer diskreten Emissionsdomäne befinden, ist die Auswahl geeigneter Materialien mittels elektrostatischer, nicht-kovalenter Wechselwirkungen. Wasserstoffbindungen sind ein Beispiel für eine elektrostatische, nichtkovalente Wechselwirkung.

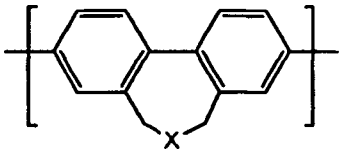
[0037] Mit Bezug auf das Wirtsmaterial ist dieses vorzugsweise ein Polymer und kann ein teilweise, vollständig oder kreuzkonjugiertes Polymer sein.

[0038] Eine verstärkte Konjugation senkt jedoch häufig das T1-Energieniveau, weswegen das Polymer für den Einsatz als Wirt unter Umständen ungeeignet ist, wenn das T1-Niveau unter das der Metallkomplexe fällt.

[0039] Ein bevorzugtes Wirtspolymer umfasst eine Grundeinheit aus einer Gruppe, die eine Lücke in der Konjugation entlang des Polymergrundgerüstes bereitstellt. Die Lücke in der Konjugation wird durch eine verdrehte

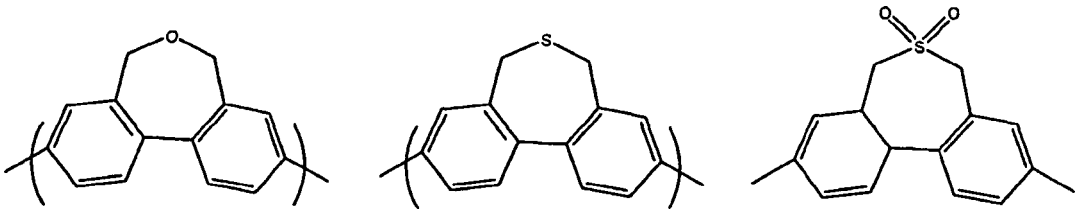
Arylengruppe wie z. B. eine verdrehte Biphenylgruppe bereitgestellt. Die Lücke in der Konjugation dient der Begrenzung der Konjugationslänge und damit der Beibehaltung eines hohen T1-Energieniveaus.

[0040] Ein Beispiel für eine geeignete Grundeinheit besitzt die allgemeine Formel II:

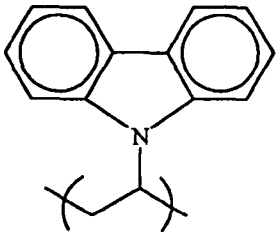


(II)

die weiter substituiert sein kann und worin X Schwefel oder Sauerstoff darstellt. Verdrehte Biphenyle des in der allgemeinen Formel II dargestellten Typs sind in der WO 02/26856 A1 offenbart, z. B.:



[0041] Ein weiteres bevorzugtes Wirtspolymer umfasst eine Grundeinheit aus Vinylcarbazol (nachfolgend dargestellt), Cyclodextrin ($C_{42}H_{70}O_{35}$) oder ein Derivat davon, bei dem eines oder mehrere der H-Atome durch eine Substituentengruppe ersetzt worden sind.



Vinylcarbazol

[0042] Mit Bezug auf die Metallkomplexe enthält die Metallkomplexgruppe für gewöhnlich eine Kohlenstoff-Metall-Bindung. Dies ist jedoch für die vorliegende Erfindung nicht ausschlaggebend. Es können alle geeigneten Metallkomplexdotiermittel eingesetzt werden.

[0043] Ein Metallkomplex kann als ein von einer geeigneten Anzahl Liganden umgebenes Metall (M) gelten.

[0044] Schwere Elemente M induzieren eine starke Spin-Bahn-Kopplung und erlauben so einen raschen Singulett-Triplett-Übergang (intersystem crossing) und eine rasche Emission aus den Triplettzuständen (Phosphoreszenz). Geeignete Schwermetalle M sind z. B.:

– Lanthanidmetalle wie Cer, Samarium, Europium, Terbium, Dysprosium, Thulium, Erbium und Neodym und
– d-Block-Metalle, insbesondere solche der Reihen 2 und 3, d. h. die Elemente 39 bis 48 und 72 bis 80, insbesondere Ruthenium, Rhodium, Palladium, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold.

[0045] Vorzugsweise enthalten die Metallkomplexe jeweils ein Lanthanid, ein Actinid oder ein Übergangsmetall. Am bevorzugtesten enthalten die Metallkomplexe jeweils ein Übergangsmetall.

[0046] Die Beschaffenheit der Liganden in einem Metallkomplex kann so ausgewählt werden, dass die Kompatibilität des Metallkomplexes mit den Polymeren oder Oligomeren weiter optimiert wird.

[0047] Die Liganden in den Metallkomplexen können einzähnig, zweizähnig oder dreizähnig sein.

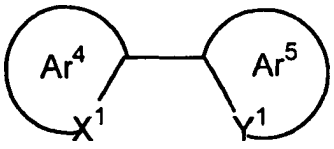
[0048] Ein bevorzugter Metallkomplex enthält einen Liganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclometallisierenden Beta-Diketonaten, Phenylpyridin und 2-(2-Pyridyl)benzo(b)thiophen (btp).

[0049] Ein bevorzugter Metallkomplex enthält einen zweizähnigen Liganden.

[0050] Ein bevorzugter Metallkomplex enthält einen Liganden mit mindestens einem Stickstoffatom zur Koordination mit dem Metall.

[0051] Geeignete Koordinierungsgruppen für die f-Block-Metalle sind z. B. sauerstoff- oder stickstoffhaltige Donor-Systeme wie z. B. Carbonsäuren, 1,3-Diketonate, Hydroxycarbonsäuren, Schiffsche Basen wie z. B. Acylphenole und Iminoacylgruppen. Bekanntermaßen erfordern lumineszierende Lanthanidmetallkomplexe Sensibilisierungsgruppen, deren angeregtes Triplettenergieniveau höher ist als der erste angeregte Zustand des Metallions. Die Emission stammt aus einem f-f-Übergang des Metalls, so dass die Emissionsfarbe durch die Wahl des Metalls bestimmt wird. Die scharfe Emission ist im Allgemeinen schmal, was zu einer für Display-Anwendungszwecke nützlichen Reinfarbenemission führt.

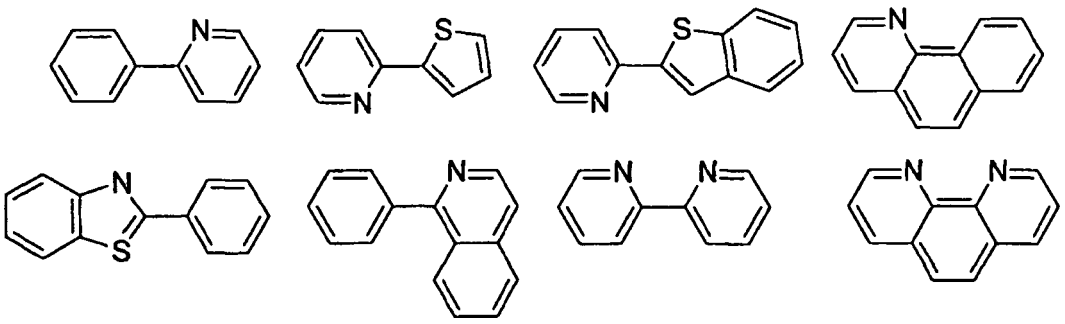
[0052] Die d-Block-Metalle bilden Komplexe mit Kohlenstoff- oder Stickstoffdonatoren wie Porphyrin- oder zweizähnigen Liganden der Formel IX:



(IX)

worin Ar^4 und Ar^5 gleich oder verschieden sein können und unabhängig ausgewählt sind aus wahlweise substituiertem Aryl oder Heteroaryl, X^1 und Y^1 gleich oder verschieden sein können und unabhängig ausgewählt sind aus Kohlenstoff und Stickstoff; und Ar^4 und Ar^5 miteinander anneliert sein können. Liganden, bei denen X^1 Kohlenstoff und Y^1 Stickstoff ist, sind besonders bevorzugt.

[0053] Beispiele für zweizähnige Liganden sind nachfolgend dargestellt:



Ar^4 und Ar^5 können jeweils einen oder mehrere Substituenten tragen. Besonders bevorzugte Substituenten sind z. B. Fluor oder Trifluormethyl, die, wie in der WO 02/45466 A1, der WO 02/44189 A1, der US 2002/0117662 A1 und der US 2002/0182441 A1 offenbart, zur Blauverschiebung der Emission des Komplexes eingesetzt werden können, Alkyl- oder Alkoxygruppen, wie in der JP 2002-324679 A offenbart, Carbazol, das bei Einsatz als Emissionsmaterial, wie in der WO 02/081448 A1 offenbart, den Lochtransport zu dem Komplex unterstützen kann, Brom, Chlor oder Jod, die, wie in der WO 02/068435 A1 und der EP 1 245 659 A1 offenbart, der Funktionalisierung des Liganden zur Anlagerung weiterer Gruppen dienen können, und Dendrone, die, wie in der WO 02/066552 A1 offenbart, dem Erhalt oder der Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Metallkomplexes in Lösung dienen können.

[0054] Andere, für die Verwendung bei d-Block-Elementen nützliche Liganden sind z. B. Diketonate, insbesondere Acetylacetonat(acac), Triarylphosphine und Pyridin, die jeweils substituiert sein können.

[0055] Wie zuvor erwähnt, ist die erfindungsgemäße Vorrichtung für grüne Dotiermittel besonders vorteilhaft. Grünes Licht emittierende Metallkomplexe sind dem Fachmann bekannt, z. B. Ir-Komplexe wie $Ir(ppy)_3$ (ppy = 2-Phenylpyridin).

[0056] In einer Ausführungsform ist vorzugsweise jedes Wirtsmaterial kovalent an das Ladungstransportmaterial, das vorzugsweise ein Ladungstransportpolymer ist, gebunden. Dies ist jedoch nicht ausschlaggebend, und das Wirtsmaterial kann stattdessen einfach physisch mit dem Ladungstransportmaterial gemischt werden. In beiden Fällen wird zur Bildung der phasengetrennten Lichtemissionsschicht eine Lösung aus dem Ladungs-

transportmaterial, dem Wirtsmaterial und den Metallkomplexen abgeschieden und darf sich im Laufe der Zeit in Phasen trennen, so dass eine Ladungstransportphase und eine Emissionsphase aus einer Vielzahl diskreter Emissionsdomänen entsteht. Daher stellt ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Lichtemissionsvorrichtung gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung bereit. Das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt umfasst den Schritt der Abscheidung einer Schicht einer Lösung mit dem Ladungstransportmaterial, dem Wirtsmaterial und den Metallkomplexen und die Phasentrennung der Schicht im Laufe der Zeit zur Bildung einer Ladungstransportphase und einer Emissionsphase mit einer Vielzahl diskreter Emissionsdomänen.

[0057] In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Lichtemissionsschicht zu glühen bzw. zu erwärmen, um die Phasentrennung zu fördern und zu optimieren. Das Glühen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb der Tg des oder der Polymere in der Schicht. Daher schließt das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt wahlweise den Schritt des Glühens der Schicht bei einer Temperatur unterhalb der Tg des oder der Polymere in der Schicht ein.

[0058] Bei dem Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt wird die Lichtemissionsschicht vorzugsweise mittels Lösungsbehandlung abgeschieden. Bevorzugte Lösungsbehandlungstechniken sind Tintenstrahldrucken und Schleuderbeschichten.

[0059] Schleuderbeschichten eignet sich besonders für Vorrichtungen, bei denen keine Musterbildung des elektrolumineszierenden Materials erforderlich ist, z. B. für Beleuchtungszwecke oder einfache monochrome segmentierte Displays.

[0060] Tintenstrahldrucken eignet sich besonders für Displays mit hohem Informationsgehalt, insbesondere Vollfarben-Displays. Das Bedrucken von OLEDs mittels Tintenstrahldrucken ist z. B. in der EP 0 880 303 A1 beschrieben.

[0061] Bei Bildung von mehrschichtigen Vorrichtungen mittels Lösungsbehandlung kennt der Fachmann Techniken, mit denen eine Vermischung angrenzender Schichten verhindert werden kann, z. B. durch Vernetzung einer Schicht vor Abscheidung einer nachfolgenden Schicht oder Auswahl der Materialien für angrenzende Schichten, so dass das Material, aus dem die erste dieser Schichten gebildet ist, in dem Lösungsmittel, das der Abscheidung der zweiten Schicht dient, nicht löslich ist.

[0062] Aus dem oben Genannten geht hervor, dass zumindest in einigen Ausführungsformen der Vorrichtung gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung neuartige phosphoreszierende Materialien eingesetzt werden.

[0063] Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt demnach neuartige phosphoreszierende Materialien bereit, insbesondere ein phosphoreszierendes Material, das Folgendes umfasst:

– ein Polymer und
– Metallkomplexe zur Emission von Licht,
– dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Wirtsregionen und Ladungstransportregionen umfasst, wobei die Metallkomplexe jeweils kovalent an eine Wirtsregion gebunden sind und das T1-Energieniveau der Ladungstransportregionen jeweils niedriger ist als das der Metallkomplexe und das T1-Energieniveau der Wirtsregionen jeweils höher ist als das der Metallkomplexe.

[0064] Die Ladungstransportregionen in dem Polymer entsprechen nach der Phasentrennung der Ladungstransportphase. Zusammen entsprechen die Wirtsregionen in dem Polymer und die Metallkomplexe nach der Phasentrennung den Emissionsdomänen.

[0065] Damit die Regionen in dem Polymer jeweils ein bestimmtes T1-Niveau besitzen, wird die Konjugation typischerweise zwischen den aufeinander folgenden Wirtsregionen und den Ladungstransportregionen unterbrochen.

[0066] Das phosphoreszierende Material gemäß dem dritten Aspekt bezieht sich auf die zuvor diskutierte Ausführungsform des ersten Aspektes, bei dem die Wirtspolymere jeweils kovalent an ein Ladungstransportpolymer gebunden sind.

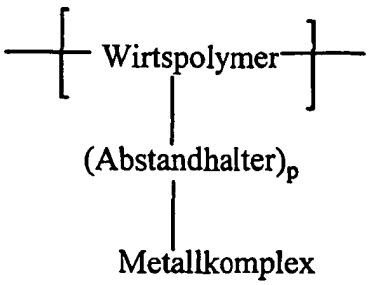
[0067] Es ist davon auszugehen, dass in dem Material gemäß dem dritten Aspekt typischerweise die Wirtsregionen jeweils ein Wirtspolymer und die Ladungstransportregionen jeweils ein Ladungstransportpolymer umfassen.

[0068] Das phosphoreszierende Material gemäß dem dritten Aspekt kann als Blockcopolymer der Ladungstransportblöcke (Ladungstransportregionen) und Wirtsblöcke (Wirtsregionen) gelten. Die vorliegenden Ladungstransportregionen besitzen typischerweise eine Längen- und damit Molekulargewichtsverteilung. Weiterhin besitzen auch die vorliegenden Wirtsregionen typischerweise eine Längen- und damit Molekulargewichtsverteilung. Die Phasentrennung sowie die Form und Größe der diskreten Wirtsdomänen würden wahrscheinlich von den relativen Längen und Molekulargewichten der Regionen, der Flexibilität und relativen Polarität der Regionen, der chemischen Struktur der Regionen und dem Lösungsmittel abhängen. Eine Mizellenmorphologie ist bevorzugt. Zur Erzielung der gewünschten Phasentrennung bei Abscheidung des phosphoreszierenden Materials in Form einer Schicht aus der Lösung sollte das Molekulargewicht der einzelnen Regionen relativ hoch sein, z. B. im Bereich von 30.000 bis 50.000 liegen.

[0069] Wie zuvor mit Bezug auf den ersten Aspekt diskutiert, können die Metallkomplexe jeweils an einer Wirtsregion hängen oder Teil des Polymergrundgerüstes in einer Wirtsregion sein.

[0070] Der Metallkomplex ist vorzugsweise mit dem Wirtspolymer konjugativ verbunden.

[0071] Bei der Auswahl eines Metallkomplexes, der an dem Polymergrundgerüst in einer Wirtsregion hängt, kann die Wirtsregion eine Struktur wie in der nachfolgenden allgemeinen Formel III dargestellt besitzen:



III

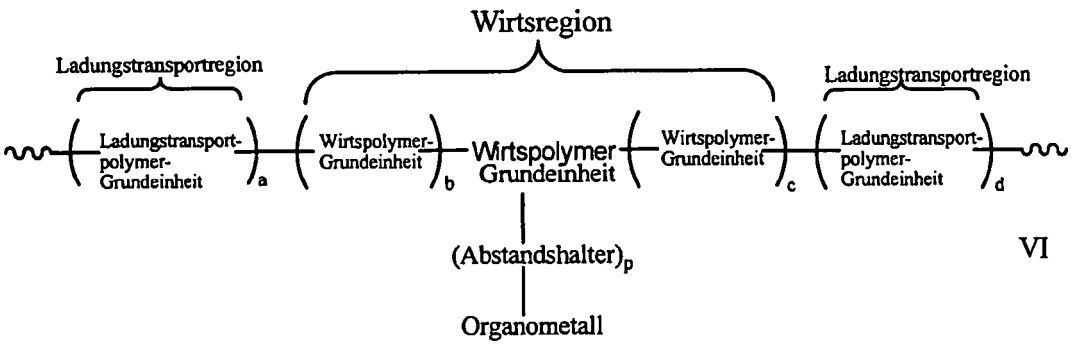
worin p größer als oder gleich 0 ist.

[0072] Bezüglich der weiteren Steuerung der Materialeigenschaften kann zur Unterbrechung der Konjugation in dem Material eine Abstandshaltergruppe eingesetzt werden. Dementsprechend wird in einer Ausführungsform eine nicht-konjugierte Abstandshaltergruppe bereitgestellt.

[0073] Die Länge der Abstandshaltergruppe lässt sich bis zu einem gewissen Grad zur Steuerung der Abtrennung des Metallkomplexes von dem Polymergrundgerüst einsetzen. Durch Optimierung des Abstandes zwischen dem Wirtspolymer und dem Metallkomplex kann das Einfangen der Ladung verbessert werden.

[0074] Bevorzugte Abstandshaltergruppen sind z. B. C_1-C_{10}-Alkylengruppen, insbesondere $(CH_2)_n$ mit n = 1 bis 10 und C_1-C_{10}-Alkylenoxygruppen.

[0075] Ein Querschnitt eines Materials, bei dem die Metallkomplexe an dem Wirtspolymer hängen, ist nachfolgend dargestellt:



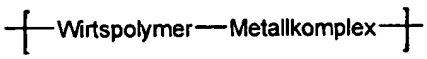
VI

worin a, b, c, und d alle so ausgewählt sind, dass es bei Abscheidung des Polymers in Form einer Schicht aus einer Lösung zu einer Phasentrennung kommt.

[0076] Hängt der Metallkomplex nicht an dem Polymergrundgerüst, kann die Wirtsregion eine Struktur wie in der nachfolgenden allgemeinen Formel IV oder V dargestellt besitzen:



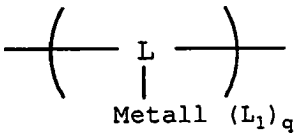
IV



V

[0077] Für gewöhnlich ist der Metallkomplex in den allgemeinen Formeln IV und V nur über einen seiner Liganden mit dem Polymer- bzw. Oligomergrundgerüst verbunden. Es kann jedoch eine bevorzugte Ausführungsform geben, in der der Metallkomplex über zwei seiner Liganden mit dem Polymer- bzw. Oligomergrundgerüst verbunden ist.

[0078] Die Metallkomplex-Grundeinheit in dem Material der allgemeinen Formel IV und V kann die Struktur XIV besitzen:



XIV

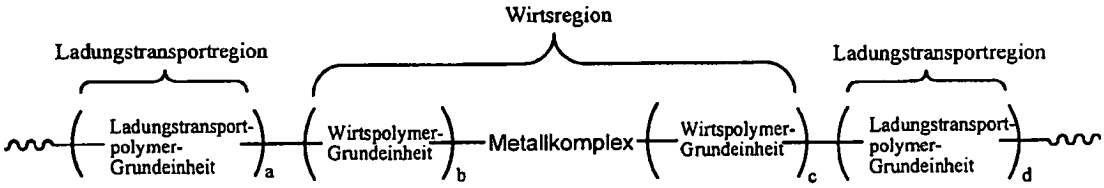
worin L und L_1 Liganden sind. Geeignete Liganden werden zuvor diskutiert. L ist vorzugsweise ein zweizähniger Ligand. Die Liganden L und L_1 können gleich oder verschieden sein. In einer Ausführungsform ist L vorzugsweise nicht gleich dem Liganden L_1 (oder zumindest einem der Liganden L_1, sofern mehr als ein Ligand L_1 vorliegt).

[0079] Die Liganden L_1 (die gleich oder verschieden sein können) sind zum Ausgleich der Valenz des Metalls eingebaut. Diesbezüglich kann L_1 ein zweizähniger oder einzähniger Ligand sein. „q" ist eine Zahl, die so ausgewählt ist, dass die Valenz des Metalls ausgefüllt ist.

[0080] In einem Aspekt sind bevorzugte L_1-Gruppen z. B. cyclometallisierende Beta-Diketonate. In einem anderen Aspekt können L und L_1 so ausgewählt sein, das das T1-Niveau von L höher ist als das von L_1. Die Energie wird somit von L auf L_1 übertragen, um eine Emission von L_1 zu erhalten. L kann z. B. Phenylpyridin sein, L_1 kann 2-(2-Pyridyl)benzo(b)thiophen (btp) sein.

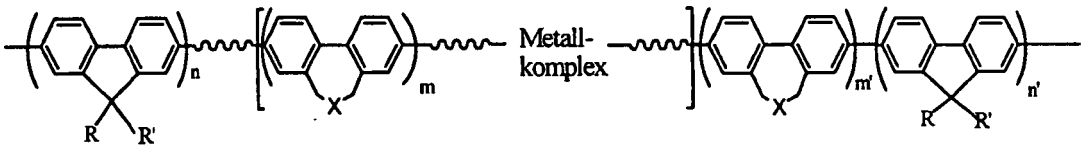
[0081] Die zuvor genannten Liganden eignen sich auch zur Verwendung in anderen Ausführungsformen der Erfindung, in denen der Metallkomplex nicht Teil des Wirtspolymergrundgerüstes ist.

[0082] Ein Querschnitt eines Materials, bei dem die Metallkomplexe nicht an dem Wirtspolymergrundgerüst hängen, ist nachfolgend in Formel VII dargestellt:



VII

worin a, b, c, und d alle so ausgewählt sind, dass es bei Abscheidung des Polymers in Form einer Schicht aus einer Lösung zu einer Phasentrennung kommt. Ein Beispiel, in dem der Metallkomplex Teil des Grundgerüstes ist, ist in der nachfolgenden allgemeinen Formel VIII dargestellt:



VIII

worin X Schwefel oder Sauerstoff darstellt, R und R' gleich oder verschieden sein können und jeweils H oder eine Substituentengruppe darstellen; m, m', n und n' so ausgewählt sind, dass es bei Abscheidung des Polymers in Form einer Schicht aus einer Lösung zu einer Phasentrennung kommt. Bevorzugte Gruppen R und R' entsprechen der obigen Definition der allgemeinen Formel I.

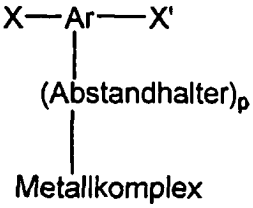
[0083] Die Materialien gemäß dem dritten Aspekt sind für OLEDs außerordentlich nützlich, insbesondere für großflächige Vorrichtungen wie Matrix-Displays. Die erfindungsgemäßen Materialien sind auch für organische Laser mit elektrischer Pumpe von Nutzen.

[0084] Ein vierter Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines phosphoreszierenden Materials gemäß Definition im dritten Aspekt dar, das folgende Schritte umfasst:

(i) Polymerisation eines oder mehrerer erster Monomere der allgemeinen Formel X oder XI mit Wirtsmonomeren, die sich von dem ersten Monomer unterscheiden, zur Bildung eines Wirtspolymers mit einem oder mehreren Metallkomplexen und mindestens zwei reaktiven Endgruppen:



X



XI

worin X und X' jeweils eine reaktive Endgruppe darstellen, p größer als oder gleich 0 ist und Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt, vorzugsweise eine verdrehte Aryl- oder Heteroarylgruppe, und

(ii) Kopplung des Wirtspolymers von Schritt (i) mit einem Ladungstransportmonomer, einem Ladungstransportoligomer oder einem Ladungstransportpolymer an den von einer reaktiven Endgruppe besetzten Positionen auf dem Wirtspolymer.

[0085] Die phosphoreszierenden Materialien gemäß dem dritten Aspekt lassen sich durch Anwendung der bekannten Suzuki-Kopplungsreaktion, vorzugsweise unter Anwendung eines „geimpften" zweistufigen Ansatzes herstellen. Die Suzuki-Kopplungsreaktion ist in der US 5 777 070 A und ein Derivat davon in der WO 00/53656 A1 beschrieben.

[0086] Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in Schritt (i) und die Kopplung in Schritt (ii) mittels Suzuki-Kopplung.

[0087] Im Überblick beinhaltet die Suzuki-Kopplungsreaktion die Polymerisation von Monomeren in Gegenwart eines Palladiumkatalysators und einer Base. Die Reaktion beinhaltet eine reaktive Gruppe auf einem Monomer und eine reaktive Gruppe auf einem anderen Monomer. Organische Basen sind bevorzugt.

[0088] Eine der reaktiven Gruppen in der Suzuki-Kopplungsreaktion ist eine Borderivatgruppe ausgewählt aus Borsäure, Borsäureester (vorzugsweise C1-C6) und Boran (vorzugsweise C1-C6). Borsäure ist bevorzugt.

[0089] Die andere reaktive Gruppe in der Suzuki-Kopplungsreaktion ist typischerweise ein Halogenid oder Sulfonat. Eine bevorzugte Halogenidgruppe ist Bromid. Beispiele für geeignete reaktive Sulfonatgruppen sind Triflat, Mesylat, Phenylsulfonat und Tosylat.

[0090] Jedes Monomer besitzt mindestens zwei reaktive Gruppen. Die regioregulären, Block- und statistischen Copolymere können mittels Suzuki-Polymerisation hergestellt werden. Insbesondere können Homopolymere oder statistische Copolymere hergestellt werden, wenn das Monomer eine reaktive Halogenid- oder Sulfonatgruppe und eine reaktive Borderivatgruppe aufweist. Alternativ können Block- oder regioreguläre, insbesondere ABCopolymere hergestellt werden, wenn beide reaktiven Gruppen eines ersten Monomers Borderivatgruppen sind und beide reaktiven Gruppen eines zweiten Monomers Halogenid oder Sulfonat sind.

[0091] Die Beschaffenheit der reaktiven Endgruppen auf den Ladungstransportpolymeren und den Wirtspolymeren kann so ausgewählt werden, dass die Polymere in dem phosphoreszierenden Material so kombiniert werden, dass sie Ladungstransportregionen und Wirtsregionen in der gewünschten Reihenfolge bilden. Vorzugsweise umfasst das phosphoreszierende Material abwechselnd Ladungstransportregionen und Wirtsregionen.

[0092] Die vorliegende Erfindung wird nun mit Bezug auf die beigefügten Figuren näher beschrieben, in denen:

[0093] **Fig.** 1 die Struktur einer erfindungsgemäßen OLED darstellt;

[0094] **Fig.** 2 schematisch ein geeignetes Verfahren zur Herstellung eines phosphoreszierenden Materials gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung darstellt;

[0095] **Fig.** 3 schematisch ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines phosphoreszierenden Materials gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung darstellt.

[0096] Mit Bezug auf **Fig.** 1 umfasst die Architektur einer LED gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung ein lichtdurchlässiges Glas- oder Kunststoffsubstrat **1**, eine Anode **2** aus Indiumzinnoxid und eine Kathode **4**. Zwischen der Anode **2** und der Kathode **4** befindet sich eine Lichtemissionsschicht **3**.

[0097] Zwischen der Anode **2** und der Kathode **4** können sich weitere Schichten befinden, z. B. Ladungstransport-, Ladungsinjektions- oder Ladungsblockierungsschichten.

[0098] Insbesondere ist es wünschenswert, eine leitfähige Lochinjektionsschicht aus einem dotierten organischen Material zwischen der Anode **2** und der Lichtemissionsschicht **3** bereitzustellen, die die Lochinjektion von der Anode unterstützt. Beispiele für dotierte organische Lochinjektionsmaterialien sind Poly(ethylendioxythiophen) (PEDT), insbesondere mit Polystyrolsulfonat (PSS) dotiertes PEDT, wie in der EP 0 901 176 A2 und der EP 0 947 123 A1 offenbart, oder Polyanilin, wie in der US 5 723 873 A und der US 5 798 170 A offenbart.

[0099] Die Lochtransportschicht zwischen der Anode **2** und der Lichtemissionsschicht **3** – sofern vorliegend – besitzt vorzugsweise ein HOMO-Niveau von weniger als oder gleich 5,5 eV, vorzugsweise etwa 4,8–5,5 eV.

[0100] Die Kathode **4** ist aus Materialien ausgewählt, deren Austrittsarbeit die Injektion von Elektronen in die elektrolumineszierende Schicht erlaubt. Auch andere Faktoren beeinflussen die Auswahl der Kathode, z. B. die Möglichkeit unerwünschter Wechselwirkungen zwischen der Kathode und dem elektrolumineszierenden Material. Die Kathode kann aus einem einzelnen Material, z. B. einer Aluminiumschicht bestehen. Alternativ kann sie eine Vielzahl von Metallen umfassen, z. B. eine Doppelschicht aus Calcium und Aluminium, wie in der WO 98/10621 A1 offenbart, elementares Barium, wie in der WO 98/57381 A1 und in, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 und der WO 02/84759 A1 offenbart, oder eine dünne Schicht eines dielektrischen Materials, das die Elektroneninjektion unterstützt, z. B. Lithiumfluorid (offenbart in der WO 00/48258 A1) oder Bariumfluorid (offenbart in Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001). Um eine effiziente Injektion der Elektronen in die Vorrichtung zu gewährleisten, besitzt die Kathode vorzugsweise eine Austrittsarbeit von weniger als 3,5 eV, noch bevorzugter von weniger als 3,2 eV und am bevorzugtesten von weniger als 3 eV.

[0101] Optische Vorrichtungen sind häufig gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff empfindlich. Dementsprechend besitzt das Substrat vorzugsweise gute Barriereeigenschaften zur Verhinderung des Eindringens von Feuchtigkeit und Sauerstoff in die Vorrichtung. Das Substrat ist für gewöhnlich Glas, auch wenn alternative Substrate eingesetzt werden können, insbesondere dann, wenn eine flexible Vorrichtung gewünscht ist. Das Substrat kann z. B. einen Kunststoff wie in der US 6 268 695 B1 offenbart, d. h. ein Substrat aus abwechselnd Kunststoff- und Barriereschichten, oder ein Laminat aus dünnem Glas und Kunststoff, wie in der EP 0 949 850 A1 offenbart, umfassen.

[0102] Die Vorrichtung ist vorzugsweise mit einem Verkapselungsmittel (nicht dargestellt) verkapselt, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu verhindern. Geeignete Verkapselungsmittel sind z. B. eine Glasscheibe, Filme mit geeigneten Barriereeigenschaften wie z. B. abwechselnde Polymer- und Nichtleiterstapel, wie z. B. in der WO 01/81649 A1 offenbart, oder ein luftdichter Behälter, wie z. B. in der WO 01/19142 A1 offenbart. Zwischen dem Substrat und dem Verkapselungsmittel kann sich ein Getter-Material zur Absorption von Luftfeuchtigkeit und/oder Sauerstoff, die durch das Substrat oder das Verkapselungsmittel dringen können, befinden.

[0103] In einer praktischen Vorrichtung ist mindestens eine der Elektroden halb lichtdurchlässig, damit Licht emittiert werden kann. Ist die Anode lichtdurchlässig, umfasst sie typischerweise Indiumzinnoxid. Beispiele für lichtdurchlässige Kathoden sind z. B. in der GB 2 348 316 A offenbart.

[0104] Die Ausführungsform von **Fig.** 1 veranschaulicht eine Vorrichtung, die durch Bildung einer Anode auf einem Substrat und anschließende Abscheidung einer elektrolumineszierenden Schicht und einer Kathode entsteht; es ist jedoch zu beachten, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung auch durch Bildung einer Kathode auf einem Substrat und anschließende Abscheidung einer elektrolumineszierenden Schicht und einer Anode entstehen kann.

[0105] Mit Bezug auf **Fig.** 2 werden im ersten Schritt, z. B. gemäß dem in der WO 03/091355 A2 beschriebenen Verfahren, Wirtspolymere mit einer Längenverteilung hergestellt. Die Wirtspolymere enthalten jeweils einen oder mehrere Metallkomplexe. Werden die Wirtspolymere so hergestellt, dass sie an beiden Enden jeweils eine reaktive Gruppe aufweisen, wird kein Endcapping-Reagens eingesetzt.

[0106] Im zweiten Schritt werden den Produkten des ersten Schritts Ladungstransportmonomere zugesetzt und das Gemisch wird einer Suzuki-Kopplung zur Bildung des phosphoreszierenden Materials unterzogen.

[0107] Als dritter Schritt kann – wenn im zweiten Schritt kein Endcapping-Reagens verwendet wird – der erste Schritt wiederholt und dessen Produkte einer Suzuki-Kopplung mit den Produkten des zweiten Schrittes unterzogen werden. Als vierter Schritt können den Produkten des dritten Schrittes Ladungstransportmonomere zugesetzt und das Gemisch einer Suzuki-Kopplung unterzogen werden. Zum Zwecke des Polymer-Endcappings kann im dritten oder vierten Schritt ein Endcapping-Reagens verwendet werden.

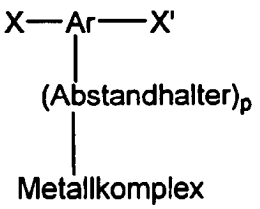
[0108] Mit Bezug auf **Fig.** 3 werden die Ladungstransportregionen im ersten Schritt durch Polymerisation von Monomeren mittels Suzuki-Kopplung zur Bildung von Ladungstransportpolymeren mit einer Längenverteilung und jeweils einer reaktiven Endgruppe an beiden Enden des Polymers hergestellt. Weiterhin werden Wirtspolymere mit jeweils einem oder mehreren Metallkomplexen mit einer Längenverteilung hergestellt, z. B. gemäß dem in der WO 03/091355 A1 beschriebenen Verfahren. Werden die Wirtspolymere so hergestellt, dass sie an beiden Enden jeweils eine reaktive Gruppe aufweisen, wird kein Endcapping-Reagens eingesetzt.

[0109] Im zweiten Schritt werden die Produkte des ersten Schrittes einer Suzuki-Kopplung zur Bildung des phosphoreszierenden Materials unterzogen.

[0110] In den **Fig.** 2 und **Fig.** 3 kann das Monomer der Formel X durch ein Monomer der Formel XI ersetzt werden.



X



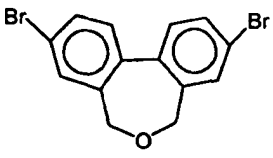
XI

worin X und X' jeweils eine reaktive Endgruppe darstellen, p größer als oder gleich 0 ist und Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt. Vorzugsweise stellt Ar eine verdrehte Aryl- oder Heteroarylgruppe dar.

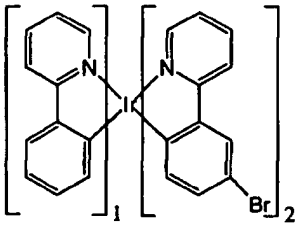
[0111] In den **Fig.** 2 und **Fig.** 3 stellen Ar und Ar' jeweils eine Aryl- oder Heteroarylgruppe dar.

BEISPIELE

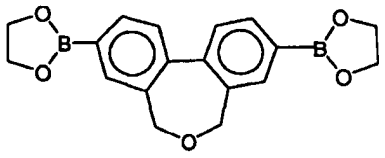
Beispiel 1 – Herstellung des Wirts- und Emitterblocks



Monomer 1



Monomer 2



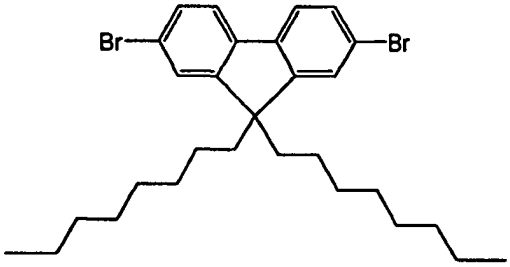
Monomer 3

[0112] 3,9-Dibrom-5,7-dihydrodibenz[c,e]oxepin (Monomer 1) wurde gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 der WO 02/26856 A1 hergestellt.

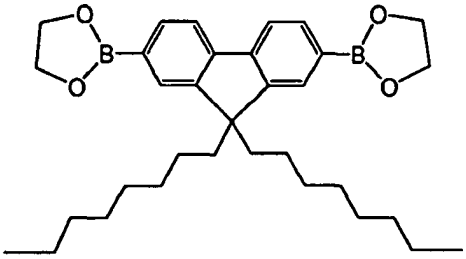
[0113] Monomer 2 wurde gemäß dem Verfahren der WO 02/068435 A1 hergestellt.

[0114] Die Monomere 1, 2 und 3 wurden mittels Suzuki-Kopplung in einem Verhältnis von 43:5:52 Gew.-% zur Bildung von Wirts-/Emitterblöcken mit Borsäureendgruppen polymerisiert.

Beispiel 2 – Herstellung des Ladungstransportblocks



Monomer 4



Monomer 5

[0115] Monomer 4 und Monomer 5 wurden mittels Suzuki-Kopplung in einem Verhältnis von 52:48 Gew.-% zur Bildung der Ladungstransportblöcke mit Bromidendgruppen polymerisiert.

Beispiel 3 – Herstellung eines phosphoreszierenden Polymers

[0116] Die Produkte von Beispiel 1 und 2 wurden kombiniert und mittels Suzuki-Kopplung umgesetzt. Die Produkte wurden einem Endcapping mit einem Endcapping-Reagens unterzogen.

Beispiel 4 – Herstellung eines phosphoreszierenden Polymers

[0117] Das Produkt von Beispiel 1 wurde mit den Monomeren 4 und 5 kombiniert. Es erfolgte eine Suzuki-Kopplung zur Bildung von B-A-B-Blockcopolymeren, in denen A einen Wirts- und Emitterblock und B jeweils einen Ladungstransportblock darstellt. Die Längen der Wirts-/Emitterblöcke wurden nach Beispiel 1 bestimmt.

[0118] Die Produkte von Beispiel 4 wurden einem Endcapping mit einem Endcapping-Reagens unterzogen.

[0119] Falls gewünscht, können die reaktiven Endgruppen an beiden Enden der B-A-B-Blockcopolymere beibehalten werden. In diesem Fall kann Beispiel 1 wiederholt und dessen Produkte mit den Produkten von Beispiel 4 kombiniert werden. Dann kann eine Suzuki-Kopplung zur Bildung von A-B-A-B-A-Blockcopolymeren erfolgen. Durch Beibehaltung der reaktiven Endgruppen können die A-B-A-B-A-Blockcopolymere mit den Monomeren 4 und 5 kombiniert werden und es kann eine Suzuki-Kopplung zur Bildung von B-A-B-A-B-A-B-Blockcopolymeren erfolgen. Durch eine ähnliche Wiederholung können weitere A- und B-Blöcke hinzugefügt werden.

Patentansprüche

1. Organische Lichtemissionsvorrichtung mit einer phasengetrennten Lichtemissionsschicht mit einer Ladungstransportphase mit einem Ladungstransportmaterial und einer Emissionsphase, wobei die Emissionsphase eine Vielzahl in der Ladungstransportphase dispergierter diskreter Emissionsdomänen umfasst, wobei die Emissionsdomänen jeweils ein Wirtsmaterial und einen oder mehrere Metallkomplexe zur Emission von Licht in Form von Phosphoreszenz umfassen,
wobei das T1-Energieniveau des Ladungstransportmaterials niedriger ist als das der Metallkomplexe und das T1-Energieniveau des Wirtsmaterials höher ist als das der Metallkomplexe.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die Metallkomplexe Metallkomplexe zur Emission von grünem Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 510 bis 580 nm sind.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Ladungstransportmaterial ein Ladungstransportpolymer ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, bei der das Ladungstransportpolymer konjugiert ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, bei der das Ladungstransportpolymer eine oder mehrere Aryl- oder Heteroaryl-Grundeinheiten umfasst.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, bei der eine oder mehrere Aryl- oder Heteroaryl-Grundeinheiten eine substituierte oder unsubstituierte Fluorengruppe umfassen.

7. Vorrichtung nach einem der vorausgegangenen Ansprüche, bei der die Metallkomplexgruppen jeweils kovalent an das Wirtsmaterial in einer Emissionsdomäne gebunden sind.

8. Vorrichtung nach einem der vorausgegangenen Ansprüche, bei der das Wirtsmaterial eine Grundeinheit mit einer verdrehten Biphenylgruppe umfasst.

9. Vorrichtung nach einem der vorausgegangenen Ansprüche, bei der die Metallkomplexgruppen jeweils ein Übergangsmetall enthalten.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, bei der das Übergangsmetall Iridium (Ir) ist.

11. Vorrichtung nach einem der vorausgegangenen Ansprüche, bei der die Wirtsmaterialien jeweils kovalent an das Ladungstransportmaterial gebunden sind.

12. Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung wie in einem der vorausgegangenen Ansprüche definiert, das folgenden Schritt umfasst:
Abscheidung einer Schicht aus einer Lösung mit dem Ladungstransportmaterial, dem Wirtsmaterial und den Metallkomplexen und Phasentrennung der Schicht im Laufe der Zeit zur Bildung einer Ladungstransportphase und einer Emissionsphase mit einer Vielzahl diskreter Emissionsdomänen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, das weiterhin den Schritt eines Glühens der Schicht bei einer Temperatur unterhalb der Tg des oder der Polymere in der Schicht umfaßt.

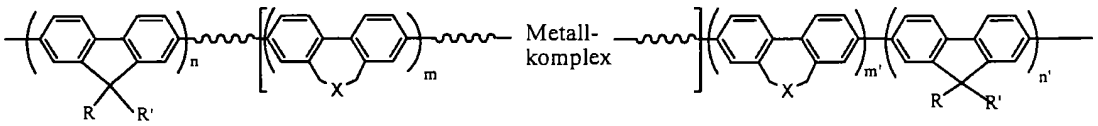
14. Phosphoreszierendes Material, das Folgendes umfasst:
ein Polymer und
Metallkomplexe zur Emission von Licht,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Wirtsregionen und Ladungstransportregionen umfasst, wobei die Metallkomplexe jeweils kovalent an eine Wirtsregion gebunden sind, wobei jede Ladungstransportregion ein Ladungstransportpolymer umfaßt, dessen T1-Energieniveau niedriger ist als das der Metallkomplexe und wobei jede Wirtsregion ein Wirtspolymer umfaßt, dessen T1-Energieniveau höher ist als das der Metallkomplexe.

15. Material nach Anspruch 14, bei dem die Metallkomplexe jeweils an einem Wirtspolymer hängen.

16. Material nach Anspruch 15, bei dem sich zwischen dem Metallkomplex und dem Wirtspolymer, an dem es hängt, eine Abstandshaltergruppe befindet.

17. Material nach Anspruch 14, bei dem die Metallkomplexe jeweils Teil des Wirtspolymergrundgerüstes sind.

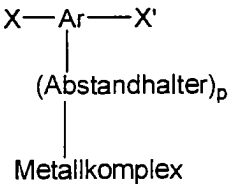
18. Material nach Anspruch 17, das die in der allgemeinen Formel VIII dargestellte Formel aufweist:



VIII

19. Verfahren zur Herstellung eines phosphoreszierenden Materials wie in einem der Ansprüche 14 bis 18 definiert, das folgende Schritte umfasst:
(i) Polymerisation eines oder mehrerer erster Monomere der allgemeinen Formel X oder XI mit Wirtsmonomeren, die sich von dem ersten Monomer unterscheiden, zur Bildung eines Wirtspolymers mit einem oder mehreren Metallkomplexen und mindestens zwei reaktiven Endgruppen:

X—Metallkomplex—X' X



XI

worin X und X' jeweils eine reaktive Endgruppe darstellen, p größer als oder gleich 0 ist und Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt, und
(ii) Kopplung des Wirtspolymers von Schritt (i) mit einem Ladungstransportmonomer, einem Ladungstransportoligomer oder einem Ladungstransportpolymer an den von einer reaktiven Endgruppe besetzten Positionen auf dem Wirtspolymer.

20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die Polymerisation in Schritt (i) und die Kopplung in Schritt (ii) mittels Suzuki-Kopplung erfolgt.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

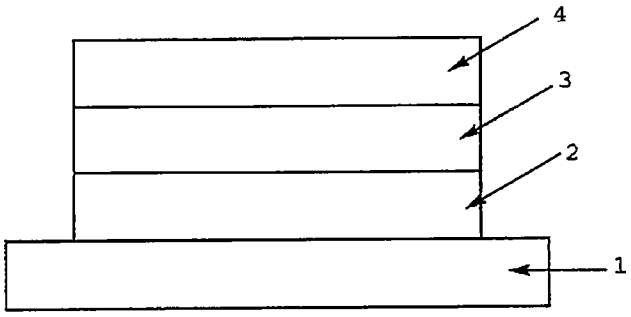


Fig. 1

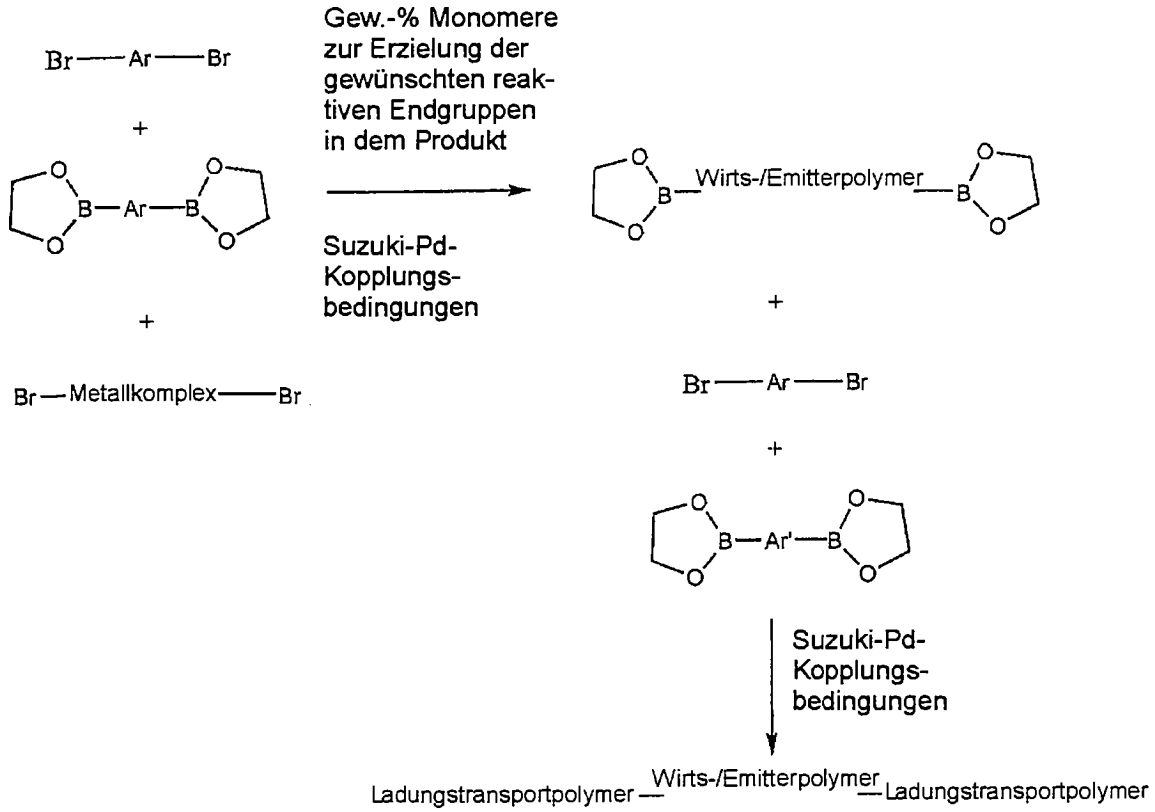

Br—Ar—Br
+
B—Ar—B
+
Br—Metallkomplex—Br
Gew.-% Monomere zur Erzielung der gewünschten reaktiven Endgruppen in dem Produkt
Suzuki-Pd-Kopplungsbedingungen
Wirts-/Emitterpolymer
+
Br—Ar—Br
+
B—Ar'—B
Suzuki-Pd-Kopplungsbedingungen
Ladungstransportpolymer—Wirts-/Emitterpolymer—Ladungstransportpolymer

Fig. 2

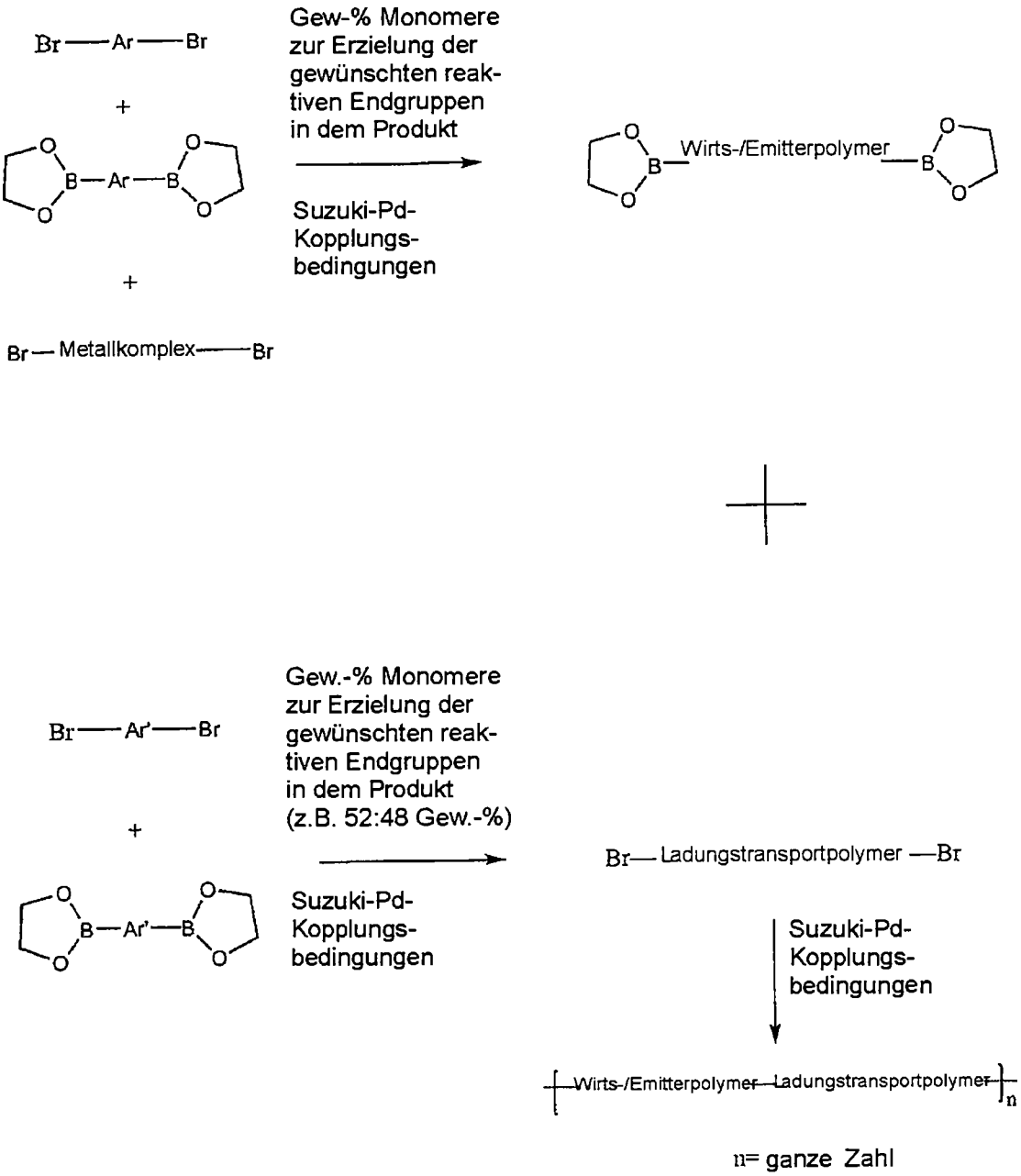

Br—Ar—Br
+
B—Ar—B
+
Br—Metallkomplex—Br
Gew-% Monomere zur Erzielung der gewünschten reaktiven Endgruppen in dem Produkt
Suzuki-Pd-Kopplungsbedingungen
Wirts-/Emitterpolymer
Br—Ar'—Br
+
B—Ar'—B
Gew.-% Monomere zur Erzielung der gewünschten reaktiven Endgruppen in dem Produkt (z.B. 52:48 Gew.-%)
Suzuki-Pd-Kopplungsbedingungen
Br—Ladungstransportpolymer—Br
Suzuki-Pd-Kopplungsbedingungen
Wirts-/Emitterpolymer—Ladungstransportpolymer
n
n= ganze Zahl

Fig. 3