



(11) **EP 2 718 394 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**26.08.2015 Patentblatt 2015/35**

(51) Int Cl.:  
**C09K 11/06** <sup>(2006.01)</sup> **C07F 15/00** <sup>(2006.01)</sup>  
**H01L 51/50** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **10719329.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2010/056111**

(22) Anmeldetag: **05.05.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2011/000616 (06.01.2011 Gazette 2011/01)**

(54) **PHOSPHORESZENTE METALLKOMPLEXVERBINDUNG, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DAZU UND STRALUNGSEMITTIERENDES BAUELEMENT**

PHOSPHORESCENT METAL COMPLEX COMPOUND, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND RADIATION EMITTING STRUCTURAL ELEMENT

COMPOSÉ COMPLEXE MÉTALLIQUE PHOSPHORESCENT, PROCÉDÉ DE FABRICATION ASSOCIÉ ET COMPOSANT ÉMETTEUR DE RAYONNEMENT

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

- **HARTMANN, David**  
**91056 Erlangen (DE)**
- **HERDER, Sabine**  
**91462 Dachsbach (DE)**
- **SARFERT, Wiebke**  
**91074 Herzogenaurach (DE)**
- **SCHMID, Günter**  
**91334 Hemhofen (DE)**

(30) Priorität: **03.07.2009 DE 102009031683**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.04.2014 Patentblatt 2014/16**

(73) Patentinhaber: **OSRAM GmbH**  
**80807 München (DE)**

(74) Vertreter: **Epping - Hermann - Fischer et al**  
**Patentanwalts-gesellschaft mbH**  
**Schloßschmidstraße 5**  
**80639 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **DE COLA, Luisa**  
**48147 Münster (DE)**
- **YANG, Cheng-Han**  
**48161 Münster (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-2008/000727 US-A1- 2007 108 891**  
**US-A1- 2009 079 329**

**EP 2 718 394 B1**

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine lichtemittierende organische elektrochemische Zelle (organic light emitting electrochemical cell OLEEC).

**[0002]** Im Gegensatz zu den weithin bekannten und bereits vielfach diskutierten OLEDs zeichnen sich die OLEECs vor allem durch einen wesentlich einfacheren Aufbau aus, da hier meist eine organische aktive Schicht benötigt wird, die über nasschemische Methoden aufbringbar ist.

**[0003]** In den organischen Licht emittierenden Dioden (OLEDs) wird, insbesondere bei den mit so genannten small molecules aufgebauten OLEDs, ein so genannter Multilayer-Aufbau realisiert, weil zusätzlich zu der Licht emittierenden Schicht auch noch effizienz erhöhende Schichten wie Loch- und/oder Elektroneninjectionsschichten zwischen den Elektroden zum besseren Übergang der Ladungsträger angeordnet werden. Oftmals werden dabei hochreaktive Materialien eingesetzt, so dass für die Lebensdauer des licht emittierenden Elements unter anderem die Verkapselung eine entscheidende Rolle spielt, da sie die Hilfsschichten vor Zersetzung bewahrt.

**[0004]** Da bei den OLEECs auf die reaktiven Elektroden der OLED verzichtet werden kann, ist die gesamte Verkapselungsproblematik bei den OLEECs nicht so schwierig wie bei den OLEDs. Die OLEECs gelten daher als zukunfts-trächtiger Ersatz für die OLEDs.

**[0005]** Ganz generell haben organische elektrolumineszente Elemente zumindest eine organische Schicht, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Sobald Spannung an die Elektroden angelegt wird, werden Elektronen von der Kathode in die untersten unbesetzten Molekülorbitale der organischen Licht emittierenden Schicht injiziert und wandern auf die Anode zu. Korrespondierend dazu werden Löcher von der Anode in die obersten besetzten Molekülorbitale der organischen Schicht injiziert und wandern entsprechend zur Kathode. In den Fällen, wo sich wanderndes Loch und wanderndes Elektron innerhalb der organischen Licht emittierenden Schicht auf einem lichtemittierenden Stoff treffen, entsteht ein Exciton, das unter Lichtemission zerfällt. Damit das Licht überhaupt aus dem elektrolumineszierenden Element austreten kann, muss zumindest eine Elektrode transparent sein, in den meisten Fällen ist das eine Elektrode aus Indium-Zinn-Oxid, die als Anode eingesetzt wird. Die ITO-Schicht wird normalerweise auf einem Glasträger abge-schieden.

**[0006]** Es gibt jedoch noch keine ausreichende Auswahl an geeigneten Materialien für die emittierenden Schichten, insbesondere fehlt es an blau/grün emittierenden Materialien.

**[0007]** US 2009/079329 A1 beschreibt eine organische elektrolumineszierende Vorrichtung, welche zwei Elektroden und zumindest eine organische Schicht zwischen den beiden Elektroden umfasst, wobei die zumindest eine organische Schicht eine spezifische Verbindung enthält, in der ein Übergangsmetall und ein Carbenkohlenstoff miteinander eine Bindung eingehen.

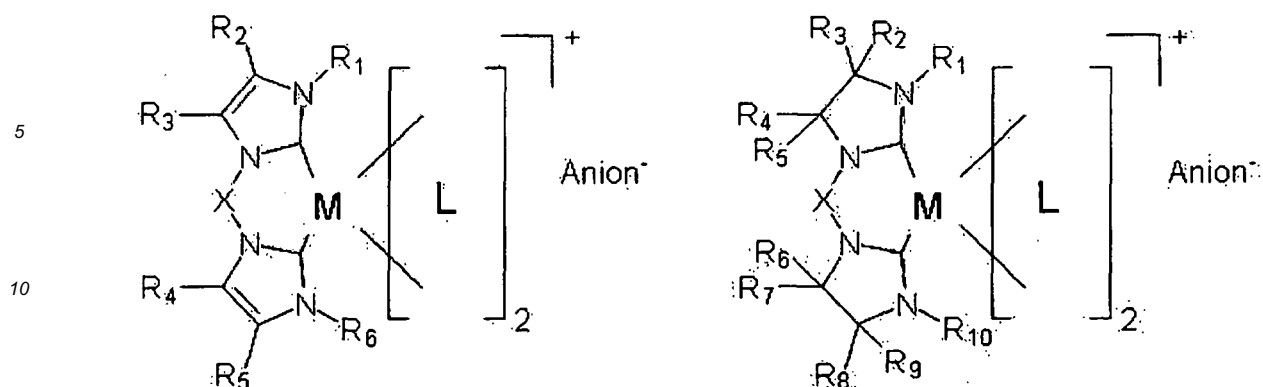
**[0008]** WO 2008/000727 A1 erörtert die Verwendung von Übergangsmetallcarbenkomplexen in organischen Leuchtdioden. Bei den Übergangsmetallcarbenkomplexen erfolgt dabei die Verknüpfung der oder des Carbenliganden mit dem Übergangsmetall ausschließlich über Carbenkohlenstoffatome.

**[0009]** US 2007/108891 A1 stellt eine Metallkomplexverbindung und eine organische elektrolumineszierende Vorrichtung vor, in welcher besagte Metallkomplexverbindung zum Einsatz kommt. Insbesondere wird eine elektrolumineszierende Vorrichtung beschrieben, die eine hohe Effizienz der Lichtemission und eine hohe Haltbarkeit aufweist.

**[0010]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Materialklasse zu schaffen, die für den Einsatz als iTMC in OLEEC-Zellen geeignet ist, sowie ein Beispiel für die Verwendung des Materials in einer OLEEC-Zelle anzugeben.

**[0011]** Der Gegenstand der Erfindung und die Lösung der Aufgabe werden durch die Ansprüche, die Beschreibung, und die Figuren offenbart.

**[0012]** Entsprechend ist Gegenstand der Erfindung eine lichtemittierende organische elektrochemische Zelle umfassend -ein Substrat, eine erste Elektrodenschicht auf dem Substrat, zumindest eine organische emittierende Schicht auf der ersten Elektrodenschicht und eine zweite Elektrodenschicht auf der organischen emittierenden Schicht, wobei die organische emittierende Schicht aus einer Matrix, die ein Isolator oder ein Ionenleiter mit Elektrolyt-Eigenschaften ist und einer phosphoreszenten Metallkomplexverbindung besteht, wobei die Metallkomplexverbindung zumindest ein metallisches Zentralatom M und zumindest einen durch das metallische Zentralatom koordinierten Liganden umfasst, wobei der eine Ligand zweizählig ist, zwei neutralen Koordinationsstellen hat und zumindest eine Carbeneinheit, die direkt an das Metallatom koordiniert ist, umfasst, wobei die Verbindung zumindest eine der Strukturformeln



aufweist, wobei gilt:

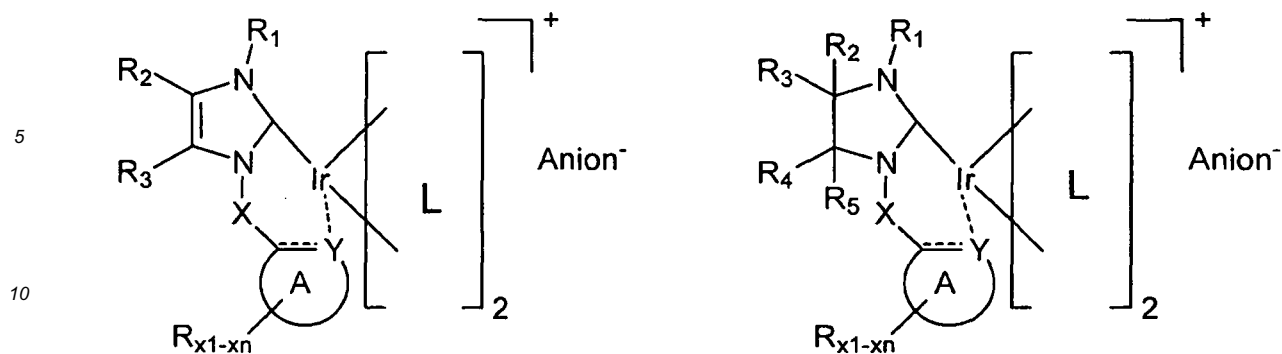
- M = Ir, Re, Os, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu
- R<sub>1</sub> bis R<sub>10</sub> sind unabhängig voneinander - H, verzweigte Alkylreste, unverzweigte Alkylreste, kondensierte Alkylreste, ringförmige Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte unverzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte verzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte ringförmige Alkylreste, Alkoxygruppen, Amine, Amide, Ester, Carbonate, Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte Aromaten, Heteroaromaten, kondensierte Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Aromaten, Heterocyclen, vollständig oder teilweise substituierte Heterocyclen, kondensierte Heterocyclen, Halogene, Pseudohalogene,
- X ist (-CR<sub>b1</sub>R<sub>b2</sub>)<sub>n</sub>, (-SiR<sub>b1</sub>R<sub>b2</sub>)<sub>n</sub>, -N-R<sub>b1</sub>, P-R<sub>b1</sub> oder O, S, Se, wobei n im Bereich 0 - 10 liegt, wobei R<sub>b1</sub> und R<sub>b2</sub> analog R<sub>1</sub> bis R<sub>10</sub> ausgewählt sind,
- L ist über eine N<sup>+</sup>C Einheit an das Zentralatom M gebunden und ausgewählt aus einer Gruppe, die 2-Phenylpyridin, 2-Phenylimidazol, Benzimidazol, Phenanthridin und 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin umfasst und wobei R<sub>1</sub> und/oder R<sub>6</sub> zusätzlich an M koordiniert sind.

**[0013]** Eine Herstellung der genannten phosphoreszenten Metallkomplexverbindung ist über ein Verfahren mit den folgenden Verfahrensschritten möglich:

A) Bereitstellen einer metallorganischen Komplexverbindung mit einem metallischen Zentralatom, aufweisend an das Zentralatom koordinierte Austauschliganden, also Liganden, die leicht abgehen und damit gut ausgetauscht werden können,

B) mischen der Zentralatomverbindung und eines in einem ersten Lösungsmittel gelösten neutralen Liganden mit einer Carbeneinheit zur Bildung der Metallkomplexverbindung, wobei der Austauschligand durch den Liganden, der zweizählig am Zentralatom koordiniert und eine Carbeneinheit umfasst, ersetzt wird.

**[0014]** Die beanspruchte lichtemittierende organische elektrochemische Zelle umfasst eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung angehörend der nicht beanspruchten allgemeinen Materialklasse der folgenden allgemeinen Struktur I:



I

**[0015]** Struktur I: Die beiden zusätzlichen Liganden L, symbolisiert durch die rechteckige Klammer, werden aus den klassischen zyklometallisierenden Liganden ausgewählt, wie sie beispielsweise in WO2005097942A1, WO2006013738A1, WO2006098120A1, WO2006008976A1, WO2005097943A1, (Konica Minolta) oder, US 6,902,830, US 7,001,536, US 6,830,828 (UDC) beschrieben werden. Sie sind alle über eine N<sup>+</sup>C<sup>-</sup> Einheit an Iridium gebunden. Beispiel: 2-Phenylpyridin oder 2-Phenylimidazol und verwandte Strukturen, wie beispielsweise Benzimidazol oder Phenanthridin. Besonders die 2-Phenylimidazol-Abkömmlinge sind bekannt für eine Verschiebung der Emission in den blaugrünen bis blauen Spektralbereich.

**[0016]** Nach weiteren vorteilhaften Ausführungsformen können die beiden bekannten Liganden L beispielsweise über eine weitere Carbenfunktionalität verfügen, die als Quelle tiefer blauer Emission dient. Beispiele für diese Liganden L sind in den Veröffentlichungen WO200519373 oder EP1692244B1 zu finden.

**[0017]** Weitere Beispiele möglicher Liganden L sind aus den Veröffentlichungen EP1904508A2, WO2007004113A2, WO2007004113R4A3 bekannt, wobei diese Liganden L auch im Rahmen von geladenen Metallkomplexen, die zumindest einen Phenylpyridin Ligand mit entsprechenden Donorgruppen wie Dimethylamino haben, gezeigt werden. Diese Verbindungen zeigen ein erhöhtes LUMO Niveau des Komplexes, wobei Akzeptorgruppen wie beispielsweise 2,4 Difluoro, in den Phenylring eingeführt werden, um das Niveau des HOMO-Orbitals zu erniedrigen. Es wird gezeigt, dass man durch die Variation der Liganden und deren Substituenten die Emissionsfarbe durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch variieren kann.

**[0018]** Der Metallkomplex gemäß der Strukturformel I hat zusätzlich zu den zwei Liganden L einen Liganden, der bevorzugt zweizählig und neutral ist und mindestens einen Carbenliganden enthält. Somit entsteht eine Struktur der allgemeinen Formel I.

**[0019]** Nach einer Ausführungsform der Materialklasse sind die beiden durch die Klammer symbolisierten und bereits in der Literatur bekannten Liganden L vorzugsweise cyclometallisierende Liganden, ausgewählt aus den folgenden Dokumenten: WO2005097942A1, WO2006013738A1, WO2006098120A1, WO2006008976A1, WO2005097943A1, WO2006008976A1 (Konica Minolta) oder, US 6,902,830, US 7,001,536, US 6,830,828, WO2007095118A2, US20070190359A1 (UDC), EP1486552B1.

**[0020]** Generell sind alle Reste R = unabhängig voneinander- H, verzweigte Alkylreste, unverzweigte Alkylreste, kondensierte Alkylreste, ringförmige Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte unverzweigte, verzweigte, kondensierte und/oder ringförmige Alkylreste, Alkoxygruppen, Amine, Amide, Ester, Carbonate, Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte Aromaten, Heteroaromaten, kondensierte Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Aromaten, Heterocyclen, vollständig oder teilweise substituierte Heterocyclen, kondensierte Heterocyclen, Halogene, Pseudohalogene.

**[0021]** Alle Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> können unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der oben genannten Resten, es handelt sich bevorzugt um C1 bis C20, kondensierte z.B. decahydronaphthyl-, adamantyl-, cyclischer, cyclohexyl-, oder voll oder teilweise substituiertes Alkylrest, bevorzugt C1 bis C20. Diese Ketten oder Gruppen können verschiedene Endgruppen tragen, beispielsweise geladene Endgruppen wie SO<sub>x</sub><sup>-</sup>, NR<sup>+</sup> und so weiter.

**[0022]** Die Alkylreste können wiederum Gruppen wie Ether, Ethoxy-, Methoxy-, etc. Ester-, Amid-, Carbonat-, etc. oder Halogene, bevorzugt Fluor, tragen. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> sollen aber nicht auf Alkylreste beschränkt sein, sondern kann ebenso gut substituierte oder unsubstituierte aromatische Systeme umfassen, wie beispielsweise Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Phenanthryl-, Benzyl-, und so weiter. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Vertreter ist in der folgenden Tabelle 1 zu sehen.

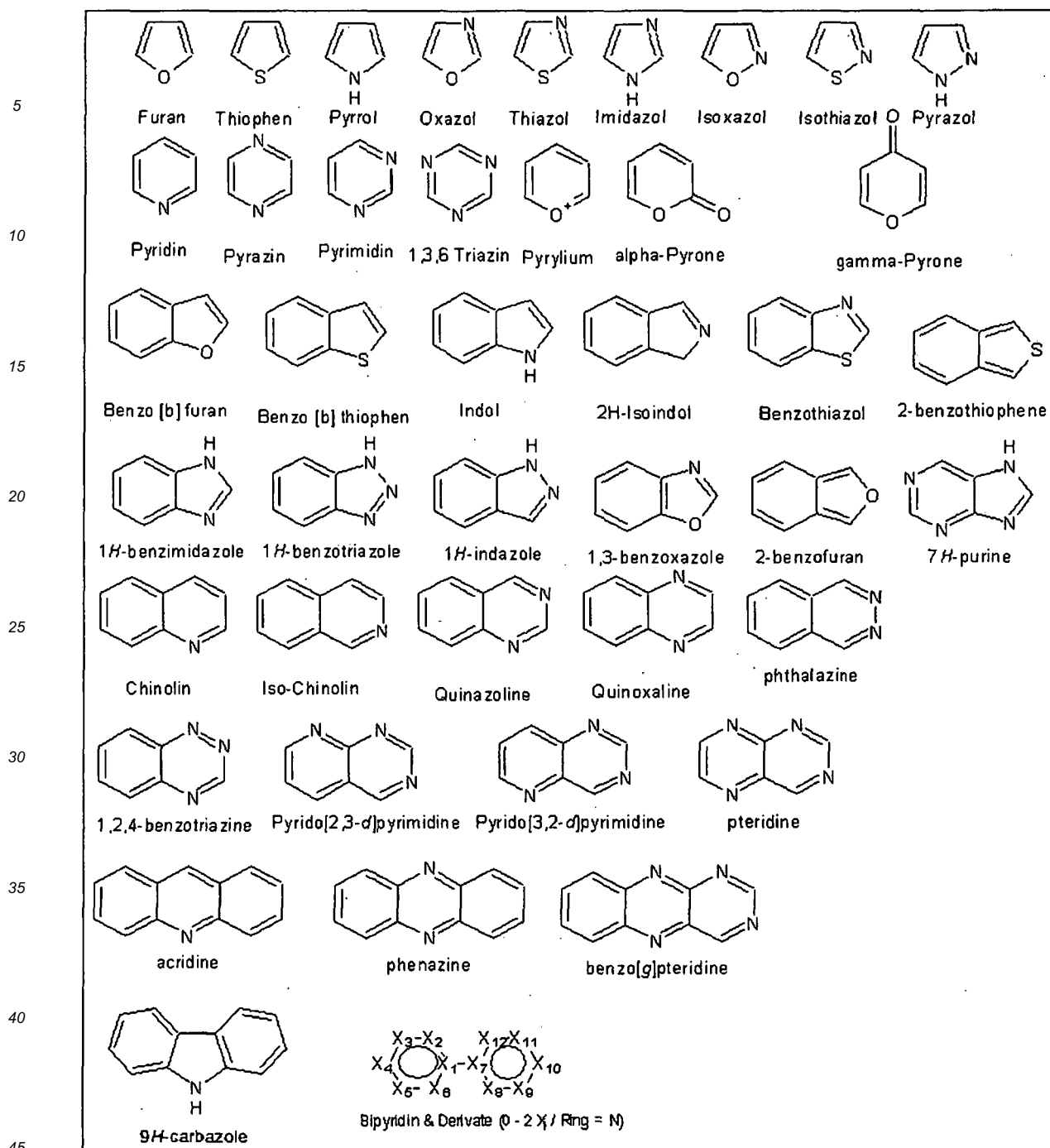


Tabelle 1: Eine Auswahl substituierter bzw. unsubstituierter Heterozyklen, die als Reste  $R_{x1-xn}$ , oder  $R_1, R_2, R_3$ , in Frage kommen. Der Einfachheit halber ist nur die Grundeinheit dargestellt. Derivate davon sind von der Erfindung mitumfasst. Die Bindung an den Liganden kann an jeder bindungsfähigen Stelle des Grundkörpers erfolgen.

[0023]  $R_1, R_2$  und  $R_3$  können unabhängig voneinander auch jeweils miteinander verbrückt sein. Beispielsweise entstehen Benzimidazol-Derivate, wenn  $R_2$  und  $R_3$  in Struktur I verbrückt sind und einen Aromaten bilden. Der Benzimidazol-

Grundkörper, der die Carbeneinheit bildet, kann wie oben erwähnt, ebenfalls substituiert sein.

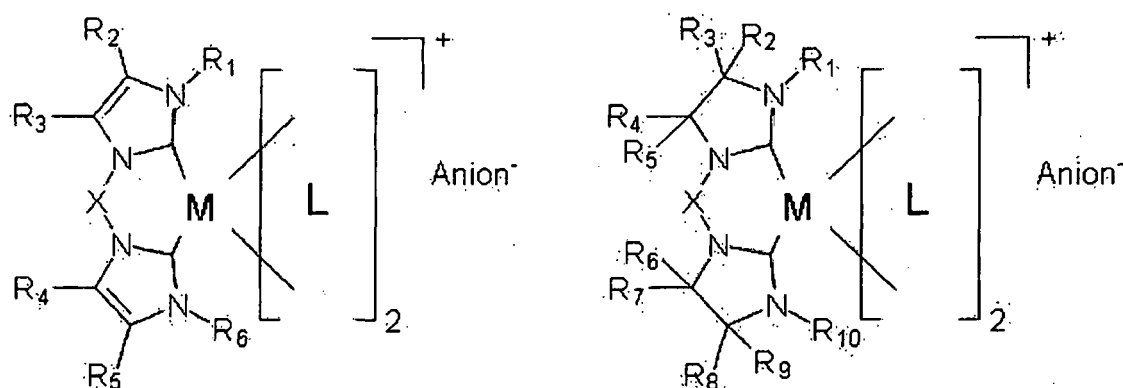
**[0024]** Bevorzugte Varianten der Brücke X sind  $(-CR_{b1}R_{b2})_n$ ,  $(-SiR_{b1}R_{b2})_n$ , und  $-N-R_{b1}$ ,  $P-R_{b1}$  bzw. O, S, Se. Die Länge der Brücke n kann im Bereich 0 - 10, bevorzugt 0 und 1 liegen. Diese dient dazu, die Bindungsverhältnisse am Iridium koordinativ und damit energetisch günstig zu gestalten. Die Brückenreste können analog  $R_{x1-xn}$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , aus obigen Listen ausgewählt werden.

**[0025]** Der Zyklus A ist bevorzugt aber nicht einschränkend wieder ein substituiertes bzw. unsubstituiertes Aromat aus der Reihe der in Tabelle 1 dargestellten Aromaten mit der Randbedingung, dass die Koordinationsstelle Y koordinativ mit dem Zentralatom Iridium wechselwirken kann. Y ist dabei bevorzugt nicht C im Sinne einer Zyklometallisierung, aber N, P, O oder S. Der Aromat ist dabei bevorzugt 5- oder 6-gliedrig. An diesen Aromaten können weitere Aromaten anneliert sein. Insbesondere im Falle N und P muss kein Ringssystem A angegliedert sein. Hier genügt die  $PR_1R_2$  oder  $NR_1R_2$  selbst.

**[0026]** Nach einer anderen Ausführungsform der Materialklasse sind  $R_1$  und/oder  $R_2$  mit anderen Resten  $R_1'$  und/oder  $R_2'$  eines weiteren Metallkomplexes verbunden. Die verbindende Gruppe kann dabei aus den unten genannten Beispielen entnommen werden. Falls höher funktionale Verbindungsglieder gewählt werden, hat man Zugang zu höher vernetzten Komplexen bis hin zu polymeren Komplexen. Auf der anderen Seite kann eine Brücke auch über einen der bekannten Liganden L zu einem oder mehreren weiteren Komplexen mit Liganden und Zentralatomen gebildet werden. Auch über diese Seite ist also ein Zugang zu oligomeren und polymeren Verbindungen möglich.

**[0027]**  $Y = C$ , meist in Zusammenhang mit  $n = 1$  und  $X = (-CR_{b1}R_{b2})$ , ist dann gegeben, wenn der Zyklus/Aromat A wiederum ein Carben ist. Für diesen Fall ergibt sich dabei folgende allgemeine Formel (Struktur II)

## II



**[0028]** Struktur II: Allgemeine Formel für OLEEC-Emitter nach der Erfindung mit zwei Carbeneinheiten in einem zwei-zähligen Liganden.

**[0029]** Für die Reste  $R_1$  bis  $R_{10}$  gelten die gleichen Bedingungen wie bei den in Struktur I dargestellten Strukturen, alle Substituenten R können unabhängig voneinander H, Methyl-, Ethyl- oder generell lineare oder verzweigt, kondensierte (Decahydronaphthyl-, Adamantyl-), cyclische (Cyclohexyl-) oder ganz oder teilweise substituierte Alkylreste (C1 - C20) sein. Die Alkylgruppen können funktionelle Gruppen wie Ether (Ethoxy-, Methoxy-, etc.), Ester-, Amid-, Carbonate etc. oder Halogene, bevorzugt F sein. R ist nicht auf Reste vom Alkyl-Typ beschränkt, sondern kann substituierte oder unsubstituierte aromatische Systeme, Heterocyclen, wie Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Phenanthryl etc. und Benzyl etc haben.

**[0030]** In Tabelle 1 wurden der Einfachheit halber nur die grundlegenden Strukturen gezeigt. Substitutionen können hier an jeder Position mit einer potentiellen Bindungswalenz auftreten.

**[0031]** Ebenso gut kann der Rest R organometallischer Natur sein, beispielsweise Ferrocenyl- oder Phtalacyaninyl-.

**[0032]** Bevorzugt aber nicht einschränkend werden die Anionen ausgewählt aus: Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Phosphat, Carbonat, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Tosylat, Bis(trifluormethylsulfon)imid, Tetraphenylborat,  $B_9C_2H_{11}^{2-}$ ; Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat, Hexafluoroantimonat.

**[0033]** Bevorzugt ist  $M = Iridium$ . Möglich sind aber auch Metalle, wie Re, Ru, Rh, Os, Pd, Au, Hg, Ag und Cu. Die Stöchiometrie der entsprechenden Komplexe wird dann je nach Koordinationssphäre des jeweiligen Zentralatoms variieren, insbesondere deshalb, weil nicht alle Metalle oktaedrische Komplexe wie das Iridium bilden.

**[0034]** Damit werden für den Fall  $M = Ir$  einfach positiv geladene ionische Übergangsmetallkomplexe erhalten (Kation). Die Ladung des Kations wird durch ein Anion kompensiert.

**[0035]** Nach einer anderen Ausführungsform der Materialklasse sind  $R_1$  und/oder  $R_2$  mit anderen Resten  $R_1'$  und/oder

R<sub>2</sub>' eines weiteren Metallkomplexes verbunden. Die verbindende Gruppe kann dabei aus den unten genannten Beispielen entnommen werden. Falls höher funktionale Verbindungsglieder gewählt werden, hat man Zugang zu höher vernetzten Komplexen bis hin zu Polymeren Komplexen. Auf der anderen Seite kann eine Brücke auch über einen der bekannten Liganden L zu einem oder mehreren weiteren Komplexen mit Liganden und Zentralatomen gebildet werden. Auch über

diese Seite ist also ein Zugang zu oligomeren und polymeren Verbindungen möglich.

**[0036]** Die oben beschriebenen Materialien werden als Emittiermaterial in lichtemittierenden elektrochemischen Zellen eingesetzt, genannt OLEEC (Organic Light Emitting Electrochemical Cell).

**[0037]** Figur 1 zeigt den Aufbau einer OLEEC schematisch.

**[0038]** Eine OLEEC 7 ist prinzipiell einfacher als die OLED aufgebaut und in den meisten Fällen durch ein einfaches Einbringen einer organischen Schicht 3 zwischen zwei Elektroden 2 und 4 und nachfolgender Verkapselung 5 realisierbar. Beim Anlegen von Spannung tritt Licht 6 aus. Die bevorzugt eine aktive emittierende Schicht 3 einer OLEEC besteht aus einer Matrix, in die eine emittierende Spezies eingebettet ist. Die Matrix kann aus einem Isolator oder aus einem Material bestehen, das entweder ein Ionenleiter mit Elektrolyt-Eigenschaften oder eine inerte Matrix (Isolator) ist. Die emittierende Spezies ist/sind ein oder mehrere ionische Übergangsmetallkomplexe (ionic transition metal complexes, kurz: iTMC), wie beispielsweise Ruthenium-tris-bipyridin-hexafluorophosphate [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> in polymerer Matrix.

**[0039]** Auf dem transparenten Substrat 1 befindet sich die untere Elektrodenschicht 2, beispielsweise die Anode. Darüber befinden sich die eigentlich aktive emittierende Schicht 3 und darüber die zweite Elektrode 4. Zur besseren Performance und Verarbeitung wird das Emittiermaterial (iTMC), das die aktive Schicht 3 bildet, sprich die phosphoreszente Metallkomplexverbindung, gemeinsam mit einem Matrixmaterial in einem Lösemittel gelöst. Bevorzugt aber nicht einschränkend werden folgende Lösemittel eingesetzt: Acetonitril, Tetrahydrofuran (THF), Toluol, Ethylenglycoldiethylether, Butoxyethanol, Chlorbenzol, Propylenglycolmethyletheracetat, weitere organische und anorganische sowie polare oder unpolare und Lösungsmittelgemische sind auch im Sinne der Erfindung einsetzbar. Die löslichen Matrixmaterialien, die in Verbindung mit iTMCs eingesetzt werden, sind beispielsweise Polymere, Oligomere und ionische Flüssigkeiten.

**[0040]** Beispiele für polymere Matrixmaterialien (hohes Molekulargewicht) sind neben vielen anderen: Polycarbonat (PC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylcarbazol (PVK). Neben diesen "elektrisch isolierenden" Materialien können auch polymere Lochtransporter eingesetzt werden. Typische Vertreter sind: PEDOT (Poly-(3,4-ethylenedioxythiophen)), Poly(N,N'-bis-(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (PTPD), Polyaniline (PANI) und Poly(3-hexylthiophen)(P3HT). Aus diesen Materialien können beliebige Co-polymere und/oder Block-co-polymere, die auch "isolierende", aber beispielsweise lösungsvermittelnde Einheiten enthalten können, eingesetzt werden. Beispiele dafür sind Polysyrol, ABS, Ethyleneinheiten, Vinyleneinheiten etc.

**[0041]** Materialien mit niedrigem Molekulargewicht sog. Small Molecules können ebenfalls verwendet werden.

**[0042]** Im Folgenden werden verschiedene Beispiele für Lochtransporter-Materialien mit niedrigem Molekulargewicht aufgezählt:

N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethyl-fluoren

N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenyl-fluoren

N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenyl-fluoren

N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2-dimethylbenzidin

N, N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-spirobifluoren 2,2',7,7'-Tetrakis(N, N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren

N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin

N, N'-Bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin

N, N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin

N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethyl-fluoren

N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-spirobifluoren

Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexan

2,2',7,7'-tetra(N, N-di-tolyl)amino-spiro-bifluoren

9,9-Bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluoren

2,2',7,7'-Tetrakis[N-naphthalenyl(phenyl)-amino]-9,9-spirobifluoren

2,7-Bis[N,N-bis(9,9-spiro-bifluorene-2-yl)-amino]-9,9-spirobifluoren

2,2'-Bis[N,N-bis(biphenyl-4-yl)amino]-9,9-spirobifluoren

N, N'-bis(phenanthren-9-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin

N, N,N',N'-tetra-naphthalen-2-yl-benzidin

2,2'-Bis(N,N-di-phenyl-amino)-9,9-spirobifluoren

9,9-Bis[4-(N,N-bis-naphthalen-2-yl-amino)phenyl]-9H-fluoren

9,9-Bis[4-(N, N'-bis-naphthalen-2-yl-N,N'-bis-phenyl-amino)-phenyl]-9H-fluoren

Titanium oxide phthalocyanin

Copper phthalocyanin  
 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8,-tetracyano-quinodimethan  
 4,4',4'' -Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)triphenylamin  
 4,4',4'' -Tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamin  
 5 4,4',4'' -Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamin  
 4,4',4'' -Tris(N,N-diphenyl-amino)triphenylamin  
 Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline-2,3-dicarbonitril  
 N, N,N',N' -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidin  
 2,7-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirofluoren  
 10 2,2'-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirofluoren  
 N, N'-di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenylbenzene-1,4-diamin  
 N,N'-di-phenyl-N,N'-di-[4-(N,N-di-tolyl-amino)phenyl]benzidin  
 N,N'-di-phenyl-N,N'-di-[4-(N,N-di-phenyl-amino) phenyl] benzi din.

15 **[0043]** Nachfolgend ist eine Auswahl ionischer Flüssigkeiten aufgelistet, die ebenfalls in OLEEC-Bauteilen als Matrix Anwendung finden:

1-Benzyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  
 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate  
 20 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  
 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  
 1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  
 1-Butyl-1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)imidazolium hexafluorophosphate  
 1-Methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)imidazolium hexafluorophosphate  
 25 1-Methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate  
 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate  
 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate  
 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate  
 1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate  
 30 1-Methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate  
 1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate  
 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate  
 1,2,3-Trimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate  
 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium  
 35 bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide  
 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  
 1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate  
 Tetrabutylammonium bis-trifluoromethanesulfonimidate  
 Tetrabutylammonium methanesulfonate  
 40 Tetrabutylammonium nonafluorobutanesulfonate  
 Tetrabutylammonium heptadecafluorooctanesulfonate  
 Tetrahexylammonium tetrafluoroborate  
 Tetrabutylammonium trifluoromethanesulfonate  
 Tetrabutylammonium benzoate  
 45 Tetrabutylammonium chloride  
 Tetrabutylammonium bromide  
 1-Benzyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate  
 Trihexyltetradecylphosphonium hexafluorophosphate  
 Tetrabutylphosphonium methanesulfonate  
 50 Tetrabutylphosphonium tetrafluoroborate  
 Tetrabutylphosphonium bromide  
 1-Butyl-3-methylpyridinium bis(trifluormethylsulfonyl)imide  
 1-Butyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphate  
 1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate Sodium tetraphenylborate  
 55 Tetrabutylammonium tetraphenylborate  
 Sodium tetrakis(1-imidazolyl)borate  
 Cesium tetraphenylborate

**[0044]** Einige Beispiele zur Synthese der iTMC gemäß der Erfindung:

Beispiel 1:

5 **[0045]** Die beiden in Figur 2 gezeigten kationischen blau emittierenden heteroleptischen Iridium 3+ basierten Metallkomplexe mit zwei Difluorphenyl pyridin sowie einem Methyl- (1a + 1b) oder n-butyl (2a + 2b) substituierten Bisimidazolium Salz wurden synthetisiert.

10 **[0046]** Figur 3 zeigt die Synthese und Charakterisierung kationischer blau-emittierender, heteroleptischer Ir(III) basierter Metallkomplexe mit zwei Difluorphenylpyridinliganden und einem Methyl (1a+b) oder n-Butyl (2a+b) substituierten bisimidazoliumsalzartigen Carbenliganden.

Material Synthese (Fig. 3) :

15 **[0047]** Die Methyl und n-Butyl substituierten Bisimidazolium Salze (L1 und L2) wurden aus der Reaktion von 1-Methylimidazolium, 1-n-Butylimidazolium und Diiodomethan in THF gewonnen [1]. Der Iridium Komplex  $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  wurde aus  $IrCl_3 \cdot nH_2O$  und 4,6-Difluorphenyl Pyridin in 2-Ethoxyethanol gemäß Literatur [2] synthetisiert. Die Lösemittel wurden nach einer Standardprozedur getrocknet. Alle anderen Reagenzien wurden (wenn nicht explizit im Text angeben) ohne Veränderungen im Originalzustand des Herstellers verarbeitet.

20 Synthese von '1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid' (L1):

**[0048]** 1-Methylimidazol (12 mmol, 1.0 g, 0.97 mL) und Diiodomethan (6 mmol, 1.61 g, 0.5 mL) wurden in 2ml Tetrahydrofuran in einem Druckrohrstutzen gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 1h bei 110°C gerührt bis sich eine weiße Ausfällung bildete. Der Feststoff wurde herausgefiltert und mit Tetrahydrofuran (5mL) und Toluol (5 mL) aufgereinigt.  
25 Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet und als weißes Pulver (2.31 g, 5.2 mol 89 %) gewonnen.  
Spektrum:  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$  9.40 (s, 1H), 7.99 (t, J = 1.8, 1H), 7.81 (t, J = 1.8, 1H), 6.67 (s, 1H), 3.90 (s, 3H).

Synthese von 1,1'-Di-n-Butyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid (L2):

30 **[0049]** 1-n-Butylimidazol (7.6 mmol, 0.945 g, 1.0 mL) and Diiodomethan (3.8 mol, 1.013 g, 0.30 mL) wurden in 2 mL Tetrahydrofuran in einem geschlossenen Rohr gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 110 °C gerührt bis sich eine weiße Ausfällung bildete. Der Feststoff wurde herausgefiltert und mit Tetrahydrofuran (5mL) und Toluol (5 mL) aufgereinigt. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet und als weißes Pulver 3.22 g, 6.2 mmol, 82 %) gewonnen.

35 Spektrum:  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  9.47 (s, 1H), 8.01 (t, J = 1.7, 1H), 7.92 (t, J = 1.8, 1H), 6.64 (s, 1H), 4.23 (t, J = 7.2, 2H), 2.00 - 1.66 (m, 2H), 1.29 (dq, J = 7.3, 14.6, 2H), 0.90 (t, J = 7.3, 3H).

Synthese von Komplex 1a Bis[2-(4,6-Difluorphenyl)pyridinato-N,C2]Iridium(III)[1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-diimidazolium-2,2'-Diyliden] Hexafluorophosphat:

40 **[0050]** Ein Gemisch aus 1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid (0.036 g, 0.83 mmol),  $Ag_2O$  (0.04 g, 0.17 mmol) und einem Dichlor-gebrückten cyclometallisierten Iridium Komplex  $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  (0.05 g, 0.04 mmol) in 2-Ethoxyethanol (10 mL) wurde unter Rückfluss in Dunkelheit für 12 Stunden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung über eine Glasfritte gefiltert und (10 äquivalent)  $NH_4PF_6$  (in 20 mL  $H_2O$ ) wurde zugeführt, um die Ausfällung einzuleiten.

45 **[0051]** Der gelbe Niederschlag wurde abgefiltert, mit  $H_2O$  gereinigt und unter Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mittels Silica-Gel Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2$  : MeCN = 9 : 1) gereinigt und als Endprodukt ergab sich ein gelblicher Komplex 1a (0.052 g, 0.058 mmol, 72 % Ausbeute).

50 Spektrum:  $^1H$  NMR (300 MHz, Aceton)  $\delta$  8.55 (dd, J = 0.8, 5.9, 1H), 8.41 (d, J = 8.6, 1H), 8.10 (ddd, J = 0.5, 4.5, 8.3, 1H), 7.56 (d, J = 1.9, 1H), 7.30 (ddd, J = 1.4, 5.9, 7.3, 1H), 7.25 (d, J = 1.9, 1H), 6.58 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1H), 6.39 (s, 1H), 5.92 (dd, J = 2.4, 8.5, 1H), 3.01 (s, 3H). Hochauflösende Massenspektroskopie gefunden 749.1613 u ( $[M - PF_6]^+$ ). Elementaranalyse berechnet für  $C_{31}H_{24}F_{10}IrN_6P$ : C, 41.66; H, 2.71; N, 9.40. gefunden: C, 41.53; H, 2.84; N, 9.46 %..

55 Synthese von Komplex 1b Bis[2-(4,6-Difluorphenyl)pyridinato-N,C2]Iridium(III)[1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium-2,2'-Diyliden] Tetrafluorborat:

**[0052]** Ein Gemisch aus 1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid (0.36 g, 8.3 mmol),  $Ag_2O$  (0.4 g, 1.7 mmol)

## EP 2 718 394 B1

und einem Dichlor-gebrückten cyclometallisierten Iridium Komplex  $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  (0.5 g, 0.4 mmol) in 2-Ethoxyethanol (10 mL) wurde unter Rückfluss in Dunkelheit für 12 Stunden erhitzt.

**[0053]** Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung über eine Glasfritte gefiltert und (10 äquivalent)  $NH_4PF_6$  (in 20 mL  $H_2O$ ) wurde zugeführt, um die Ausfällung einzuleiten. Der gelbe Niederschlag wurde herausgefiltert, mit  $H_2O$  gereinigt und unter Vakuumbedingungen getrocknet. Der Feststoff wurde mittels Silica-Gel Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2 : MeCN = 9 : 1$ ) gereinigt und als Endprodukt ergab sich ein gelblicher Komplex 1b (0.46 g, 0.56 mmol, 68 % Ausbeute).

Spektrum:  $^1H$  NMR (300 MHz, Acetone)  $\delta$  8.60 - 8.51 (m, 1H), 8.46 - 8.35 (m, 1H), 8.16 - 8.03 (m, 1H), 7.58 (d,  $J = 2.0$ , 1H), 7.31 (ddd,  $J = 1.4, 5.9, 7.4$ , 1H), 7.23 (d,  $J = 2.0$ , 1H), 6.57 (ddd,  $J = 2.4, 9.2, 12.9$ , 1H), 6.38 (s, 1H), 5.92 (dd,  $J = 2.4, 8.5$ , 1H), 3.00 (s, 3H). Hochauflösende Massenspektroskopie gefunden 749.1635 u ( $[M - BF_4]^+$ ). Elementaranalyse berechnet für  $C_{31}H_{24}BF_8IrN_6$ : C, 44.56; H, 2.90; N, 10.06. gefunden: C, 44.09; H, 2.92; N, 9.84 %.

Synthese von Komplex 2a Bis[2-(4,6-Difluorphenyl)pyridinato-N,C2]Iridium(III)[1,1'-Di-n-Butyl-3,3'-Methylen-Diimidazolin-2,2'-Diylliden] Hexafluorophosphat:

**[0054]** Ein Gemisch aus 1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid (0.045 g, 0.087 mmol),  $Ag_2O$  (0.04 g, 0.17 mmol) und einem Dichlor-gebrückten cyclometallisierten Iridium Komplex  $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  (0.05 g, 0.04 mmol) in 2-Ethoxyethanol (10 mL) wurde unter Rückfluss in Dunkelheit für 12 Stunden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung über eine Glasfritte gefiltert und (10 äquivalent)  $NH_4PF_6$  (in 20 mL  $H_2O$ ) wurde zugeführt, um die Ausfällung einzuleiten.

**[0055]** Der gelbe Niederschlag wurde herausgefiltert, mit  $H_2O$  gereinigt und unter Vakuumbedingungen getrocknet. Der Feststoff wurde mittels Silica-Gel Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2 : MeCN = 9 : 1$ ) abgetrennt und als Endprodukt ergab sich ein gelblicher Komplex 2a (0.056 g, 0.057 mmol, 79 % Ausbeute).

Spektrum:  $^1H$  NMR (300 MHz, Acetone)  $\delta$  8.51 (dd,  $J = 0.8, 5.9$ , 1H), 8.48 - 8.40 (m, 1H), 8.11 (ddd,  $J = 0.9, 7.5, 8.3$ , 1H), 7.61 (d,  $J = 2.0$ , 1H), 7.39 - 7.29 (m, 2H), 6.60 (ddd,  $J = 2.4, 9.2, 12.9$ , 1H), 6.35 (s, 1H), 5.87 (dd,  $J = 2.4, 8.5$ , 1H), 3.59 - 3.33 (m, 2H), 1.29 - 1.09 (m, 1H), 0.94 - 0.74 (m, 2H), 0.65 (t,  $J = 7.2$ , 3H), 0.52 - 0.30 (m, 1H). Hochauflösende Massenspektroskopie gefunden 833.2576 u ( $[M - PF_6]^+$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_{37}H_{36}F_{10}IrN_6P$ : C, 45.44; H, 3.71; N, 8.59. gefunden: C, 44.04; H, 3.62; N, 8.41 %.

Synthese von Komplex 2b Bis[2-(4,6-Difluorphenyl)Pyridinato-N,C2]Iridium(III)[1,1'-Di-n-Butyl-3,3'-Methylen-Diimidazolin-2,2'-Diylliden] Tetrafluorborat:

**[0056]** Ein Gemisch aus 1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid (0.045 g, 0.087 mmol),  $Ag_2O$  (0.04 g, 0.17 mmol) und einem Dichlor-gebrückten cyclometallisierten Iridium Komplex  $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  (0.05 g, 0.04 mmol) in 2-Ethoxyethanol (10 mL) wurde unter Rückfluss in Dunkelheit für 12 Stunden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung über eine Glasfritte gefiltert und (10 äquivalent)  $NH_4PF_6$  (in 20 mL  $H_2O$ ) wurde zugeführt, um die Ausfällung einzuleiten. Der gelbe Niederschlag wurde herausgefiltert, mit  $H_2O$  gereinigt und unter Vakuumbedingungen getrocknet. Der Feststoff wurde mittels Silica-Gel Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2 : MeCN = 9 : 1$ ) gereinigt und als Endprodukt ergab sich ein gelblicher Komplex 2b (0.055 g, 0.059 mmol, 74 % Ausbeute). Spektrum:  $^1H$  NMR (300 MHz, Acetone)  $\delta$  8.52 (dd,  $J = 0.8, 5.9$ , 1H), 8.43 (d,  $J = 8.7$ , 1H), 8.11 (dd,  $J = 7.7, 8.5$ , 1H), 7.64 (d,  $J = 2.0$ , 1H), 7.39 - 7.26 (m, 2H), 6.60 (ddd,  $J = 2.4, 9.2, 12.9$ , 1H), 6.34 (s, 1H), 5.87 (dd,  $J = 2.4, 8.5$ , 1H), 3.58 - 3.35 (m, 2H), 1.19 (td,  $J = 5.8, 10.9$ , 1H), 0.96-0.72 (m, 2H), 0.65 (t,  $J = 7.2$ , 3H), 0.53 - 0.27 (m, 1H). Hochauflösende Massenspektroskopie gefunden 833.2558 u ( $[M-BF_4]^+$ ). Elementaranalyse berechnet für  $C_{37}H_{36}BF_8IrN_6$ : C, 48.32; H, 3.95; N, 9.14. gefunden: C, 48.01; H, 4.03; N, 9.05 %.

X-Ray Charakterisierung (Figur 4)

**[0057]** Figur 4 zeigt das ORTEP Diagramm der Verbindung 2a mit thermischen Ellipsoiden in einem 30% Wahrscheinlichkeitsniveau. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Acetonitril-Lösungsmittelmoleküle, die Gegenionen und die Wasserstoffatome weggelassen.

**[0058]** Figur 5 zeigt die dazugehörigen kristallographischen Daten.

**[0059]** Figur 6 zeigt ausgewählte Bindungslängen in Angström und Winkeln davon.

**[0060]** Figur 7 zeigt das Absorptionsspektrum in einer DCM-Lösung bei Raumtemperatur.

**[0061]** Figur 8 zeigt das Emissionsspektrum der Komplexe 1a, 1b, 2a und 2b bei 77K

**[0062]** Figur 9 zeigt das Emissionsspektrum der Komplexe in einem PMMA-Film in einer Konzentration von 5%

**[0063]** Figur 10 zeigt das Emissionsspektrum der Komplexe in einem NEAT Film

**[0064]** Figur 11 zeigt die photophysikalischen und elektrochemischen Daten der Komplexe

**[0065]** Figur 12 zeigt das cyclische Voltammogramm der Komplexe 2a, 2b ( $PF_6$  und  $BF_4$ )

[0066] Figur 13 zeigt die Leuchtkraft als Funktion der Spannung bei OLEECs vom Carben-Typ.

[0067] Figur 14 zeigt die Stromdichten bei den OLEECs aus Figur 13

[0068] Figur 15 zeigt ihre Langzeitstabilität

[0069] Figur 16 zeigt das entsprechende Elektrolumineszenz-Spektrum

5 [0070] Um Kristallstrukturen des Komplexes 2a zu erhalten, die mittels Röntgenbeugungsmethoden (ORTEP-Diagramm) untersucht werden können, wurde Diethyl Ether in eine Acetonitril Lösung des Komplexes langsam eingedampft. Wie in Figur 4 dargestellt, zeichnet sich 2a durch eine verdrehte oktaedrische Geometrie um das Ir Atom mit cyclometallisierten dfppy Liganden und einem 1,1'-Di-n-Butyl-3,3'-Methylen-Diimidazol Liganden aus. Die dfppy Liganden nehmen eine zueinander gestaffelte Konfiguration ein, wo sich die Stickstoffatome N(21) und N(41) in einer Transposition mit den Abständen Ir-N(21) = 2.055(1) und Ir-N(41) = 2.072(1) Å befinden.

10 [0071] Die substituierten Phenylgruppen sind gegenseitig in Cis-Konfiguration ausgerichtet mit Abständen von Ir-C(32) = 2.054(1) and Ir-C(52) = 2.054(1) Å.

#### Photophysikalische Charakterisierung

15 [0072] In Fig. 7 bis 10 sind UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren der Komplexe 1 ~2 gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dargestellt.

[0073] Generell wird die dominierende Absorptionsbande für den Wellenlängenbereich ≤ 300 nm Spin erlaubten 1ππ\* Übergängen der Liganden zugeordnet. Das strukturlose Band zwischen ~300 - 360 nm für 1 ~ 2 kann auf einen Überlapp des mit Fluor substituierten Phenyl-auf-Pyridin Inter-Ligand- ππ\* Übergangs (engl LLCT: ligand ligand charge transfer) mit dem Ir(dπ) Metall auf Pyridyl Ligand Übergang (engl. MLCT: Metal ligand charge transfer zurückgeführt werden. Die Komplexe 1 -2 emittieren im blauen Wellenlängenbereich mit Peak-Wellenlängen bei ~452nm in entgaster CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Lösung. Das PL Spektrum der Komplexe weist keinen wesentlichen Unterschied auf. Alle Komplexe zeigen vibronisch strukturierte Emissionsspektren bei Raumtemperatur, was darauf hindeutet, dass die lichtemittierenden angeregten Zustände überwiegend einen <sup>3</sup>LC ππ\* neben <sup>3</sup>MLCT oder 3LLCT Charakter aufweisen. Die Quantenausbeute Φ = 0.2 der Komplexe 1-2 wurde in einer Ulbrichtkugel in entgastem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessen.

20

25

#### Elektrochemische Charakterisierung

[0074] Das elektrochemische Verhalten dieser Ir Metal Komplexe wurde mittels Cyclovoltammetrie mit Ferrocen als internen Standard untersucht. Die Ergebnisse sind in Figur 11 aufgelistet. Wie in Figur 12 dargestellt weisen Komplex 2a und 2b quasireversible Oxidationsprozesse und irreversible Reduktionsprozesse in MeCN Lösung auf.

30

#### Bauteilherstellung und Charakterisierung

35 [0075] Die aktive Fläche eines OLEEC Bauteils beträgt beispielsweise 4 mm<sup>2</sup>. Die Bauteile wurden mittels Spincoat-Techniken auf Indium Zinn Oxid (ITO) Glassubstraten mit aufgedampften Al Kathoden hergestellt. Das Bauteil besteht aus 100nm poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) und 70 nm des iTMC Komplexes mit Tetrabutylammonium Trifluormethansulfonat als Ionenleiter. PEDOT:PSS (Clevios AI4083) wurde hierbei von H.C. Starck und Tetrabutylammonium Trifluormethansulfonat von Sigma Aldrich bezogen. Die Emissionsschicht wurde folgendermaßen präpariert: 10mg des iTMC Komplexes wurde zusammen mit dem Ionenleiter in 1 ml Acetonitril in einem 1:1 Molverhältnis gelöst. Vor dem Spincoating wurde die Lösung mit einem 0.1µm PTFE-Filter gefiltert. Der nasse Film wurde für 2 Stunden bei 80°C in einem Vakuumofen getrocknet.

40

[0076] Schließlich wurde die Kathode bestehend aus 150-200nm Al aufgedampft und mit einer Glaskappe verkapselt, um Wechselwirkungen der organischen Schichten mit Luftmolekülen und Wasser zu unterbinden.

45 [0077] Um die elektrolumineszenten Eigenschaften der Bauteile zu untersuchen, wurden LIV Messungen (Spannung variabel) und Lebensdauermessungen (konstante Spannung) durchgeführt. Im Fall der LIV Messungen wurde die Stromdichte und die Leuchtdichte als Funktion der Spannung beginnend bei 0V (Zeit 0s) bis 10V in Schritten von 0.1V gemessen, wobei die Spannung alle 60s erhöht wurde. Bei den Lebensdauermessungen wurde die Spannung konstant auf 5.0V gesetzt und die Strom- und Leuchtdichte wurden alle 10s abgetastet. Alle elektrischen Charakterisierungen wurden mit einer E3646A Spannungsversorgung von Agilent Technologies durchgeführt. Die Lichtemission wurde mittels Photodioden registriert. Der Strom durch das Bauteil sowie der Photostrom wurden über Strommessgeräte NI9219 von National Instruments detektiert. Die Strombegrenzung wurde auf 40mV gesetzt. Mit Hilfe einer Spektalkamera (PR650) wurde der Photodiodenstrom kalibriert und das elektrolumineszente Spektrum im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 380 und 780 nm detektiert.

50

55 [0078] In Fig. 13 und 14 sind typische LIV Messungen der Komplexe 1a + b und 2a +b dargestellt. Für alle Bauteile wird eine peakförmige Charakteristik der Strom- und Leuchtdichte beobachtet, wobei die Bauteile bei Spannungen zwischen 4.0 und 5.0 V zu leuchten beginnt (Turn-on). Die Komplexe 1a und 1b weisen höhere Leuchtdichten (70 cd/m<sup>2</sup> bzw. 180 cd/m<sup>2</sup>) auf als die Komplexe 2a und 2b (beide ca. 20 cd/m<sup>2</sup>). Weiterhin ist der Einfluss der Gegenionen (vor

allein für Komplex 1) signifikant: Es zeigt sich, dass die Leuchtdichten für Komplex 1b mit dem kleineren  $\text{BF}_4^-$  Ion ( $\text{Lum} \approx 180 \text{ cd/m}^2$ ) höher ausfallen als für Komplex 1a mit dem größeren  $\text{PF}_6^-$  Ion ( $\text{Lum} \approx 70 \text{ cd/m}^2$ ). Der beobachtete Abfall der Leuchtdichte für höhere Spannungen  $> 6.5 \text{ V}$  kann auf Bauteilinstabilitäten bei höheren elektrischen Feldern zurückgeführt werden.

5 **[0079]** In Figur 15 sind zeitabhängige Messungen der Leuchtdichte der Carben basierten iTMCs abgebildet. Die dargestellten Charakteristiken wurden hierbei über sechs Bauteile gemittelt. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Langzeitstabilität wurden hierbei für den Komplex 1b mit  $\text{BF}_4^-$  Gegenion erzielt. Die Turn-on Zeit (Zeit bis zum Erreichen der maximalen Leuchtdichte) variiert hierbei zwischen 260s (1a) und 620s (1b).

10 **[0080]** In Figur 16 ist das Emissionsspektrum für eine angelegte Spannung von 5.5V gezeigt. Vor allem die iTMC Komplexe 2a und 2b emittieren im blau-grünen Wellenlängenbereich mit einem lokalen Maximum bei 456nm und 488nm.

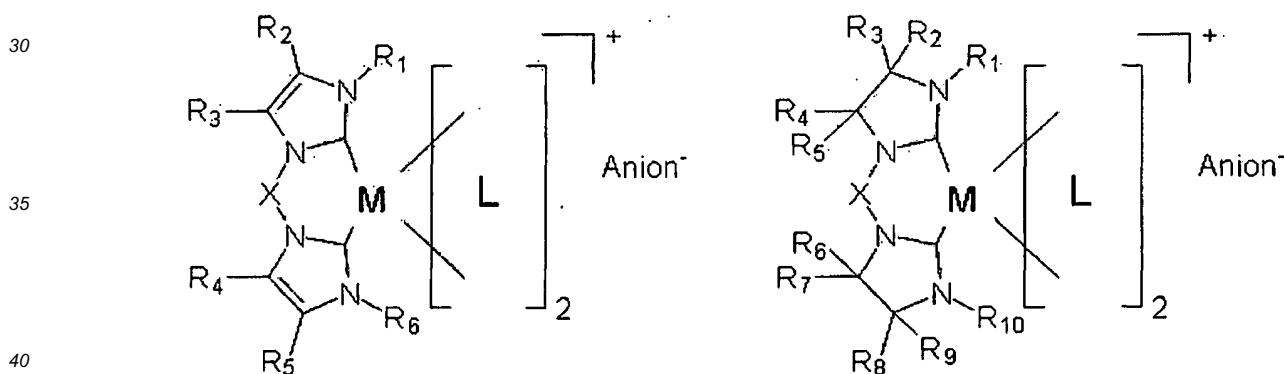
## Patentansprüche

### 15 1. Lichtemittierende organische elektrochemische Zelle umfassend

- ein Substrat,
- eine erste Elektrodenschicht auf dem Substrat,
- zumindest eine organische emittierende Schicht auf der ersten Elektrodenschicht und

20 eine zweite Elektrodenschicht auf der organischen emittierenden Schicht, wobei die organische emittierende Schicht aus einer Matrix, die ein Isolator oder ein Ionenleiter mit Elektrolyt-Eigenschaften ist und einer phosphoreszenten Metallkomplexverbindung besteht, wobei die Metallkomplexverbindung zumindest ein metallisches Zentralatom M und zumindest einen durch das metallische Zentralatom koordinierten Liganden umfasst, wobei der eine Ligand

25 zweizählig ist, zwei neutrale Koordinationsstellen hat und zumindest eine Carbeneinheit, die direkt an das Metallatom koordiniert ist, umfasst, wobei die Verbindung zumindest eine der Strukturformeln



aufweist, wobei gilt:

- 45
- M = Ir, Re, Os, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu
  - $R_1$  bis  $R_{10}$  sind unabhängig voneinander - H, verzweigte Alkylreste, unverzweigte Alkylreste, kondensierte Alkylreste, ringförmige Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte unverzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte verzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte ringförmige Alkylreste, Alkoxygruppen, Amine, Amide, Ester, Carbo-
  - 50 nate, Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte Aromaten, Heteroaromaten, kondensierte Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Aromaten, Heterocyclen, vollständig oder teilweise substituierte Heterocyclen, kondensierte Heterocyclen, Halogene, Pseudohalogene,
  - X ist  $(-\text{CR}_{b1}\text{R}_{b2})_n$ ,  $(-\text{SiR}_{b1}\text{R}_{b2})_n$ ,  $-\text{N}-\text{R}_{b1}$ ,  $\text{P}-\text{R}_{b1}$  oder O, S, Se, wobei n im Bereich 0 - 10 liegt, wobei  $R_{b1}$  und  $R_{b2}$  analog  $R_1$  bis  $R_{10}$  ausgewählt sind,
  - 55 - L ist über eine N<sup>+</sup>C Einheit an das Zentralatom M gebunden und ausgewählt aus einer Gruppe, die 2-Phenylpyridin, 2-Phenylimidazol, Benzimidazol, Phenanthridin und 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin umfasst

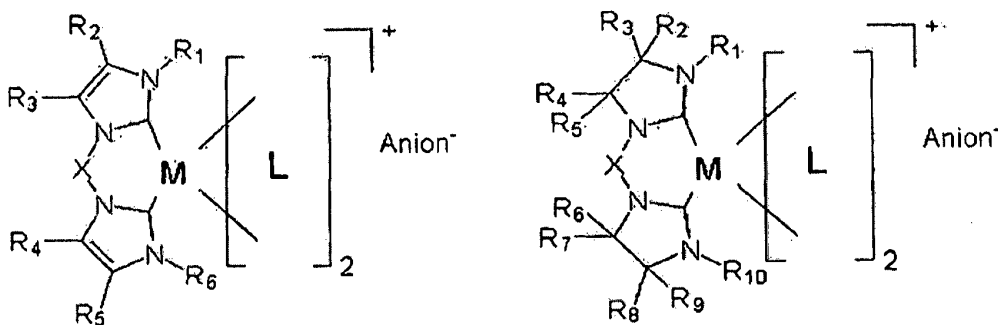
und wobei  $R_1$  und/oder  $R_6$  zusätzlich an M koordiniert sind.

2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, wobei die Metallkomplexverbindung mehrkernig ist und zumindest zwei metallische Zentralatome M aufweist.
3. Elektrochemische Zelle nach dem vorherigen Anspruch, wobei die zumindest zwei metallischen Zentralatome M über eine Metall-Metall-Wechselwirkung aneinander koordiniert sind.
4. Elektrochemische Zelle nach einem der vorherigen Ansprüche 2 oder 3, wobei die zumindest zwei metallischen Zentralatome M über zumindest einen zusätzlichen Brückenliganden verbunden sind.
5. Elektrochemische Zelle nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die phosphoreszente Metallverbindung in dem Matrixmaterial eingebettet ist.
6. Elektrochemische Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die bei Anlegen einer Spannung Licht einer Farbe emittiert, die ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend die Farben grün, blau-grün, hellblau, tiefblau, blau.
7. Elektrochemische Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat und die erste Elektroden-schicht transparent sind.
8. Elektrochemische Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat und die erste und die zweite Elektroden-schicht transparent sind.

Claims

1. Light-emitting organic electrochemical cell comprising
  - a substrate,
  - a first electrode layer on the substrate,
  - at least one organic emitting layer on the first electrode layer and

a second electrode layer on the organic emitting layer, wherein the organic emitting layer consists of a matrix which is an insulator or an ion conductor having electrolyte properties and of a phosphorescent metal complex, wherein the metal complex comprises at least one metallic central atom M and at least one ligand coordinated by the metallic central atom, wherein one ligand is bidentate, has two uncharged coordination sites and comprises at least one carbene unit coordinated directly to the metal atom, wherein the complex has at least one of the structural formulae



where:

- M = Ir, Re, Os, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu
- R<sub>1</sub> to R<sub>10</sub> are independently H, branched alkyl radicals, unbranched alkyl radicals, fused alkyl radicals, cyclic alkyl radicals, fully or partly substituted unbranched alkyl radicals, fully or partly substituted branched alkyl radicals, fully or partly substituted fused alkyl radicals, fully or partly substituted cyclic alkyl radicals, alkoxy groups, amines, amides, esters, carbonates, aromatics, fully or partly substituted aromatics, heteroaromatics, fused aromatics, fully or partly substituted fused aromatics, heterocycles, fully or partly substituted heterocycles, fused heterocycles, halogens, pseudohalogens,

- X is  $(-CR_{b1}R_{b2})_n$ ,  $(-SiR_{b1}R_{b2})_n$ ,  $-N-R_{b1}$ ,  $-P-R_{b1}$ , or O, S, Se, where n is in the range of 0-10, where  $R_{b1}$  and  $R_{b2}$  are selected analogously to  $R_1$  to  $R_{10}$ .

- L is bonded to the central atom M via an N<sup>+</sup>C unit and is selected from a group comprising 2-phenylpyridine, 2-phenylimidazole, benzimidazole, phenanthridine and 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, and wherein  $R_1$  and/or  $R_6$  is additionally coordinated to M.

2. Electrochemical cell according to Claim 1, wherein the metal complex is polynuclear and has at least two metallic central atoms M.

3. Electrochemical cell according to the preceding claim, wherein the at least two metallic central atoms M are coordinated to one another via a metal-metal interaction.

4. Electrochemical cell according to either of the preceding Claims 2 and 3, wherein the at least two metallic central atoms M are joined via at least one additional bridge ligand.

5. Electrochemical cell according to the preceding claim, wherein the phosphorescent metal compound is embedded in the matrix material.

6. Electrochemical cell according to any of the preceding claims, which on application of a voltage emits light of a color selected from a group comprising the colors of green, blue green, light blue, deep blue, blue.

7. Electrochemical cell according to any of the preceding claims, wherein the substrate and the first electrode layer are transparent.

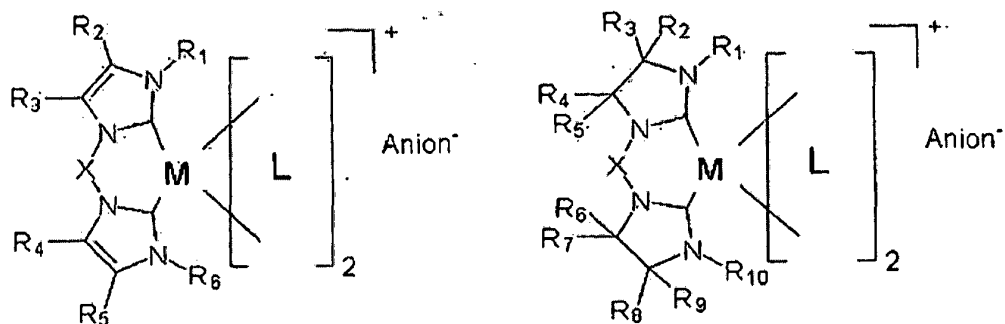
8. Electrochemical cell according to any of the preceding claims, wherein the substrate and the first and second electrode layers are transparent.

### Revendications

1. Cellule électrochimique organique émettrice de lumière comprenant

- un substrat,
- une première couche d'électrodes sur le substrat,
- au moins une couche émettrice organique sur la première couche d'électrodes et

une seconde couche d'électrodes sur la couche émettrice organique, dans laquelle la couche émettrice organique est constituée d'une matrice qui est un isolant ou un conducteur ionique ayant des propriétés d'électrolyte et d'un composé complexe métallique, dans lequel le composé complexe métallique comprend au moins un atome central métallique M et au moins un ligand coordonné par l'atome central métallique, dans lequel ledit ligand est bidenté, comporte deux sites de coordination neutres et comprend au moins un motif carbène qui est directement coordonné à l'atome de métal, dans lequel le composé présente au moins l'une des formules de structure suivantes



dans lequel :

- M = Ir, Re, Os, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu

- R<sub>1</sub> à R<sub>10</sub> sont indépendamment l'un de l'autre - H, des radicaux alkyle ramifiés, des radicaux alkyle non ramifiés, des radicaux alkyle condensés, des radicaux alkyle cycliques, des radicaux alkyle non ramifiés entièrement ou partiellement substitués, des radicaux alkyle ramifiés entièrement ou partiellement substitués, des radicaux alkyle condensés entièrement ou partiellement substitués, des radicaux alkyle cycliques entièrement ou partiellement substitués, des groupes alcoxy, des amines, des amides, des esters, des carbonates, des composés aromatiques, des composés aromatiques entièrement ou partiellement substitués, des composés hétéro-aromatiques, des composés aromatiques condensés, des composés aromatiques condensés entièrement ou partiellement substitués, des hétérocycles, des hétérocycles entièrement ou partiellement substitués, d'hétérocycles condensés, des halogènes, des pseudo-halogènes,  
 - X est (-CR<sub>b1</sub>R<sub>b2</sub>)<sub>n</sub>, (-SiR<sub>b1</sub>R<sub>b2</sub>)<sub>n</sub>, -N-R<sub>b1</sub>, P-R<sub>b1</sub> ou O, S, Se, où n se situe dans l'intervalle 0 - 10, dans lequel R<sub>b1</sub> et R<sub>b2</sub> sont sélectionnés de manière analogue à R<sub>1</sub> à R<sub>10</sub>,  
 - L est lié par l'intermédiaire d'un motif N^C à l'atome central M et est sélectionné dans le groupe constitué de la 2-phénylpyridine, du 2-phénylimidazole, du benzimidazole, de la phénanthridine et de la 2-(2,4-difluorophényl)pyridine et dans lequel R<sub>1</sub> et/ou R<sub>6</sub> sont en outre coordonnés à M.

2. Cellule électrochimique selon la revendication 1, dans lequel le composé complexe métallique est polynucléaire et comporte au moins deux atomes centraux métalliques M.
3. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les au moins deux atomes centraux métalliques M sont coordonnés l'un à l'autre par l'intermédiaire d'une interaction métal-métal.
4. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3 précédentes, dans lequel les au moins deux atomes centraux métalliques M sont liés par l'intermédiaire d'au moins un ligand de pontage.
5. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé métallique phosphorescent est incorporé au matériau de matrice.
6. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, émettant, lorsqu'une tension lui est appliquée, une lumière dont la couleur est sélectionnée dans le groupe comprenant les couleurs verte, bleu-vert, bleu clair, bleu foncé, bleu.
7. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat et la première couche d'électrodes sont transparents.
8. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat et les première et seconde couches d'électrodes sont transparents.

FIG 1

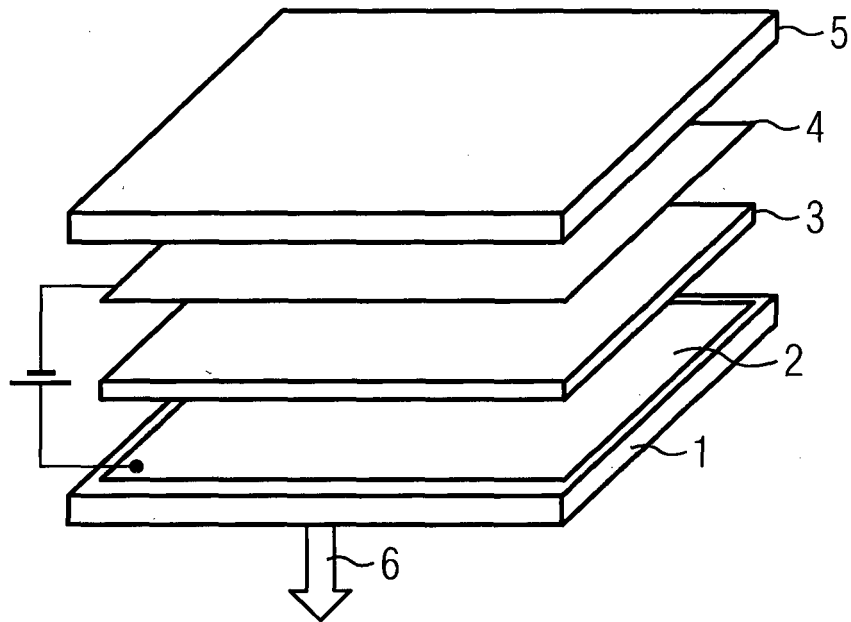
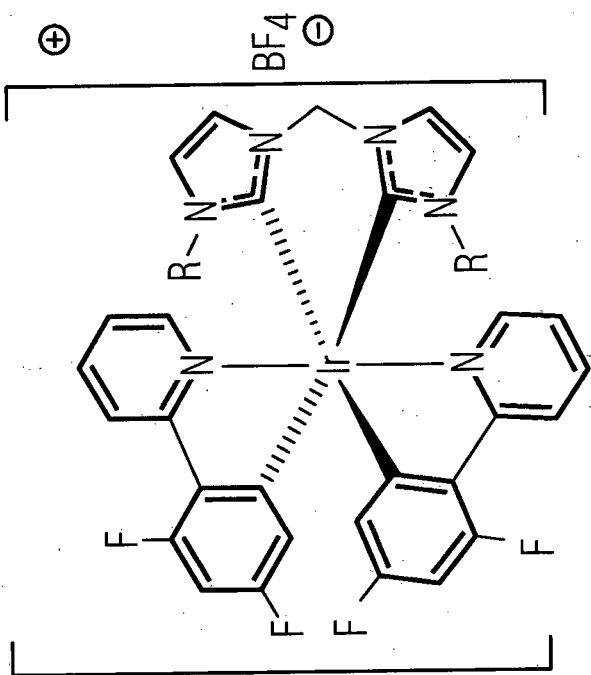
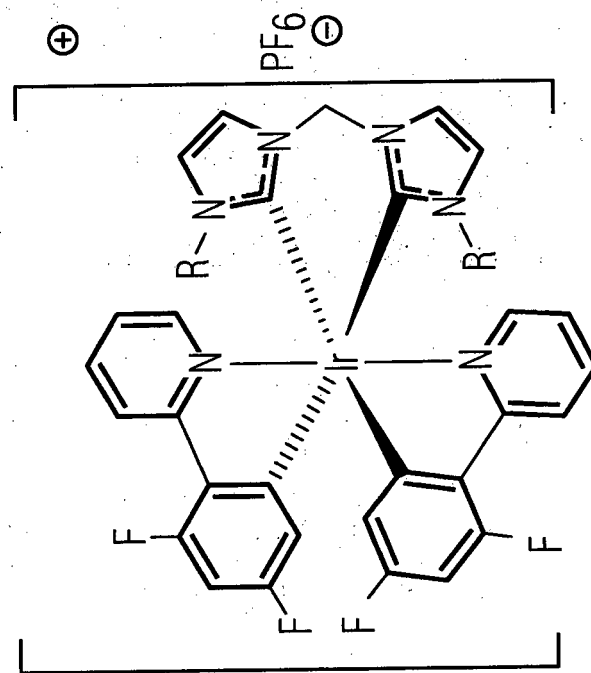


FIG 2



R=CH<sub>3</sub> 1b

R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 2b



R=CH<sub>3</sub> 1a

R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 2a

FIG 3

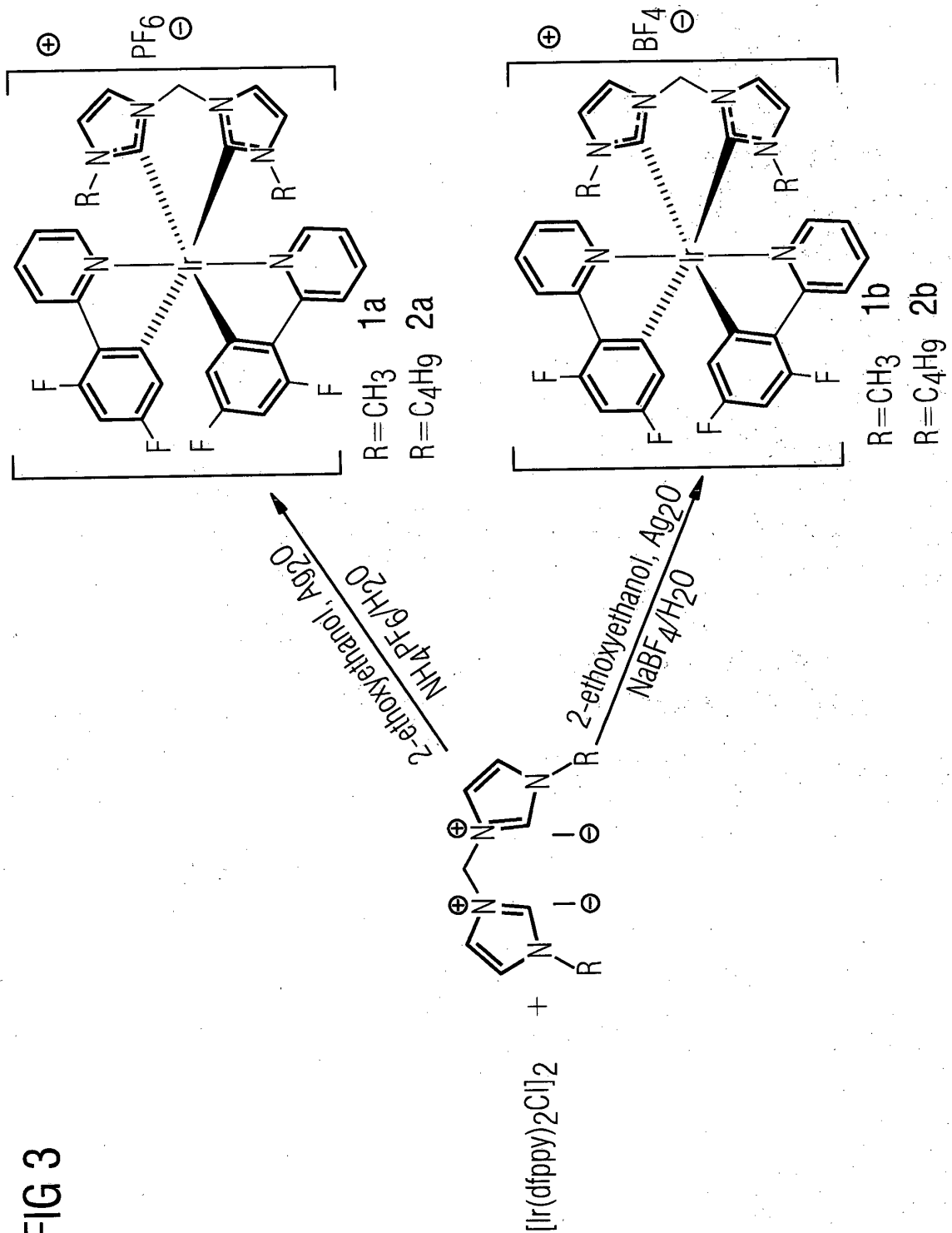


FIG 4

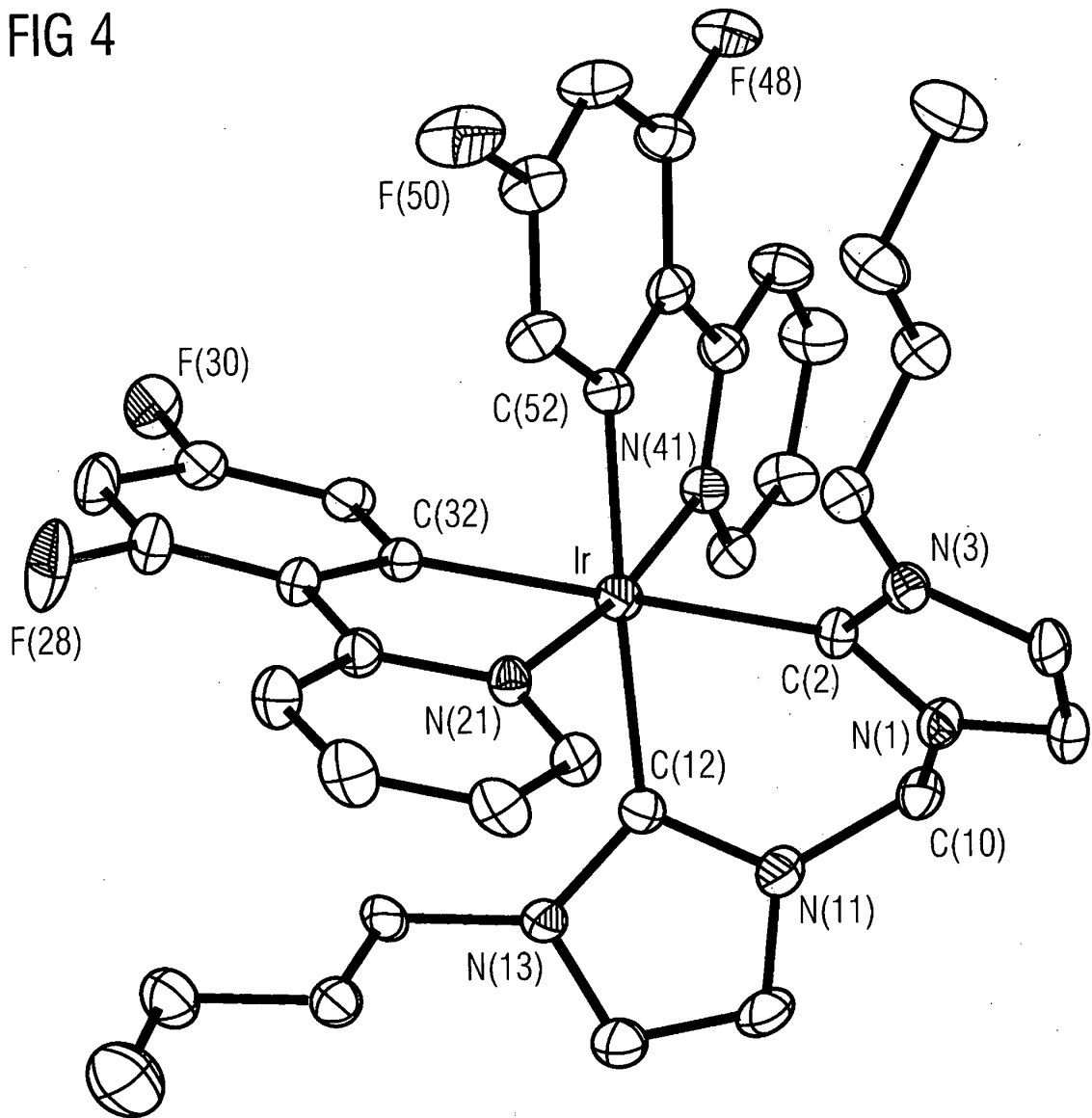


FIG 5

compound	2a·PF <sub>6</sub> ·CH <sub>3</sub> CN
formula	C <sub>39</sub> H <sub>39</sub> F <sub>10</sub> IrN <sub>7</sub> P
molecular weight	1018.94
crystal system	Triclinic
space group	P-1
crystal size mm <sup>3</sup>	0.5x0.25x0.25
a [Å]	10.3730(1)
b [Å]	11.9777(2)
c [Å]	16.2198(3)
α [°]	83.557(1)
β [°]	87.095(1)
γ [°]	87.474(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	1998.43(5)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.693
temp (K)	223
μ [cm <sup>-1</sup> ]	34.66
reflections collected	21640
independent reflections	9857
R <sub>F</sub> , R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) (all data)	0.0467, 0.0907
R <sub>F</sub> , R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) [I > 2σ(I)]	0.0370, 0.0861
GOF	1.065

$$R_F = \frac{\sum ||F_0 - F_c||}{\sum |F_0|} \cdot R_w(F^2) = \left[ \frac{\sum w |F_0^2 - F_c^2|^2}{\sum w (F_0^4)} \right]^{1/2}$$

FIG 6

Ir-C(2)	2.120(1)	Ir-C(12)	2.104(1)
Ir-N(21)	2.055(1)	Ir-C(32)	2.054(1)
Ir-N(41)	2.072(1)	Ir-C(52)	2.054(1)
C(2)-Ir-C(32)	173.58(14)	C(52)-Ir-C(12)	174.94(12)
N(21)-Ir-N(41)	170.77(12)	C(32)-Ir-N(21)	80.00(14)
C(52)-Ir-N(41)	79.20(14)	C(2)-Ir-C(12)	85.28(15)

FIG 7

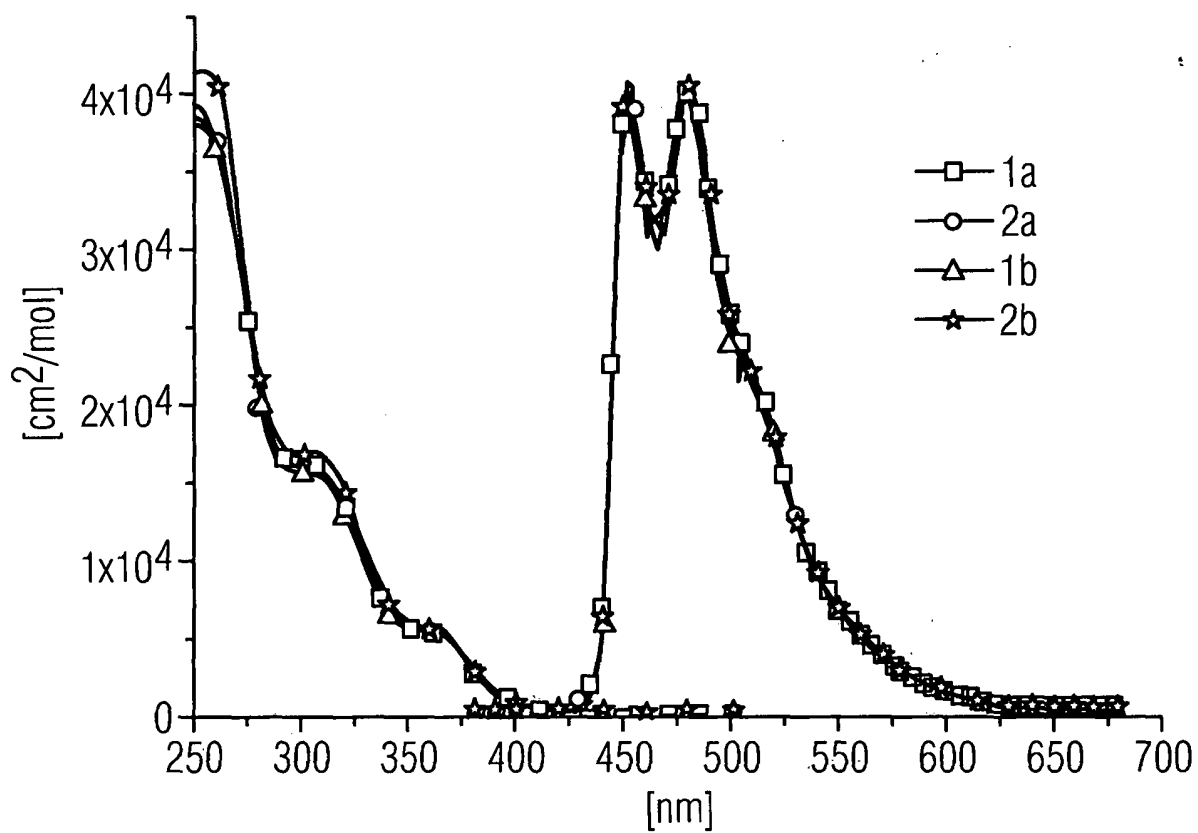


FIG 8

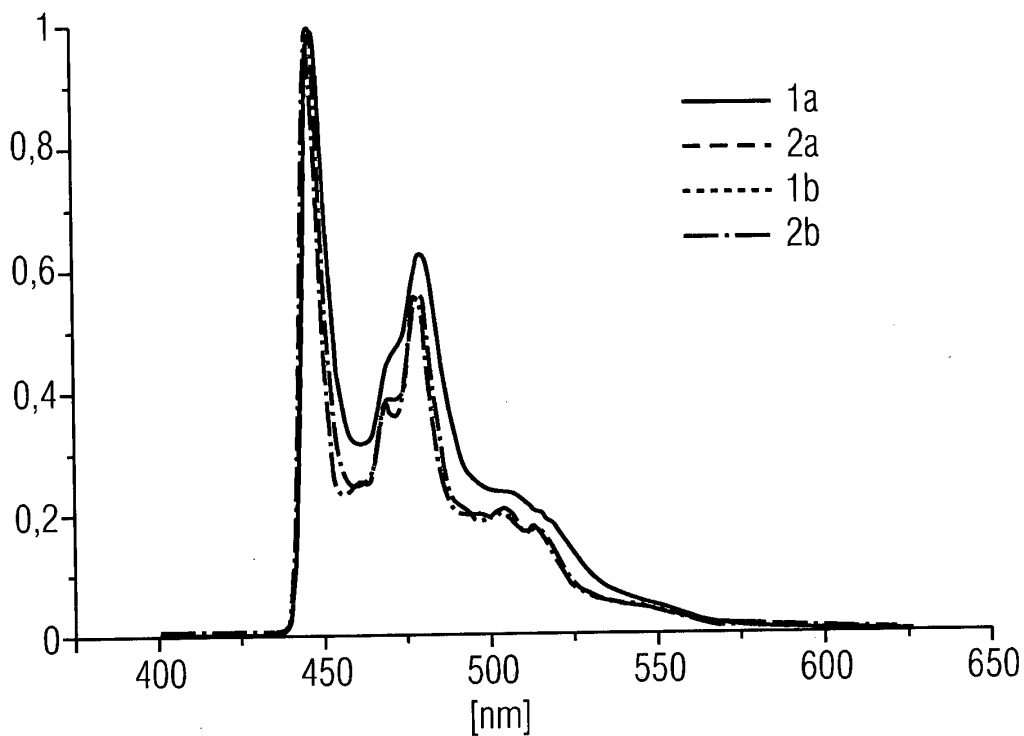


FIG 9

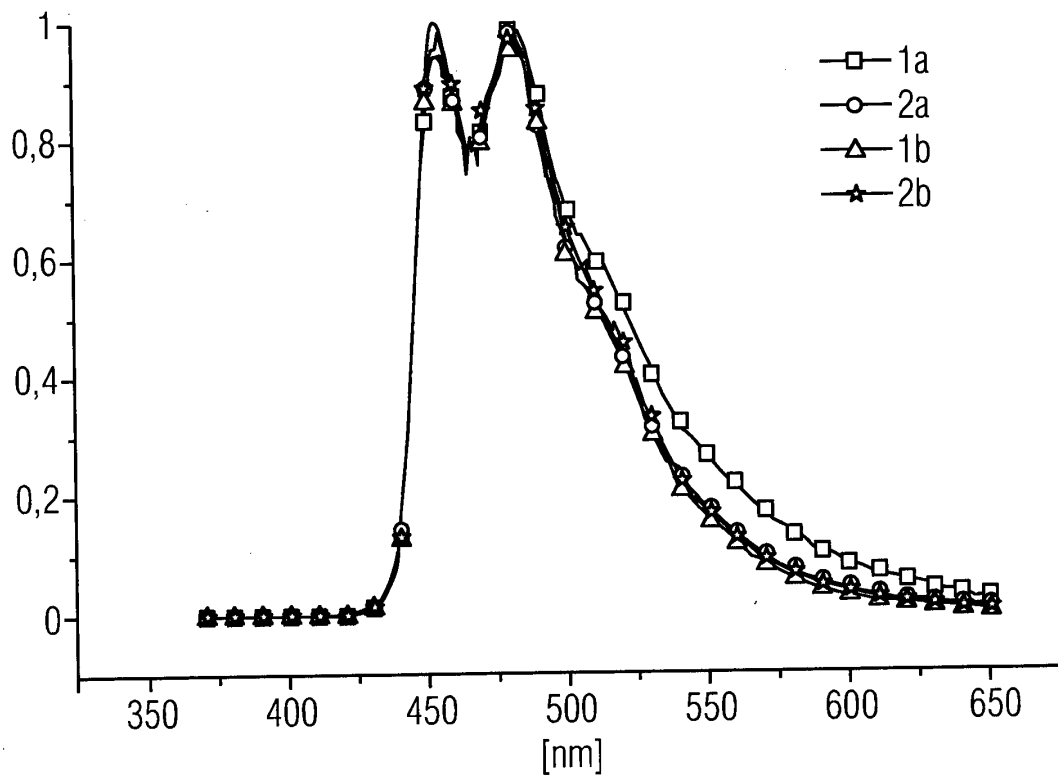


FIG 10

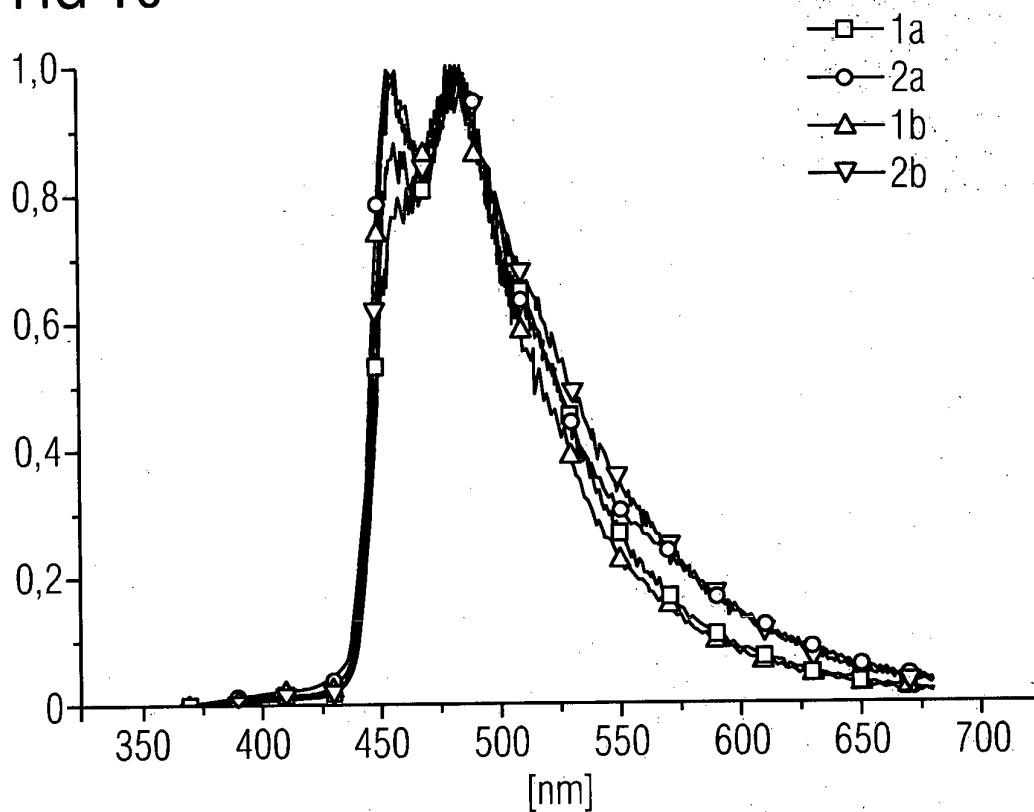


FIG 11

	em. $\lambda$ /nm[a]	em. $\lambda_{\text{film}}$ /nm[c]	$\phi_{\text{sol}}$ [d]	$T_{\text{obs}}$ / $\mu\text{s}$	$E_{\text{ox}}$ [V]	$E_{\text{re}}$ [V]
1a	452,482 (453,483)[b]	460,484	0,22	2,6	-	-
1b	452,480 (453,482)[b]	458,484	-	3,12	-	-
2a	452,482 (453,481)[b]	458,484	0,09	3,06	1,14	-2,36, -2,66
2b	452,480 (454,481)[b]	458,484	0,10	1,79	1,12	-2,35, -2,64

FIG 12

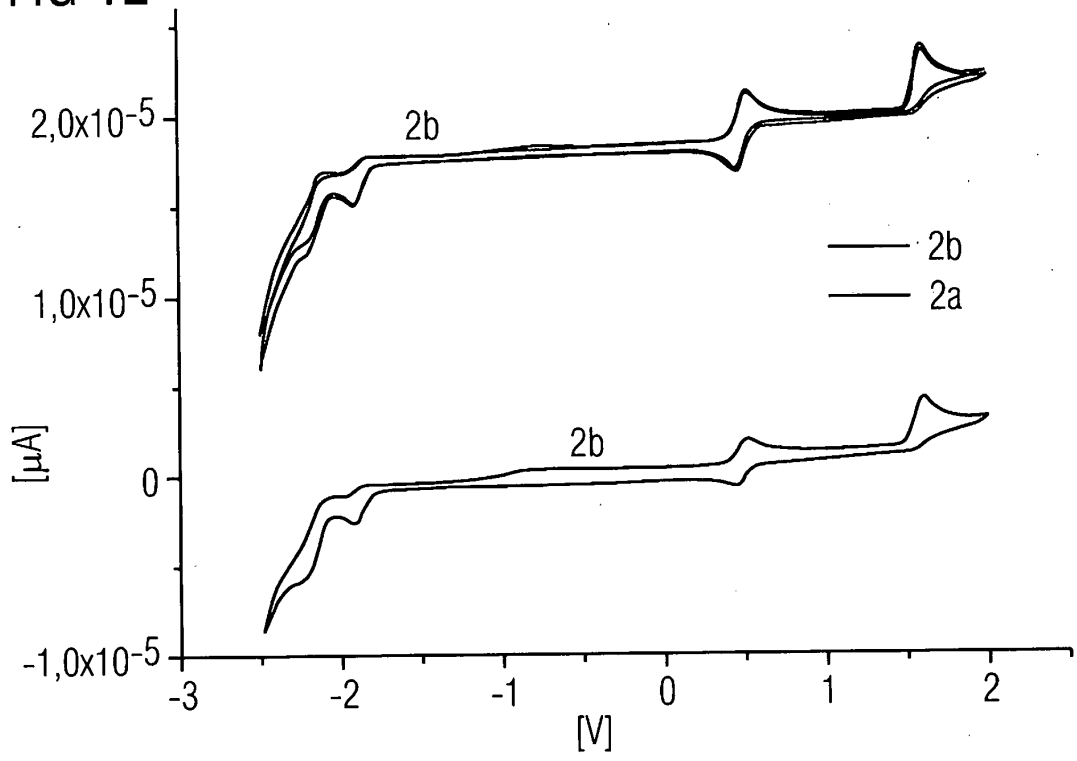


FIG 13

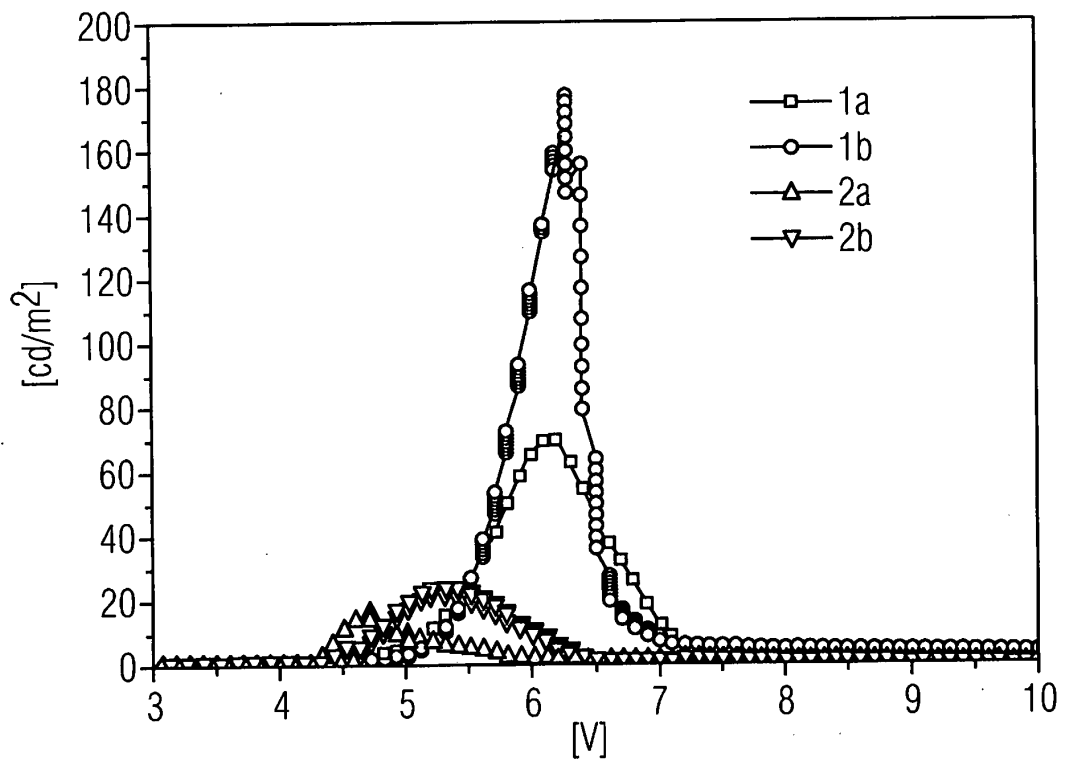


FIG 14

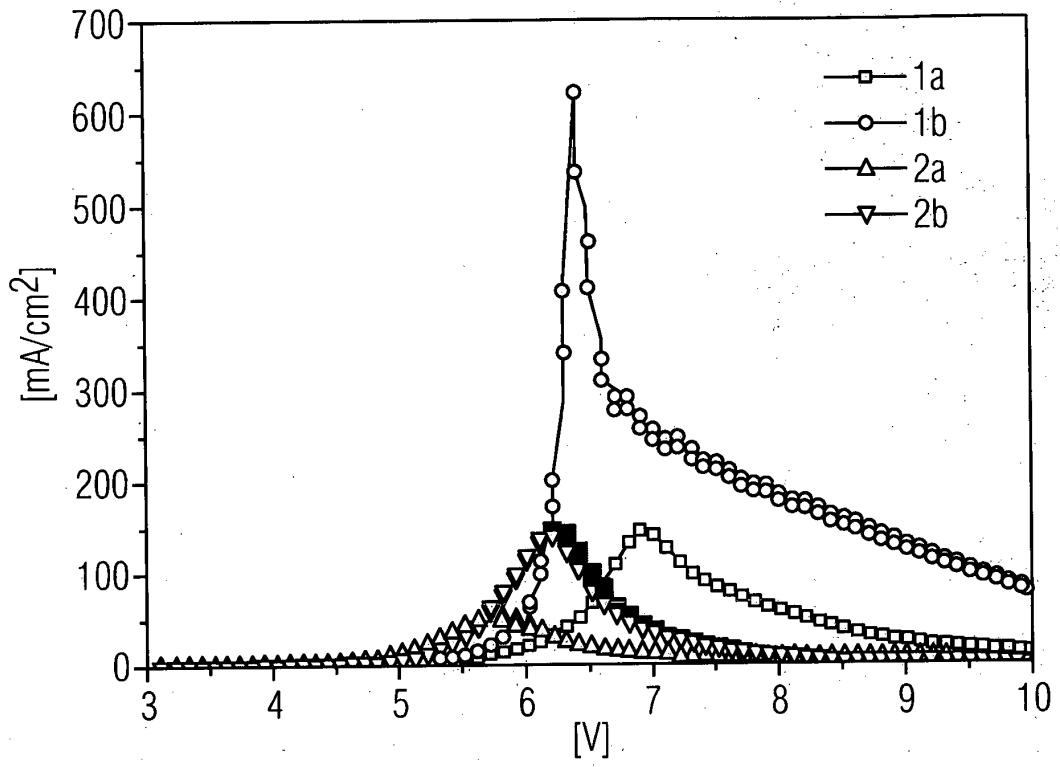


FIG 15

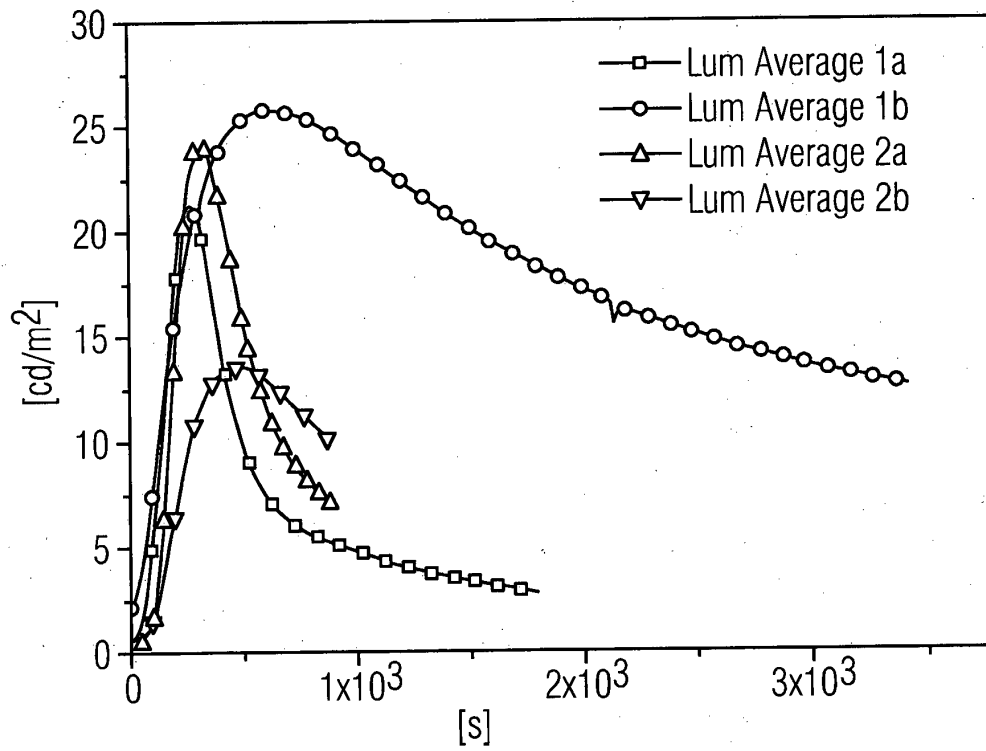
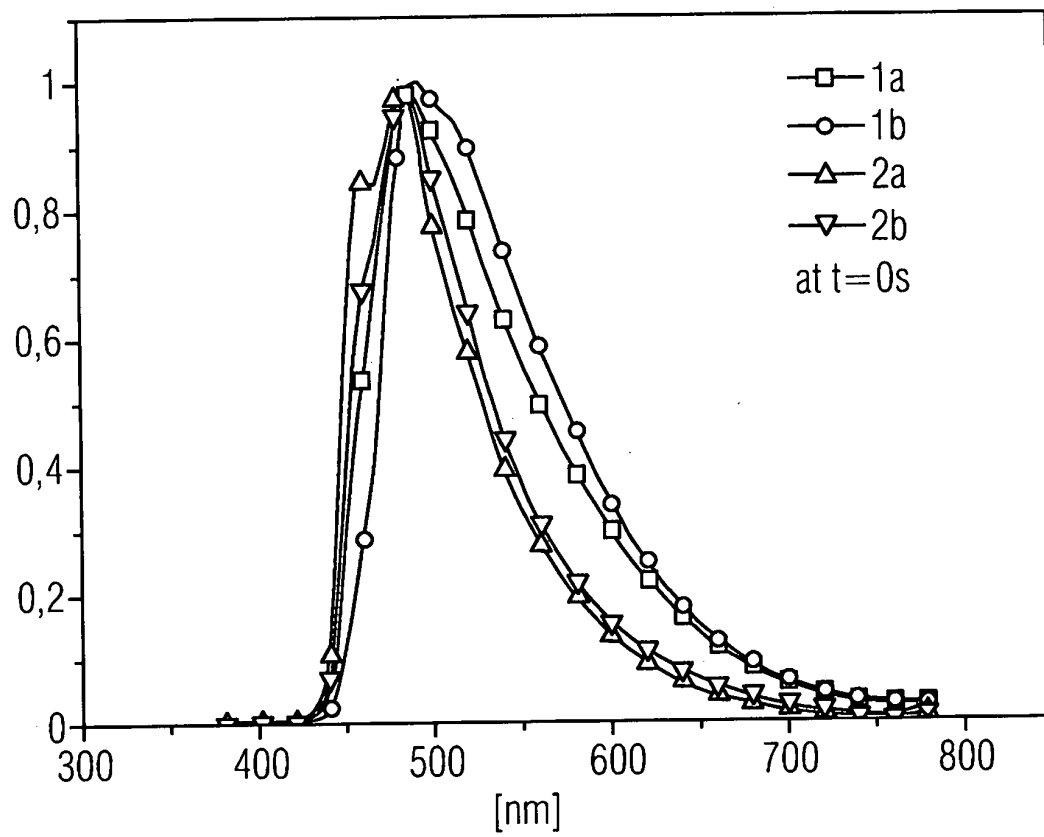


FIG 16



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 2009079329 A1 [0007]
- WO 2008000727 A1 [0008]
- US 2007108891 A1 [0009]
- WO 2005097942 A1 [0015] [0019]
- WO 2006013738 A1 [0015] [0019]
- WO 2006098120 A1 [0015] [0019]
- WO 2006008976 A1 [0015] [0019]
- WO 2005097943 A1 [0015] [0019]
- US 6902830 B [0015] [0019]
- US 7001536 B [0015] [0019]
- US 6830828 B [0015] [0019]
- WO 200519373 A [0016]
- EP 1692244 B1 [0016]
- EP 1904508 A2 [0017]
- WO 2007004113 A2 [0017]
- WO 2007004113R4 A3 [0017]
- WO 2007095118 A2 [0019]
- US 20070190359 A1 [0019]
- EP 1486552 B1 [0019]

专利名称(译)	磷光金属配位化合物，其制备方法和发射辐射的结构元素		
公开(公告)号	<a href="#">EP2718394B1</a>	公开(公告)日	2015-08-26
申请号	EP2010719329	申请日	2010-05-05
[标]申请(专利权)人(译)	欧司朗股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗公司		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗公司		
[标]发明人	DE COLA LUISA YANG CHENG HAN HARTMANN DAVID HERDER SABINE SARFERT WIEBKE SCHMID GUNTER		
发明人	DE COLA, LUISA YANG, CHENG-HAN HARTMANN, DAVID HERDER, SABINE SARFERT, WIEBKE SCHMID, GÜNTER		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0046 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5016		
优先权	102009031683 2009-07-03 DE		
其他公开文献	EP2718394A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及磷光金属配位化合物，其制备方法和发射辐射的结构元件，特别是有机发光电化学电池 (OLEEC)。这里首次展示的一些蓝色发光体，特别是这里提出的铽复合碳化合物类，是目前存在的最蓝色发光体。

