

(19)



(11)

EP 2 251 396 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.11.2010 Patentblatt 2010/46

(51) Int Cl.:
C09K 11/06^(2006.01) H01L 51/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10008202.3**

(22) Anmeldetag: **07.07.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(30) Priorität: **07.07.2003 DE 10330761**
25.11.2003 DE 10355380

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
04740735.8 / 1 644 459

(71) Anmelder: **Merck Patent GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:

- **Stoessel, Philipp**
60487 Frankfurt am Main (DE)
- **Gerhard, Anja**
63329 Egelsbach (DE)
- **Vestweber, Horst**
34630 Gilserberg-Winterscheid (DE)
- **Becker, Heinrich**
65719 Hofheim (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 05-08-2010 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Mischungen von organischen zur Emission befähigten Halbleitern und Matrixmaterialien,
deren Verwendung und Elektronikbauteile diese enthaltend**

(57) Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Materialien auf Spirobifluorenbasis, welche als Matrixmaterial
in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt werden können.

EP 2 251 396 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung neuer Materialien und Materialmischungen in organischen elektronischen Bauteilen wie Elektrolumineszenzelementen und deren Verwendung in darauf basierenden Displays.

[0002] In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugeordnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

[0003] So finden schon seit etlichen Jahren lichtempfindliche organische Materialien (z. B. Phthalocyanine) sowie organische Ladungstransportmaterialien (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten.

[0004] Der Einsatz spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum als:

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z. B. im Taschenrechner, für Mobiltelefone und andere tragbare Anwendungen),
2. großflächige Anzeigen (wie z. B. Verkehrsschilder, Plakate und andere Anwendungen),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und andere Anwendungen),
5. vollfarbige großflächige hochauflösende Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher und andere Anwendungen).

Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten; dennoch besteht immer noch großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

[0005] Für einfachere OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Auto-Radios der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "Organischem Display" belegen. Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können.
2. Die Effizienzen von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind natürlich - gerade für tragbare Anwendungen ("portable applications") - immer noch Verbesserungen erwünscht.
3. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, z. B. Displays oder Anzeige-Elemente, schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwendiger und teurer.
4. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht hoch und muß daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen von großer Bedeutung.
5. Der benötigte Betriebsstrom ist ebenfalls in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen besonders wichtig.
6. Durch die Vielfalt an Schichten ist der Aufbau der OLEDs komplex und technologisch sehr aufwendig. Daher wäre es wünschenswert, OLEDs mit einem einfacheren Schichtaufbau, der weniger Schichten benötigt, mit weiterhin guten Eigenschaften realisieren zu können.

[0006] Die oben unter 1. bis 7. genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

[0007] Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6]. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

[0008] Der allgemeine Aufbau von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 sowie EP 01202358 beschrieben.

[0009] Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Druckmethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen:

- 5 1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Eine transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (**H**ole **I**njection **L**ayer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
- 10 4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (**H**ole **T**ransport **L**ayer = HTL): üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten, z. B. 4,4',4"-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
- 15 5. Eine oder mehrere Emissions-Schichten (**E**mission **L**ayer = EML): diese Schicht (bzw. Schichten) kann teilweise mit den Schichten 4 bis 8 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus mit Fluoreszenzfarbstoffen, z. B. N,N'-Diphenyl-chinacridon (QA), oder Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(phenylpyridyl)-iridium (Ir(PPy)₃) oder Tris(2-benzothiophenyl-pyridyl)-iridium (Ir(BTP)₃), dotierten Matrixmaterialien, wie 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP). Die Emissionsschicht kann aber auch aus Polymeren, Mischungen von Polymeren, Mischungen von Polymeren und niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen verschiedener niedermolekularer Verbindungen bestehen.
- 20 6. Eine Lochblockier-Schicht (Hole-Blocking-Layer = HBL): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 7 und 8 zusammenfallen. Sie besteht üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-4-(phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq).
7. Eine Elektronentransport-Schicht (**E**lectron **T**ransport **L**ayer = ETL): meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat (AlQ₃).
- 25 8. Eine Elektroneninjektions-Schicht (**E**lectron **I**njection **L**ayer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit Schicht 4, 5, 6 und 7 zusammenfallen, bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.
9. Eine weitere Elektroneninjektions-Schicht (**E**lectron **I**njection **L**ayer = EIL): ein dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF.
10. Eine Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, so z. B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag.

30 **[0010]** Diese ganze Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch versiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Das Gleiche gilt auch für sogenannte invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird. Bei diesen invertierten OLEDs besteht die Anode z. B. aus Al/Ni/NiOx oder Al/Pt/PtOx oder anderen Metall/Metalloxid-Kombinationen, die ein HOMO größer 5 eV besitzen. Die Kathode besteht dabei aus den gleichen Materialien, die in Punkt 9 und 10 beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß das Metall, wie z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In usw., sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt unter 50 nm, besser unter 30 nm, noch besser unter 10 nm. Auf diese transparente Kathode kann noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht werden, z. B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-ZinkOxid) usw..

35 **[0011]** Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, bei denen die Emissionsschicht (EML) aus mehr als einer Substanz besteht, sind schon seit längerem bekannt.

[0012] Im oben genannten Aufbau kommt dem Matrixmaterial der Emissions-Schicht (EML) eine besondere Rolle zu. Das Matrixmaterial muß den Ladungstransport von Löchern und/oder Elektronen ermöglichen oder verbessern und/oder die Ladungsträgerrekombination ermöglichen oder verbessern und gegebenenfalls die bei der Rekombination entstehende Energie auf den Emitter übertragen.

40 **[0013]** Diese Aufgabe wird bei den Elektrolumineszenzvorrichtungen auf Basis phosphoreszierender Emitter bislang von Matrixmaterialien, die Carbazol-Einheiten enthalten, übernommen.

[0014] Matrixmaterialien, die Carbazol-Einheiten, wie z. B. das häufig verwendete CBP, enthalten, haben in der Praxis jedoch einige Nachteile. Diese sind unter anderem in der oftmals kurzen bis sehr kurzen Lebensdauer der mit ihnen hergestellten Devices und den häufig hohen Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen, zu sehen. Des Weiteren hat sich gezeigt, daß aus energetischen Gründen CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in einer schlechten Effizienz resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices sehr komplex, wenn CBP als Matrixmaterial verwendet wird, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Werden diese zusätzlichen Schichten nicht verwendet, wie z. B. von Adachi et al. (Organic Electronics 2001, 2, 37) beschrieben, so beobachtet man zwar gute Effizienzen, aber nur bei extrem geringen Helligkeiten, während die Effizienz bei höherer Helligkeit, wie sie für die Anwendung nötig ist, um mehr als eine Größenordnung geringer ist. So werden für hohe Helligkeit hohe Spannungen benötigt, so daß hier die Leistungseffizienz sehr niedrig ist, was insbesondere für Passiv-Matrix-Anwendungen ungeeignet ist.

[0015] Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Verwendung bestimmter Matrixmaterialien in Kombination mit bestimmten Emittlern zu deutlichen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und in Kombination mit einer stark erhöhten Lebensdauer, führen. Zudem ist mit diesen Matrixmaterialien ein deutlich vereinfachter Schichtaufbau der OLED möglich, da weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransport- und/oder Elektroneninjektionsschicht verwendet werden muß.

[0016] Die Verwendung der nachfolgend beschriebenen Matrixmaterialien in OLEDs in Kombination mit *phosphoreszierenden* Emittlern ist neu.

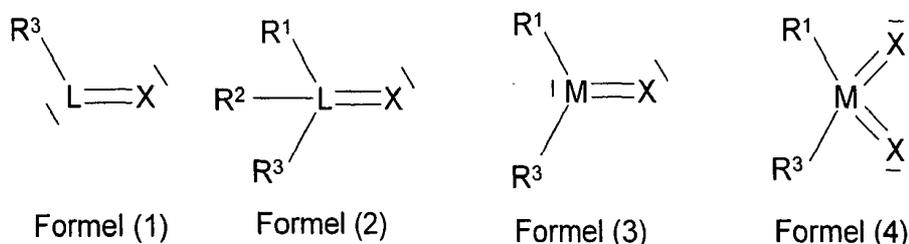
[0017] Gegenstand der Erfindung sind deshalb Mischungen enthaltend

- mindestens ein Matrixmaterial A, welches mindestens eine Struktureinheit der Form $Q=X$ enthält, wobei der Rest X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, der Rest Q für P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht, und gegebenenfalls auch glasartige Schichten bilden kann;
- mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial B, welches eine Verbindung ist, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

[0018] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mischungen um solche, die mindestens ein Matrixmaterial A enthalten, dessen Glastemperatur T_g (gemessen als Reinsubstanz) größer $70\text{ }^\circ\text{C}$ ist.

[0019] Zur Klarheit sei erwähnt, das das oben und im folgenden verwendete Symbol "=" für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise steht.

[0020] Bevorzugt handelt es sich bei dem Matrixmaterial A um mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bis (4),



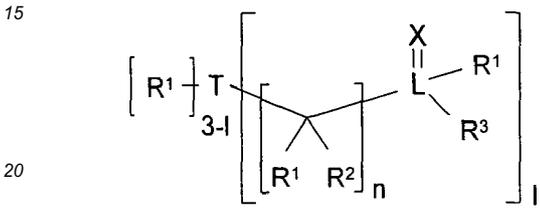
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|------------|--|
| L | ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb oder Bi; |
| M | ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S, Se, Te; |
| X | ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder $N-R^3$; |
| R^1, R^2 | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(R^3)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder mono-, oligo- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^4C=CR^4-$, $-C=C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^6)_2$, NR^7 , $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $-O-$, $-S-$, $-NR^9-$ oder $-CONR^{10}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO_2 ersetzt sein können und das durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R^3 substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R^1 und/oder R^2 miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; |
| R^3 | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine geradkettige, verzweigte oder mono-, oligo- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^4C=CR^4-$, $-C=C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^6)_2$, NR^7 , $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $-O-$, $-S-$, $-NR^9-$ oder $-CONR^{10}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO_2 ersetzt sein können und das durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R^1 miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können und wobei R^3 mit R^1 und/oder R^2 ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; |

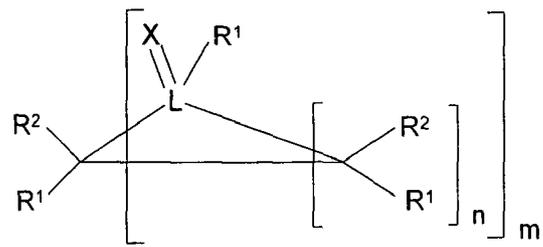
stem bilden kann;
 $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

5 **[0021]** Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der Atome, bevorzugt < 5 % der Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylammin, Diphenylether, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

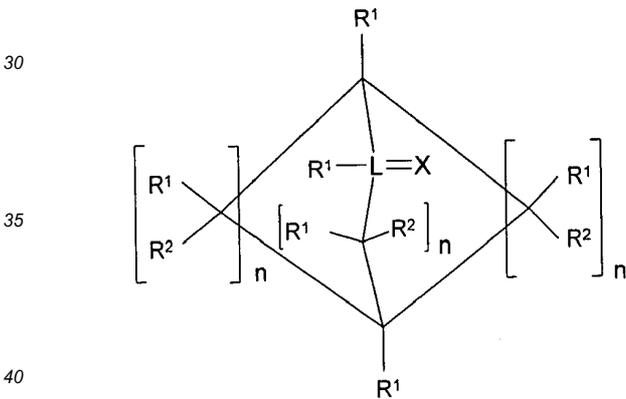
10 **[0022]** Ebenso bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (5) bis (37) enthalten,



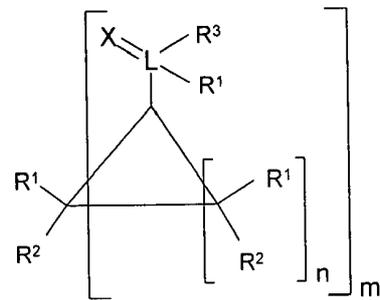
Formel (5)



Formel (6)



Formel (7)



Formel (8)

45

50

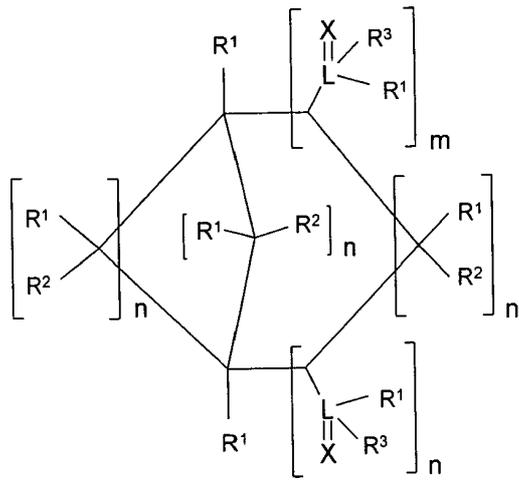
55

5

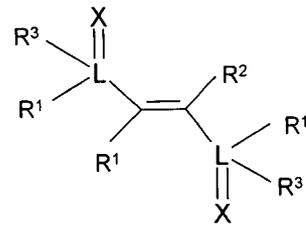
10

15

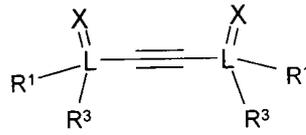
20



Formel (9)



Formel (10)

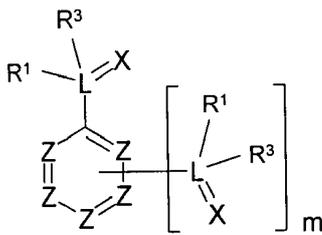


Formel (11)

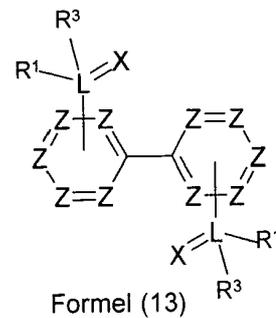
25

30

35



Formel (12)



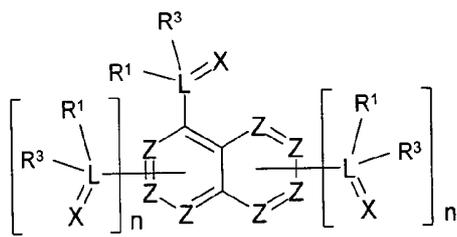
Formel (13)

40

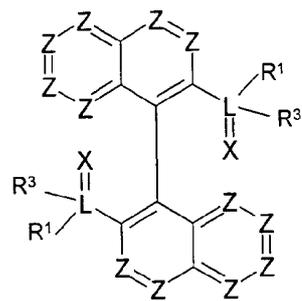
45

50

55

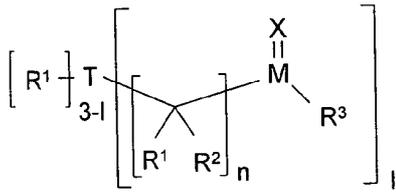


Formel (14)



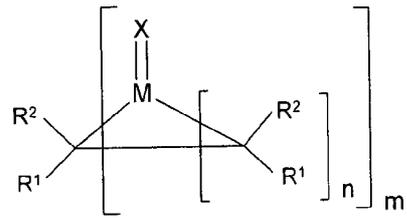
Formel (15)

5



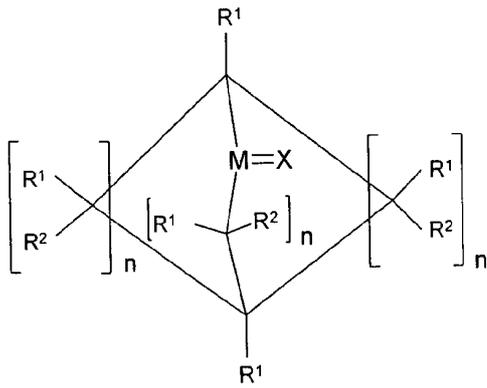
Formel (16)

10



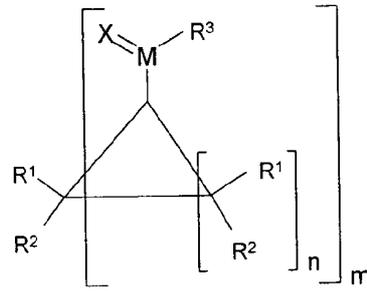
Formel (17)

15



Formel (18)

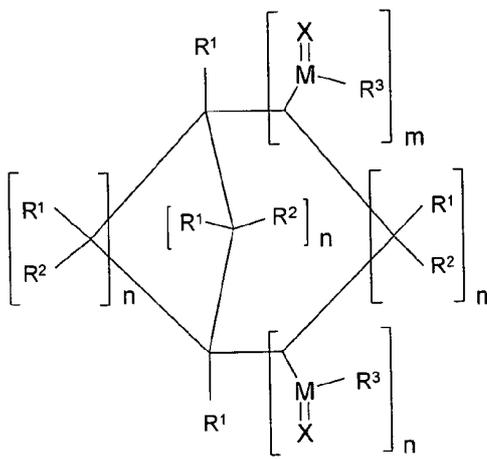
20



Formel (19)

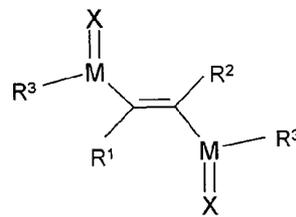
30

35



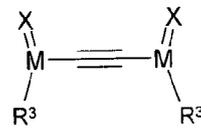
Formel (20)

40



Formel (21)

45

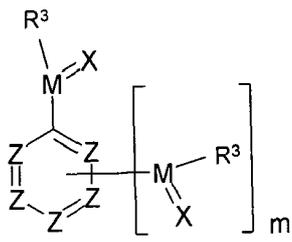


Formel (22)

50

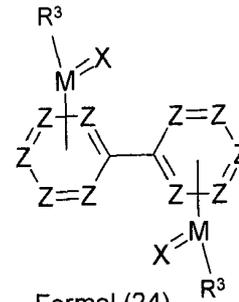
55

5



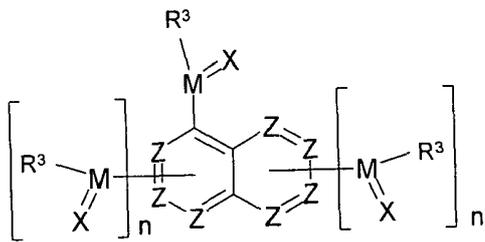
Formel (23)

10



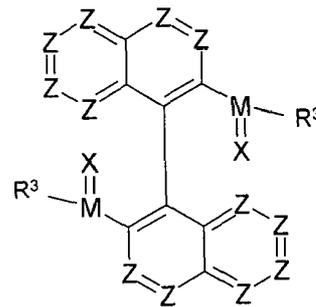
Formel (24)

15



Formel (25)

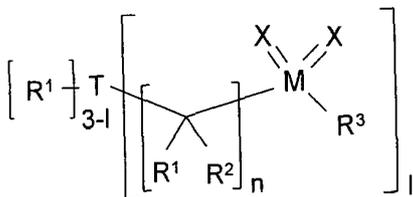
20



Formel (26)

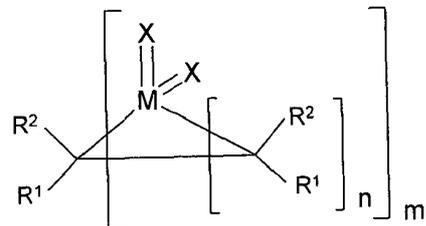
25

30



Formel (27)

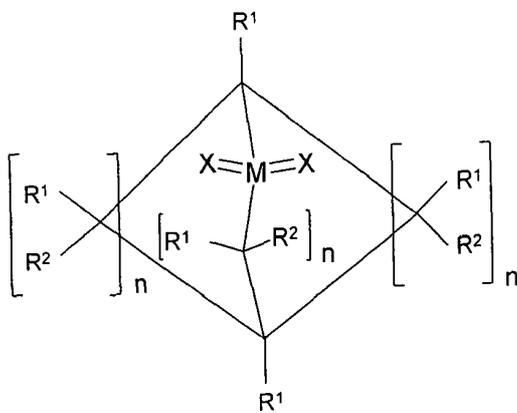
35



Formel (28)

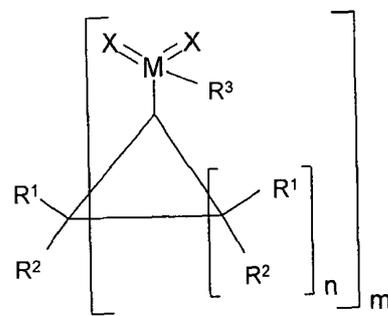
40

45



Formel (29)

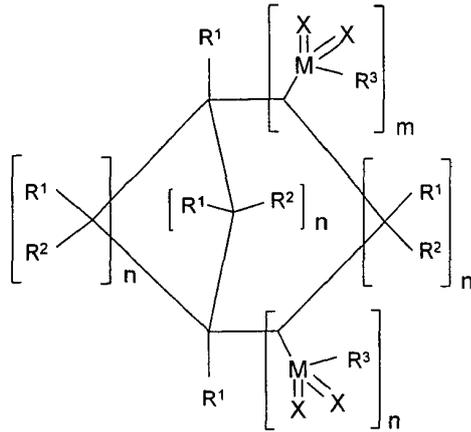
50



Formel (30)

55

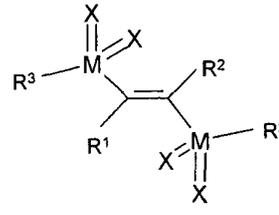
5



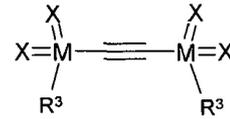
Formel (31)

10

15



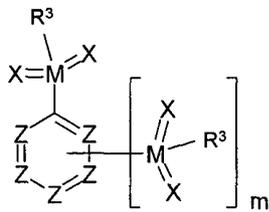
Formel (32)



Formel (33)

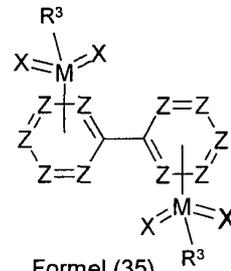
20

25



Formel (34)

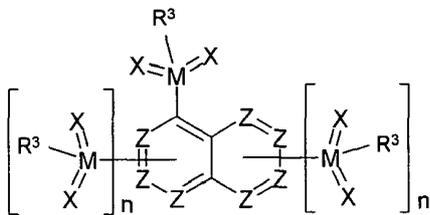
30



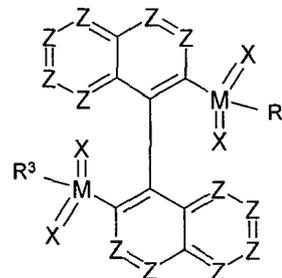
Formel (35)

35

40



Formel (36)



Formel (37)

45

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

l ist 1, 2 oder 3;

m ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

50 n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten B, Al, CR', N, P=O, As=O, Sb=O, Bi=O;

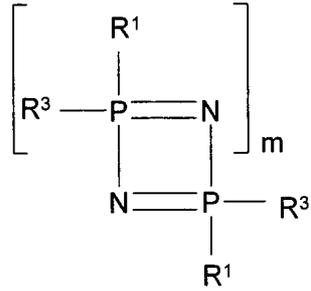
Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

55

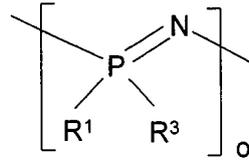
und wobei die Symbole L, M, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die unter den Formeln (1) bis (4) genannten Bedeutungen haben.

[0023] Ebenfalls bevorzugt ist ein Matrixmaterial A, welches mindestens eine Verbindung der Formel (38) oder (39) enthält,

5



Formel (38)



Formel (39)

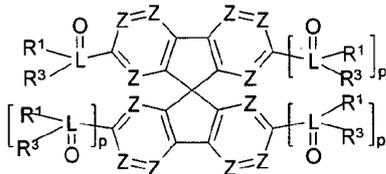
15 wobei o eine Zahl von 5 bis 5000000 ist und wobei die Symbole m, R¹ und R³ die unter Formel (1) bis (4) genannten Bedeutungen haben.

[0024] Weiterhin bevorzugt sind anorganische Phosphoroxide und Phosphorsulfide, wie beispielsweise P₄O₁₀.

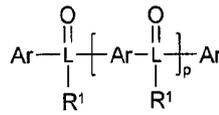
[0025] Weiterhin bevorzugt ist ein Matrixmaterial A, welches mindestens eine 9,9'-Spirofluoreneinheit enthält.

20 [0026] Ebenfalls bevorzugt ist ein Matrixmaterial A, welches mindestens eine Verbindung der Formel (40) bis (48) enthält,

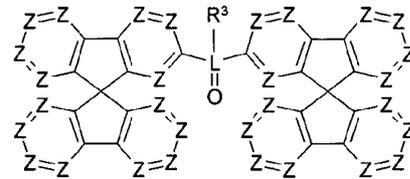
25



Formel (40)

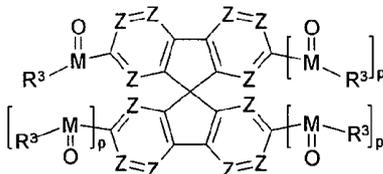


Formel (41)

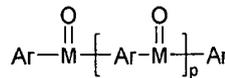


Formel (42)

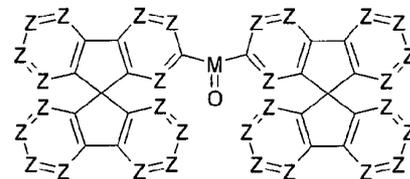
30



Formel (43)



Formel (44)

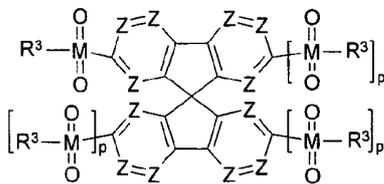


Formel (45)

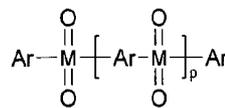
35

40

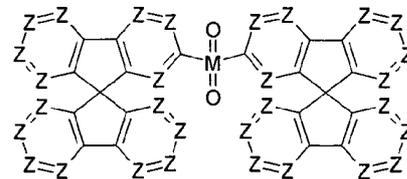
45



Formel (46)



Formel (47)



Formel (48)

50

55

wobei die Symbole L, M, Z, R¹ und R³ die unter den Formeln (1) bis (37) genannten Bedeutungen haben und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono- oder bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise mit 4 bis 30 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch

F, Cl, Br, I ersetzt sein können und das durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

[0027] Die Bevorzugung der Materialien der Formel (40) bis (48) ist insbesondere durch ihre hohen Glasübergangstemperaturen begründet. Diese liegen je nach Substitutionsmuster typischerweise über 70 °C und meist sogar oberhalb von 100 °C.

[0028] Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eines oder mehrere der oben durch Formel (1) bis (48) beschriebenen Matrixmaterialien A enthalten, **dadurch gekennzeichnet, daß**

L ist bei jedem Auftreten P;

M ist bei jedem Auftreten S;

X ist bei jedem Auftreten O;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten B, CR¹ oder P=O;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

R¹, R², R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CH₃, CF₃, -HC=CH- oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und das durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können und wobei R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann;

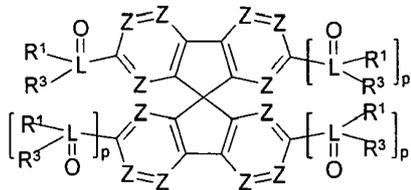
m ist 1, 2 oder 3;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3;

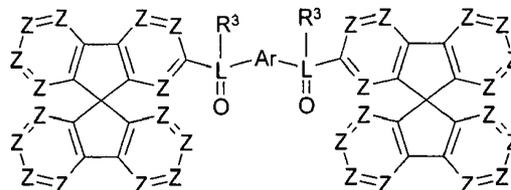
und wobei die Symbole l, o, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die oben genannte Bedeutung haben.

[0029] Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eines oder mehrere der oben durch Formeln (1) bis (48) beschriebenen Matrixmaterialien A enthalten, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese chiral sind.

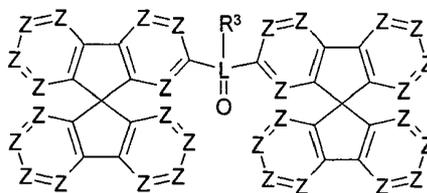
[0030] Die Verbindungen gemäß Formel (40), (41 a), (42), (43), (44a), (45), (46), (47a) und (48),



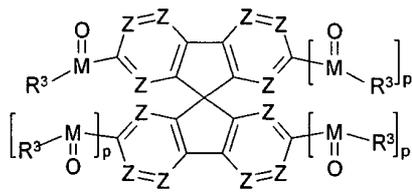
Formel (40)



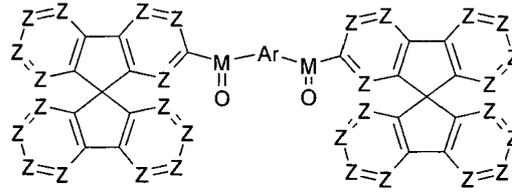
Formel (41a)



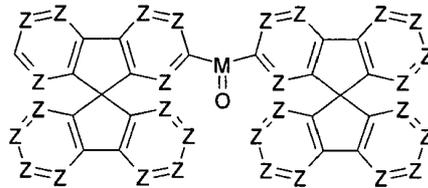
Formel (42)



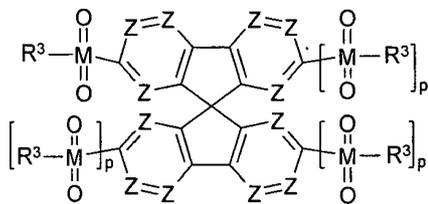
Formel (43)



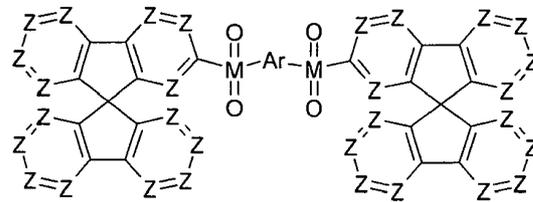
Formel (44a)



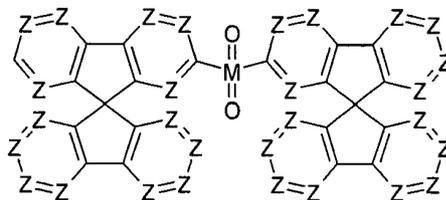
Formel (45)



Formel (46)



Formel (47a)



Formel (48)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, mit der Maßgabe, dass in Formel (43) nicht alle $p = 1$ sein dürfen, wenn $Z = CH$ und $M = S$ ist und wenn R^3 für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe steht, sind neu und damit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0031] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Matrixmaterialien A näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Matrixmaterialien herstellen.

5

10

15

20

25

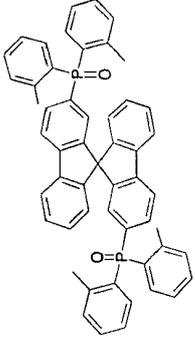
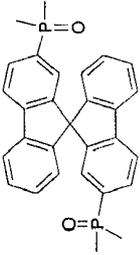
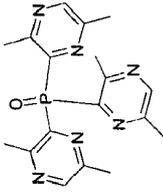
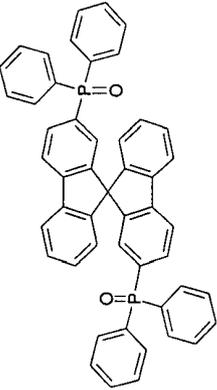
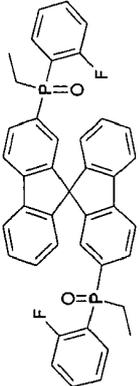
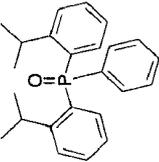
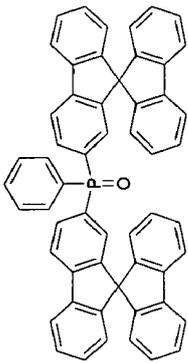
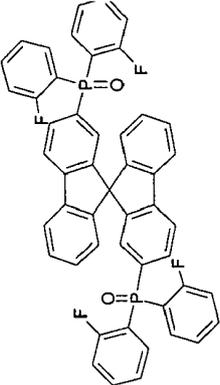
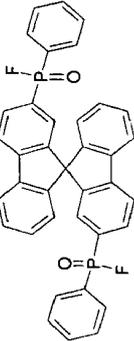
30

35

40

45

50

	<p>Beispiel 3</p>		<p>Beispiel 6</p>		<p>Beispiel 9</p>
	<p>Beispiel 2</p>		<p>Beispiel 5</p>		<p>Beispiel 8</p>
	<p>Beispiel 1</p>		<p>Beispiel 4</p>		<p>Beispiel 7</p>

55

5

10

15

20

25

30

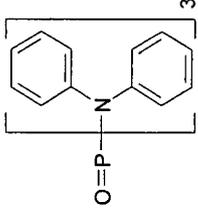
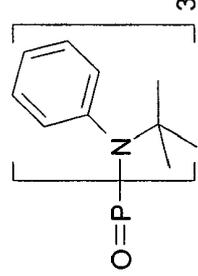
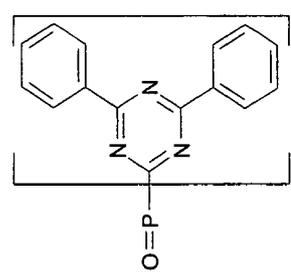
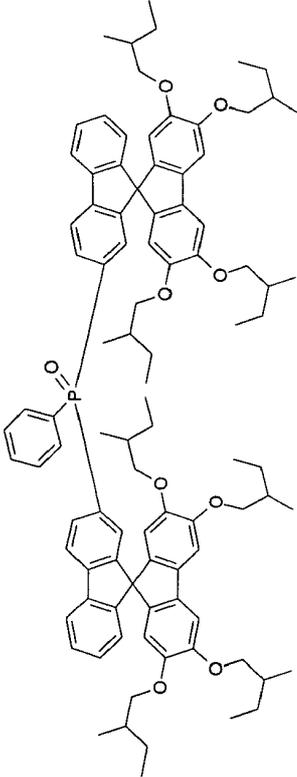
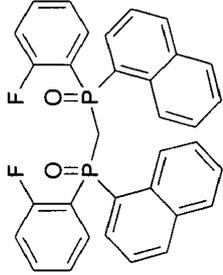
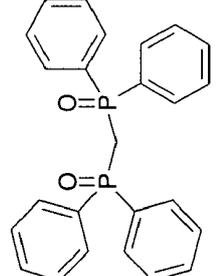
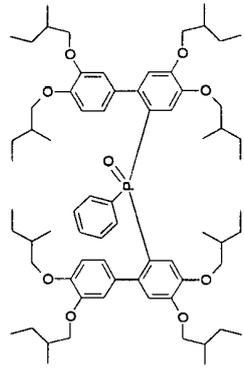
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>Beispiel 12</p>
	<p>Beispiel 11</p>
	<p>Beispiel 10</p>
	<p>Beispiel 14</p>
	<p>Beispiel 17</p>
	<p>Beispiel 16</p>
	<p>Beispiel 15</p>

55

5

10

15

20

25

30

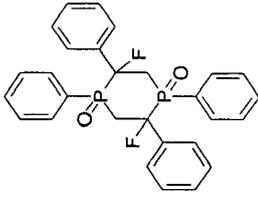
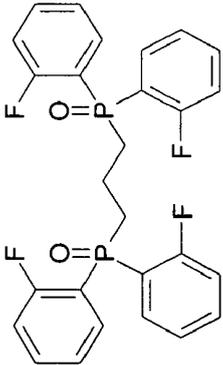
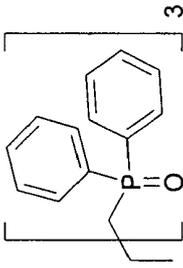
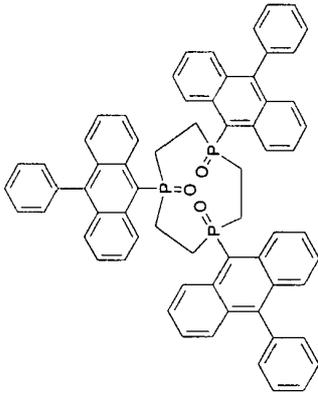
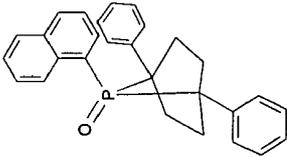
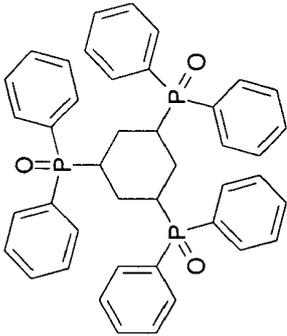
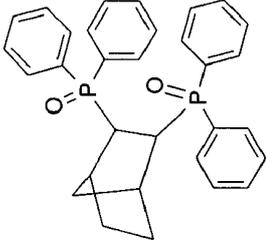
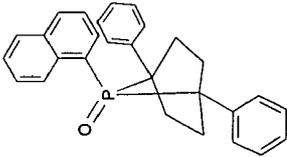
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>Beispiel 20</p>
	<p>Beispiel 19</p>
	<p>Beispiel 18</p>
	<p>Beispiel 22</p>
	<p>Beispiel 24</p>
	<p>Beispiel 21</p>
	<p>Beispiel 25</p>
	<p>Beispiel 23</p>

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>Beispiel 28</p>	<p>Beispiel 31</p>	<p>Beispiel 34</p>
	<p>Beispiel 27</p>	<p>Beispiel 30</p>	<p>Beispiel 33</p>
	<p>Beispiel 26</p>	<p>Beispiel 29</p>	<p>Beispiel 32</p>

55

5

10

15

20

25

30

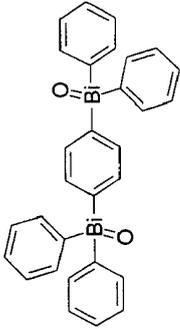
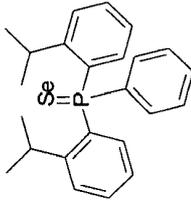
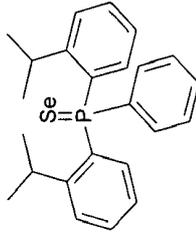
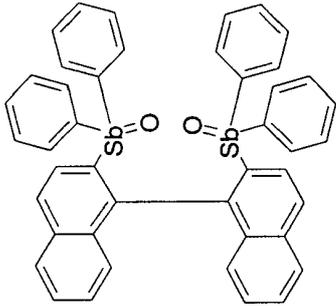
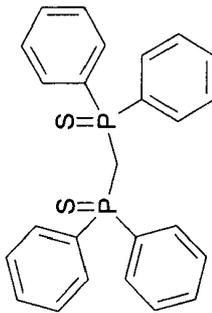
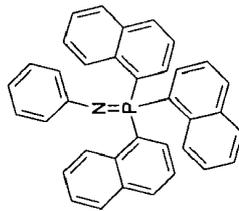
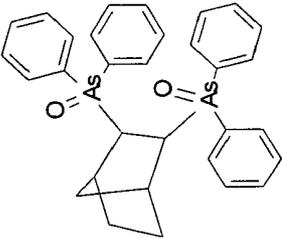
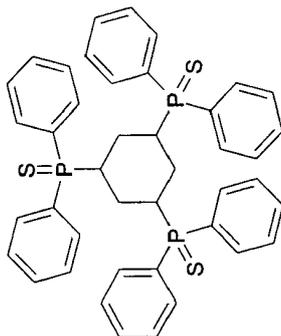
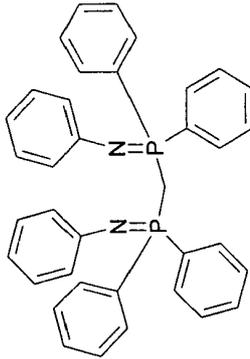
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>Beispiel 37</p>		<p>Beispiel 40</p>		<p>Beispiel 43</p>
	<p>Beispiel 36</p>		<p>Beispiel 39</p>		<p>Beispiel 42</p>
	<p>Beispiel 35</p>		<p>Beispiel 38</p>		<p>Beispiel 41</p>

55

5

10

15

20

25

30

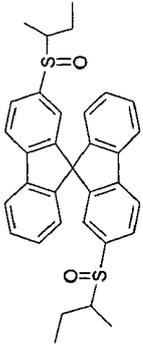
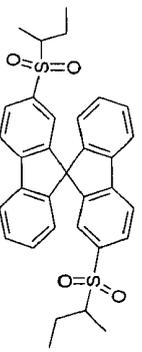
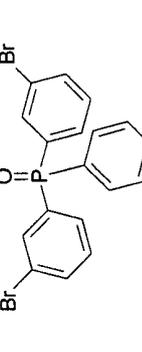
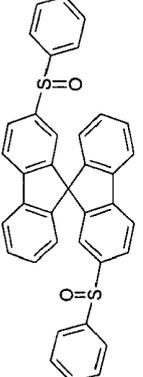
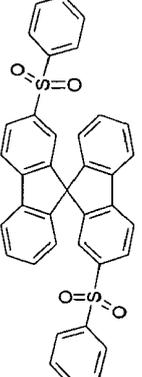
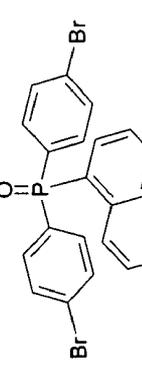
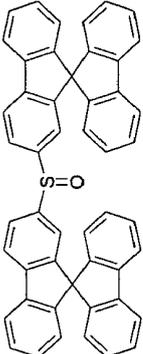
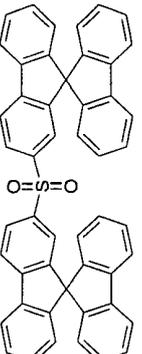
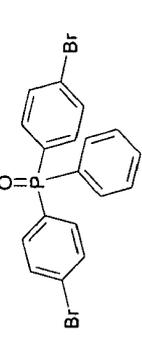
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>Beispiel 46</p>		<p>Beispiel 49</p>		<p>Beispiel 52</p>
	<p>Beispiel 45</p>		<p>Beispiel 48</p>		<p>Beispiel 51</p>
	<p>Beispiel 44</p>		<p>Beispiel 47</p>		<p>Beispiel 50</p>
					<p>Beispiel 53</p>
					<p>Beispiel 54</p>
					<p>Beispiel 55</p>

55

[0032] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A, z. B. gemäß den Beispielen 50 bis 53, können beispielsweise als Co-Monomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere oder auch als Kern von Dendrimern, z. B. gemäß den Beispielen 54 und 55, Verwendung finden. Die entsprechende weitergehende Funktionalisierung (Polymerisation oder Umsetzung zu Dendrimern) erfolgt dabei

5 bevorzugt über die Halogenfunktionalität.
 [0033] So können die o. g. Verbindungen u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Polypara-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Polycarbazole, Poly-vinylcarbazole (PVK) oder Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden.

10 [0034] Die oben beschriebenen konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymere oder Dendrimere, die eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (1) bis (48) enthalten, können als Matrixmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

[0035] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden und so zu *erweiterten Matrixmaterialien A* umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

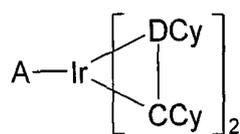
15 [0036] Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A oder deren Mischungen oder die Matrixmaterialien A enthaltende Polymere oder Dendrimere oder deren Mischungen oder Mischungen aus den Matrixmaterialien A und den Matrixmaterialien A enthaltenden Polymeren oder Dendrimern, gegebenenfalls zusammen mit den Emittlern B, nach allgemein bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen
 20 Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, Off-set-Drucken, LITI-Druck, etc.), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

[0037] Dabei kann die Verwendung von Druckverfahren Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, als auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen in verwendeten Blend-Schichten haben.

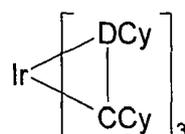
25 [0038] Die oben beschriebenen Matrixmaterialien werden in Kombination mit Phosphoreszenz-Emittlern verwendet. Die so dargestellten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Emitter B mindestens eine Verbindung enthalten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittiert und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält.

30 [0039] Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-Emitter in den oben beschriebenen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen Verbindungen, die Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet.

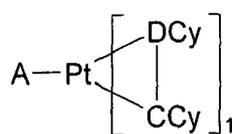
[0040] Besonders bevorzugte Mischungen enthalten als Emitter B mindestens eine Verbindung der Formel (49) bis (52),



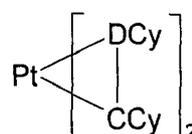
Formel (49)



Formel (50)



Formel (51)



Formel (52)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

55 DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹¹ tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹¹ tragen kann;

R¹¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁵- oder -CONR⁶- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 14 C-Atomen, das durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R¹¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹¹, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-ligand;

R⁴, R⁵, R⁶ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

[0041] Beispiele der oben beschriebenen Emitter können zum Beispiel den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612 und EP 1191614 entnommen werden; diese werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung betrachtet.

[0042] Die erfindungsgemäße Mischung enthält zwischen 1 und 99 Gew.%, vorzugsweise zwischen 3 und 95 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 50 Gew.%, insbesondere zwischen 7 und 20 Gew.% Emitter B bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter B und Matrixmaterial A.

[0043] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektronische Bauteile, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feldeffekttransistoren (O-FETs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren in der Elektrophotographie oder auch organische Laserdioden (O-Laser) enthaltend die erfindungsgemäße Mischung aus Matrixmaterial A und Emissionsmaterial B.

[0044] Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Matrixmaterial A und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial B, wobei,

A eine Verbindung ist, welche mindestens eine Struktureinheit der Form Q=X enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist und gegebenenfalls auch glasartige Schichten bilden kann, und wobei

Q P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te ist und

B eine Verbindung ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert und welche mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

[0045] Bevorzugt werden organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die eine emittierende Schicht (EML) enthalten, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Matrixmaterial A und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial B, wobei

A eine Verbindung ist, welche mindestens eine Struktureinheit der Form Q=X enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und die Glastemperatur T_g der Substanz A größer 70 °C ist, und

B eine Verbindung ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert und welche mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält,

und Q die oben angegebene Bedeutung hat.

[0046] Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann außer der Kathode, der Anode und der Emitterschicht weitere Schichten enthalten, wie z. B. Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muß. So hat sich beispielsweise gezeigt, daß eine OLED, die weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransportschicht enthält, weiterhin sehr gute Ergebnisse in der Elektrolumineszenz zeigt, insbesondere eine nochmals deutlich höhere Leistungseffizienz.

[0047] Dies ist besonders überraschend, da eine entsprechende OLED mit einem Carbazolhaltigen Matrixmaterial ohne Lochblockier- und Elektronentransportschicht nur sehr geringe Leistungseffizienzen zeigt, insbesondere bei hoher Helligkeit (vgl. Adachi et al., Organic Electronics 2001, 2, 37).

[0048] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend

eine erfindungsgemäße Mischung, die ohne Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportschicht grenzt oder die ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt an die Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode grenzt.

[0049] Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeigen höhere Effizienz, deutlich längere Lebensdauer und, insbesondere ohne Verwendung einer Lochblockier- und Elektronentransportschicht, deutlich niedrigere Betriebsspannungen und höhere Leistungseffizienzen als OLEDs gemäß dem Stand der Technik, die CBP als Matrixmaterial verwenden. Durch Weglassen der Lochblockier- und Elektronentransportschichten vereinfacht sich weiterhin der Aufbau der OLED, was einen erheblichen technologischen Vorteil darstellt.

[0050] Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mischungen aus Matrixmaterial A und Emissionmaterial B sind auch für die erfindungsgemäßen elektronischen Bauteile, insbesondere für die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feldeffekttransistoren (O-FETs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren für die Elektrophotographie oder auch organischen Laserdioden (O-Laser) gegeben. Zur Vermeidung von unnötigen Wiederholungen wird daher auf erneute Aufzählung an dieser Stelle verzichtet.

[0051] Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird nur auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, entsprechende erfindungsgemäße Schichten aus den erfindungsgemäßen Mischungen herzustellen und anzuwenden, insbesondere in OLED-nahen oder verwandten Anwendungen.

[0052] Die nachfolgend beschriebenen Beispiele zeigen klar auf, daß die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A zu einer deutlichen Verbesserung der Effizienz und der Lebensdauer der mit diesen hergestellten Elektrolumineszenzvorrichtungen führen. Außerdem gelingt es bei Verwendung der Matrixmaterialien A, blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen herzustellen.

Beispiele:

Allgemeines Meßverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur:

[0053] Die sublimierten Proben wurden zunächst mit einer Heizrate von 10 K/min. ausgehend von 25 °C bis zum Schmelzpunkt der Substanz +50 K aufgeheizt. Anschließend wurden sie von dieser Temperatur mit einer Heizrate von 80 K/min auf 25 °C abgekühlt. Die Messung der Glasübergangstemperatur T_g erfolgte durch erneutes Aufheizen mit einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur 50 K oberhalb des Schmelzpunktes der Substanz mit einem Gerät der Fa. Netzsch DCS 204 (TASC 414/4 Controller und CC200 C Controller).

1. Synthese von Matrixmaterialien

[0054] Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösemitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Dichlorphenylphosphin] bezogen. 2-Brom-9,9'-spirobifluoren wurde nach Literaturmethoden (Pei, Jian et al., J. Org. Chem., 2002, 67(14), 4924-4936) dargestellt.

Beispiel 1: Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid (Matrixmaterial M1)

[0055] Aus einer Lösung von 98.8 g (250 mmol) 2-Brom-9,9'-spirobifluoren und 6 ml 1,2-Dichlorethan in 1000 ml THF und 7.1 g (290 mmol) Magnesium wurde in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagens hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wurde bei 0-5 °C eine Lösung von 16.3 ml (120 mmol) Dichlorphenylphosphin in 100 ml THF während 15 min. zugetropft. Anschließend wurde die Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Mischung mit 10 ml Wasser versetzt und bis zur Trockene eingeeengt. Der farblose Rückstand wurde in 1000 ml Dichlormethan aufgenommen, die Suspension wurde dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeeengt. Der farblose Rückstand wurde in 1000 ml Essigsäureethylester gelöst und tropfenweise unter gutem Rühren mit einem Gemisch aus 10.3 ml Wasserstoffperoxid (35 Gew.% in Wasser) und 100 ml Wasser versetzt. Nach 18 h Rühren wurde der ausgefallene farblose Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde dreimal aus Chlorbenzol (10 ml/g) umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum ($T = 385 \text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$) sublimiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 99.9 % nach HPLC betrug 40.1 g (53 mmol), entsprechend 42.4 % der Th.

Schmelzpunkt: $T_m = 334 \text{ °C}$, Glasübergangspunkt: $T_g = 161 \text{ °C}$.

^{31}P -NMR (CDCl_3): \square [ppm] = 30.4 (s). ^1H -NMR (CDCl_3): \square [ppm] = 7.83 - 7.81 (m, 2 H), 7.76 - 7.75 (m, 6 H), 7.38 - 7.22 (m, 15 H), 7.15 - 7.12 (m, 2 H), 7.06 - 7.03 (m, 4 H), 6.72 - 6.71 (m, 2 H), 6.64 - 6.60 (m, 4 H).

Beispiel 2: Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)sulfoxid (Matrixmaterial M2)

[0056] Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von 98.8 g (250 mmol) 2-Brom-9,9'-spirobifluoren in 1500 ml THF wurden 110 ml (275 mmol) einer n-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan) so zugetropft, daß die Temperatur nicht über $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ anstieg. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann mit einem Gemisch aus 7.2 ml (125 mmol) Thionylchlorid und 300 ml THF tropfenweise versetzt und anschließend noch weitere 3 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgerührt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 25 ml Wasser versetzt und im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in 1000 ml Dioxan und 500 ml Wasser aufgenommen, die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit 500 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde der nach Einengen der organischen Phase verbliebene Feststoff fünfmal aus Dioxan (1 g/ml) umkristallisiert und dann im Hochvakuum ($T = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit $> 99.9\%$ nach HPLC betrug 114.0 g (168 mmol), entsprechend 67.2 % der Th..

Schmelzpunkt: $T_m = 365\text{ }^{\circ}\text{C}$, Glasübergangspunkt: $T_g = 178\text{ }^{\circ}\text{C}$.

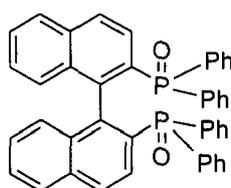
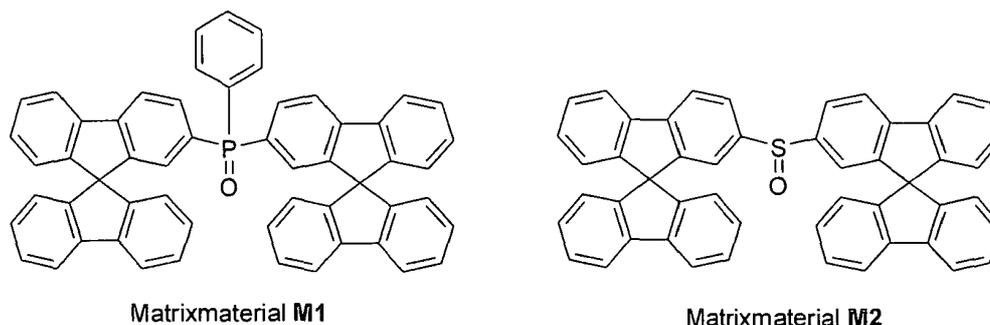
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): \square [ppm] = 7.83 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.37-7.29

(br. m, 8H), 7.09-7.03 (br. m, 6H), 6.86 (m, 2H), 6.70 (m, 4H), 6.65 (m, 2H).

Beispiel 3: 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenylphosphinoxid) (Matrixmaterial M3)

[0057] Die Synthese wurde durch Oxidation von racemischem 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenylphosphin) (erhalten von Aldrich) mit Wasserstoffperoxid in Analogie zu Beispiel 1 durchgeführt.

[0058] Die Matrixmaterialien **M1** bis **M3** sind der Übersichtlichkeit halber im folgenden nochmals abgebildet:



Matrixmaterial **M3**

2. Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten

[0059] Die Herstellung von OLEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden. Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können beispielsweise wie in der nicht offengelegten Anmeldung DE 10317556.3 beschrieben, dargestellt werden.

3. Device-Beispiele

[0060] In diesen Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und die Schichtdicken war für die Beispielexperimente zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wurde lediglich das Wirtsmaterial in der Emitterschicht getauscht.

[0061] Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard gemäß dem Stand der Technik, bei dem die Emitterschicht aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial Ir(PPy)₃ besteht. Des Weiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus dem Wirtsmaterial Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid (Synthese s. Beispiel 1) und dem Gastmaterial Ir(PPy)₃ (synthetisiert nach WO 02/060910) beschrieben, ebenso wie OLEDs mit weiteren erfindungsgemäßen Wirtsmaterialien. Es wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

5	PEDOT	60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck; Poly[3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen])
10	NaphDATA	20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin
15	S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis (diphenylamino)-spirobifluoren)
20	Emitter-Schicht: CPB	20 nm (aufgedampft; CPB bezogen von ALDRICH und weiter gereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl) Vergleichsstandard)
25	ODER: Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)-phenylphosphinoxid	20 nm (aufgedampft; synthetisiert und gereinigt nach Beispiel 1)
30	ODER: Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)-sulfoxid ODER: 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenyl-phosphinoxid) jeweils dotiert mit 15 Ir(PPy) ₃	20 nm (aufgedampft; synthetisiert und gereinigt nach Beispiel 2) 20 nm (aufgedampft; synthetisiert und gereinigt nach Beispiel 3); % Triplet-Emitter: (aufgedampft; synthetisiert nach WO 02/060910)
	BCP	10 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin); nicht in allen Beispielen verwendet;
	AIQ ₃	10 nm (aufgedampft; AIQ ₃ bezogen von SynTec; Tris (chinolinolato)aluminium(III)); nicht in allen Beispielen verwendet
	Ba-Al	3 nm Ba, darauf 150 nm Al als Kathode.

[0062] Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannung-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

Elektrolumineszenzspektren:

[0063] Die OLEDs, sowohl der Vergleichsstandard (OLED mit CBP), als auch die OLEDs mit Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid, mit Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)sulfoxid und mit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenylphosphinoxid) als Wirtsmaterial zeigen grüne Emission, resultierend aus dem Dotanden Ir(PPy)₃.

Effizienz als Funktion der Helligkeit:

[0064] Für OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial) CBP (Tabelle 1, Beispiel 1) erhält man, unter den oben beschriebenen Bedingungen, typischerweise eine Effizienz von etwa 20 bis 25 cd/A, und für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² werden 4.8 V benötigt. Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid eine maximale Effizienz von über 40 cd/A, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² sogar auf 4.0 V gesenkt wird (Fig.1 und Tabelle 1, Beispiel 2a).

[0065] Insbesondere wenn weder eine Lochblockierschicht (HBL), noch eine Elektronentransportschicht (ETL) verwendet werden, wenn also die dotierte Matrix (EML) an die Kathode bzw. die Elektroneninjectionsschicht grenzt, werden besonders hohe Leistungseffizienzen (gemessen in lm/W) erreicht, wie in Fig. 2 abgebildet (siehe auch Tabelle 1, Beispiel 2a). So wird beim Vergleichsstandard (unter Verwendung von BCP als Lochblockierschicht und AIQ₃ als Elektronentransportschicht) eine maximale Leistungseffizienz von 12 lm/W erreicht. Mit Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid wird, ebenfalls unter Verwendung von BCP und AIQ₃, eine maximale Leistungseffizienz von 34 lm/W erreicht, während ohne Verwendung von BCP und AIQ₃, d. h. wenn die dotierte Matrix (EML) direkt an die Kathode angrenzt, eine maximale Leistungseffizienz von 42 lm/W erreicht wird (Tabelle 1, Beispiel 2b). Bei einer Helligkeit von

EP 2 251 396 A2

100 cd/m² ist die Leistungseffizienz immer noch 16 lm/W (mit Verwendung einer HBL und einer ETL) und 25 lm/W, wenn die dotierte Matrix (EML) direkt an die Kathode angrenzt. Weitere OLEDs mit Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)sulfoxid (Beispiel 3a und 3b) und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenylphosphinoxid) (Beispiel 4a und 4b) und als Wirtsmaterial zeigen sowohl mit HBL und ETL als auch ohne HBL und ETL eine verbesserte Effizienz im Vergleich zu OLEDs mit CBP (Beispiel 1) als Wirtsmaterial. Alle Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Lebensdauervergleich:

[0066] Die beiden Lebensdauerkurven mit BCP und Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid, jeweils mit Verwendung einer HBL und einer ETL, wurden zur besseren Vergleichbarkeit in derselben Abbildung dargestellt (Fig. 3). Die Abbildung zeigt den Verlauf der Helligkeit, gemessen in cd/m², mit der Zeit. Als Lebensdauer bezeichnet man die Zeit, nach der 50 % der Anfangsleuchtdichte erreicht werden.

[0067] Man erhält bei den gezeigten Helligkeiten für CBP als Wirtsmaterial eine Lebensdauer von ca. 30 h bei einer Anfangshelligkeit von 3500 cd/m², was einer beschleunigten Messung entspricht, da die Anfangshelligkeit deutlich über der Helligkeit liegt, die man für typische Aktiv-Matrix-angesteuerte Display-Anwendungen benötigt.

[0068] Für Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid erhält man bei derselben Anfangshelligkeit eine Lebensdauer von ca. 400 h, was einer Lebensdauer von etwa 25000 h bei 500 cd/m² und einer Steigerung der Lebensdauer um einen Faktor von mehr als 10 gegenüber OLEDs mit CPB als Matrixmaterial entspricht. Die Lebensdauer ohne Verwendung einer HBL und einer ETL, wenn also die dotierte Matrix in direktem Kontakt zur Kathode steht, ist vergleichbar. Weitere OLEDs mit Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)sulfoxid (Beispiel 3a und 3b) und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenylphosphinoxid) (Beispiel 4a und 4b) als Wirtsmaterial zeigen sowohl mit HBL und ETL als auch ohne HBL und ETL ebenfalls eine verbesserte Lebensdauer im Vergleich zu OLEDs mit CBP (Beispiel 1) als Wirtsmaterial. Alle Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Experiment	EML	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Max. Leistungseffizienz (lm/W)	Spannung (V) bei 100cd/m ²	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ²
Beispiel 1a) Vergleich	CBP: 15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10 (nm)	AlQ ₃ (10 nm)	22	12	4.8	30
Beispiel 1b) Vergleich	CBP: 15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			13	7	6.1	25
Beispiel 2a)	M1 : 15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10 (nm)	AlQ ₃ (10 nm)	42	34	4.0	400
Beispiel 2b)	M1 : 15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			42	45	3.0	390
Beispiel 3a)	M2 : 15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10 (nm)	AlQ ₃ (10 nm)	28	25	4.6	180
Beispiel 3b)	M2 : 15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			31	29	3.5	150
Beispiel 4a)	M3 : 15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10 (nm)	AlQ ₃ (10 nm)	25	13	5.4	310

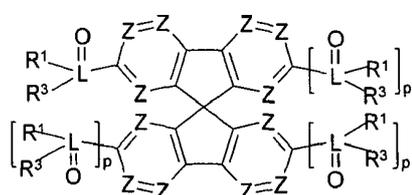
(fortgesetzt)

Experiment	EML	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Max. Leistungseffizienz (lm/W)	Spannung (V) bei 100cd/m ²	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ²
Beispiel 4b)	M3 : 15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			29	23	4.4	280

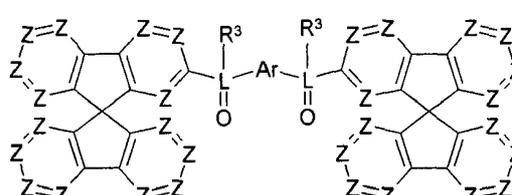
Legende:
M1 = Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)-phenylphosphinoxid
M2 = Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)sulfoxid
M3 = 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenylphosphinoxid)

Patentansprüche

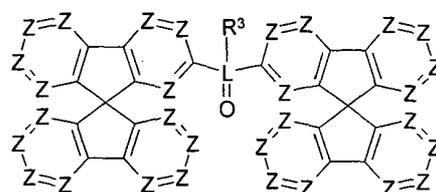
1. Verbindung gemäß Formel (40), (41 a), (42), (43), (44a), (45), (46), (47a) oder (48),



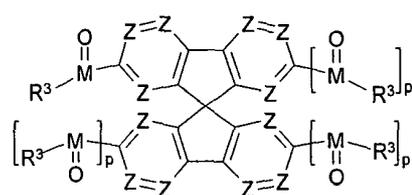
Formel (40)



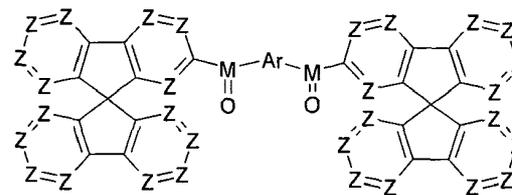
Formel (41a)



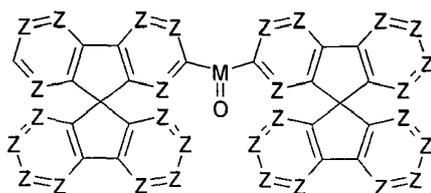
Formel (42)



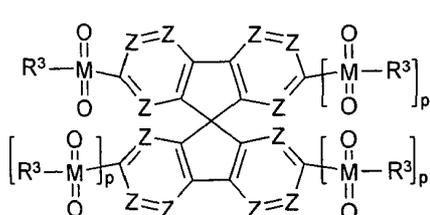
Formel (43)



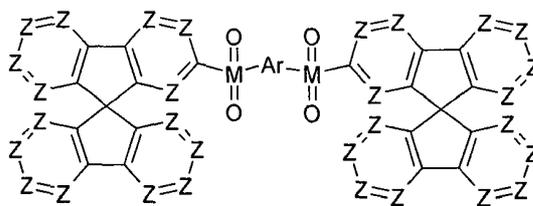
Formel (44a)



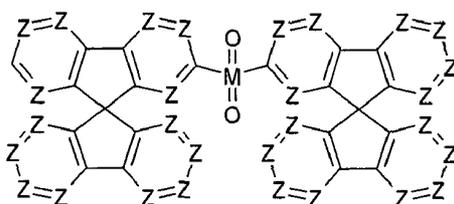
Formel (45)



Formel (46)



Formel (47a)



Formel (48)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen aufweisen:

L ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten P, As, Sb oder Bi;

M ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten S, Se oder Te;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(R³)₂, eine geradkettige, verzweigte oder mono-, oligo- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R⁴C=CR⁴-, -C=C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- oder -CONR¹⁰- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero- aromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H- Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können und das durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R³ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder poly- cyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

R³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine geradkettige oder verzweigte oder mono-, oligo- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R⁴C=CR⁴-, -C=C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- oder -CONR¹⁰- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaroma- tisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können und das durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können und wobei R³ mit R¹ und / oder R² ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann;

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

EP 2 251 396 A2

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

mit der Maßgabe, dass in Formel (43) nicht alle $p = 1$ sind, wenn $Z = \text{CH}$ und $M = \text{S}$ ist und wenn R^3 für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe steht.

- 5
2. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1.
- 10
3. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine organische Leuchtdiode (OLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (OFET), einen organischen Dünnschichttransistor (OTFT), eine organische Solarzelle (O-SC), einen organischen optischen Detektor, einen organischen Photorezeptor in der Elektrophotographie oder eine organische Laserdiode (O-Laser) handelt.
- 15
4. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektronische Bauteil eine organische Leuchtdiode (OLED) ist, die mindestens eine Lochblockierschicht und/oder mindestens eine Elektronentransportschicht und/oder mindestens eine Elektroneninjectionsschicht und/oder weitere Schichten enthält.

20

25

30

35

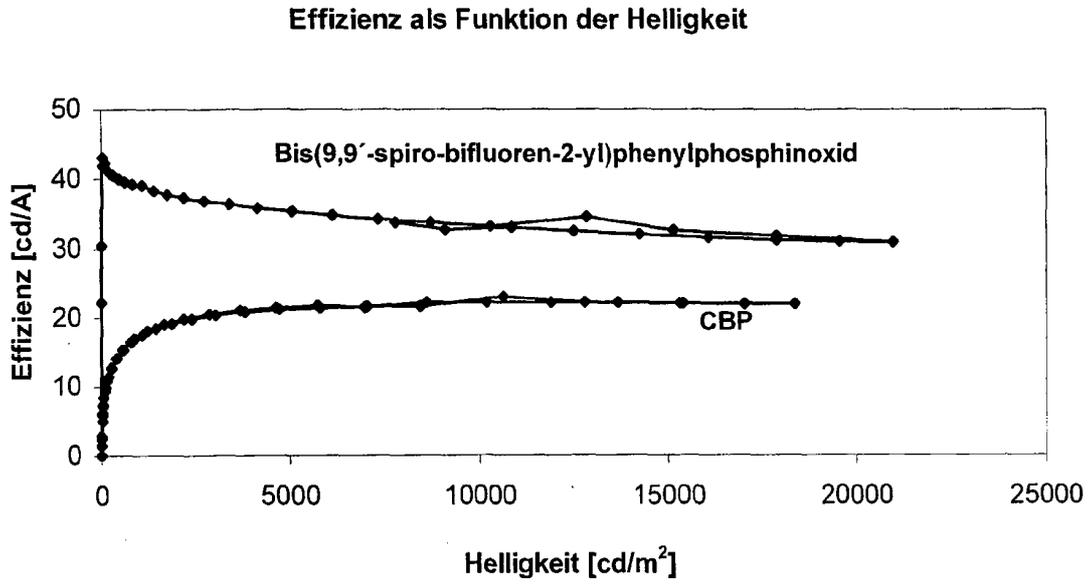
40

45

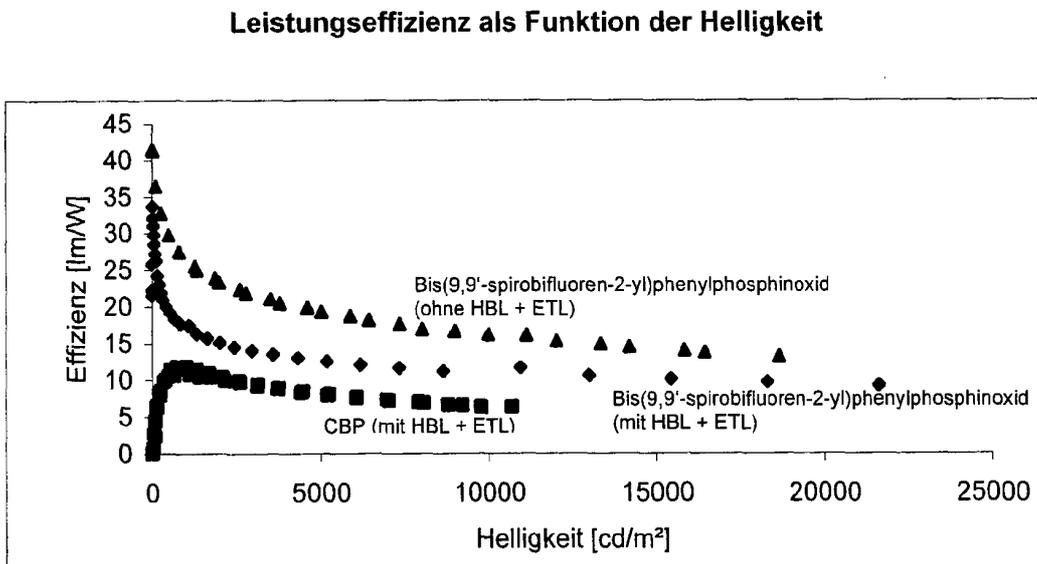
50

55

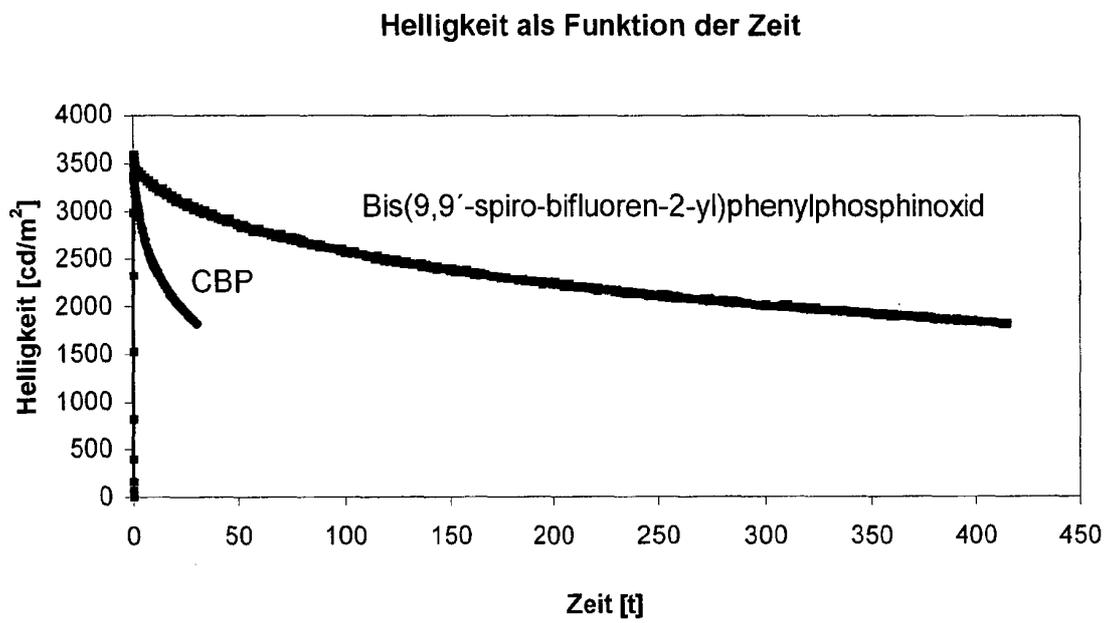
Figur 1:



Figur 2:



Figur 3:



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

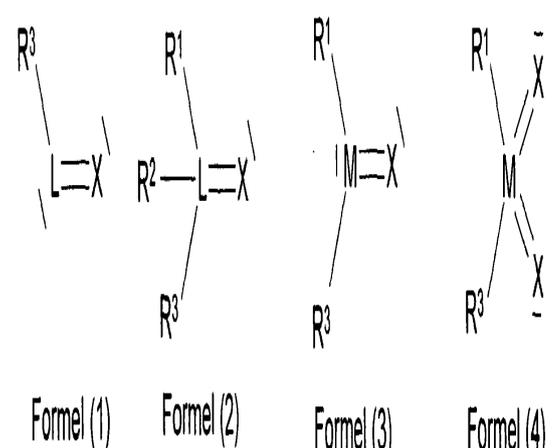
- US 4539507 A [0008]
- US 5151629 A [0008]
- EP 01202358 A [0008]
- EP 842208 A [0033]
- WO 0022026 A [0033]
- EP 707020 A [0033]
- EP 894107 A [0033]
- WO 9218552 A [0033]
- EP 1028136 A [0033]
- WO 0070655 A [0041]
- WO 0141512 A [0041]
- WO 0202714 A [0041]
- WO 0215645 A [0041]
- EP 1191613 A [0041]
- EP 1191612 A [0041]
- EP 1191614 A [0041]
- DE 10317556 [0059]
- WO 02060910 A [0061]
- WO 9912888 A [0061]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. A. Baldo ; S. Lamansky ; P. E. Burrows ; M. E. Thompson ; S. R. Forrest.** *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 75, 4-6 [0007]
- **Adachi et al.** *Organic Electronics*, 2001, vol. 2, 37 [0014] [0047]
- **Pei, Jian et al.** *J. Org. Chem.*, 2002, vol. 67 (14), 4924-4936 [0054]

专利名称(译)	有机发光半导体和基质材料的混合物，其用途和含有它的电子元件		
公开(公告)号	EP2251396A2	公开(公告)日	2010-11-17
申请号	EP2010008202	申请日	2004-07-07
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP GERHARD ANJA VESTWEBER HORST BECKER HEINRICH		
发明人	STOESSEL, PHILIPP GERHARD, ANJA VESTWEBER, HORST BECKER, HEINRICH		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0058 C09B67/0033 C09B67/0034 C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/185 H01L51/0037 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5012 Y02E10/549 Y02P70/521		
优先权	10330761 2003-07-07 DE 10355380 2003-11-25 DE		
其他公开文献	EP2251396B1 EP2251396A3		
外部链接	Espacenet		

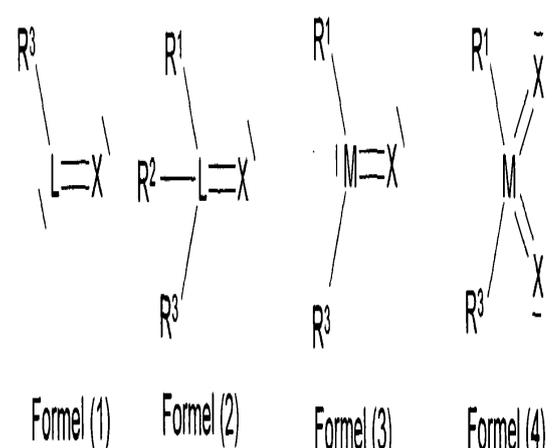
摘要(译)

有机金属化合物是新的。式(1)-(4)的有机金属化合物(I)是新的。


$$\begin{matrix} R^3 \\ | \\ L=X \\ | \end{matrix} \quad \begin{matrix} R^1 \\ | \\ R^2-L=X \\ | \\ R^3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} R^1 \\ | \\ M=X \\ | \\ R^3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} R^1 \\ | \\ X \\ | \\ M \\ | \\ X \\ | \\ R^3 \\ | \\ X \end{matrix}$$

Formel (1) Formel (2) Formel (3) Formel (4)

Lx: -L(=O)(R3>)-Ar-L(=O)(R3>)-, -L(=O)(R3>)-, -M(=O)-Ar-M(=O)-, -M(=O)-, -M(=O)2-Ar-M(=O)2或-M(=O)2-; L: 磷, 砷, 锑或铋; M: 硫, 硒或碲; R1>氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 氰基, 硝基, N(R3)2, 单, 低聚或聚1-40C烷基, 烷氧基或硫代烷氧基, 其中非相邻的CH2基团被-R取代4> C=CR4>- , -Triple boundC-, Si(R4>)2, Ge(R5>)2, Sn(R6>)2, NR7>, C=O, C=S, C=Se, C=NR8>。-O-, -S-, -NR9>-或-CONR10>和至少一个H原子可被F, Cl, Br, I, CN或NO2取代或R1>为1-40C(杂芳族)环系统, 任选地具有被F, Cl, Br, I, CN或NO2取代的至少一个H原子或被非芳族基团R3取代的基团, 由此多于一个R1可以进一步形成单环或多环脂族或芳环系统; R3>R1所定义的基团>(不包括氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 氰基, 硝基或N(R3>)2);或者可以与R1形成单环或多环, 脂肪族或芳香环系; R4>-R10>H或1-20C脂族或芳族烃; p: 0或1; Z: CR1>或N;条件是在式(3)中, 如果Z是CH且M是S并且如果R3>是任取代的苯基, 则并非所有p都是1。独立权利要求包括在:(1)包含基质材料的混合物(II)(A)具有式(10)的结构单元和至少一种发光材料(B), 其包含通过光激发发光并含有至少一种原子序数大于20的元素的化合物;(2)包含混合物(II)或化合物(I)的电子元件。Q=X(10)Q:P, As, Sb, Bi, S, Se或Te; X: 具有至少一个非键合电子对的部分。



独立权利要求包括在:(1)包含基质材料的混合物(II)(A)具有式(10)的结构单元和至少一种发光材料(B), 其包含通过光激发发光并含有至少一种原子序数大于20的元素的化合物;(2)包含混合物(II)或化合物(I)的电子元件。Q=X(10)Q:P, As, Sb, Bi, S, Se或Te; X: 具有至少一个非键合电子对的部分。