

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Januar 2011 (06.01.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/000616 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/056111
- (22) Internationales Anmeldedatum:
5. Mai 2010 (05.05.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 031 683.3 3. Juli 2009 (03.07.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DE COLA, Luisa** [DE/DE]; Aegidiistr. 42, 48143 Münster (DE). **YANG, Cheng-Han** [—/DE]; Hensenstrasse 178, 48161 Münster (DE). **HARTMANN, David** [DE/DE]; Goethestr. 2, 91054 Erlangen (DE). **HERDER, Sabine** [DE/DE]; Westring 31b, 91462 Dachsbach (DE). **SARFERT,**

Wiebke [DE/DE]; Bergstr. 38 a, 91074 Herzogenaurach (DE). **SCHMID, Günter** [DE/DE]; Lange Straße 13, 91334 Hemhofen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

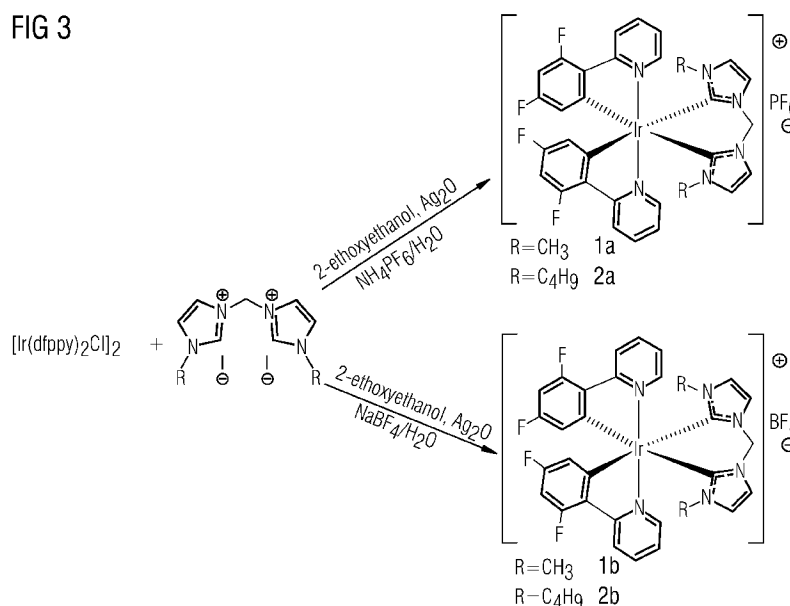
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PHOSPHORESCENT METAL COMPLEX COMPOUND, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND RADIATION EMITTING STRUCTURAL ELEMENT

(54) Bezeichnung : PHOSPHORESZENTE METALLKOMPLEXVERBINDUNG, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DAZU UND STRAHLUNGSEMITTIERENDES BAUELEMENT

FIG 3



(57) Abstract: The invention relates to a phosphorescent metal complex compound, to a method for the production thereof and to a radiation emitting structural element, in particular an organic light emitting electrochemical cell (OLEEC). Some of the blue emitters shown here for the first time, in particular the class of iridium complex carbon compounds presented here, are the bluest emitters which exist at all at present.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/000616 A1



RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung, Verfahren zur Herstellung dazu und ein strahlungsemitierendes Bauelement, insbesondere eine lichtemittierende organische elektrochemische Zelle (organic light emitting electrochemical cell OLEEC). Einige der hier erstmals gezeigten blauen Emittier, insbesondere die hier vorgestellte Klasse der Iridium-komplex-Carbenverbindungen, sind die blauesten Emittier, die zurzeit überhaupt existieren.

Beschreibung

Phosphoreszente Metallkomplexverbindung, Verfahren zur Herstellung dazu und strahlungsemittierendes Bauelement

5

Die Erfindung betrifft eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung, Verfahren zur Herstellung dazu und ein strahlungsemittierendes Bauelement, insbesondere eine lichtemittierende organische elektrochemische Zelle (organic light emitting electrochemical cell OLEEC).

10

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.

15

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 Elektroneninjektionsschichten 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.

20

25

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 zukunftssträchtiger Ersatz für die OLEDs.

30

35

Ganz generell haben organische elektrolumineszente Elemente zumindest eine organische Schicht, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Sobald Spannung an die Elektroden ange-

legt 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 abgeschieden.

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

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Materialklasse zu schaffen, die neben der Verwendung generell in emittierenden Bauelementen auch für den Einsatz als iTMC in OLEEC-Zellen geeignet ist, sowie eine Synthese dafür anzugeben, des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung ein Beispiel für die Verwendung des Materials in einem emittierenden Bauelement wie einer OLEEC-Zelle anzugeben.

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

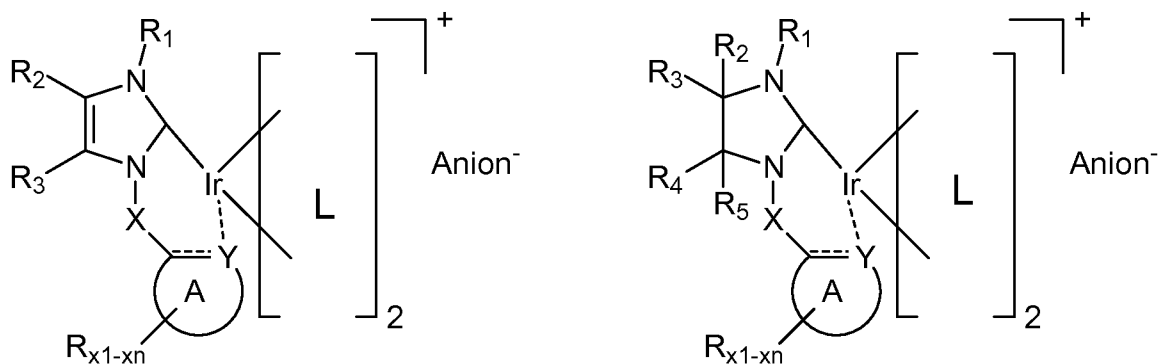
Entsprechend ist Gegenstand der Erfindung eine phosphoreszenz-empfindliche Metallkomplexverbindung, die zumindest ein metallisches Zentralatom M und zumindest einen durch das metallische Zentralatom koordinierten Liganden umfasst, wobei der eine Ligand zweizählig, mit zwei neutralen Koordinationsstellen ist und zumindest eine Carbeneinheit, die direkt an das Me-

tallatom koordiniert ist, umfasst.. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein strahlungsemittierendes Bauelement, 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 eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung nach der Erfindung umfasst. Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer phosphoreszenten Metallkomplexverbindung mit den Verfahrensschritten

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.

Insbesondere handelt es sich bei der phosphoreszenten Metallkomplexverbindung um eine Materialklasse eines Metallkomplexes der folgenden allgemeinen Struktur I:



I

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^C- 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.

15

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.

20

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.

25

30

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.

35

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.

10

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.

15

20

Alle Substituenten R₁, R₂, R₃ können unabhängig von einander ausgewählt sein aus der oben genannten Resten, es handelt sich bevorzugt um C1 bis C20, kondensierte z.B. decahydronaphtyl-, adamantyl-, cyclischer, cyclohexyl-, oder voll oder teilweise substituierter Alkylrest, bevorzugt C1 bis C20. Diese Ketten oder Gruppen können verschiedene Endgruppen tragen, beispielsweise geladene Endgruppen wie SO_x⁻, NR⁺ und so weiter.

25

30

Die Alkylreste können wiederum Gruppen wie Ether, Ethoxy-, Methoxy-, etc. Ester-, Amid-, Carbonat-, etc. oder Halogene, bevorzugt Fluor, tragen. R₁, R₂ und R₃ sollen aber nicht auf Alkylreste beschränkt sein, sondern kann ebenso gut substituierte oder unsubstituierte aromatische Systeme umfassen, wie

35

beispielsweise Phenyl-, Biphenyl-, Naphtyl-, Phenanthryl-, Benzyl-, und so weiter. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Vertreter ist in der folgenden Tabelle 1 zu sehen.

5

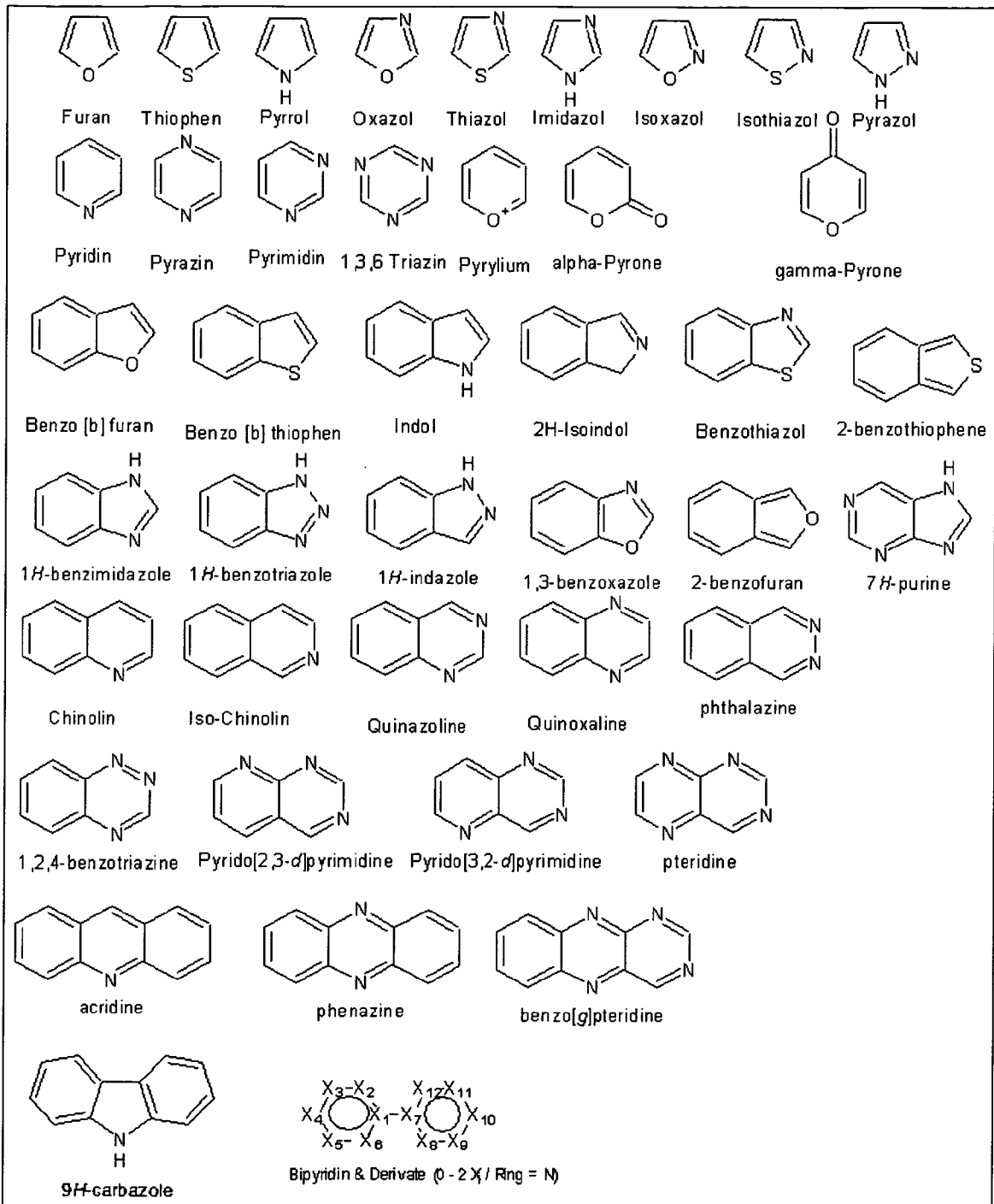


Tabelle 1: Eine Auswahl substituierter bzw. unsubstituierter Heterozyklen, die als Reste R_{x1-xn} , oder R_1 , R_2 , R_3 , in Frage kommen. Der Einfachheit halber ist nur die Grundeinheit dargestellt. Derivate davon sind von der Erfindung mitumfasst.

5 Die Bindung an den Liganden kann an jeder bindungsfähigen Stelle des Grundkörpers erfolgen.

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.

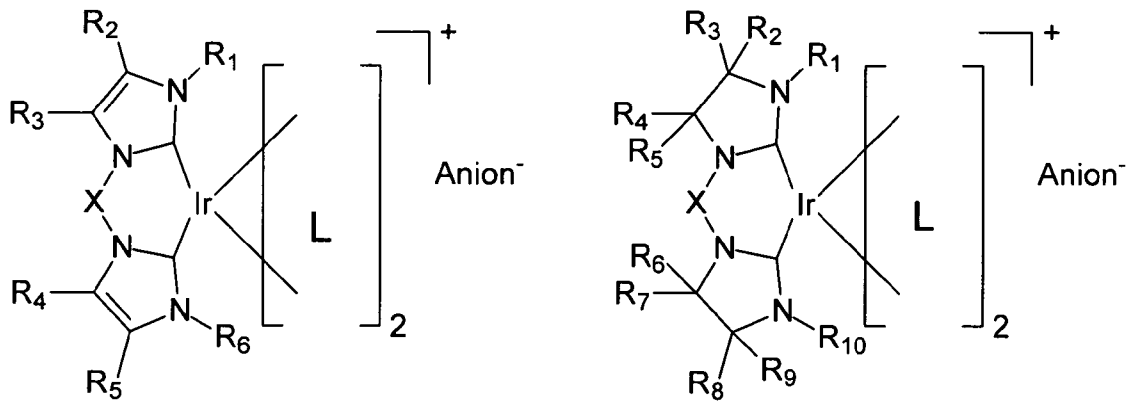
15 Bevorzugte Varianten der Brücke X sind $(-CR_{b1}R_{b2}-)_n$, $(-SiR_{b1}R_{b2}-)_n$, und $-N-R_{b1}$, $P-R_{b1}$ bzw. O, S, Se. Die Länge der Brücke n kann im Bereich 0 - 10, bevorzugt 0 und 1 liegen. Diese dient dazu, die Bindungsverhältnisse am Iridium koordinativ und damit energetisch günstig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

Der Zyklus A ist bevorzugt aber nicht einschränkend wieder ein substituierter bzw. unsubstituierter 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.

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

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)
 10



II

15

Struktur II: Allgemeine Formel für eine bevorzugte Ausführungsform der OLEEC-Emitter nach der Erfindung mit zwei Carbeneinheiten in einem zweizähligen Liganden.

20 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
 25 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.

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

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

10

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.

15

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.

20

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

25

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.

30

35

Die oben beschriebenen Materialien werden als Emittermaterial in lichtemittierenden Bauteilen eingesetzt, welche nach einer vorteilhaften Ausführungsform eine so genannte lichtemittierende elektrochemische Zelle darstellt, genannt OLEEC (Organic Light Emitting Electrochemical Cell).

Figur 1 zeigt den Aufbau einer OLEEC schematisch.

10 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 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ in polymerer Matrix.

15

20

25 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 Emittermaterial (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,

30

35 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.

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-ethylendioxythiophen), 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-copolymere, die auch „isolierende“, aber beispielsweise lösungsvermittelnde Einheiten enthalten können, eingesetzt werden. Beispiele dafür sind Polystyrol, ABS, Ethyleneinheiten, Vinyleinheiten etc.

Materialien mit niedrigem Molekulargewicht sog. Small Molecules können ebenfalls verwendet werden.

20

Im Folgenden werden verschiedene Beispiele für Lochtransporter-Materialien mit niedrigem Molekulargewicht aufgezählt:

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

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

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

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-dimethylfluoren

- 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
 5 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
 10 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)-
 15 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
 20 4,4',4''-Tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamin
 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
 25 2,7-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirobifluoren
 2,2'-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirobifluoren
 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-
 30 din.

Nachfolgend ist eine Auswahl ionischer Flüssigkeiten aufgelistet, die ebenfalls in OLEEC-Bauteilen als Matrix Anwendung finden:

- 35 1-Benzyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate
 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
5 1-Methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-
tridecafluorooctyl)imidazolium hexafluorophosphate
1-Methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
10 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
1-Methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate
1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
15 1,2,3-Trimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium
bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate
20 Tetrabutylammonium bis-trifluoromethanesulfonimide
Tetrabutylammonium methanesulfonate
Tetrabutylammonium nonafluorobutanesulfonate
Tetrabutylammonium heptadecafluorooctanesulfonate
Tetrahexylammonium tetrafluoroborate
25 Tetrabutylammonium trifluoromethanesulfonate
Tetrabutylammonium benzoate
Tetrabutylammonium chloride
Tetrabutylammonium bromide
1-Benzyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
30 Trihexyltetradecylphosphonium hexafluorophosphate
Tetrabutylphosphonium methanesulfonate
Tetrabutylphosphonium tetrafluoroborate
Tetrabutylphosphonium bromide
1-Butyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
35 1-Butyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphate
1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate Sodium tetraphenylborate
Tetrabutylammonium tetraphenylborate

Sodium tetrakis(1-imidazolyl)borate
Cesium tetraphenylborate

Einige Beispiele zur Synthese der iTMC gemäß der Erfindung:

5

Beispiel 1:

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

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

20 Material Synthese (Fig. 3):

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
25 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.

30

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

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
35 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 Pro-

dukt im Vakuum getrocknet und als weißes Pulver (2.31 g, 5.2 mol 89 %) gewonnen.

Spektrum: ^1H NMR (300 MHz, DMSO): δ 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):

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.

Spektrum: ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 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-diimidazolin-2,2'-Diylyden] Hexafluorophosphat:

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 cyclometalisierten Iridium Komplex $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$ (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 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).

Spektrum: ^1H NMR (300 MHz, Aceton) : δ 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).
5
Hochauflösende Massenspektroskopie gefunden 749.1613 u ($[\text{M} - \text{PF}_6]^+$). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{F}_{10}\text{IrN}_6\text{P}$: C, 41.66; H, 2.71; N, 9.40. gefunden: C, 41.53; H, 2.84; N, 9.46 %.

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

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) und einem
15 Dichlor-gebrückten cyclometalisierten Iridium Komplex $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$ (0.5 g, 0.4 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 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 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeCN} = 9 : 1$) gereinigt und als Endprodukt ergab sich ein gelblicher Komplex 1b (0.46 g, 0.56 mmol, 68 % Ausbeute).
25

Spektrum: ^1H NMR (300 MHz, Acetone) δ 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
30 (dd, $J = 2.4, 8.5$, 1H), 3.00 (s, 3H). Hochauflösende Massenspektroskopie gefunden 749.1635 u ($[\text{M} - \text{BF}_4]^+$). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{BF}_8\text{IrN}_6$: 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'-Diylden] Hexafluorophosphat:

Ein Gemisch aus 1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid (0.045 g, 0.087 mmol), Ag₂O (0.04 g, 0.17 mmol) und einem Dichlor-gebrückten cyclometalisierten Iridium Komplex [(dfppy)₂Ir(μ-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) NH₄PF₆ (in 20 mL H₂O) wurde zugeführt, um die Ausfällung einzuleiten. Der gelbe Niederschlag wurde herausgefiltert, mit H₂O gereinigt und unter Vakuumbedingungen getrocknet. Der Feststoff wurde mittels Silica-Gel Säulenchromatographie (CH₂Cl₂ : 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) δ 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 - PF₆]⁺). Elementaranalyse berechnet für C₃₇H₃₆F₁₀IrN₆P: 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'-Diylden] Tetrafluoroborat:

Ein Gemisch aus 1,1'-Dimethyl-3,3'-Methylen-Diimidazolium Diiodid (0.045 g, 0.087 mmol), Ag₂O (0.04 g, 0.17 mmol) und einem Dichlor-gebrückten cyclometalisierten Iridium Komplex [(dfppy)₂Ir(μ-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) NH₄PF₆ (in 20 mL H₂O) wurde zugeführt, um die Ausfällung einzuleiten. Der gelbe Niederschlag wurde herausgefiltert, mit H₂O gerei-

nigt 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).

5 Spektrum: ^1H NMR (300 MHz, Acetone) δ 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 -
10 0.72 (m, 2H), 0.65 (t, $J = 7.2$, 3H), 0.53 - 0.27 (m, 1H).
Hochauflösende Massenspektroskopie gefunden 833.2558 u ($[\text{M} - \text{BF}_4]^+$). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{BF}_8\text{IrN}_6$: C, 48.32; H, 3.95; N, 9.14. gefunden: C, 48.01; H, 4.03; N, 9.05 %.

15 X-Ray Charakterisierung (Figur 4)

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

Figur 5 zeigt die dazugehörigen kristallographischen Daten.

25 Figur 6 zeigt ausgewählte Bindungslängen in Angström und Winkeln davon.

Figur 7 zeigt das Absorptionsspektrum in einer DCM-Lösung bei Raumtemperatur.

30

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

35 Figur 9 zeigt das Emissionsspektrum der Komplexe in einem PMMA-Film in einer Konzentration von 5%

Figur 10 zeigt das Emissionsspektrum der Komplexe in einem NEAT Film

Figur 11 zeigt die photophysikalischen und elektrochemischen Daten der Komplexe

5 Figur 12 zeigt das cyclische Voltammogramm der Komplexe 2a, 2b (PF₆ und BF₄)

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

10

Figur 14 zeigt die Stromdichten bei den OLEECs aus Figur 13

Figur 15 zeigt ihre Langzeitstabilität

15 Figur 16 zeigt das entsprechende elektrolumineszenz Spektrum

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 verdrillte 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.

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

35 In Fig. 7 bis 10 sind UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren der Komplexe 1 ~2 gelöst in CH₂Cl₂ dargestellt.

Generell wird die dominierende Absorptionsbande für den Wellenlängenbereich ≤ 300 nm Spin erlaubten $1\pi\pi^*$ 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- $\pi\pi^*$ Übergangs (engl LLCT: ligand ligand charge transfer) mit dem Ir($d\pi$) 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_2Cl_2 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 $^3\text{LC } \pi\pi^*$ neben $^3\text{MLCT}$ oder 3LLCT Charakter aufweisen. Die Quantenausbeute $\Phi = 0.2$ der Komplexe 1~2 wurde in einer Ulbrichtkugel in entgastem CH_2Cl_2 gemessen.

15

Elektrochemische Charakterisierung

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 quasi-reversible Oxidationsprozesse und irreversible Reduktionsprozesse in MeCN Lösung auf.

20

Bauteilherstellung und Charakterisierung

Die aktive Fläche eines OLEEC Bauteils beträgt beispielsweise 4 mm^2 . 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 0.1 μm PTFE-Filter gefiltert. Der nasse

30

35

Film wurde für 2 Stunden bei 80°C in einem Vakuumofen getrocknet.

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.

Um die elektrolumineszenten Eigenschaften der Bauteile zu untersuchen, wurden LIV Messungen (Spannung variabel) und Lebensdauer messungen (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 Lebensdauer messungen 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 Spektralkamera (PR650) wurde der Photodiodenstrom kalibriert und das elektrolumineszente Spektrum im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 380 und 780 nm detektiert.

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/m² bzw. 180 cd/m²) auf als die Komplexe 2a und 2b (beide ca. 20 cd/m²). Weiterhin ist der Einfluss der Gegenionen (vor allem für Komplex 1) signifikant: Es zeigt sich, dass die Leuchtdichten für Komplex 1b mit dem kleineren BF₄⁻ Ion (Lum≈180 cd/m²) höher ausfallen als für Komplex 1a mit dem größeren PF₆⁻ Ion (Lum≈70 cd/m²).

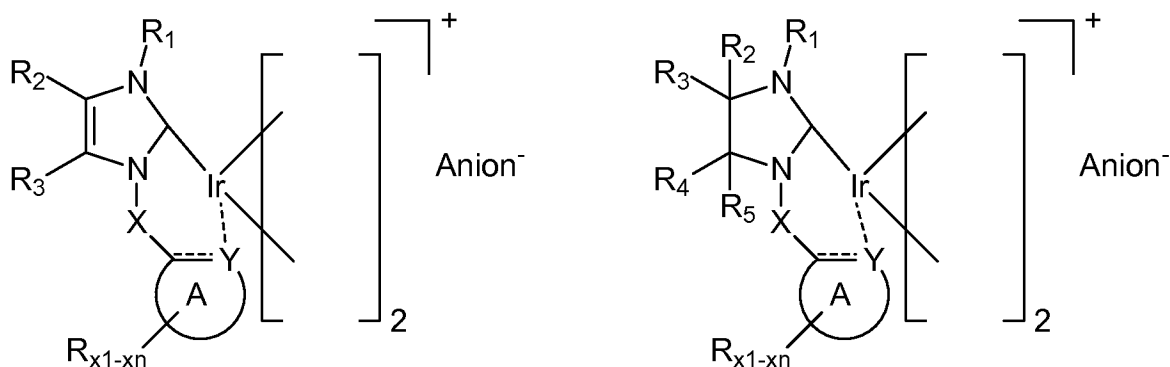
Der beobachtete Abfall der Leuchtdichte für höhere Spannungen > 6.5 V kann auf Bauteilinstabilitäten bei höheren elektrischen Feldern zurückgeführt werden.

- 5 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 BF_4^- Gegenion erzielt. Die
- 10 Turn-on Zeit (Zeit bis zum Erreichen der maximalen Leuchtdichte) variiert hierbei zwischen 260s (1a) und 620s (1b).

- In Figur 16 ist das Emissionsspektrum für eine angelegte Spannung von 5.5V gezeigt. Vor allem die iTMC Komplexe 2a und
- 15 2b emittieren im blau-grünen Wellenlängenbereich mit einem lokalen Maximum bei 456nm und 488nm.

Patentansprüche

1. Phosphoreszente Metallkomplexverbindung, die zumindest ein
metallisches Zentralatom M und zumindest einen durch das me-
tallische Zentralatom koordinierten Liganden umfasst, wobei
5 der eine Ligand zweizählig, mit zwei neutralen Koordinations-
stellen ist und zumindest eine Carbeneinheit, die direkt an
das Metallatom koordiniert ist, umfasst.
2. Verbindung nach Anspruch 1, wobei die Carbeneinheit ausge-
wählt ist aus der Gruppe der Pyridinato-Carbene.
10
3. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die
verbrückt ist.
4. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
das metallische Zentralatom ausgewählt ist aus der Gruppe
15 folgender Metalle: Ir, Re, Os, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Lan-
thaniden, Cu.
5. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
der zweizählige Ligand zwei neutrale Carben-Einheiten hat,
die beide am Metallzentrum koordinieren.
- 20 6. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die zu-
mindest eine der Strukturformel



aufweist, wobei gilt:

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

Y = C-R1R2, N-R, O, Si-R1R2 und/oder P-R

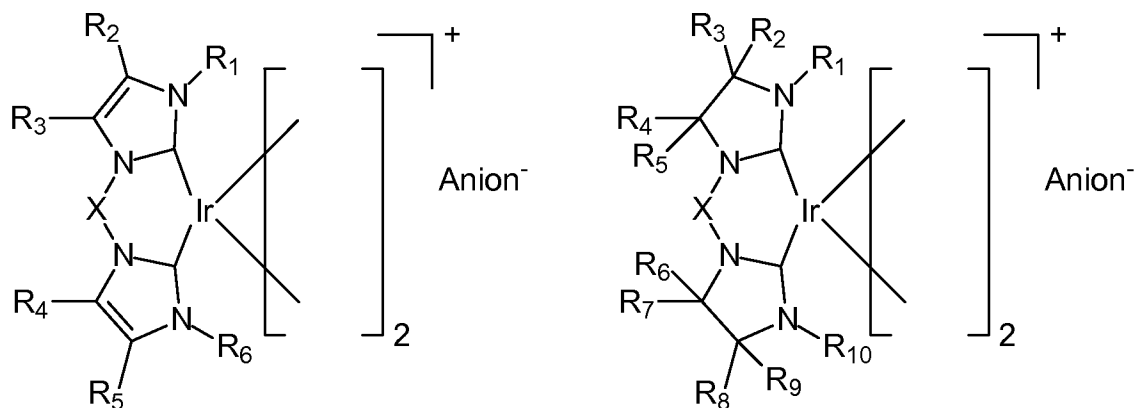
R = unabhängig voneinander - H, verzweigte Alkylreste, unverzweigte Alkylreste, kondensierte Alkylreste, ringförmige Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte unverzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte verzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte 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

und

Aryl am Rest R oder Aryl als Rest R = ein beliebiger, teilweise oder vollständig substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest ist, der auch kondensiert sein kann, eine Brücke zu einer weiteren Verbindung knüpfen kann, und/oder kondensiert oder anneliert mit weiteren Aromaten oder Heteroaromaten, sowie verbunden mit weiteren cyclischen Verbindungen, vorliegen kann.

7. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die zumindest eine der Strukturformel

25



aufweist, wobei gilt:

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

R = 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

15 und

R = Aryl oder Substituent am Aryl = ein beliebiger, teilweise oder vollständig substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest ist, der auch kondensiert sein kann, eine Brücke zu einer weiteren Verbindung knüpfen kann, und/oder kondensiert oder anneliert mit weiteren Aromaten oder Heteroaromaten, sowie verbunden mit weiteren cyclischen Verbindungen, vorliegen kann.

8. Verbindung nach dem vorherigen Anspruch, wobei R₁ und/oder R₆ zusätzlich an M koordiniert sind.

9. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, die mehrkernig ist und zumindest zwei metallische Zentralatome M aufweist.

10. Verbindung nach dem vorherigen Anspruch, wobei die zumindest zwei metallischen Zentralatome M über eine Metall-Metall-Wechselwirkung aneinander koordiniert sind.

11. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche 9 oder 10, wobei die zumindest zwei metallischen Zentralatome M über zumindest einen zusätzlichen Brückenliganden verbunden sind.

12. Strahlungsemitterendes Bauelement, umfassend

- 5
- ein Substrat,
 - eine erste Elektrodenschicht auf dem Substrat,
 - zumindest eine organische emittierende Schicht auf der ersten Elektrodenschicht und

10 eine zweite Elektrodenschicht auf der organischen emittierenden Schicht, wobei die organische emittierende Schicht eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 umfasst.

13. Bauelement nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die phosphoreszente Metallverbindung in einem Matrixmaterial eingebettet ist.

15

14. Bauelement nach einem der Ansprüche 12 oder 13, das bei Anlegen einer Spannung Licht einer Farbe emittiert, die ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend die Farben grün, blaugrün, hellblau, tiefblau, blau.

20 15. Bauelement nach den vorhergehenden Ansprüchen 12 bis 14, wobei das Substrat und die erste Elektrodenschicht transparent sind.

25 16. Bauelement nach den vorhergehenden Ansprüchen 12 bis 15, wobei das Substrat und die erste und die zweite Elektrodenschicht transparent sind.

30 17. Verfahren zur Herstellung einer phosphoreszenten Metallkomplexverbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 mit den Verfahrensschritten

- A) Bereitstellen einer Zentralatomverbindung eines metallischen Zentralatoms, aufweisend an das Zentralatom koordinierte Austauschliganden,
- 5 B) Mischen der Zentralatomverbindung und eines in einem ersten Lösungsmittel gelösten Liganden zur Bildung der Metallkomplexverbindung, wobei der Austauschligand durch den Liganden, der zweizählig am Zentralatom koordiniert und eine Carbeneinheit umfasst, ersetzt wird.

FIG 1

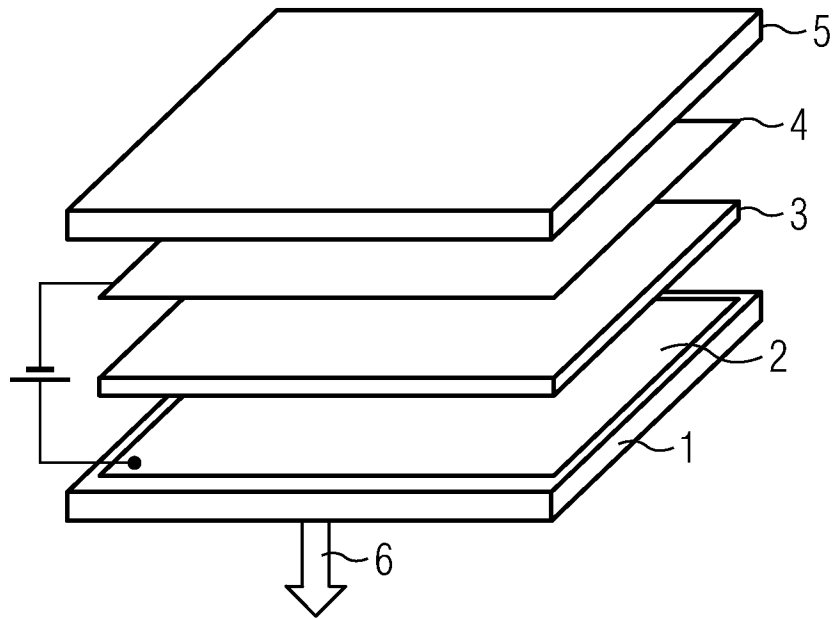
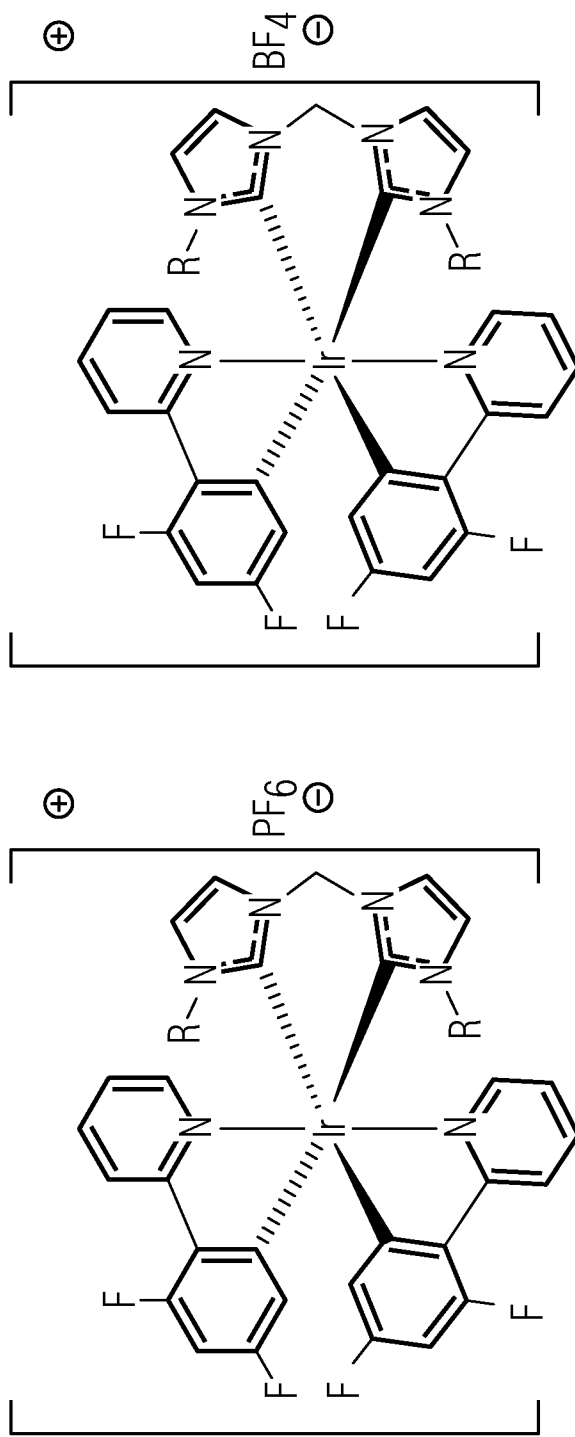


FIG 2



R=CH₃ 1a
R=C₄H₉ 2a

R=CH₃ 1b
R=C₄H₉ 2b

FIG 4

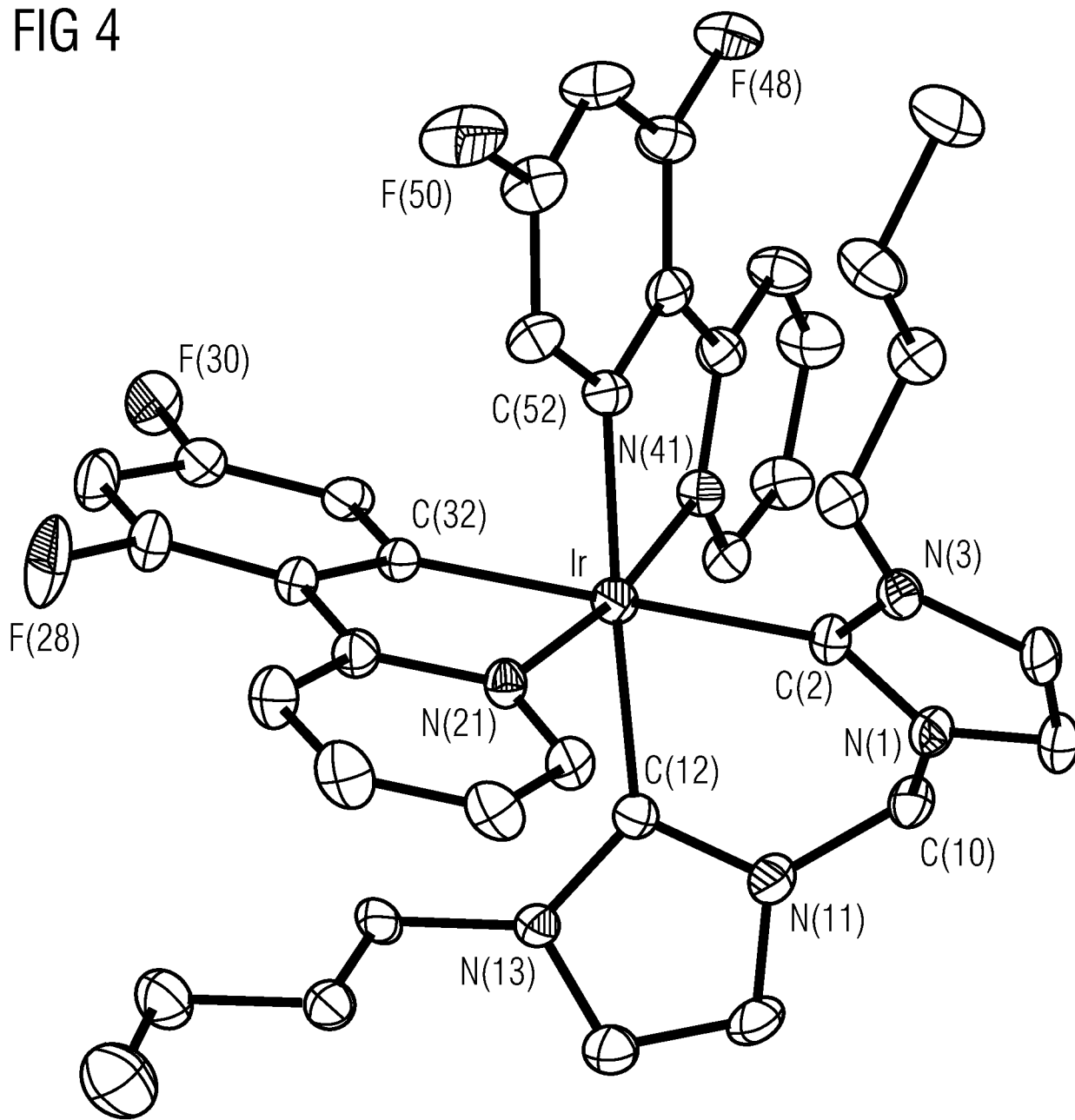


FIG 5

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

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

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

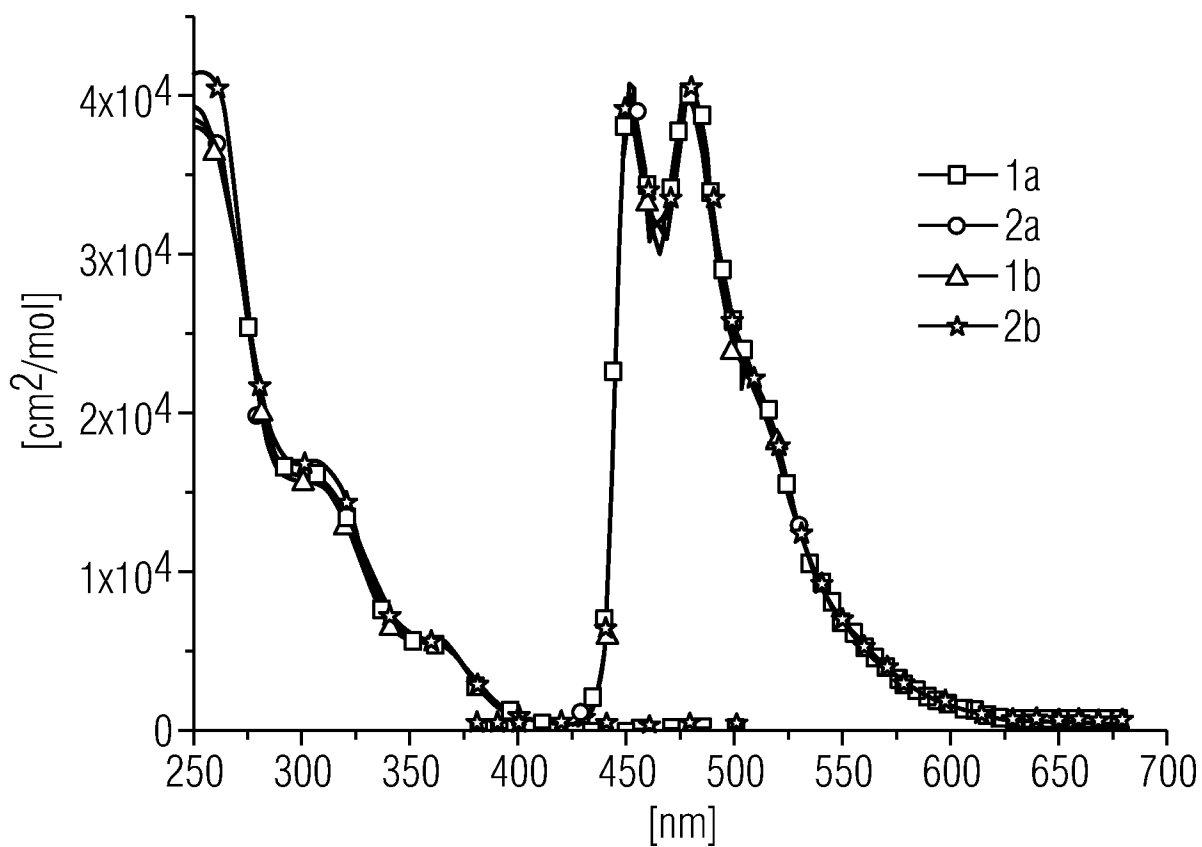


FIG 8

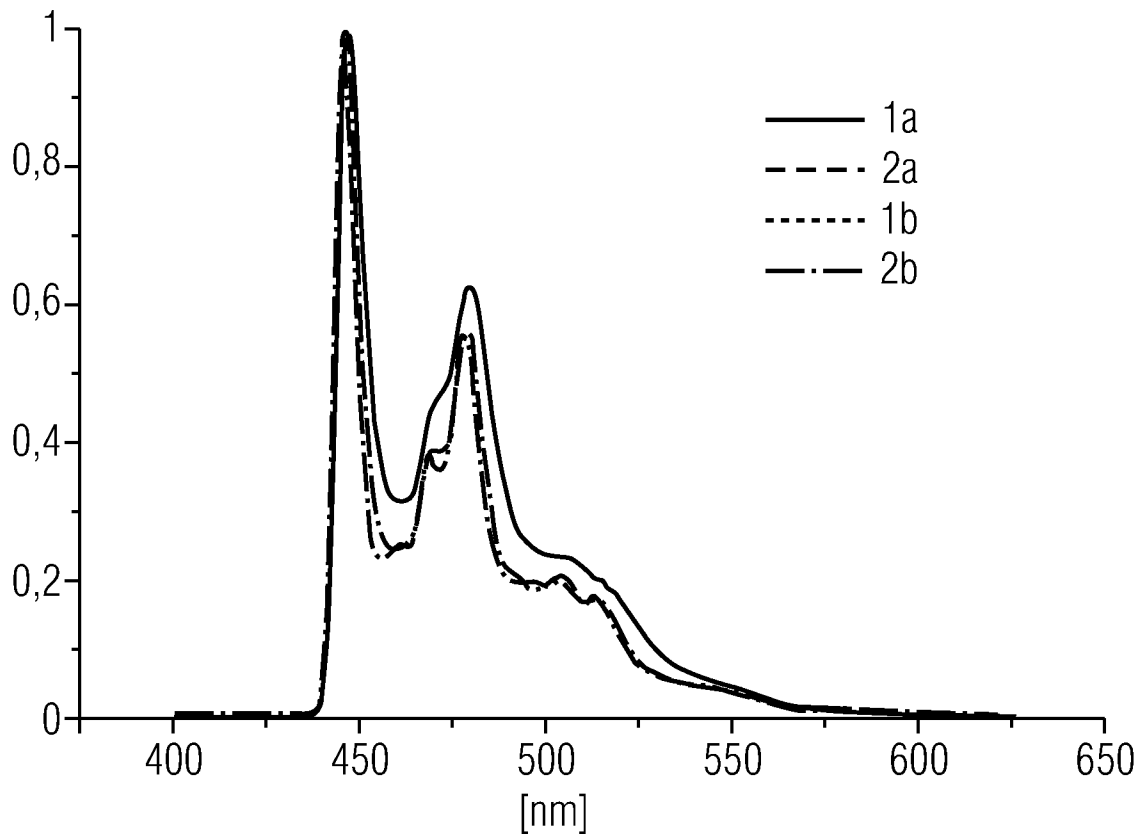


FIG 9

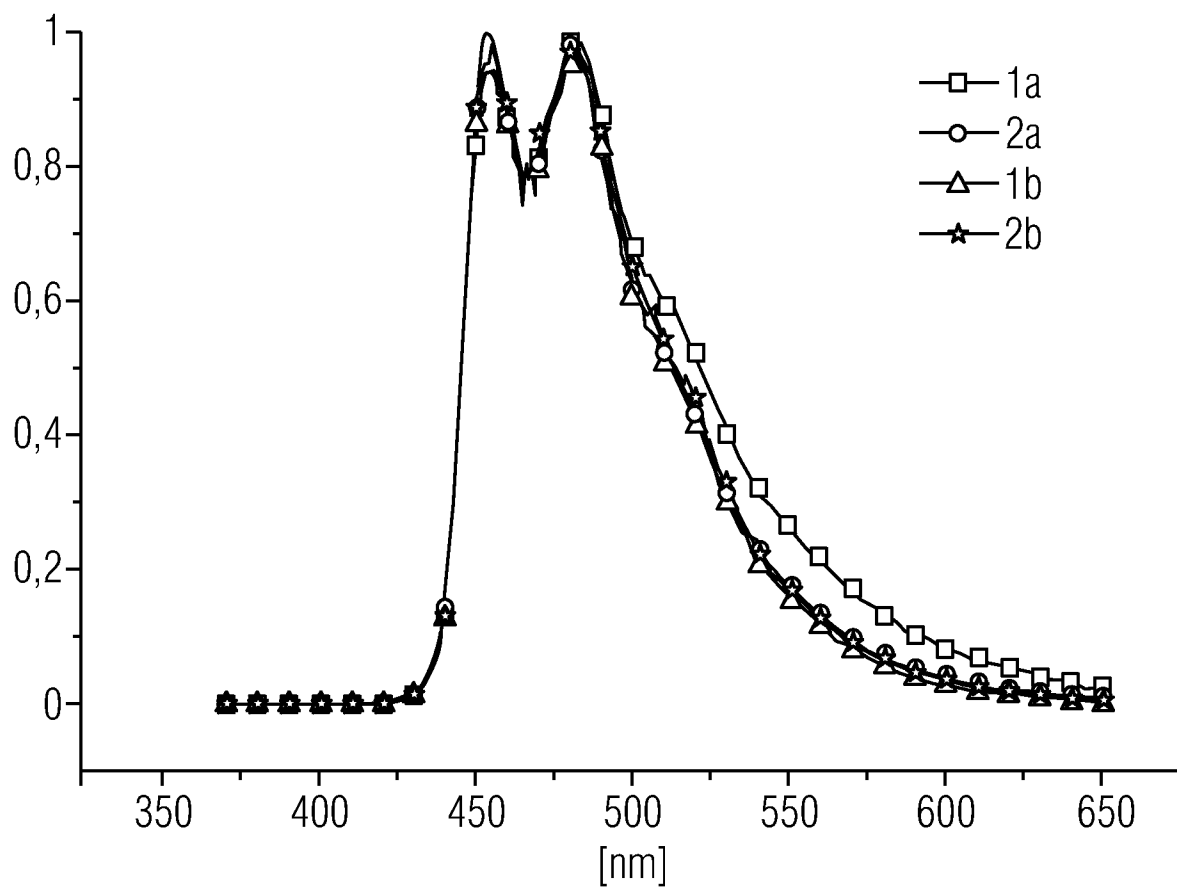


FIG 10

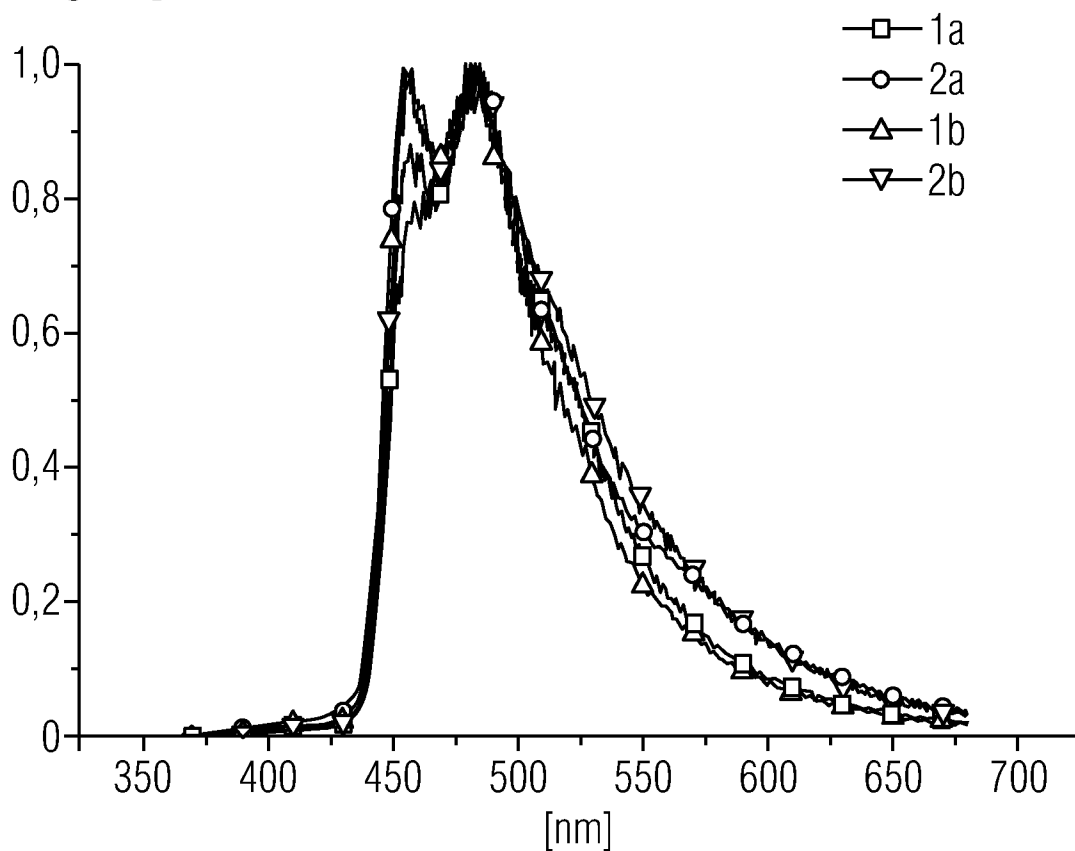


FIG 11

	em. λ /nm [a]	em. λ_{film} /nm [c]	ϕ_{sol} [d]	T_{obs} / μs	E_{ox} [V]	E_{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

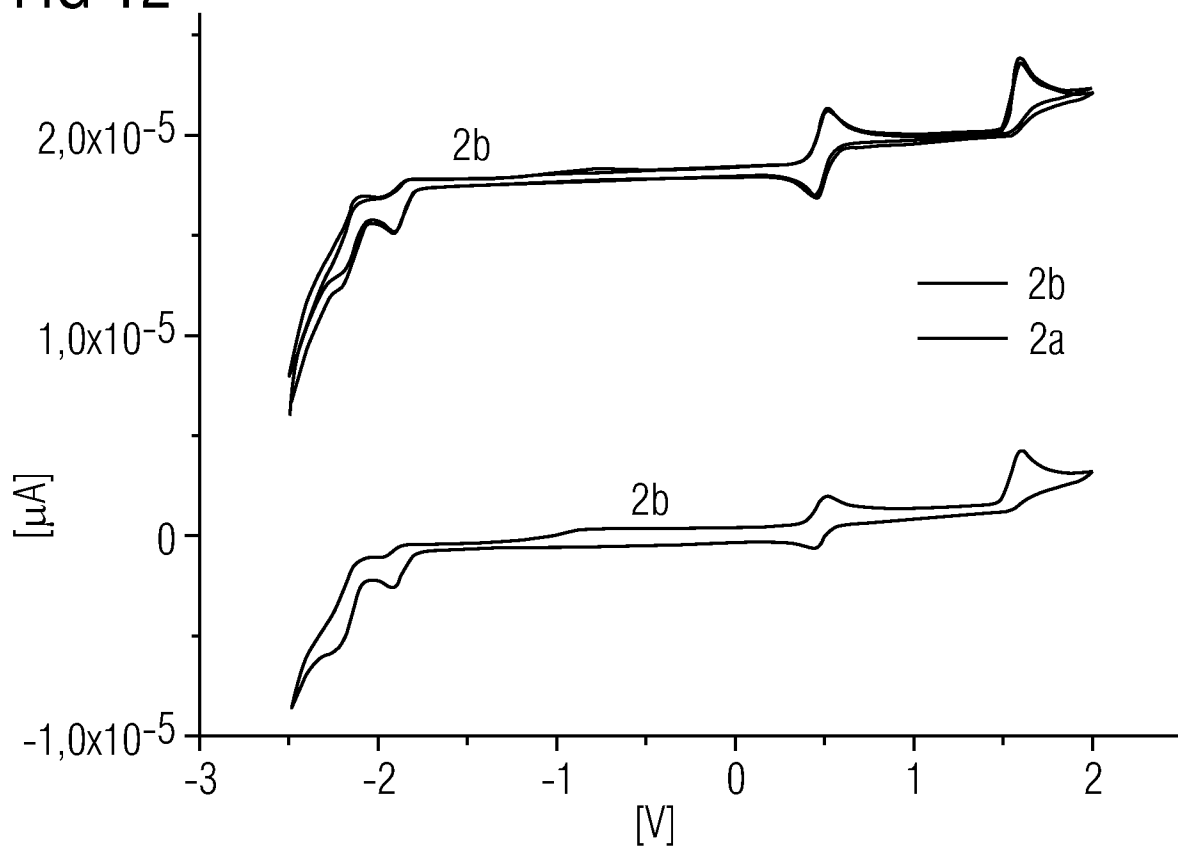


FIG 13

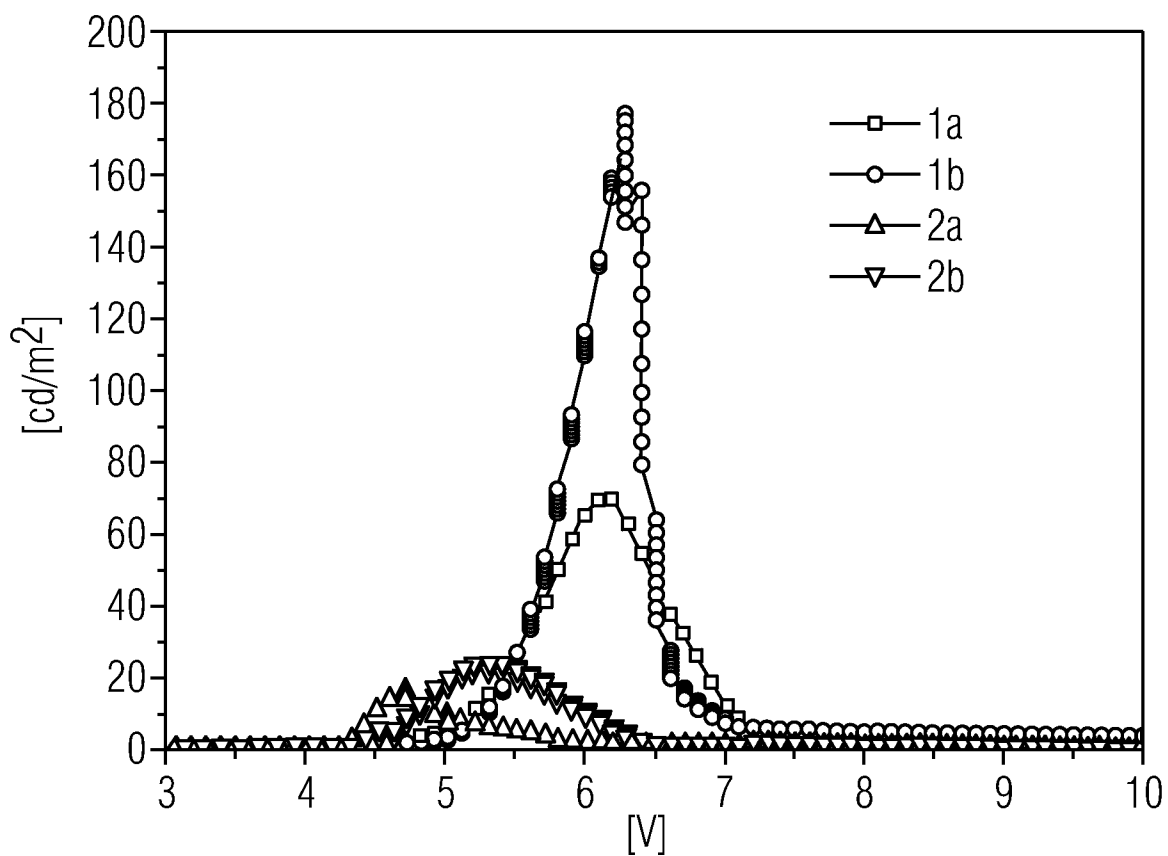


FIG 14

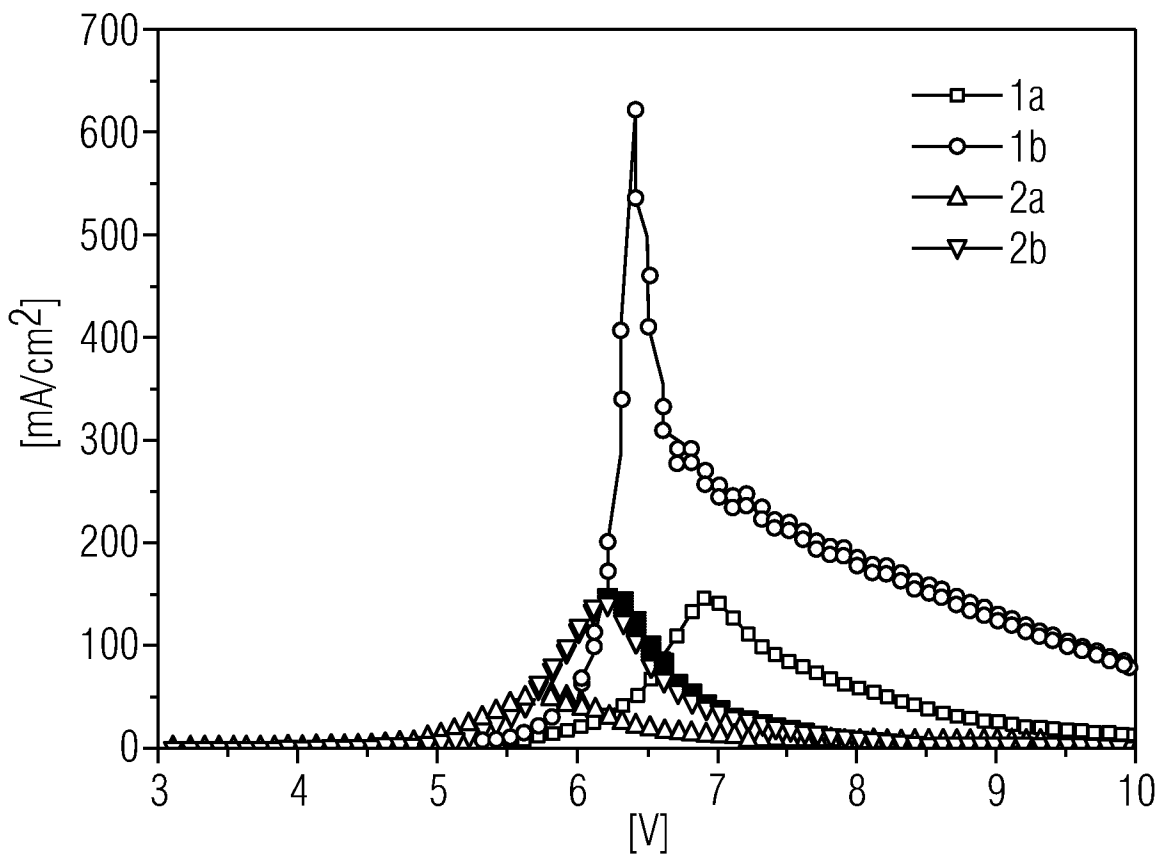


FIG 15

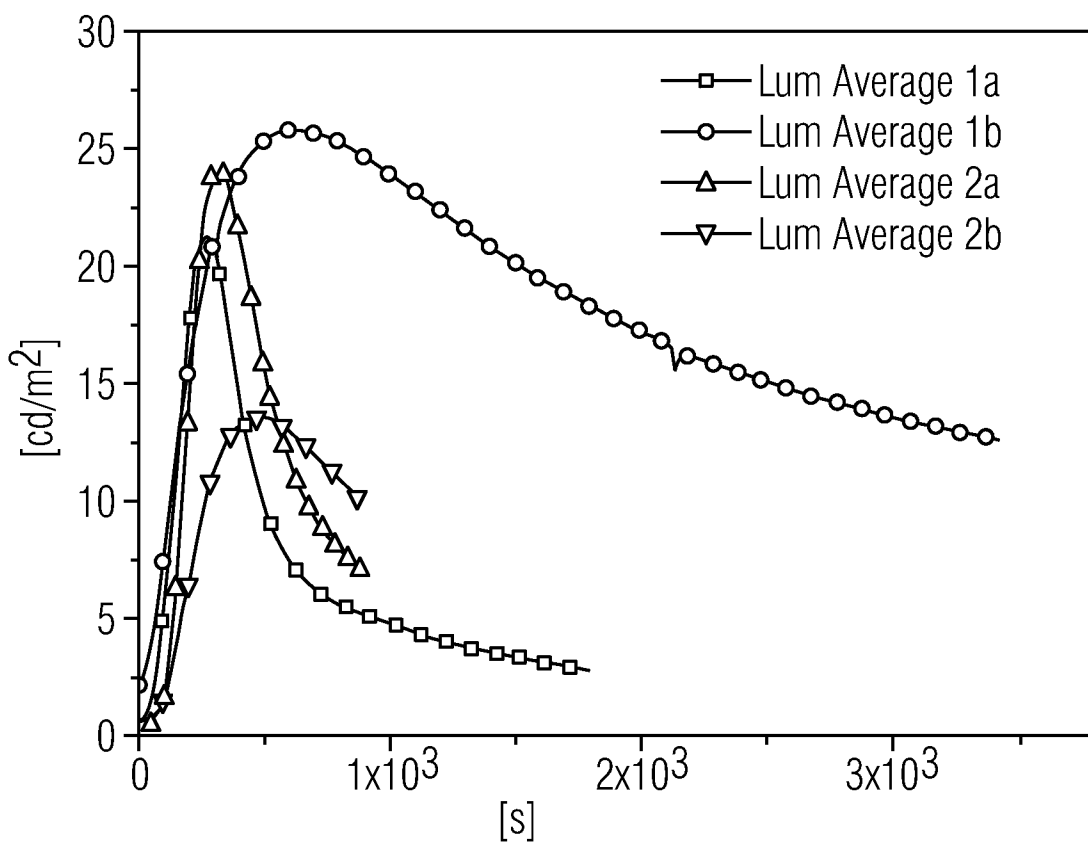
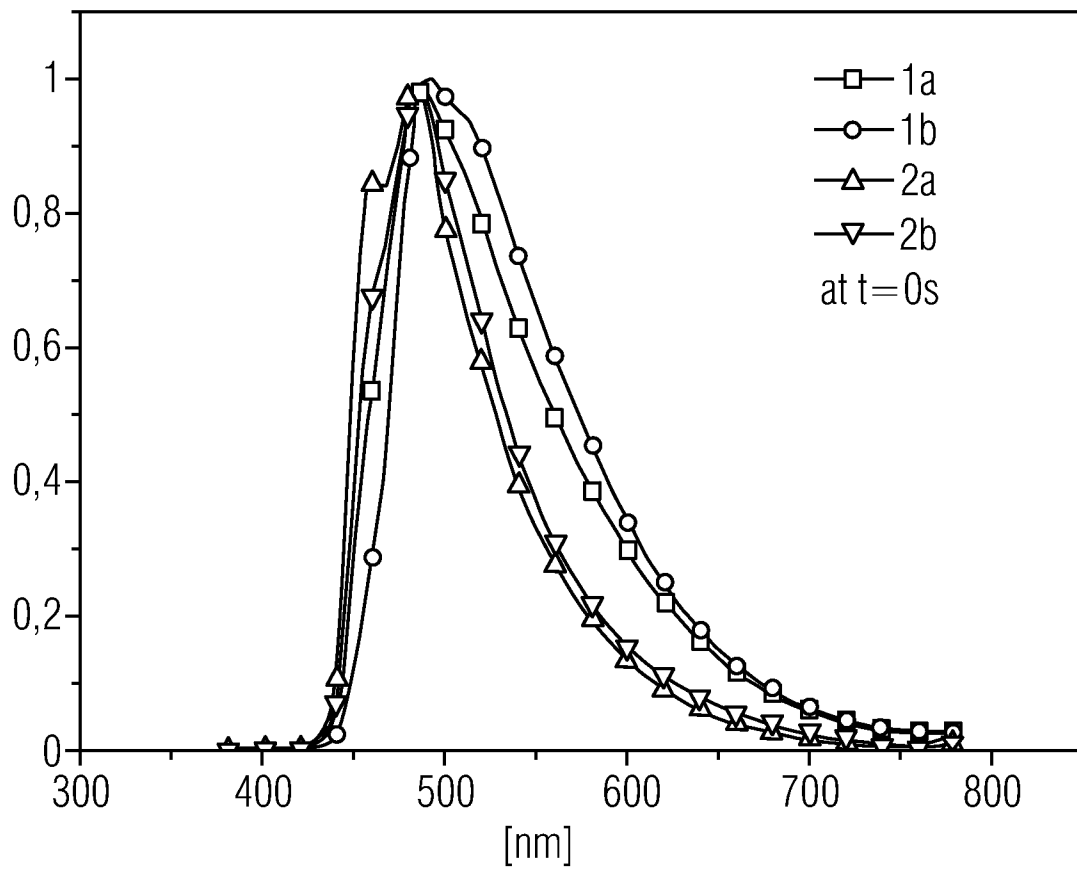


FIG 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/056111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/06 H01L51/50
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L C07F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/079329 A1 (MURAKAMI TAKESHI [JP] ET AL) 26 March 2009 (2009-03-26) page 9 - page 10; claims 1-9	1-17
X	WO 2008/000727 A1 (BASF AG [DE]; FUCHS EVELYN [DE]; MOLT OLIVER [DE]; LENNARTZ CHRISTIAN) 3 January 2008 (2008-01-03) claims 1-10	1-17
X	US 2007/108891 A1 (WATANABE MASAMI [JP]) 17 May 2007 (2007-05-17) page 10 - page 13; claims 1-9	1-5,8-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2010

Date of mailing of the international search report

10/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/056111

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009079329 A1	26-03-2009	EP 1874894 A1 WO 2006115301 A1	09-01-2008 02-11-2006
WO 2008000727 A1	03-01-2008	EP 2035526 A1 JP 2009541431 T KR 20090024300 A	18-03-2009 26-11-2009 06-03-2009
US 2007108891 A1	17-05-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/056111

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/06 H01L51/50

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L C07F C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2009/079329 A1 (MURAKAMI TAKESHI [JP] ET AL) 26. März 2009 (2009-03-26) Seite 9 - Seite 10; Ansprüche 1-9	1-17
X	WO 2008/000727 A1 (BASF AG [DE]; FUCHS EVELYN [DE]; MOLT OLIVER [DE]; LENNARTZ CHRISTIAN) 3. Januar 2008 (2008-01-03) Ansprüche 1-10	1-17
X	US 2007/108891 A1 (WATANABE MASAMI [JP]) 17. Mai 2007 (2007-05-17) Seite 10 - Seite 13; Ansprüche 1-9	1-5,8-17

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/056111

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2009079329 A1	26-03-2009	EP 1874894 A1 WO 2006115301 A1	09-01-2008 02-11-2006
WO 2008000727 A1	03-01-2008	EP 2035526 A1 JP 2009541431 T KR 20090024300 A	18-03-2009 26-11-2009 06-03-2009
US 2007108891 A1	17-05-2007	KEINE	

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	EP2718394A1	公开(公告)日	2014-04-16
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 H01L51/50 C07F15/00		
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	EP2718394B1		
外部链接	Espacenet		

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，是目前存在的蓝色发光体。