



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 28 292 T2** 2006.07.20

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 147 563 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 51/50** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 28 292.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB99/04099**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 958 397.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/035029**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **15.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **09.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(30) Unionspriorität:  
**9826845 08.12.1998 GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, NL**

(73) Patentinhaber:  
**QinetiQ Ltd., London, GB**

(72) Erfinder:  
**SAGE, Ian Charles, Malvern, Worcs WR14 3PS,  
GB; WOOD, Emma Louise, Malvern, Worcs WR14  
3PS, GB**

(74) Vertreter:  
**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538  
München**

(54) Bezeichnung: **ORGANISCHES ELEKTROLUMINESZENTES MATERIAL UND ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZE VORRICHTUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft neue Zusammensetzungen und die Verwendung dieser Zusammensetzungen in organischen Halbleitervorrichtungen, beispielsweise organischen lichtemittierenden Vorrichtungen. Sie ist insbesondere auf die Verwendung lumineszierender Borfluoridkomplexe als Komponente organischer lumineszierender Vorrichtungen gerichtet.

**[0002]** Die Verwendung organischer elektrisch leitfähiger Materialien als Halbleiter bei der Herstellung elektronischer Vorrichtungen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Es wurden bereits lichtemittierende Dioden unter Verwendung eines breiten Spektrums an organischen und molekularen Feststoffen angegeben, zu denen N,N'-Diphenyl-N,N'-ditolylbenzidin, Aluminium-tris(8-hydroxychinolinat), 3-Biphenyl-5-(4-t-butylphenyl)-oxadiazol und Poly(phenylenvinyl) gehören.

**[0003]** Die Leitung in organischen Halbleitern kann als ein zweistufiger Vorgang angesehen werden. In der ersten Stufe wird Ladung aus der Metallelektrode in das organische Material injiziert. Ein Beispiel dafür ist die Injektion von Ladung in aufgedampfte dünne Schichten aus 3-Biphenyl-5-(4-t-butylphenyl)-oxadiazol von einer Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit wie einer Magnesiummetallelektrode durch Anlegen eines negativen Potentials an die Elektrode. Diese Ladungsinjektion kann auch als elektrochemische Reduktion des leitfähigen Materials oder als elektrochemisches Dotieren des Materials angesehen werden. Andere elektronisch leitfähige organische Verbindungen können einer Ladungsinjektion durch ein positives Potenzial unterworfen werden, das üblicherweise über eine Elektrode angelegt wird, die aus einem Metall mit hoher Austrittsarbeit wie Gold besteht. Eine solche Ladungsinjektion wird üblicherweise als Injektion von als Löcher bezeichneten positiven Ladungen beschrieben, wobei diese Beschreibung als gleichwertig zur Entfernung von Elektronen aus dem leitfähigen Material zu verstehen ist, die auch als elektrochemisches Dotieren oder Oxidieren des organischen Halbleiters betrachtet werden kann.

**[0004]** In der zweiten Stufe wird Ladung durch die organische Halbleiterschicht transportiert. Die Leitung in elektronisch leitfähigen organischen Feststoffen umfasst bei in der Praxis eingesetzten Materialien den Übergang von elektrischer Ladung von einem Molekül zum nächsten. Eine solche Ladungsübertragung wird als Ladungssprung- oder Ladungstunnelungsmechanismus beschrieben, der es einem Elektron erlauben kann, die Energiebarriere zwischen verschiedenen Molekülen oder molekularen Untereinheiten zu überwinden. In Systemen wie konjugierten Polymeren, zu denen Polyacetylen) und Poly(phenylenvinyl) gehören, kann die Ladung auch

entlang der konjugierten Kette durch Wanderung geladener Diskontinuitäten in der regelmäßigen Bindungsabfolge des Polymers fließen. In solchen Fällen wird die Ladung normalerweise durch die kompakte Probe durch eine große Anzahl einzelner Moleküle übertragen, wobei Springen oder Durchtunneln ein wichtiger Mechanismus bleibt.

**[0005]** Um eine effiziente Lichtemission von einer organischen elektrolumineszierenden Vorrichtung zu erreichen, ist es wünschenswert, dass die positiv bzw. negativ geladenen Träger gleichzeitig auf einem einzigen Molekül oder auf einer kleinen Anzahl von Molekülen in gegenseitiger enger Nachbarschaft lokalisiert werden. Eine solche Lokalisierung entgegengesetzt geladener Träger führt zur Erzeugung eines Moleküls im angeregten Zustand oder zu einem Excimer bzw. Exciplex, der eine Vielzahl von Molekülen in einem elektronisch angeregten Zustand umfasst. Solche elektronisch angeregte Species, insbesondere bei konjugierten Polymeren, können auch als Excitonzustände bezeichnet werden.

**[0006]** Die Lokalisierung von positiven bzw. negativen Ladungsträgern kann auf verschiedene Art und Weise erreicht werden. Aufgrund ihrer entgegengesetzten elektronischen Ladungen existiert zwischen ihnen eine Coulomb-Anziehung mit der Tendenz, zu einer Lokalisierung zu führen. Unter den hohen elektrischen Feldgradienten, die für eine im Betrieb befindliche Vorrichtung typisch sind, kann eine solche Lokalisierung zum Erreichen eines hohen Betriebswirkungsgrades der Vorrichtungen ineffizient sein. Ein bekannter Weg, einen hohen Wirkungsgrad in Vorrichtungen zu erreichen, besteht in der Verwendung von zwei organischen Halbleiterschichten, wovon eine ausschließlich positive Träger (Löcher) und die andere ausschließlich negative Träger (Elektronen) transportiert. Unter Betriebsbedingungen wird eine hohe Dichte von Ladungsträgern jedes Vorzeichens an der Grenzfläche bzw. am Übergang, der von den beiden Schichten gebildet wird, aufgebracht, wodurch die Wahrscheinlichkeit ihrer Kombination unter Bildung eines elektronisch angeregten Zustands erhöht wird. Solche Vorrichtungen können eine hohe Effizienz aufweisen, weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie die Herstellung einer mehrschichtigen organischen Struktur erfordern. Einschichtige Strukturen können den Durchgang sowohl von Elektronen als auch von Löchern erlauben. Ein verbesserter Wirkungsgrad beim Betrieb solcher einschichtigen Vorrichtungen kann erhalten werden, indem in die Zusammensetzung ein lumineszierendes Material (d. h. ein Dotiermittel) mit niedriger Konzentration eingebracht wird, das vorzugsweise so ausgewählt wird, dass es sowohl eine Elektronenaffinität, die höher als diejenige der hauptsächlichen, negative Ladungen tragenden Species im Halbleiter ist, als auch ein Ionisierungspotential besitzt, das niedriger ist als das der hauptsächlichen, positive Ladungen

tragenden Species in der Schicht. Unter diesen Bedingungen fängt das lumineszierende Material injizierte Ladungsträger jeder Polarität ein, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit ihrer Kombination erhöht.

**[0007]** Die angeregten Elektronenzustände, die durch Kombination von Ladungsträgern erzielt werden, können unter den Bedingungen eines unterschiedlichen Gesamtelektronenspins erhalten werden, insbesondere in sogenannten Singulett- bzw. Triplett-Zuständen. Dabei ist es selbstverständlich, dass, um einen hohen Lumineszenzwirkungsgrad zu erhalten, die Singulett-Zustände angeregter Species in vielen Fällen am effektivsten sind aufgrund der Möglichkeit ihres Strahlungszerfalls in einen Elektronengrundzustand unter Emission eines Lichtphotons durch einen quantenmechanisch erlaubten Übergang (Fluoreszenz). In günstigen Fällen tritt Emission von Licht aus einem solchen Singulett-Zustand mit hoher Effizienz auf.

**[0008]** Es ist bekannt, dass andere Wege existieren, auf welchen die Energie von einem angeregten Zustand ohne Emission eines Lichtphotons verlorengehen kann. Ein nichtstrahlender Übergang führt zur Umwandlung der Energie in Wärme im Material. Bei den meisten organischen Materialien ist der strahlungslose Übergang der übliche Weg eines Energieverlusts aus angeregten Triplett-Zuständen sowie ein konkurrierender Vorgang bei der erwünschten Fluoreszenz. Ein weiterer Weg, um Energie von einem angeregten Singulett-Zustand zu verlieren, ist dessen Übergang in einen Triplett-Zustand mit einem anschließenden strahlungslosen Zerfall. Dabei ist es für viele praktische Vorrichtungen erwünscht, dass sowohl direkte strahlungslose Zerfallswege als auch die Umwandlung von Singulett-Zuständen in Triplett-Zustände minimiert werden, um den höchsten Wirkungsgrad der Vorrichtung zu erzielen.

**[0009]** Von einigen im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebenen Verbindungen ist bekannt, dass sie eine hohe Lumineszenzeffizienz und -stabilität zeigen und eine niedrige Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einem angeregten Singulett-Zustand in einen Triplett-Zustand vorliegt. Weiterhin sind einige der Verbindungen der Formel I beispielsweise als Laserfarbstoffe vorgeschlagen worden, auch werden eine Reihe der im Rahmen der Erfindung beschriebenen Verbindungen für diesen Zweck kommerziell angeboten.

**[0010]** Dodabalapur beschreibt in Solid State Communications, Bd. 102, Nr. 2-3, (1997), 259-267 die Verwendung eines Pyromethens zusammen mit Alq3, wobei das kommerziell erhältliche Pyromethen PM580 als Dotiermittel (das auch als Lichtemitter bezeichnet werden kann) vorliegt und das Alq3 ein Elektronentransporteur ist. In diesem Fall ergibt sich kein besonderer Vorteil aus der Verwendung von

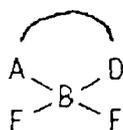
PM580 gegenüber dem bekannten Einsatz lumineszierender Materialien wie Rubren, Cumarin 6 und Chinacridonderivaten in Alq3-Schichten in solchen Vorrichtungen. Ein solcher Weg der Herstellung von Vorrichtungen erfordert die Anwendung einer Co-Verdampfung von Alq3 und Dotiermittel, was zur erfolgreichen Durchführung komplizierte Anlagen erfordert und/oder in der Praxis schwierig zu kontrollieren ist.

**[0011]** In der japanischen Patentanmeldung Kokai Nummer 9-289081 ist die Verwendung von BF<sub>2</sub> enthaltenden Verbindungen in organischen elektrolumineszierenden Vorrichtungen beschrieben. Diese Vorrichtungen umfassen eine Anode, eine Lochtransporterschicht, eine organische Elektronentransporterschicht und eine Kathode, die aufeinanderfolgend übereinander angeordnet sind, wobei die Lochtransporterschicht und/oder organische Elektronentransporterschicht einen Pyromethan-BF<sub>2</sub>-Komplex enthält/enthalten. Zur Lösung der Probleme des Standes der Technik ist die in JP 9-289081 offenbarte Erfindung darauf gerichtet, Vorrichtungen bereitzustellen, deren Lichtemissionsspektren eine kleine Halbwertsbreite, d. h. ein schmales Emissionsspektrum, aufweisen, was zu einer Kontrolle der erzeugten Farbe führt.

**[0012]** Bisher hat sich als schwierig erwiesen, einschichtige OLED-Vorrichtungen bereitzustellen, ohne dabei die Gesamtleistung – insbesondere die Helligkeit und den Wirkungsgrad – zu beeinträchtigen.

**[0013]** Es wurde nun überraschenderweise festgestellt worden, dass die Verbindungen der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich ihres Vermögens, als strahlende Kombinationsstellen für Ladungen in elektrolumineszierenden organischen Strukturen und als Elektronentransporterschichten in OLEDs zu wirken, zeigen.

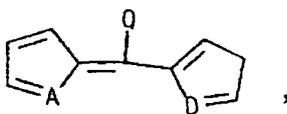
**[0014]** Gemäß der vorliegenden Erfindung weist eine organische lichtemittierende Diodenvorrichtung ein Substrat auf, das eine zwischen Elektrodenstrukturen gesandwichte organische Schicht trägt, wobei die organische Schicht ein Lochtransportmaterial, ein Elektronentransportmaterial und ein Lichtemissionsmaterial enthält, wobei das Elektronentransportmaterial oder das Lichtemissionsmaterial oder das Elektronentransportmaterial und das Lichtemissionsmaterial ein Material der allgemeinen Formel I umfaßt



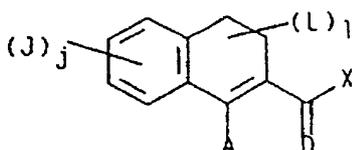
worin



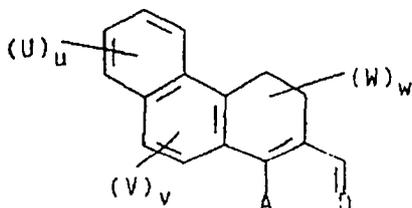
gewählt ist unter:



worin A und D beide N bedeuten und die Ringsysteme unabhängig voneinander wahlweise mit einer, zwei oder drei Gruppen substituiert sind, die unabhängig voneinander unter geradkettigem oder verzweigtem C<sub>1-8</sub>-Alkyl oder C<sub>1-8</sub>-Alkoxy ausgewählt sind, und Q CN, H oder geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1-8</sub>-Alkyl bedeutet;



worin A und D O oder N bedeuten, X ein geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1-5</sub>-Alkyl oder C<sub>1-5</sub>-Alkoxy bedeutet und die Ringsysteme unabhängig voneinander wahlweise mit einer oder mehreren Gruppen J und L substituiert sind, die unabhängig voneinander unter geradkettigem oder verzweigtem C<sub>1-8</sub>-Alkyl oder C<sub>1-8</sub>-Alkoxy ausgewählt sind, wobei j unter den Werten 0 bis 4 und l unter den Werten 0 bis 2 ausgewählt sind;

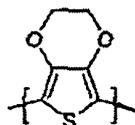


worin A und D O oder N bedeuten und die Ringsysteme unabhängig voneinander mit einer oder mehreren Gruppen U, V, W substituiert sind, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter geradkettigem oder verzweigtem C<sub>1-8</sub>-Alkyl oder C<sub>1-8</sub>-Alkoxy, wobei u 0 bis 4, v 0 bis 2 und w 0 bis 2 bedeuten; sie ist dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht eine einzige Schicht ist.

**[0015]** Die Feststellung, dass die organische Schicht eine einzige Schicht ist, soll bedeuten, dass die Elektronentransport-, Lochtransport- und Lichtemissionsfunktion mit einer einzigen Schicht erzielt wird.

**[0016]** Wahlweise kann eine Schicht (d. h. eine Elektroden-modifizierende Schicht) zwischen einer der Elektroden und der organischen Schicht vorhanden sein. Diese Schicht besteht vorzugsweise aus einem organischen Material und umfasst beispielsweise bekannte Materialien wie Kupferphthalocyanin

(CuPc), Polyanilin und PEDOT, wobei PEDOT Folgendes bedeutet:



dotiert mit Polystyrolsulfonsäure.

**[0017]** Vorzugsweise ist die Elektroden-modifizierende organische Schicht die Schicht, die am nächsten zum Substrat liegt; umgekehrt ist die Elektrode, die an sie angrenzt, vorzugsweise die Anode. Die Funktion der Elektroden-modifizierenden Schicht umfasst die Unterstützung der Lochinjektion und die Planarisierung der Anode. Eine weitere Funktion der Elektroden-modifizierenden Schicht kann die Inhibierung der Diffusion von Material, z. B. von Sauerstoff oder Indium, von der Elektrode in die organische Schicht umfassen.

**[0018]** Wahlweise kann zusätzlich oder alternativ eine Schicht aus einer Elektroden-modifizierenden Schicht zwischen der organischen Schicht und der anderen Elektrode, die üblicherweise am weitesten vom Substrat entfernt ist, d. h. üblicherweise der Kathode, vorhanden sein; dies ist vorzugsweise eine anorganische Schicht; Beispiele hierfür sind LiF und MgF<sub>2</sub>. Diese Schicht unterstützt bei der Elektroneninjektion.

**[0019]** Im Allgemeinen können die Elektroden-modifizierenden Schichten leitfähig oder isolierend sein.

**[0020]** Vorzugsweise ist die am weitesten vom Substrat entfernte Elektrode die Kathode, und vorzugsweise besteht sie aus Al oder einer Al-Legierung oder Mg oder MgAg.

**[0021]** Die Elektrode, die sich dem Substrat am nächsten befindet, ist bevorzugt die Anode.

**[0022]** Vorzugsweise umfasst die organische Schicht weiterhin ein halbleitendes Polymer, z. B. Polyvinylcarbazol. Zusätzlich zu dem oder anstelle des halbleitenden Polymers können eine oder mehrere dispergierte ladungstransportierende Verbindungen vorhanden sein.

**[0023]** Alternativ kann anstelle des halbleitenden Polymers ein elektronisch inertes Polymer (d. h. ein Polymer, das im Wesentlichen nichtleitend ist) vorhanden sein, in welchem Fall ebenfalls eine oder mehrere ladungstransportierende Verbindungen vorhanden sind.

**[0024]** Entsprechend einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält eine Zusammensetzung, die für die Verwendung als organische Schicht in einer OLED-Vorrichtung geeignet ist, ein Material

der allgemeinen Formel I.

**[0025]** Verbindungen der Formel I zeigen, wenn sie in organischen lichtemittierenden Vorrichtungen verwendet werden, vorteilhafte Eigenschaftskombinationen.

**[0026]** Die strukturellen und weitere Vorzüge werden weiter unten auf der Basis von erwünschten Eigenschaften angegeben, insbesondere einer vorteilhaften Kombination von Elektronenorbitalenergieniveaus, die ein Faktor ist, der den Wirkungsgrad von Einfangen und Rekombination elektronischer Ladungsträger in einer lichtemittierenden Vorrichtung, die Lumineszenzquantenbeute, die Löslichkeit, die Verarbeitbarkeit und die hohe chemische und photochemische Stabilität des Materials in Speicher- und Betriebsvorrichtungen bestimmt. Erfindungsgemäß können Vorrichtungen hergestellt werden, die unter anderem einen oder mehrere der folgenden Vorteile besitzen; größere Helligkeit, höheren Wirkungsgrad, reinere Spektralfarben, längere Betriebslebensdauer und niedrigere Herstellungskosten.

**[0027]** Die Verbindungen der Formel I liegen bevorzugt vor als:

1. Lichtemitter und
2. Elektronentransporteure und Lichtemitter.

**[0028]** Zu den bevorzugten Materialien der Formel I gehören Borfluoridaddukte von Pyromethenen und Diketonen, Diimininen und Ketimininen.

**[0029]** Vorteile, die mit einschichtigen Vorrichtungen verbunden sind, sind die Einfachheit der Herstellung und niedrigere Kosten. Auch erlauben einschichtige Vorrichtungen eine Lösungsverarbeitung ohne die Notwendigkeit, Materialien mit orthogonalen Lösungsmittleigenschaften verwenden zu müssen.

**[0030]** Vor allem bevorzugte Strukturen für die Formel I sind die folgenden:

1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-8-cyanopyromethen-difluorborat-Komplex  
 1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-di-t-butylpyromethen-difluorborat  
 1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-di-n-butylpyromethen-difluorborat  
 1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-diethylpyromethen-difluorborat  
 1,3,5,7,8-Pentamethylpyromethen-difluorborat  
 1-(1-(Difluorboryl)oxy-3,4-dihydronaphthalin-2-yl)-ethanon  
 1-(1-(Difluorboryl)oxy-3,4-dihydro-6-methoxynaphthalin-2-yl)-ethanon  
 1-(1-(Difluorboryl)oxy-3H-benzo(f)chromen-2-yl)-ethanon.

**[0031]** Die Verbindungen der Formel I lassen sich auf bekannten Wegen herstellen, einschließlich der-

jenigen, die in den Patenten US 4 916 711 und US 5 189 029 beschrieben sind. Typischerweise umfassen diese präparativen Wege die Umsetzung von Bortrifluorid mit einem Diketon, Diimid oder Ketimid. Wege zu diesen Verbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt.

**[0032]** Die Erfindung wird im Folgenden unter Bezugnahme auf die nachstehend angegebenen Zeichnungen und Diagramme beispielhaft beschrieben; es zeigen:

**[0033]** [Fig. 1](#) eine organische lichtemittierende Dioden-(OLED-)Vorrichtung, bei der die Materialien der vorliegenden Erfindung eingesetzt sind;

**[0034]** [Fig. 2](#) eine Draufsicht auf eine matrixadressierte OLED;

**[0035]** [Fig. 3](#) die Änderung des fließenden Stroms als Funktion der angelegten Spannung anhand einer in [Fig. 1](#) gezeigten Vorrichtung, vgl. Beispiel 1;

**[0036]** [Fig. 4](#) das Spektrum des emittierten Lichts, das Beispiel 1 entspricht, und

**[0037]** [Fig. 5](#) die Änderung des fließenden Stroms als Funktion der angelegten Spannung anhand einer in [Fig. 1](#) gezeigten Vorrichtung, vgl. Beispiel 2.

**[0038]** Sofern nichts anderes vorgegeben ist, sind alle verwendeten Reagentien von Aldrich Chemical Company im Handel erhältlich.

**[0039]** Die folgenden Verbindungen sind der Erläuterung dienende Beispiele, die gemäß der vorliegenden Erfindung synthetisiert wurden.

#### Beispiel 1

**[0040]** Es wurde eine Lösung hergestellt, die 0,2 g N,N'-Diphenyl-N,N'-di-3-tolylbenzidin, das von Syntec GmbH, Industriepark Wolfen-Thalheim, Werkstattstraße 188, 06766 Wolfen, Deutschland, bezogen worden war, 0,2 g 2-(4-t-Butylphenyl)-5-biphenylyl-1,3,4-oxadiazol, 0,2 g Poly-N-vinylcarbazol und 0,00016 g 1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-di-n-butylpyromethen-difluorborat in 6,5 g 1,2-Dichlorbenzol enthielt. 1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-di-n-butylpyromethen-difluorborat wurde als Laserfarbstoff PM580 von AG Electro-Optics, Farside House, Tarporley Business Centre, Tarporley, Cheshire, bezogen. Ein quadratisches Stück ITO-beschichtetes Glas (Balzers, 100 Ω/□) mit einer Kantenlänge von 5,1 cm (2 Zoll) wurde durch Spülen mit Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend 30 Sekunden lang mit der obigen Lösung bei 1000 U/min schleuderbeschichtet. Das beschichtete Glas wurde sofort auf eine auf 90 °C beheizte Heizplatte gelegt und 5 Minuten lang getrocknet und anschließend 30 Minuten in einem Ofen

bei 90 °C erhitzt. Die Platte wurde in eine Vakuumbeschichtungsapparatur eingebracht; auf das Polymer wurde Aluminium durch eine perforierte Metallmaske aufgebracht, wobei ein Muster aus kreisförmigen Aluminiumkontakten mit einem Durchmesser von 3, 5 mm und einer Dicke von 100nm (1000 Å) bei einer Aufdampfplampe von 4 Å/Sekunde bei einem Druck von  $10^{-5}$  Torr erzeugt wurde. Nach der Beschichtung wurde die Vorrichtung aus der Beschichtungsapparatur entnommen, und durch einen mit Indiumlot befestigten Draht wurde ein elektrischer Kontakt mit dem ITO-Glas hergestellt.

**[0041]** Zur Herstellung des elektrischen Kontakts mit jedem der Aluminiumkontaktflecken wurde ein Golddraht verwendet; an diese wurde ein negatives Potential angelegt. Die Lichtemission konnte leicht auf der ITO-Glas-Seite der Vorrichtung beobachtet werden.

**[0042]** Es wurde eine Messeinheit Typ Keithley 236 zur Messung der Änderung des durch eine Probevorrichtung fließenden Stroms als Funktion der angelegten Spannung verwendet. Die Ergebnisse sind in [Fig. 3](#) gezeigt. Das Spektrum des emittierten Lichts wurde mit einem Spotphotometer Typ Photo Research Type 714 gemessen und ist in [Fig. 4](#) gezeigt.

#### Beispiel 2

**[0043]** Es wurde eine Vorrichtung auf dieselbe Weise und unter Einhaltung derselben Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Metallkontakte anstelle aus Aluminium aus thermisch aufgedampftem Samarium erzeugt wurden. Die Änderung des durch eine Probevorrichtung fließenden Stroms als Funktion der angelegten Spannung ist in [Fig. 5](#) gezeigt. Das Emissionsspektrum war im Wesentlichen identisch mit dem in [Fig. 4](#) für die Vorrichtung von Beispiel 1 gezeigten.

#### Beispiel 3

**[0044]** Es wurde eine Lösung hergestellt, die 0,2 g 2-(4-t-Butylphenyl)-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazol, 0,4 g Poly-N-vinylcarbazol und 0,00018 g 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-8-cyanopyrromethen-difluorborat-Komplex in 6,5 g 1,2-Dichlorbenzol enthält. Der 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-8-cyanopyrromethen-difluorborat-Komplex wurde als Laserfarbstoff PM650 von AG Electro-Optics, Farside House, Tarporley Business Centre, Tarpoley, Cheshire, bezogen. Die Lösung wurde zur Herstellung einer lichtemittierenden Vorrichtung auf dieselbe Weise wie in Beispiel 2 verwendet.

**[0045]** Bei Anlegen eines negativen Potentials von 40 V an die Samariumkontakte war die Emission von tiefrotem Licht sichtbar.

**[0046]** Eine organische lichtemittierende Diode (OLED), die eine Art einer Halbleitervorrichtung ist, die sich für das Einbringen der Materialien der Erfindung eignet, ist in [Fig. 1](#) dargestellt. Die Vorrichtung umfasst zwei Elektroden **1a**, **1b**, wobei mindestens eine der Elektroden für Licht der Emissionswellenlänge einer Schicht **3** aus organischem Material durchlässig ist. Die andere Elektrode kann aus einem Metall, beispielsweise Mg, Li, Ca und Al, einer Metalllegierung, beispielsweise MgAg und LiAl, einer Doppelmetallschicht, beispielsweise Li und Al, oder Indium-Zinn-Oxid (ITO) bestehen. Eine oder beide Elektroden **1a**, **1b** können aus leitfähigen organischen Schichten bestehen. Eine Verarbeitungsoberfläche oder ein Substrat **2** kann aus einem beliebigen Material, beispielsweise Glas, Silicium oder Kunststoff, hergestellt sein, das flach genug ist, um die anschließende Verarbeitung zu erlauben. Das Substrat **2** kann für die emittierte Strahlung des organischen Materials **3** transparent sein. Alternativ kann stattdessen eine der Elektroden **1a**, **1b** transparent sein. Wenn die Elektrode **1a** transparent ist, dann ist vorzugsweise das Substrat ebenfalls transparent. Zwischen den Elektroden **1a** und **1b** ist eine Schicht **3** aus organischem Material, die aus einer einzigen Schicht besteht, gesandwich. Die Schicht **3** aus organischem Material besitzt folgende drei Eigenschaften: Elektronentransport (ET), Lochtransport (HT) und Lichtemission (LE). Die durch die vorliegende Erfindung angegebenen Materialien sind für eine Verwendung als Elektronentransporteure und/oder Lichtemitter geeignet. Das organische Material kann aus einem einzigen Material oder aus zwei oder mehr Materialien mit geeigneten Eigenschaften, die miteinander gemischt sind, bestehen. Geeignete Loch- und/oder Elektronentransportmaterialien umfassen konjugierte Polymere wie Polyphenylenvinyl (PPV) bzw. MEHPPV, Aminderivate wie Triphenylamin bzw. TPD, heterocyclische Verbindungen wie Diphenyloxadiazol und Triphenyltriazol und heterocyclische Polymere wie Polypyridin.

**[0047]** Das LE-Material kann in kleinen Mengenteilen – typischerweise 0,5 %, in ET bzw. HT oder beiden als Dotiermittel wirken.

**[0048]** Das lumineszierende Material besitzt eine hohe Quantenausbeute der Lumineszenz.

**[0049]** Die Schicht **3** aus organischem Material kann auf der Elektrode **1a** nach einem der folgenden Verfahren aufgebracht werden: thermisches Bedampfen im Vakuum, Sputtern, chemische Gasphasenabscheidung, Schleuderbeschichten aus einer Lösung oder einer anderen herkömmlichen Dünnschichttechnologie. Die Dicke der Schicht **3** aus organischem Material beträgt typischerweise 10 bis 1000 nm und vorzugsweise 20 bis 200 nm.

[0050] Die Vorrichtung kann Schichten **4a** und **4b** (Elektrodenmodifizierende Schichten) enthalten, die sich am nächsten zu den Elektroden **1a** und **1b** befinden; diese Schichten **4a** und **4b** können leitfähig oder isolierend sein und als Barriere gegen die Diffusion des Elektrodenmaterials oder als Barriere gegen eine chemische Reaktion an der Grenzfläche von Elektrode **1a**, **1b** und Schicht **3** aus organischem Material wirken. Beispiele für verwendbare Materialien, die für **4a** und **4b** geeignet sind, umfassen Emeraldin, das die Indiumdiffusion in die Schicht **3** aus organischem Material von einer ITO-Elektrode verhindert, oder, aus demselben Grund, Kupferphthalocyanin; alternativ kann eine dünne Schicht ( $\approx 0,5$  nm) aus Lithium- oder Magnesiumfluorid an der Grenzfläche zwischen einer Metallelektrode und der Schicht **3** aus organischem Material hinzugefügt werden.

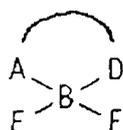
[0051] Die Vorrichtung von [Fig. 1](#) kann eine Ein-Pixel-Vorrichtung oder matrixadressiert sein. Ein Beispiel für eine matrixadressierte OLED ist in Draufsicht in [Fig. 2](#) gezeigt. Die Anzeige von [Fig. 2](#) hat den in [Fig. 1](#) dargestellten inneren Aufbau, die Substratelektrode **5** ist jedoch in streifenartige Zeilenelektroden **5<sub>1</sub>** bis **5<sub>m</sub>** und ähnliche Spaltenelektroden **6<sub>1</sub>** bis **6<sub>n</sub>** unterteilt, wodurch eine  $m \times n$ -Matrix aus adressierbaren Elementen oder Pixeln gebildet wird. Jedes Pixel wird durch die Überschneidung einer Zeilenelektrode und einer Spaltenelektrode gebildet.

[0052] Ein Zeilentreiber **7** liefert Spannung an jede Zeilenelektrode **5**. Auf ähnliche Weise liefert ein Spaltentreiber **8** Spannung an jede Spaltenelektrode. Die Steuerung der angelegten Spannungen geschieht durch eine Steuerlogik **9**, die Strom von einer Spannungsquelle **10** und die Zeitsteuerung von einem Taktgeber **11** erhält.

[0053] Alternativ kann die Vorrichtung eine Multi-Pixel-Vorrichtung sein, bei der jedes Pixel unabhängig von einem separaten elektrischen Anschluss oder von einer Aktivmatrix-Rückplatte angesteuert wird.

### Patentansprüche

1. Organische lichtemittierende Diodenvorrichtung, die ein Substrat aufweist, das eine zwischen Elektrodenstrukturen gesandwichte organische Schicht trägt, wobei die organische Schicht ein Lochtransportmaterial, ein Elektronentransportmaterial und ein Lichtemissionsmaterial enthält, wobei das Elektronentransportmaterial oder das Lichtemissionsmaterial oder das Elektronentransportmaterial und das Lichtemissionsmaterial ein Material der allgemeinen Formel I enthält

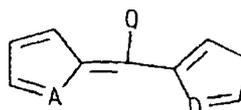


(Formel I),

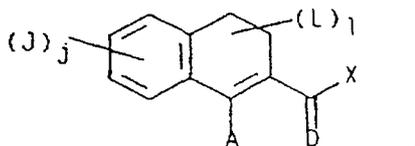
worin



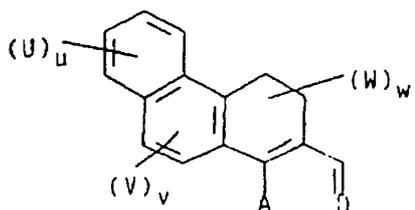
ausgewählt ist unter:



worin A und D beide N bedeuten und die Ringsysteme unabhängig voneinander wahlweise mit einer, zwei oder drei Gruppen substituiert sind, die unabhängig voneinander unter geradkettigem oder verzweigtem  $C_{1-8}$ -Alkyl oder  $C_{1-8}$ -Alkoxy ausgewählt sind, und Q CN, H oder geradkettiges oder verzweigtes  $C_{1-8}$ -Alkyl bedeutet;



worin A und D O oder N bedeuten, X ein geradkettiges oder verzweigtes  $C_{1-5}$ -Alkyl oder  $C_{1-5}$ -Alkoxy bedeutet und die Ringsysteme unabhängig voneinander wahlweise mit einer oder mehreren Gruppen J und L substituiert sind, die unabhängig voneinander unter geradkettigem oder verzweigtem  $C_{1-8}$ -Alkyl oder  $C_{1-8}$ -Alkoxy ausgewählt sind, wobei j unter den Werten 0 bis 4 und l unter den Werten 0 bis 2 ausgewählt sind;



worin A und D O oder N bedeuten und die Ringsysteme unabhängig voneinander mit einer oder mehreren Gruppen U, V, W substituiert sind, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter geradkettigem oder verzweigtem  $C_{1-8}$ -Alkyl oder  $C_{1-8}$ -Alkoxy, wobei u 0 bis 4, v 0 bis 2 und w 0 bis 2 bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Schicht eine einzige Schicht ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der mindestens eine der Elektroden an der Grenzfläche Elektrode/organische Schicht eine Elektroden modifizierende Schicht aufweist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, bei der an beiden Grenzflächen Elektrode/organische Schicht eine Elektroden modifizierende Schicht vorgesehen ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2, bei der die am nächsten zum Substrat liegende Elektrode die Anode ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, bei der eine Elektroden modifizierende Schicht, die an die Anode angrenzt, vorgesehen ist, die PEDOT oder Polyanilin umfasst.

6. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder 4, bei der die am weitesten vom Substrat abliegende Elektrode die Kathode ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, bei der eine anorganische Elektroden modifizierende Schicht, die an die Kathode angrenzt, vorgesehen ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der die anorganische Elektroden modifizierende Schicht, die an die Kathode angrenzt,  $MgF_2$  oder LiF umfasst.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei der die Kathode aus Al, einer Al-Legierung, Mg oder MgAg besteht.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die organische Schicht zusätzlich ein halbleitendes Polymer enthält.

11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die organische Schicht ferner eine oder mehrere ladungstransportierende Verbindungen enthält.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der die organische Schicht ferner ein im Wesentlichen nichtleitendes Polymer und ladungstransportierende Verbindungen enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig.1.

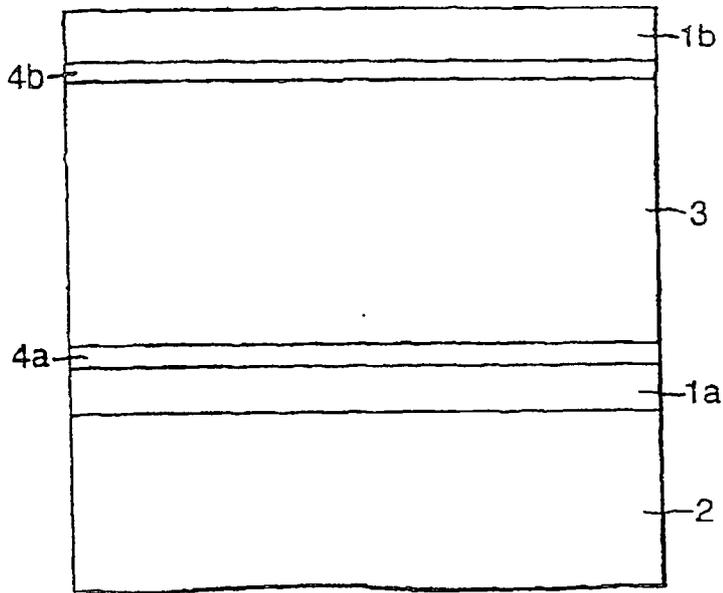


Fig.2.

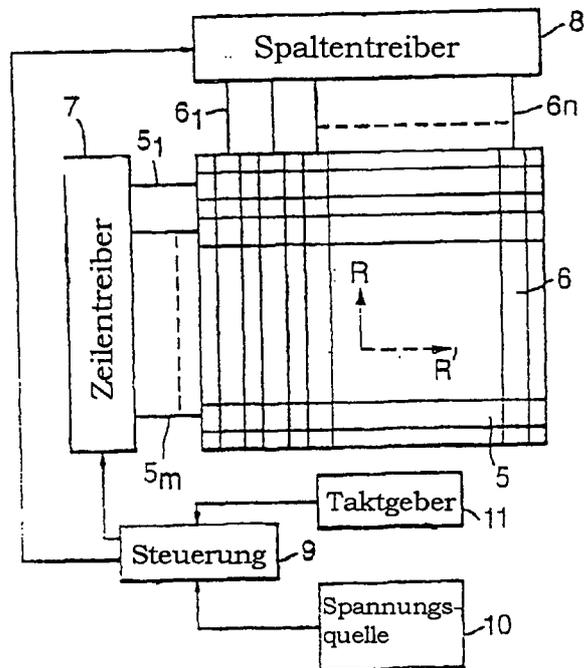


Fig.3.

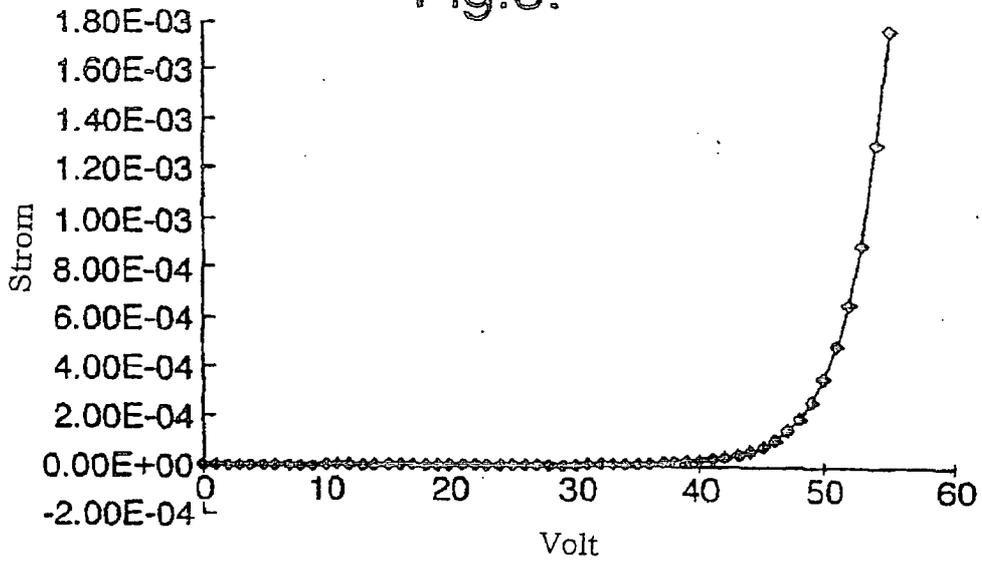


Fig.4.

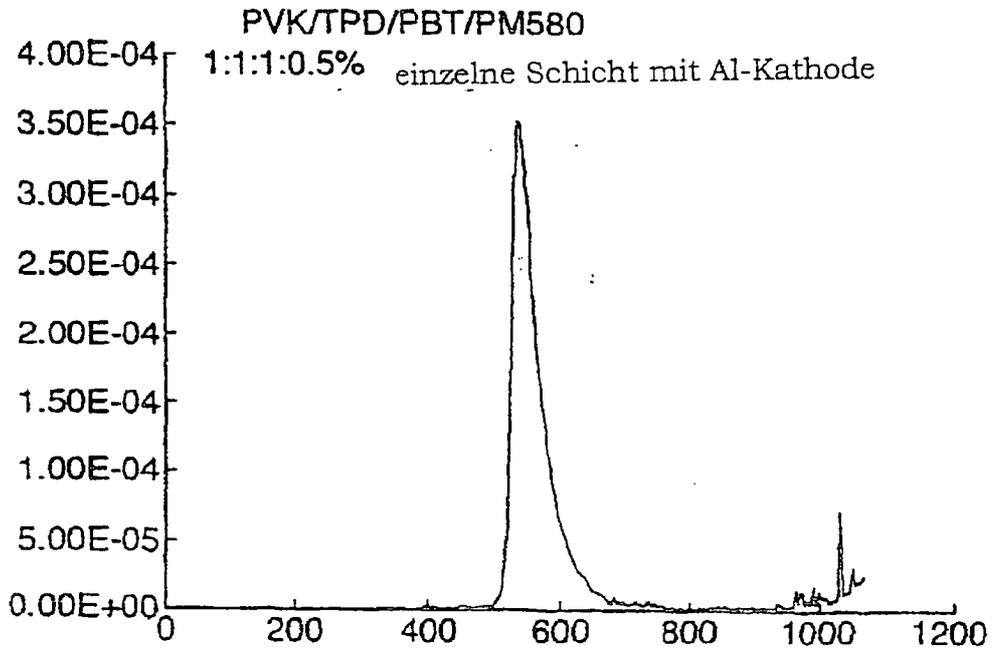


Fig.5.

