



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 33 385 T2** 2006.09.28

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 044 586 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 33 385.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/21171**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 953 300.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/020081**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.10.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.04.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **H05B 33/28** (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

948130	09.10.1997	US
64005 P	03.11.1997	US
964863	05.11.1997	US
980986	01.12.1997	US
53030	01.04.1998	US
54707	03.04.1998	US
58305	10.04.1998	US
152960	14.09.1998	US

(73) Patentinhaber:

**The Trustees of Princeton University, Princeton,
N.J., US; University of Southern California, Los
Angeles, Calif., US**

(74) Vertreter:

**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**FORREST, R., Stephen, Princeton, NJ 08540, US;
BURROWS, Paul, Princeton Junction, NJ 08550,
US; PARTHASARATHY, Gautam, Princeton, NJ
08540, US; O'BRIEN, Diarmuid, Dublin 9, IE;
THOMPSON, E., Mark, Anaheim, CA 92807, US;
YU, Yujian, North Wales, PA 19454, US;
SHOUSTIKOV, Andrei, Los Angeles, CA 90007,
US; PETASIS, A., Nicos, Hacienda Heights, CA
91745, US; SIBLEY, Scott, Baltimore, MD 21236,
US; LOY, Douglas, Lakewood, CA 90715, US;
KOENE, E., Brian, Burlington, MA 01803, US;
KWONG, C., Raymond, Levittown, PA 19054, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHTRANSPARENTER NICHTMETALLISCHER KATHODEN**

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**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode, die in optoelektronischen Vorrichtungen verwendet werden kann, insbesondere von hochtransparenten nichtmetallischen Kathoden. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von organischen lichtemittierenden Vorrichtungen (OLEDs), die hochtransparente nichtmetallische Kathoden enthalten.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Zu den optoelektronischen Vorrichtungen gehören die Vorrichtungen, die elektrische Energie in optische Energie oder umgekehrt optische Energie in elektrische Energie umwandeln, und die Vorrichtungen, die optische Signale durch elektronische Vorgänge nachweisen. Zu diesen Vorrichtungen gehören Photodetektoren, Phototransistoren, Solarzellen, lichtemittierende Dioden und Laser. Diese Vorrichtungen enthalten typischerweise ein Elektrodenpaar mit mindestens einer Ladungsträgerschicht zwischen den Elektroden. In Abhängigkeit von der Funktion der Vorrichtung kann die Ladungsträgerschicht oder können die Ladungsträgerschichten ein Material oder Materialien enthalten, das/die Elektrolumineszenz zeigt/zeigen, wenn eine Spannung quer über die Vorrichtung angelegt wird, oder die Schicht bzw. die Schichten können einen Heteroübergang bilden, der imstande ist, einen photovoltaischen Effekt zu erzeugen, wenn er optischer Strahlung ausgesetzt wird.

[0003] OLEDs sind aus mehreren organischen Schichten zusammengesetzt, von denen eine Schicht aus einem organischen Material besteht, das durch Anlegen einer Spannung quer über die Vorrichtung zur Elektrolumineszenz angeregt werden kann, C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987). Für bestimmte OLEDs ist gezeigt worden, dass sie eine ausreichende Leuchtkraft, ein ausreichendes Farbspektrum und eine ausreichende Betriebslebensdauer haben, um sie als eine brauchbare alternative Technologie zu Vollfarben-Flachpanel-Displays auf LCD-Basis zu verwenden, S. R. Forrest, P. E. Burrows und M. E. Thompson, Laser Focus World, Feb. 1995. Da viele der dünnen organischen Filme, die in derartigen Vorrichtungen verwendet werden, im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, lassen sie die Realisierung eines völlig neuen Typs von Displaypixeln zu, in denen rot (R), grün (G) und blau (B) emittierende OLEDs in einer vertikal gestapelten Geometrie angeordnet werden, wodurch ein einfaches Herstellungsverfahren, eine kleine Größe der R-G-B-Pixel und ein großer Füllfaktor ermöglicht werden, US-Patent Nr. 5,707,745. In diesem Patent werden gestapelte OLEDs (SOLEDs) offenbart, bei denen sowohl die Intensität als auch die Farbe unabhängig voneinander mit externen Stromversorgungen variiert und gesteuert werden können in einer bzgl. der Farben durchstimmbaren Displayvorrichtung. Jede Schicht in der integrierten SOLED ist unabhängig adressierbar und emittiert ihre eigene charakteristische Farbe. Diese farbige Emission wird von der oder den benachbarten gestapelten, transparenten, unabhängig adressierbaren organischen Schicht(en), den transparenten Kontakten und dem Glasträger durchgelassen, so dass die Vorrichtung imstande ist, jede Farbe zu emittieren, die durch Variation der relativen Leistung der Schichten, die farbiges Licht emittieren, erzeugt werden kann. In dem US-Patent Nr. 5,707,745 wird demnach ein Prinzip veranschaulicht, mit dem integrierte, Vollfarben-Pixel erhalten werden können, die eine hohe Bildauflösung liefern, was durch die kompakte Pixelgröße ermöglicht wird. Außerdem können relativ kostengünstige Herstellungstechniken, verglichen mit den Verfahren des Stands der Technik, für die Herstellung derartiger Vorrichtungen verwendet werden.

[0004] Über eine transparente OLED (TOLED), V. Bulovic, G. Gu, P.E. Burrows, M.E. Thompson und S.R. Forrest, Nature 380, 29 (1996), die einen weiteren wesentlichen Schritt in Richtung der Realisierung hochauflösender, unabhängig adressierbarer gestapelter R-G-B-Pixels darstellt, wird in dem US-Patent Nr. 5,703,436 berichtet, wonach die TOLED im ausgeschalteten Zustand eine Lichtdurchlässigkeit von mehr als 71% hat und Licht sowohl durch die obere Oberfläche als auch die untere Oberfläche der Vorrichtung mit einem hohen Wirkungsgrad (ein Quantenwirkungsgrad von nahezu 1% wird erreicht) emittiert, wenn die Vorrichtung eingeschaltet wird. In der TOLED wird transparentes Indiumzinnoxid (ITO) als Lochinjektionselektrode und eine Mg-Ag-ITO-Elektroden-schicht für die Elektroneninjektion verwendet. Es wird eine Vorrichtung offenbart, in der die ITO-Seite der Mg-Ag-ITO-Elektroden-schicht als Lochinjektionskontakt für eine zweite, eine andere Farbe emittierende OLED, die oben auf die TOLED gestapelt ist, verwendet wird.

[0005] Derartige Vorrichtungen, deren Struktur auf der Verwendung von Schichten aus organischen optoelektronischen Materialien basiert, stützen sich im allgemeinen auf den gleichen Mechanismus, der zur optischen Emission führt. Typischerweise basiert dieser Mechanismus auf der strahlenden Rekombination injizierter Elektronen und Löcher. Genauer weisen OLEDs mindestens zwei dünne organische Schichten auf, die die An-

ode und die Kathode der Vorrichtung voneinander trennen. Das Material einer dieser beiden Schichten, der "Lochtransportschicht" (im Folgenden auch HTL, "hole transporting layer"), wird spezifisch im Hinblick auf die Fähigkeit des Materials ausgesucht, die Injektion und den Transport von Löchern zu unterstützen, und das Material der anderen Schicht, der "Elektronentransportschicht" (im Folgenden auch ETL, "electron transporting layer", wird spezifisch im Hinblick auf seine Fähigkeit ausgewählt, die Injektion und den Transport von Elektronen zu unterstützen. Bei einer solchen Konstruktion kann die Vorrichtung als eine Diode mit einem Vorwärtsbias angesehen werden, wenn das Potential, das an der Anode anliegt, positiver ist als das Potential, das an der Kathode anliegt. Unter diesen Spannungsbedingungen injiziert die Anode Löcher (positive Ladungsträger) in die Lochtransportschicht, während die Kathode Elektronen in die Elektronentransportschicht injiziert. Der Teil des Lumineszenzmediums, der der Anode benachbart ist, bildet somit eine Lochinjektions- und Lochtransportzone, während der Teil des Lumineszenzmediums, der der Kathode benachbart ist, eine Elektroneninjektions- und Elektronentransportzone bildet. Die injizierten Löcher und Elektronen wandern zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Wenn beispielsweise ein Elektron und ein Loch auf dem gleichen Molekül lokalisiert sind, entsteht ein Frenkel-Exciton. Diese Excitonen sind in dem Material eingefangen, das die niedrigste Energie hat. Die Rekombination dieses kurzlebigen Zustands kann als ein Herunterfallen des Elektrons aus seinem Leitfähigkeitspotential in ein Valenzband veranschaulicht werden, wobei die Relaxation unter bestimmten Bedingungen vorzugsweise über einen Photoemissionsmechanismus abläuft. Bei dieser Betrachtungsweise des Betriebsmechanismus typischer organischer Dünnschichtvorrichtungen weist die Elektrolumineszenzschicht eine Lumineszenzzone auf, die bewegliche Ladungsträger (Elektronen und Löcher) von den Elektroden aufnimmt.

[0006] Die Materialien, die die Funktion der Elektronentransportschicht oder die Funktion der Lochtransportschicht der OLED haben, stimmen häufig mit den Materialien überein, die in OLEDs eingebracht werden, um die Elektrolumineszenzemission hervorzurufen. Derartige Vorrichtungen, in denen die Elektronentransportschicht oder die Lochtransportschicht als Emissionsschicht wirkt, werden als Vorrichtungen bezeichnet, die eine "Einfachheterostruktur" (im Folgenden auch: SH-Struktur; "single hetero structure") aufweisen. Alternativ kann das Elektrolumineszenzmaterial in einer separaten Emissionsschicht zwischen der Lochtransportschicht und der Elektronentransportschicht vorhanden sein, was als "Doppelheterostruktur" (im Folgenden auch: DH-Struktur; "double hetero structure") bezeichnet wird.

[0007] In einer Einfachheterostruktur-OLED werden entweder Löcher von der HTL in die ETL injiziert, wo sie mit Elektronen unter Bildung von Excitonen kombinieren, oder Elektronen werden von der ETL in die HTL injiziert, wo sie mit Löchern unter Bildung von Excitonen kombinieren. Weil Excitonen in dem Material eingefangen werden, das die kleinste Energielücke aufweist, und weil die üblicherweise verwendeten ETL-Materialien im Allgemeinen eine kleinere Energielücke aufweisen als die üblicherweise verwendeten HTL-Materialien, ist die ETL typischerweise die Emissionsschicht einer Einfachheterostruktur-Vorrichtung. In einer solchen OLED sollten die Materialien, die für die ETL und die HTL verwendet werden, so ausgewählt werden, dass Löcher effizient von der HTL in die ETL injiziert werden können. Außerdem sollten die besten OLEDs eine gute Anordnung der Energieniveaus des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des HTL-Materials und des HOMOs des ETL-Materials haben. In einem Doppelheterostruktur-OLED werden Löcher von der HTL und Elektronen von der ETL in die separate Emissionsschicht injiziert, wo die Löcher und Elektronen unter Bildung von Excitonen kombinieren.

[0008] Das Material, das als in einer OLED als Kathodenschicht verwendet wird, bestand bislang aus einem Metall, das eine kleine Austrittsarbeit hat, z.B. Mg:Ag. Derartige metallische Kathodenschichten bilden einen elektrisch leitfähigen Pfad für den Stromfluss und ein Mittel zum Injizieren von Elektronen in die benachbarte Elektronentransportschicht. Derartige metallische Schichten reflektieren und absorbieren jedoch auch sehr stark im sichtbaren Bereich des Spektrums.

[0009] Dies bedeutet, dass, wenn eine transparente OLED gewünscht wird, z.B. für gestapelte Schichten einer Vollfarben-SOLED oder die einzige OLED einer monochromatischen TOLED, ein Kompromiss gefunden werden muss zwischen metallischen Schichten, die dick genug sind, um die Funktion einer Kathode zu haben, die aber nicht so dick sind, dass ein beträchtlicher Lichtverlust bei der Transmission oder durch Reflexion verursacht wird. Für eine herkömmliche TOLED werden daher 75–100 Å Mg:Ag verwendet, die von einer dicken Schicht aus ITO überdeckt sind, die durch Sputtern abgeschieden wird, wobei die Mg:Ag-Schicht sowohl zum Injizieren von Elektronen in Alq₃ als auch für dessen Schutz vor der ITO-Sputterabscheidung dient. Obwohl eine Vorrichtung mit einer Transmission von etwa 70% erhalten werden kann, kommt es immer noch zu einer beträchtlichen Reflexion durch die Verbundkathode. Zusätzlich gibt es in SOLED-Vorrichtungen, in denen mindestens eine der farberzeugenden Schichten zwischen den metallischen Kathoden benachbarter farberzeugender OLEDs enthalten ist, Mikrohohlraumeffekte, die zu Problemen bei der Farbabstimmung führen können.

Z. Shen, P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, und M.E. Thompson, Science 276, 2009 (1997). Derartige Mikrohohlraumeffekte können auch zu einer unerwünschten Winkelabhängigkeit des emittierten Lichtes führen. Außerdem sind dünne Mg:Ag-Schichten empfindlich gegenüber einer Zerstörung durch atmosphärische Einflüsse und machen daher eine spezielle Bauweise und die Durchführung spezieller Verarbeitungsschritte erforderlich, um ihr effektives Funktionieren als Kathode einer OLED zu bewahren.

[0010] Obwohl Solarzellen offenbart worden sind, in denen eine hochtransparente ITO-Schicht unter bestimmten Umständen die Funktion einer Kathode haben kann, wurden derartige ITO-Kathoden als Schichten offenbart, die durch Abscheiden der organischen Ladungsträgerschicht auf der ITO-Schicht hergestellt werden, N. Karl, A. Bauer, J. Holzapfel, J. Marktanner, M. Möbus und F. Stölzle, "Efficient Organic Photovoltaic Cells: The Role of Excitonic Light Collection, Exciton Diffusion to Interfaces, Internal Fields for Charge Separation, and High Charge Carrier Mobilities", Molecular Crystals and Liquid Crystals, Bd. 252, S. 243–258, 1994 (Karl et al.) und Whitlock, J.B., Panayotatos, P., Sharma, G.D., Cox, M.D., Savers, R.R., und Bird, G.R.; "Investigations of Materials and Device Structures for Organic Semiconductor Solar Cells" Optical Eng., Bd. 32, Nr. 8, 1921–1934 (August 1993), (Whitlock et al.). Von ITO-Schichten, auf denen die organische Schicht abgeschieden ist, hätte man nicht erwartet, dass sie einen niederohmigen elektrischen Kontakt mit der benachbarten organischen Schicht bilden, und daher hätte man nicht erwartet, dass sie in OLEDs die Funktion einer wirkamen Kathode haben könnten, was im Folgenden bestätigt wird.

[0011] Es wäre wünschenswert, optoelektronische Vorrichtungen unter Verwendung von Kathoden herstellen zu können, die eine ebenso hohe Transparenz wie hochtransparente ITO-Anoden aufweisen. Es wäre weiterhin wünschenswert, dass diese hochtransparenten Kathoden, beispielsweise in OLEDs, dennoch Elektroneninjektionseigenschaften haben, die vergleichbar sind mit dünnen, halbtransparenten metallischen Schichten mit einer niedrigen Austrittsarbeit, wie Mg:Ag-Schichten, die typischerweise als Kathodenschicht verwendet werden.

[0012] Es sind verschiedene Verbindungen als HTL-Materialien oder ETL-Materialien verwendet worden. HTL-Materialien bestehen überwiegend aus Triarylaminen in unterschiedlichen Formen, die eine große Lochbeweglichkeit ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) zeigen. Bei den ETLs, die in OLEDs verwendet werden, gibt es eine größere Vielfalt an Materialien. Aluminium-tris[8-hydroxychinolat] (Alq_3) ist das am weitesten verbreitete ETL-Material, und andere Materialien enthalten Oxidiazol, Triazol, und Triazin.

[0013] Eine typische Einfachheterostruktur-Vorrichtung kann beispielsweise aus ITO/TPD/ Alq_3 /Mg-Ag zusammengesetzt sein. ITO bildet die Anode, N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD) die HTL, Alq_3 die ETL und Mg-Ag die Kathode. Wenn eine Spannung an die Vorrichtung angelegt wird, werden von der ITO-Schicht Löcher in die TPD-Schicht injiziert, die an die Grenzfläche zwischen der TPD-Schicht und der Alq_3 -Schicht wandern, und Elektronen werden von der Mg-Ag-Legierung in die Alq_3 -Schicht injiziert und wandern zur gleichen Grenzfläche. Löcher werden von der TPD-Schicht in die Alq_3 -Schicht injiziert, wo sie mit Elektronen unter Bildung von Excitonen kombinieren. Die Excitonen diffundieren zufällig durch die Alq_3 -Schicht, bis sie, vorzugsweise über einen Photoemissionsmechanismus, rekombinieren. Die maximale Strecke der Excitonenwanderung in der Alq_3 -Schicht einer solchen Vorrichtung beträgt schätzungsweise etwa 300 Å im Alq_3 .

[0014] Die meisten Emissionsmaterialien, die in OLEDs verwendet werden, haben entweder eine geringe Lochbeweglichkeit oder eine geringe Elektronenbeweglichkeit. Daher findet die Excitonenbildung typischerweise sehr nahe bei der Grenzfläche statt, wo der Ladungsträger, der die geringere Beweglichkeit aufweist, in die Emissionsschicht injiziert wird. Die meisten ETL-Materialien zeigen beispielsweise eine sehr schlechte Lochleitung, so dass die Excitonen vorzugsweise sehr nahe bei der HTL/ETL-Grenzfläche in einer Einfachheterostruktur-OLED, die eine Emissions-ETL aufweist, gebildet werden. Da Excitonen eine sehr kurze Lebensdauer haben, legen sie keine große Strecke zurück, bevor sie rekombinieren. Daher wird nur ein kleines Volumen der ETL für die Bildung von Excitonen und deren Rekombination verwendet. Die Verwendung nur eines kleinen Volumens der Emissionsschicht für die Bildung und Rekombination von Excitonen kann dazu führen, dass die Lebensdauer der OLED verkürzt wird. Es gibt daher einen Bedarf an einer Emissionsschicht, die eine große Elektronenbeweglichkeit und eine große Lochbeweglichkeit aufweist, damit die Excitonenbildung in einem annehmbaren Volumen der Schicht stattfinden kann. Es gibt beispielsweise einen Bedarf an einer ETL, die eine große Lochbeweglichkeit aufweist, damit die Excitonenbildung und die Lichtemission in einem angemessenen Volumen der ETL einer Einfachheterostruktur-OLED, die eine Emissions-ETL aufweist, stattfinden kann.

[0015] Es wurde zunächst angenommen, dass durch Vermischen von HTL- und ETL-Materialien die räumli-

che Trennung verringert würde und die Diffusion von Löchern in das ETL-Material zunehmen würde. Diese Idee wurde zunächst in einer Vielzahl von Polymersystemen untersucht, in denen sowohl Lochtransportkomponenten als auch Elektronentransportkomponenten in der Polymermatrix vermischt wurden. Die am häufigsten verwendete Kombination ist das PVK/PBD-System, worin PVK (Polyvinylcarbazol) als Lochtransportmaterial und PBD (2-(4-tert.-Butylphenyl)-5-(4-phenyl-1-phenylen)-oxidiazol) als Elektronentransportmaterial dient. Eine Anzahl verschiedener Farbstoffe wurde in dieses System als Emissionszentren dotiert, um Farben von blau bis rot zu erzeugen.

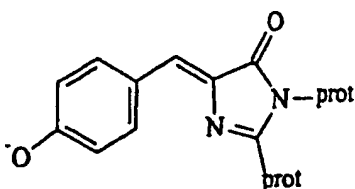
[0016] In dem US-Patent Nr. 5,294, 870 wird eine Reihe von Aluminium(III)-Komplexen mit zwei 8-Hydroxy-chinaldin-Liganden und einem Phenolatderivat-Liganden $\text{Alq}_2(\text{OAr})$ offenbart. All diese Einzelverbindungen sind blaue Emitter und stellen brauchbare Elektronentransportmaterialien dar. Es sind Vorrichtungen hergestellt worden, in denen $\text{Alq}_2(\text{OAr})$ im Sandwich zwischen TPD und Alq_3 enthalten ist. Diese Konfiguration ist wegen der nur schwach ausgeprägten Elektroneninjektion von der Mg-Ag-Elektrode erforderlich. Diese Vorrichtungen zeigen jedoch blaugüne Emissionen in ihren Elektrolumineszenzspektren (EL-Spektren) und sind nahezu identisch hinsichtlich ihrer Photolumineszenzspektren (PL-Spektren). Diese Verbindungen haben auch gute Eigenschaften als Wirtsmaterialien für die Dotierung mit anderen Fluoreszenzfarbstoffen, wie Perylen, gezeigt, um eine blaue Emission zu erhalten. Die offenbarten ETL-Materialien sind jedoch schlechte Lochtransportmaterialien.

[0017] Auf molekularem Niveau ist eine Reihe neuer emittierender Materialien entworfen worden, die eine Oxadiazolgruppe für den Elektronentransport und ein Triphenylamin für den Lochtransport aufweisen. Tamoto et al., Electroluminescence of 1,3,4-Oxadiazole and Triphenylamine-Containing Molecules as an Emitter in Organic Multilayer Light Emitting Diodes, Chem. Mater. 9, 1077–1085 (1997). Schichten, die aus diesen emittierenden Materialien gebildet werden, neigen dazu, Exciplexe mit Lochtransportmaterialien mit niedriger Ionisationsenergie zu bilden. Wenn keine Exciplexe gebildet werden, werden ein hoher externer Quantenwirkungsgrad und Energieumwandlungsgrad beobachtet. Vorrichtungen, die aus diesen Materialien bestehen, leiden jedoch unter einer geringen Lumineszenzlebensdauer. Es wurde auch festgestellt, dass diese emittierenden Materialien mehr dazu neigen, Elektronen als Löcher zu übertragen.

[0018] Zusätzlich zu emissionsfähigen Materialien, die als der überwiegende Bestandteil in der Elektronentransportschicht vorhanden sind und die sowohl die Funktion des Elektronentransportmaterials als auch des emissionsfähigen Materials haben, kann das emissionsfähige Material selbst in relativ geringen Konzentrationen als Dotierungsmittel in der Elektronentransportschicht enthalten sein. Sobald ein Dotierungsmittel enthalten ist, kann das überwiegende Material in der Elektronentransportschicht als Wirtsmaterial bezeichnet werden. Materialien, die als Wirt und als Dotierungsmittel enthalten sind, werden so ausgewählt, dass sie Energie mit hohem Wirkungsgrad vom Wirt zum Dotierungsmittel übertragen. Zusätzlich müssen diese Materialien imstande sein, akzeptable elektrische Eigenschaften in der OLED zu liefern. Außerdem sind diese Wirtsmaterialien und Dotierungsmaterialien vorzugsweise dafür geeignet, unter Verwendung von Ausgangsmaterialien in die OLED eingebracht zu werden, die leicht unter Anwendung herkömmlicher Herstellungstechniken, insbesondere unter Anwendung von Vakuumabscheidungstechniken, in die OLED eingebracht werden können.

[0019] Es ist wünschenswert, die OLEDs unter Verwendung von Materialien herzustellen, die eine Elektrolumineszenzemission in einer relativ schmalen Bande liefern, deren Zentrum sich in der Nähe ausgewählter Spektralbereiche befindet, die einer der drei Primärfarben rot, grün und blau entsprechen, damit sie als Farbschicht in einer OLED oder SOLED verwendet werden können. Es wäre insbesondere wünschenswert, diese Verbindungen aus einer Klasse von Verbindungen auswählen zu können, in der die Emission durch selektive Änderung der Substituenten oder durch Veränderung der Struktur einer Grundverbindung, bei der die Emission durch einen Charge-Transfer-Übergang hervorgerufen wird, variiert werden kann. Es ist weiterhin wünschenswert, dass diese Verbindungen außerdem dafür geeignet sind, problemlos in Form von dünnen Schichten unter Anwendung von Vakuumabscheidungstechniken abgeschieden zu werden, so dass sie leicht in eine OLED eingebracht werden können, die vollständig aus vakuumabgeschiedenen organischen Materialien hergestellt wird.

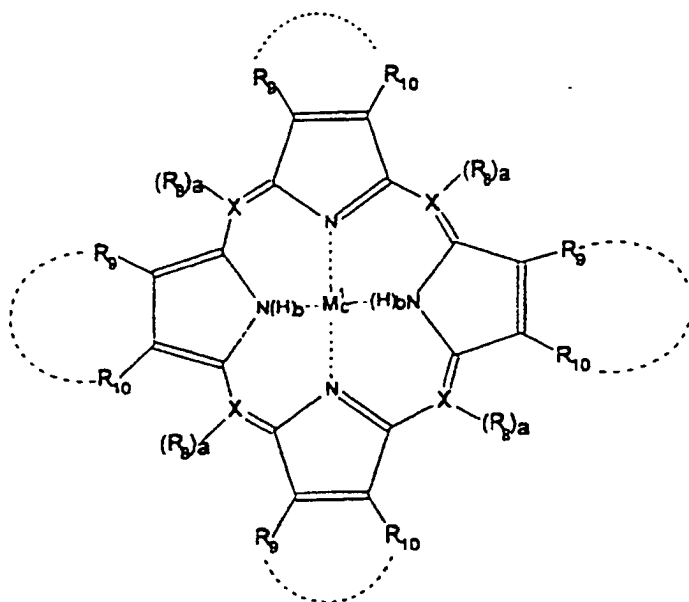
[0020] In einem vor kurzem erschienenen Artikel wird eine Qualle (*Aequorea victoria*) offenbart, die eine sehr schmalbandige grüne Fluoreszenz zeigt. R. Heim, A.B. Cubitt, und R. Y. Tsien, Nature (1995) 373. 663–664. Das veröffentlichte Spektrum hatte sein Zentrum bei etwa 510 nm mit einer Halbwertsbreite von 40 nm, und als aktives Chromophor, das für diese Emission verantwortlich ist, wurde die folgende Verbindung angegeben:



[0021] Es wurde berichtet, dass dieses p-Hydroxybenzylidenimidazolidinon-Chromophor durch Ringschluss und Oxidation der Ser-Tyr-Gly-Sequenz, die in dem Protein enthalten ist, erzeugt wird und an zwei Stellen mit dem Protein verbunden ist, die durch "prot" gekennzeichnet sind. Es wurde über Mutanten des Proteins berichtet, die eine Emission erzeugen, die deutlich blauverschoben ist. Es wurde vorgeschlagen, dass die Blauverschiebung eher durch Veränderungen in der Proteinmatrix, an die der Farbstoff gebunden ist, als durch Veränderungen im Farbstoff selbst verursacht wird, R. Heim, D.C. Prasher, und R. Y Tsien, Proc. Nat. Acad. Sci (1994) 91, 12501–12504. Die Fluoreszenz in diesen Farbstoffen stammt von einem Donor/Akzeptor-Netzwerk, an der ein Phenoxidionen-Donor und ein Carbonyl-Akzeptor beteiligt sind. In den Veröffentlichungen von Heim wird die Verwendung der Chromophore für die Markierung von Proteinen mit Fluoreszenz-Markern beschrieben, um sie zu lokalisieren oder um Änderungen der Konformation sowohl in vitro als auch in intakten Zellen nachzuweisen. Diese Veröffentlichungen offenbaren jedoch nichts zur Herstellung oder Verwendung des isolierten Chromophormoleküls selbst.

[0022] In der Erfindung kann eine Klasse von Verbindungen, die zu den Azlactonen gehören, als Dotierungsmittel in der Emissionsschicht einer OLED verwendet werden, in der die Emission des Dotierungsmittels durch selektive Änderung der Substituenten oder durch Modifizierung der Struktur der Grundverbindung, die die Emission zeigt, variiert werden kann. Diese Verbindungen sind dafür geeignet, problemlos als dünne Schicht unter Anwendung von Vakuumabscheidungstechniken abgeschieden zu werden, so dass sie leicht in eine OLED eingebracht werden können, die vollständig aus vakuumabgeschiedenen Materialien hergestellt wird. Ein Übersichtsartikel, der Azlactone zusammenfasst, offenbart nichts über die Fluoreszenzeigenschaften und nichts über eine Brauchbarkeit dieser Verbindungen, Y.S. Rao und R. Filler, Synthesis (1975) 749–764.

[0023] US-6,048,630A betrifft OLEDs, die emittierende Verbindungen enthalten, die eine gesättigte rote Emission zeigen. Die Emissionsschicht enthält eine emittierende Verbindung, die eine chemische Struktur aufweist, die der Formel I



D-I

entspricht, worin

X Kohlenstoff oder Stickstoff bedeutet;

R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander unter Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl und substituiertem Aryl ausgewählt sind,

wobei R₉ und R₁₀ miteinander kombiniert werden können unter Bildung eines kondensierten Ringes;

M₁ ein zweiwertiges, dreiwertiges oder vierwertiges Metall ist; und

a, b und c jeweils 0 oder 1 bedeuten,

wobei a gleich 1 ist, wenn X Kohlenstoff bedeutet; a gleich 0 ist, wenn X Stickstoff bedeutet;

b gleich 0 ist, wenn c 1 ist; und c gleich 0 ist, wenn b 1 ist.

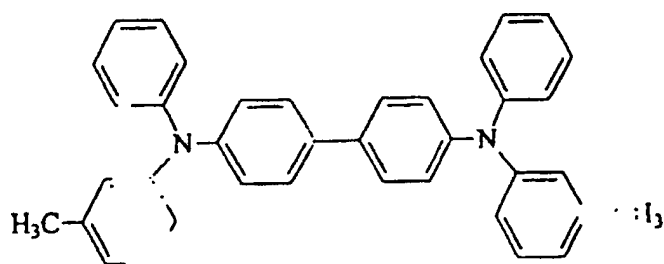
[0024] Die in US-6,048,630A offenbarten Beispiele schließen eine emittierende Verbindung der Formel I ein, in der bedeuten: $x = C$; $R_8 = \text{Phenyl}$; $R_9 = R_{10} = H$; $c = 0$; und $b = 1$. Diese Verbindung hat den chemischen Namen 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphin (TPP). OLEDs, die eine TPP-haltige Emissionsschicht aufweisen, liefern ein Emissionsspektrum, das aus zwei schmalen Banden zusammengesetzt ist, die ihr Zentrum bei etwa 650 und etwa 713 nm haben, was in **Fig. 1** gezeigt wird. Die Emission dieser Vorrichtung ist verbunden mit der Fluoreszenz des TPP-Dotierungsmittels. Eines der Probleme der TPP-dotierten Vorrichtung besteht darin, dass die schmale Bande bei 713 nm, die etwa 40% der Emission ausmacht, nicht in einem Bereich liegt, der für Displayanwendungen brauchbar ist. Ein zweites Problem besteht darin, dass TPP-dotierte OLEDs sehr instabil sind, so dass die Haltbarkeit dieser Vorrichtungen typischerweise sehr kurz ist. Es wäre wünschenswert, diese beiden Aspekte von TPP-dotierten Vorrichtungen verbessern zu können.

[0025] Basierend auf Argumenten zur Spinstatistik ist es allgemein ersichtlich, dass sich die Mehrheit der Excitonen, die in einer OLED erzeugt werden, in einem nicht-emissionsfähigen elektronischen Triplettzustand befinden. Die Ausbildung solcher Triplettzustände kann zu einem beträchtlichen Verlust an Anregungsenergie in der OLED durch strahlungslose Übergänge in den Grundzustand führen. Es wäre wünschenswert, den Gesamtquantenwirkungsgrad einer OLED verbessern zu können durch Ausnutzen dieses Energietransferweges über die Excitonentriplettzustände, beispielsweise indem die Energie des Excitonentriplettzustands auf ein emittierendes Material übertragen wird. Obwohl bekannt ist, dass die Energie eines angeregten Triplettzustands unter bestimmten Umständen effizient auf den Triplettzustand eines Moleküls übertragen werden kann, das Phosphoreszenz zeigt, kann leider von der Geschwindigkeit des phosphoreszierenden Zerfalls üblicherweise nicht erwartet werden, dass sie schnell genug ist, um für die Verwendung in einer Anzeigevorrichtung brauchbar zu sein.

[0026] Ein gut dokumentierter Grund für das Versagen von OLEDs ist die durch Wärme hervorgerufene Verformung der organischen Schicht (z.B. Schmelzen, Kristallbildung, thermische Ausdehnung, etc.). Diese Art des Versagens zeigt sich in Studien, die mit Lochtransportmaterialien durchgeführt wurden: K. Naito und A. Miura, J. Phys. Chem. (1993), 97, 6240–6248; S. Tokito, H. Tanaka, A. Okada und Y. Taga. Appl. Phys. Lett. (1996), 69, (7), 878–880; Y. Shirota, T. Kobata und N. Noma, Chem. Lett. (1989), 1145–1148; T. Noda, I. Imae, N. Noma und Y. Shirota, Adv. Mater. (1997), 9, Nr. 3; E. Han, L. Do, M. Fujihira, H. Inada und Y. Shirota, J. Appl. Phys. (1996), 80, (6) 3297–701; T. Noda, H. Ogawa, N. Noma und Y. Shirota. Appl. Phys. Lett. (1997), 70, (6), 699–701; S. Van Slyke, C. Chen und C. Tang, Appl. Phys. Lett. (1996), 69, 15, 2160–2162; und US-Patent Nr. 5, 061, 569.

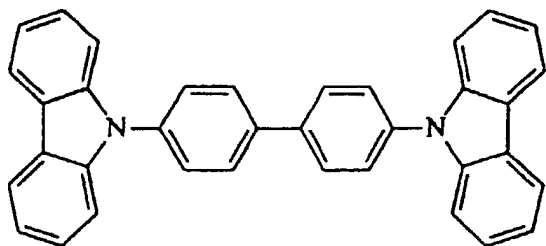
[0027] Organische Materialien, die als Glas und nicht in kristalliner oder polykristalliner Form vorliegen, sind für die Verwendung in den organischen Schichten einer OLED wünschenswert, denn Gläser können eine größere Transparenz ergeben und bessere Gesamtladungsträgereigenschaften liefern, verglichen mit polykristallinen Materialien, die typischerweise entstehen, wenn dünne Filme der Materialien in kristalliner Form hergestellt werden. Die thermisch hervorgerufene Verformung von organischen Schichten kann jedoch zu einem katastrophalen und irreversiblen Versagen der OLED führen, wenn die in Form eines Glases vorliegende organische Schicht über ihre T_g erhitzt wird. Zusätzlich kann es bei Temperaturen unterhalb von T_g zu einer thermisch hervorgerufenen Verformung der glasförmigen organischen Schicht kommen, und die Geschwindigkeit einer solchen Verformung kann vom Unterschied zwischen der Temperatur, bei der die Verformung stattfindet, und der T_g abhängen. Demzufolge kann die Lebensdauer einer OLED von der T_g der organischen Schichten abhängen, selbst wenn die Vorrichtung nicht über T_g erhitzt wird. Es gibt daher einen Bedarf an organischen Materialien, die eine hohe T_g aufweisen, die in den organischen Schichten einer OLED verwendet werden können.

[0028] Das am häufigsten in der HTL von OLEDs verwendete Lochtransportmaterial ist ein Biphenyl-verbrücktes Diamin, N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diamin (TPD), das die folgende chemische Struktur hat:



TPD

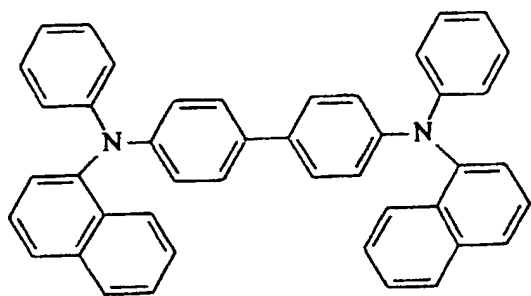
[0029] Dieses Material hat eine gute Lochbeweglichkeit und überträgt Löcher in effizienter Weise auf Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) in einem einfachen Einfachheterostruktur-OLED. TPD weist jedoch einen Schmelzpunkt von 167°C und eine Glasübergangstemperatur von 65°C auf. Wenn eine Vorrichtung, die mit TPD hergestellt wurde, über 65°C, die Glasübergangstemperatur, erhitzt wird, kommt es zum katastrophalen und irreversiblen Versagen. Zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur der HTL haben mehrere Gruppen verschiedene Veränderungen der Grundstruktur von TPD erforscht, Naito et al.; Tokito et al.; Shirota et al.; Noda et al. (Adv. Mater.); Han et al.; Noda et al. (Appl. Phys. Lett.); Van Slyke et al.; und US-Patent Nr. 5,061,569. Auch wenn diese Studien zu Materialien mit T_g -Werten von bis zu 150°C geführt haben, haben sie nicht zum Verständnis dafür geführt, warum bestimmte strukturelle Veränderungen die T_g erhöhen, während andere Veränderungen keinen Einfluss auf die T_g haben oder die T_g sogar senken können. Nochmals andere Veränderungen können ein Material ergeben, das überhaupt keine Glasübergangstemperatur hat, oder ein Material, das nicht die Kombination von Eigenschaften aufweist, die für die Verwendung in einer HTL geeignet ist. Der Austausch der Amingruppen von TPD gegen Carbazolgruppen, durch den 4,4'-Di(N-carbazolo)diphenyl (CBD) erhalten wird, das die chemische Struktur



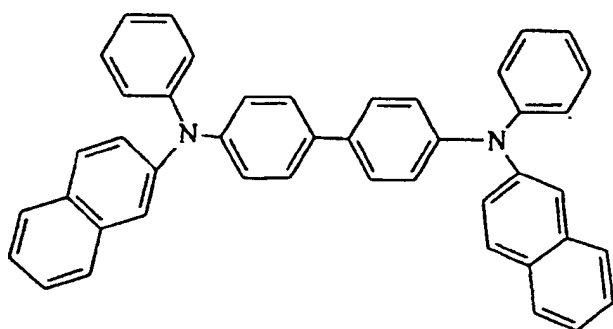
CBD

aufweist, erhöht beispielsweise den Schmelzpunkt auf 285°C. Das Material zeigt jedoch keinen Glasübergang. Weitere Veränderungen in der Grundstruktur von TPD können den T_g -Wert noch mehr erhöhen, die Materialien haben aber oft schlechtere Lochtransporteigenschaften als TPD, d.h. OLEDs, die mit diesen Hochtemperaturmaterialien hergestellt werden, führen zu Vorrichtungen mit schlechten Eigenschaften, verglichen mit TPD.

[0030] In dem US-Patent Nr. 5,061,569 werden Lochtransportmaterialien beschrieben, die mindestens zwei tertiäre Amingruppen aufweisen und weiterhin einen aromatischen Bereich enthalten, der mindestens zwei kondensierte aromatische Ringe umfasst, die an die Stickstoffatome der tertiären Amingruppen gebunden sind. Das US-Patent Nr. 5,061,569 offenbart nicht, wie aus der großen Zahl von Verbindungen, die unter die offenbarte breite Klasse von angegebenen Verbindungen fallen, die Verbindungen ausgewählt werden können, die eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Naphthylderivate führen beispielsweise nicht zu stabilen Gläsern. 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (α -NPD) ist ein derartiges Molekül, es weist die folgende chemische Struktur auf:

 **α -NPD**

[0031] Messungen der Erfinder der vorliegenden Erfindung zeigen, dass α -NPD eine T_g von 100–105°C hat, was deutlich über der T_g von 65°C von TPD liegt. Dieses Material verfügt über hervorragende Lochleitfähigkeitseigenschaften, und die T_g von 100–105°C liegt oberhalb der T_g von TPD von etwa 65°C. OLEDs, die mit NPD hergestellt wurden, haben elektrische Eigenschaften, die den elektrischen Eigenschaften von OLEDs, die mit TPD hergestellt wurden, sehr ähnlich sind. 4,4'-Bis[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (β -NPD), das die folgende Struktur

 **β -NPD**

aufweist, wurde jedoch allgemein als ein Material angesehen, das eine T_g hat, die wesentlich unter der T_g des α -Derivates liegt. Offensichtlich hat es auf Grund dieses besagten niedrigen Wertes und des anomalen Unterschiedes zwischen den T_g -Werten des α - und des β -Derivates keine Veröffentlichungen zur Verwendung des β -Derivats als Lochtransportmaterial in einer OLED gegeben.

[0032] Es wäre wünschenswert, OLEDs aus glasförmigen Ladungsträgermaterialien herstellen zu können, die eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen und dabei gleichzeitig Lumineszenzeigenschaften liefern, die mit den Verbindungen des Stands der Technik vergleichbar sind. So wie der Begriff "Ladungsträgerschicht" hier verwendet wird, kann er sich auf die Lochtransportschicht, die Elektronentransportschicht oder die separate Emissionsschicht einer OLED beziehen, die in einer Doppelheterostruktur enthalten ist. Zusätzlich wäre es nützlich, ein Verfahren zum Auswählen und Herstellen von glasförmigen Ladungsträgermaterialien zu haben, die eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen, die insbesondere durch glasförmige Ladungsträgermaterialien gekennzeichnet sind, die eine hohe Glasübergangstemperatur haben.

[0033] Zusätzlich gibt es einen allgemein reziproken Zusammenhang zwischen T_g und den Lochtransporteigenschaften eines Materials, d.h. Materialien, die eine hohe T_g haben, haben allgemein schlechte Lochtransporteigenschaften. Die Verwendung einer HTL mit guten Lochtransporteigenschaften führt zu einer OLED, die erwünschte Eigenschaften hat, wie einen höheren Quantenwirkungsgrad, einen niedrigeren Widerstand über die OLED, einen höheren Energiequantenwirkungsgrad und eine größere Leuchtdichte. Es gibt daher einen Bedarf an einer HTL, die eine hohe Lochbeweglichkeit und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist.

[0034] In dem US-Patent Nr. 5,203,974 wird ein Verfahren zur Herstellung eines dünnen Films offenbart, das die Elektrobehandlung einer Dispersion oder Lösung, die durch Dispergieren oder Lösen eines Pulvers einer hydrophoben Substanz in einem wässrigen Medium mit einem grenzflächenaktiven Stoff, der einen HLB-Wert von 10,0 bis 20,0 aufweist, unter solchen Bedingungen umfasst, dass ein dünner Film der hydrophoben Substanz auf der Kathode ausgebildet wird. Der dünne Film aus einer hydrophoben Substanz kann auf Basismetallen, wie Aluminium, ausgebildet werden, die bei photoempfindlichen Materialien und dergleichen eingesetzt werden können.

[0035] Bulovic et al, Nature, Bd. 380, 7. März 1996, beschreiben eine transparente OLED, in der der Elektroneninjektionskontakt durch Abscheiden einer dünnen Schicht aus einer Mg-Ag-Legierung durch eine Schabmaske und schließlich Abscheiden einer zweiten Schicht aus Indiumzinnoxid, die durch Sputtern auf der Mg-Ag-Oberfläche abgeschieden wird, wodurch eine kontinuierliche transparente leitfähige Oberfläche erhalten wird, hergestellt wird.

Vorteile und Zusammenfassung der Erfindung

[0036] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode, die aus einer elektrisch leitfähigen, nichtmetallischen Schicht besteht, die sich in einem niederohmigen Kontakt mit einer organischen Halbleiterschicht befindet, das wie in Anspruch 1 definiert ist.

[0037] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer hochtransparenten nichtmetallischen Kathode, die in praktisch jedem Typ von optoelektronischer Vorrichtung verwendet werden kann.

[0038] Die vorliegende Erfindung bezieht sich genauer auf ein Verfahren zur Herstellung einer hochtransparenten nichtmetallischen Kathode, die beispielsweise in OLEDs verwendet werden kann, die Elektroneninjektionseigenschaften aufweist, die mit halbtransparenten metallischen Kathoden vergleichbar sind, die aber im Gegensatz zu diesen Kathoden eine optische Transmission von bis zu mindestens etwa 85% oder noch größer aufweisen.

[0039] Noch genauer bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer hochtransparenten organischen lichtemittierenden Vorrichtung (OLED), die eine nichtmetallische Kathode aufweist, die wie in Anspruch 5 definiert ist.

[0040] Die OLED enthält vorzugsweise eine nichtmetallische Kathode, die sich mit einer organischen Schutzschicht im Kontakt befinden kann, die imstande ist, die Injektion von Elektronen und deren Transport von der Kathode zu der Lumineszenzzone der OLED zu unterstützen und die weiterhin imstande ist, die darunter liegenden organischen Schichten vor einer Beschädigung während der Abscheidung der Kathodenschicht zu schützen. Diese organische Schutzschicht kann sich im direkten Kontakt mit der Elektronentransportschicht in der Lumineszenzzone der Vorrichtung befinden, oder es kann eine zusätzliche Elektronentransportschicht zwischen diesen beiden Schichten vorhanden sein, die den Elektronentransport in die Lumineszenzzone der OLED zusätzlich unterstützt.

[0041] Die organische lichtemittierende Vorrichtung (OLED) weist für die Erzeugung der Elektrolumineszenz vorzugsweise eine Heterostruktur auf, wobei die Heterostruktur eine Ladungsträgerschicht aufweisen kann, die eine Verbindung enthält, die Moleküle umfasst, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, wobei die Elektronentransporteinheit ein 2-Methyl-8-chinolinolato-Ligand ist, der mit einem Gruppe-III-Metall, wie Al, Ga oder In, koordiniert ist. Bei der Lochtransporteinheit kann es sich um eine Lochtransporteinheit aus einem Amin handeln. Ein Beispiel für eine solche Lochtransporteinheit aus einem Amin ist ein Phenoxid, das mit einem Triarylamin derivatisiert ist. Die Verbindung kann daher beispielsweise zwei 2-Methyl-8-chinolinolato-Liganden, die mit Al koordiniert sind, als Elektronentransporteinheiten und ein Triarylamin-derivatisiertes Phenoxid als Lochtransporteinheit aufweisen.

[0042] Die Ladungsträgerschicht, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle aufweist, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit haben, kann eine Emissionsschicht, wie die ETL einer Einfachheterostruktur, oder die separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur sein. Diese Verbindung kann auch als Injektionsverstärkungsschicht, wie als Elektroneninjektionsverstärkungsschicht, verwendet werden, die zwischen der ETL und der Kathode einer OLED angeordnet ist und die die Injektion von Elektronen von der Kathode in die ETL verstärkt, oder als Lochinjektionsverstärkungsschicht, die zwischen der HTL und der Anode einer OLED angeordnet ist und die die Injektion von Löchern von der Anode in die HTL verstärkt.

[0043] Die ETL weist eine hohe Lochbeweglichkeit auf, so dass Löcher von der HTL/ETL-Grenzfläche einer Einfachheterostruktur wegtransportiert werden können, um schließlich innerhalb eines großen Volumens der ETL mit Elektronen zu rekombinieren. Es wird angenommen, dass die Lebensdauer von OLEDs durch dieses Merkmal verlängert wird.

[0044] Die Heterostruktur kann eine Emissionsschicht aufweisen, die ein Azlacton enthält.

[0045] Die Emission der Vorrichtung kann über einen phosphoreszierenden Zerfallsprozess erfolgen, wobei die Geschwindigkeit des phosphoreszierenden Zerfalls hoch genug ist, um den Erfordernissen einer Displayvorrichtung zu genügen.

[0046] Die OLED kann auch ein Material enthalten, das imstande ist, die Energie eines Excitonensingulettzustands oder -triplettzustands aufzunehmen und diese Energie als Phosphoreszenzstrahlung zu emittieren.

[0047] Einer der Vorteile besteht darin, dass beim phosphoreszierenden Zerfallsprozess die Energie des Excitonentriplettzustands genutzt wird, die in einer OLED typischerweise über einen strahlungslosen Energietransfer- und Relaxationsprozess ungenutzt verloren geht. Die OLED kann Materialien enthalten, die imstande sind, eine hochgesättigte rote Emission zu erzeugen. Noch spezieller können OLEDs auch Platinocentaethylporphin (PtOEP) enthalten, eine Verbindung, die eine schmalbandige Emissionsbande hat, deren Peak bei etwa 640 nm liegt, wenn das PtOEP als Dotierungsmittel in eine Elektronentransportschicht eingebracht wird, die aus Tris-(8-hydroxychinolin)-aluminium (Alq_3) enthält oder aus Alq_3 besteht. Diese Emission wird als hoch gesättigte rote Emission wahrgenommen.

[0048] Ein weiterer Vorteil von PtOEP-dotierten OLEDs besteht darin, dass derartige OLEDs, wenn die Vorrichtung einige Tage Umgebungsbedingungen ausgesetzt wird, eine Stabilität aufweisen, die mit der Stabilität von Vorrichtungen des Stands der Technik vergleichbar ist, und vor allem eine deutlich größere Lebensdauer, verglichen mit TPP-dotierten Vorrichtungen.

[0049] Die phosphoreszierende Dotierungsverbindung liefert vorzugsweise eine hoch gesättigte rote Emission in einem Spektralbereich, in dem die photopische Antwortfunktion des menschlichen Auges deutlich erhöht ist verglichen mit PtOEP-dotierten OLEDs.

[0050] Phosphoreszierende Dotierungsverbindungen zur Verwendung in einer OLED können so ausgewählt werden, dass Verbindungen erhalten werden, die einen Emissionspeak haben, der in Richtung des Maximums der Empfindlichkeitskurve des Auges verschoben ist und der gleichzeitig in einem Spektralbereich bleibt, der als gesättigtes Rot wahrgenommen wird, wobei die phosphoreszierende Verbindung so ausgewählt werden kann, dass es sich um eine Platinporphin-Verbindung mit verringerter Symmetrie handelt, verglichen mit der Vierfachsymmetrie von Verbindungen wie PtOEP.

[0051] Die organischen lichtemittierenden Vorrichtungen können für die Erzeugung der Elektrolumineszenz eine Heterostruktur aufweisen, die eine Lochtransportschicht mit einer Glasstruktur aufweist. Die Lochtransportschicht kann aus einer Verbindung bestehen, die eine symmetrische Molekülstruktur hat. Die Endgruppen des symmetrischen Moleküls sind Lochtransporteinheiten aus einem Amin, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweisen.

[0052] Weitere Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der detaillierten Beschreibung der offenbarten Erfindung.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0053] [Fig. A1](#) zeigt eine schematische Darstellung einer Standard-OLED des Stands der Technik.

[0054] [Fig. A2a](#) zeigt eine repräsentative erfindungsgemäße OLED.

[0055] [Fig. A2b](#) zeigt eine weitere repräsentative erfindungsgemäße OLED.

[0056] [Fig. A3](#) zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für eine OLED, wie sie in [Fig. A2a](#) gezeigt wird, die eine ITO-Kathodenschicht und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aufweist. Der untere Satz von Messwerten, der in dieser Fig. gezeigt wird, wurde nach 180 h erhalten.

[0057] [Fig. A4](#) zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für eine TOLED des Stands der Technik, die eine Mg:Ag-Kathodenschicht aufweist. Der untere Satz von Messwerten in dieser Figur wurde nach 180 h gemessen.

[0058] [Fig. A5](#) zeigt die Stromstärke-Spannungs-Kurven (I-V-Kurven) für eine ZnPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht.

[0059] [Fig. A6](#) zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für eine ZnPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, verglichen mit einer CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, wobei der Wirkungsgrad η der CuPc-Vorrichtung 0,23% und der ZnPc-Vorrichtung 0,15% betrug.

[0060] [Fig. A7](#) zeigt die Transmission (T), Reflexion (R) und Absorption (A) als Funktion der Wellenlänge (nm) für eine OLED, die eine ITO-Kathode und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aufweist.

[0061] [Fig. A8](#) zeigt die I-V-Charakteristik einer Standard-OLED des Stands der Technik, die eine metallische Mg:Ag-Kathodenschicht aufweist, mit dem höheren Satz von Messwerten zur Stunde 0 und dem unteren Satz von Messwerten nach 180 h.

[0062] [Fig. A9](#) zeigt die I-V-Charakteristik einer OLED, die eine ITO-Kathode und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aufweist, mit dem oberen Satz von Messwerten zur Stunde 0 und dem unteren Satz von Werten nach 60 h und 180 h.

[0063] [Fig. A10](#) zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für Vorrichtungen, die eine CuPc-Injektionsschicht mit einer Dicke von etwa 30 Å bis etwa 120 Å aufweisen. Diese Vorrichtungen zeigen einen Quantenwirkungsgrad η von etwa 0,1%.

[0064] [Fig. A11](#) zeigt die I-V-Charakteristik der Vorrichtungen gemäß [Fig. A10](#).

[0065] [Fig. A12](#) zeigt die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik einer TOLED ("MF-TOLED"), die eine nicht-metallische Kathode mit einem Durchmesser von 0,4 mm enthält, und einer Referenz-TOLED, die im gleichen Vakuumzyklus erzeugt wurden.

[0066] [Fig. A13](#) zeigt eine schematische Darstellung der TOLED-Struktur, die eine nichtmetallische Kathode enthält.

[0067] [Fig. A14](#) zeigt die Abhängigkeit der aufsummierten Lichtleistung, die durch die obere Oberfläche und die untere Oberfläche abgegeben wird, von der Steuerspannung für die TOLED ("MF-TOLED"), die die nicht-metallische Kathode enthält, und die Referenz-TOLED aus [Fig. A12](#). Die bei der maximalen Stromdichte gemessene Helligkeit entspricht 2000 cd/m².

[0068] [Fig. A15](#) zeigt die Elektrolumineszenzspektren für die obere Oberfläche und die untere Oberfläche der Vorrichtung mit einer Anpassung (durchgezogene Linie) des Emissionsspektrums für die obere Oberfläche, für die das weiter unten beschriebene Berechnungsverfahren verwendet wurde.

[0069] [Fig. A16](#) zeigt das vorgeschlagene vereinfachte Energieniveaudiagramm einer TOLED, die eine nicht-metallische Kathode enthält. D_{ss} ist die Dichte der Oberflächenzustände.

[0070] [Fig. A17](#) zeigt digital reproduzierte Fotografien, die von der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, und der herkömmlichen TOLED aufgenommen wurden. Die herkömmlichen TOLEDs erscheinen als kleine graue Bereiche, während die TOLEDs, die die nichtmetallische Kathode enthalten, in den digital reproduzierten Fotografien nicht sichtbar sind.

[0071] [Fig. B1](#) zeigt Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb in einer CH₂Cl₂-Lösung.

[0072] [Fig. B2](#) zeigt Elektrolumineszenzspektren (EL) und Photolumineszenzspektren (PL) von OLEDs, die eine Al-pNP-Schicht aufweisen.

[0073] [Fig. B3](#) zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs, die eine Al-pNP-Schicht aufweisen.

[0074] [Fig. B4](#) zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs, die eine Al-pCb-Schicht aufweisen.

[0075] [Fig. 5B](#) zeigt EL- und PL-Spektren von OLEDs, die eine Al-pCb-Schicht aufweisen.

[0076] [Fig. B6](#) zeigt EL- und PL-Spektren von OLEDs, die eine Al-pCb/Perylen-Schicht aufweisen.

[0077] [Fig. B7](#) zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs, die eine Al-pCb/Perylen-Schicht aufweisen.

[0078] [Fig. C1](#) zeigt die Elektrolumineszenzspektren einer Vorrichtung, die mit 0,8% der Verbindung 3 als Dotierungsmittel dotiert ist, und einer undotierten Alq₃-Vorrichtung ("0%") im Vergleich mit dem Photolumineszenzspektrum des Dotierungsmittels, wenn dieses in CH₂Cl₂ enthalten ist.

[0079] [Fig. C2](#) zeigt die I-V-Charakteristik von dotierten und undotierten Vorrichtungen.

[0080] [Fig. D1](#) zeigt das Elektrolumineszenzspektrum (EL-Spektrum) von TPP-dotierten OLEDs.

[0081] [Fig. D2](#) zeigt die EL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Spannungen (6, 9, 12 und 15 V) für OLEDs, die eine Alq₃-Schicht aufweisen, die mit 0,6 Mol-% PtOEP dotiert ist, im Vergleich mit dem EL-Spektrum einer TPP-dotierten Vorrichtung ("TPP EL").

[0082] [Fig. D3](#) zeigt die EL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Spannungen (6, 9, 12 und 15 V) für OLEDs, die mit etwa 6 Mol-% PtOEP dotiert sind.

[0083] [Fig. D4](#) zeigt die Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) als Funktion der Wellenlänge für verschiedene PtOEP-Konzentrationen von Alq₃-Vorrichtungen, die mit PtOEP dotiert sind.

[0084] [Fig. D5](#) zeigt die PL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Anregungswellenlängen einer PtOEP-Lösung im Vergleich mit dem EL-Spektrum einer OLED, die eine Alq₃-Schicht aufweist, die mit 0,6 Mol-% PtOEP dotiert ist.

[0085] [Fig. E1](#) zeigt ein repräsentatives Platinporphyrin und vier weitere Porphyrine, die verwendet werden können, um Platinporphyrine herzustellen, die als Platin-substituierte phosphoreszierende Dotierungsverbindung in einer OLED verwendet werden.

[0086] [Fig. E2](#) zeigt das Elektrolumineszenzspektrum (EL) einer OLED mit einem PtDPP-dotierten Polymer im Vergleich mit dem Photolumineszenzspektrum (PL) von PtDDP in Polystyrol und dem EL-Spektrum von PtOEP, das in einer Alq₃-Vorrichtung als Dotierungsmittel enthalten ist.

[0087] [Fig. E3a](#) zeigt die EL-Spektren als Funktion der angelegten Spannung für PtDPP, das als Dotierungsmittel in der Alq₃-Schicht einer OLED enthalten ist, die aus (ITO/NPD/Alq₃/MgAg) zusammengesetzt ist.

[0088] [Fig. E3b](#) zeigt die EL-Spektren einer OLED mit PtDPP-dotiertem Alq₃ im Vergleich mit einer OLED mit PtOEP-dotiertem Alq₃ (jede Vorrichtung wird mit 9 V betrieben)

[0089] [Fig. E4](#) zeigt die CIE-Koordinaten und die Helligkeitsausgabewerte einer PtDPP-dotierten OLED im Vergleich mit anderen rot emittierenden OLEDs.

[0090] [Fig. E5](#) zeigt die Überlappung der photopischen Antwortkurven nach CIE-Standard für die Empfindlichkeit des menschlichen Auges mit den normierten Emissionsspektren von Verbindungen, die eine gesättigte rote Emission erzeugen.

[0091] [Fig. F1](#) zeigt ein Stromstärke-Spannungs-Diagramm für ein nicht erfindungsgemäßes Beispiel.

[0092] [Fig. F2](#) zeigt ein Strom-Spannungs-Diagramm für ein nicht erfindungsgemäßes Beispiel, das eine CuPc-Lochinjektionsverstärkungsschicht aufweist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0093] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden detailliert anhand spezieller bevorzugter erfindungsgemäßer Ausführungsformen beschrieben, wobei diese Ausführungsformen nur als veranschaulichende Beispiele zu verstehen sind und die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

[0094] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Verfahren zur Herstellung einer Kathode gemäß Anspruch 1. Derartige Kathoden können in einer großen Zahl elektrischer Vorrichtungen eingesetzt werden. Da die Kathoden der vorliegenden Erfindung aus hochtransparenten Materialien hergestellt werden können, haben sie vor allem einen besonderen Nutzen bei der Verwendung in organischen optoelektronischen Vorrichtungen, wie OLEDs, Solarzellen, Photodetektoren, Laser und Phototransistoren. S.R. Forrest, Chem. Rev. 97, 1793 (1997). In einer optoelektronischen Vorrichtung, die mindestens eine Elektronentransportschicht (ETL),

die aus einem Elektronentransportmaterial besteht, und mindestens eine Lochtransportschicht (HTL) enthält, die aus einem Lochtransportmaterial besteht, aufweist, wird die Kathode als die Elektrode auf der ETL-Seite der Vorrichtung und die Anode als die Elektrode auf der HTL-Seite der Vorrichtung bezeichnet. In einer OLED beispielsweise kann die Kathode als die Elektrode bezeichnet werden, die Elektronen in die ETL injiziert, und die Anode als die Elektrode, die Löcher in die HTL injiziert. Die Injektion von Löchern in die HTL entspricht dem Herausziehen von Elektronen aus der HTL.

[0095] Jede Elektrode einer OLED kann typischerweise als eine Schicht vorhanden sein, die sich in unmittelbarem Kontakt mit der benachbarten HTL oder ETL befindet, je nachdem ob die Elektrode die Funktion einer Anode bzw. einer Kathode hat. Alternativ wurde in US-5,998,803A offenbart, dass eine zusätzliche organische Schicht zwischen die Anode und die organische HTL eingefügt werden kann. Eine derartige zusätzliche Schicht, die als Schutzschicht oder als Lochinjektionsverstärkungsschicht bezeichnet wurde, wurde als Schicht offenbart, deren Funktion darin besteht, während der Abscheidung der Elektrodenschicht eine Schutzschicht zum Schützen der darunter liegenden organischen Schichten zu bilden, und/oder deren Funktion darin besteht, eine Verstärkungsschicht zu bilden, die den Wirkungsgrad der Anode beim Injizieren von Löchern erhöht. Beispielsweise wird in US-5,998,803A offenbart, dass eine Schutzschicht, beispielsweise aus einer Phthalocyaninverbindung, wie Zinkphthalocyanin (ZnPc) oder Kupferphthalocyanin (CuPc), oder PTCD, oben auf der organischen HTL abgeschieden werden könnte, um die organische Schicht während der nachfolgenden Sputterabscheidung der ITO-Anodenschicht zu schützen. In US-5,998,803A wird ferner offenbart, dass die Schutzschicht in einigen Fällen den Wirkungsgrad steigern könnte, mit dem die Lochinjektionsanode Löcher injiziert.

[0096] Wegen der Kombination von hoher elektrischer Leitfähigkeit und niedriger Austrittsarbeit, über die bestimmte Metalle verfügen, enthielten in der Praxis brauchbare optoelektronische Vorrichtungen, wie OLEDs, die eine Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche aufweisen, bislang metallische Kathodenmaterialien, die inhärent ein hohes Reflexionsvermögen wie auch eine begrenzte Absorption von optischer Strahlung haben, wenngleich sich das hohe Reflexionsvermögen der metallischen Kathodenschichten tendenziell nachteilig auf die Leistungsfähigkeit derartiger optoelektronischer Vorrichtungen auswirkt. In optoelektronischen Vorrichtungen, wie OLEDs, für die eine hohe Lichtdurchlässigkeit erwünscht ist, werden halbtransparente metallische Kathodenschichten typischerweise unter Verwendung von sehr dünnen metallischen Schichten hergestellt. Dennoch verursacht das hohe Reflexionsvermögen des Metalls, das inhärent mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit metallischer Kathodenmaterialien zusammenhängt, immer noch beträchtliche Verluste bezüglich des Gesamtleistungsvermögens der Vorrichtung, beispielsweise indem ein verringerter Quantenwirkungsgrad der Gesamtvorrichtung erhalten wird.

[0097] Einer der überraschenden Aspekte der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass ein elektrisch leitfähiges nichtmetallisches Material gefunden worden ist, das imstande ist, mit einer organischen Schicht einen niederohmigen elektrischen Kontakt zu bilden, wobei die Grenzfläche aus elektrisch leitfähiger, nichtmetallischer Schicht und halbleitender organischer Schicht, die im Folgenden als "Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche" bezeichnet wird, imstande ist, Elektronen effizient von der nichtmetallischen Kathodenschicht durch die halbleitende organische Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche und dann in die benachbarte ETL der in der Praxis verwendbaren organischen optoelektronischen Vorrichtung zu injizieren. Die halbleitende organische Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche wird hier daher alternativ als die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht bezeichnet.

[0098] Zum Zwecke der genaueren Beschreibung, was hier unter einem niederohmigen elektrischen Kontakt verstanden wird, der in einer in der Praxis brauchbaren organischen optoelektronischen Vorrichtung verwendet werden kann, handelt es sich bei einem solchen Kontakt um einen Kontakt, für den der Spannungsabfall über die Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche nicht größer ist als der Gesamtspannungsabfall über die restliche Vorrichtung, d.h. der Spannungsabfall über die Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche beträgt weniger als etwa 50% des Gesamtspannungsabfalls über die gesamte Vorrichtung. Der Spannungsabfall über die Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche beträgt vorzugsweise weniger als etwa 30% des Gesamtspannungsabfalls.

[0099] Die elektrisch leitfähige nichtmetallische Schicht kann unter einer großen Vielzahl von nichtmetallischen Materialien ausgewählt werden, wobei der Ausdruck "nichtmetallisch" so zu verstehen ist, dass er eine große Vielzahl von Materialien einschließt mit der Maßgabe, dass das Material kein Metall in seiner chemisch ungebundenen Form enthält. Wenn ein Metall in seiner chemisch ungebundenen Form enthalten ist, entweder einzeln oder als Legierung in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Metallen, kann das Metall alternativ als Material bezeichnet werden, das in seiner metallischen Form vorliegt oder das ein "freies Metall" ist.

Demnach können die nichtmetallischen Kathoden der vorliegenden Erfindung manchmal von einem oder mehreren Erfindern der vorliegenden Erfindung als "metallfreie Kathoden" bezeichnet werden, wobei der Ausdruck "metallfrei" ausdrücklich so zu verstehen ist, dass er Materialien umfasst, die kein Metall in chemisch freier, d.h. unkombinierter Form enthalten. "Derartige "nichtmetallische" oder "metallfreie" Materialien können auch als "Metallersatzstoffe" bezeichnet werden. So wie dieser Begriff hier verwendet wird, bezieht sich der Ausdruck "Metallersatzstoff" auf ein Material, bei dem es sich nicht um ein Metall im Rahmen der normalen Definition handelt, das aber metallartige Eigenschaften in geeigneten Zusammenhängen hat. Üblicherweise verwendete Metallersatzstoffe für Elektroden schließen Halbleiter mit großer Bandlücke ein, beispielsweise transparente leitfähige Oxide, wie Indiumzinnoxid (ITO), Zinnoxid (TO) und Galliumindiumzinnoxid (GITO). Besonders ITO stellt einen hoch dotierten entarteten n⁺-Halbleiter mit einer optischen Bandlücke von etwa 3,2 eV dar, die ihn für Wellenlängen transparent macht, die länger als etwa 320 nm sind. Weitere Elektrodenmaterialien stellen das transparente leitfähige Polymer Polyanilin (PANI) und die damit chemisch verwandten Materialien dar.

[0100] Es wird darauf hingewiesen, dass das Kathodenmaterial, obwohl sich die vorliegende Erfindung auf ein nichtmetallisches Kathodenmaterial bezieht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es kein Metall oder keine Metalllegierung enthält, das/die in seiner/ihrer metallischen oder chemisch nicht kombinierten Form vorliegt, d.h. dass es kein freies Metall enthält, geringe Konzentrationen an freiem Metall in seiner metallischen Form enthalten kann und dennoch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gehört. Die nichtmetallischen Kathodenmaterialien der vorliegenden Erfindung können daher als Materialien charakterisiert werden, die Materialien einschließen, die im Wesentlichen frei von freiem Metall sind, wobei ein Material, das im Wesentlichen frei von freiem Metall ist, entsprechend eine Leitfähigkeit hat, die abnimmt, wenn die Temperatur in Richtung des absoluten Nullpunkts gesenkt wird.

[0101] Ein weiterer überraschender Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht aus der Tatsache, dass, wenn repräsentative Ausführungsformen der beanspruchten Kathoden verwendet werden, beispielsweise in einer OLED, die Kathode in effizienter Weise Elektronen in die benachbarte organische Schicht injizieren kann, obwohl das nichtmetallische Kathodenmaterial nicht das Fermi-Energieniveau hat, das typischerweise durch ein Metall mit einer niedrigen Austrittsarbeit bereitgestellt wird. Eine solche effiziente Elektroneninjektion findet trotz der Tatsache statt, dass eine hohe Barriere gegen die Elektroneninjektion an der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche zwischen der elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Schicht und der halbleitenden organischen Schicht zu erwarten wäre. Die vorliegende Erfindung bezieht sich demnach weiterhin auf ein Verfahren zur effizienten Senkung derartiger Barrieren gegen die Elektroneninjektion.

[0102] Noch spezieller umfasst in der repräsentativen erfindungsgemäßen Ausführungsform, wie sie hier offenbart ist, das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines niederohmigen elektrischen Kontakts für den Elektronenfluss über eine Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche das Vorsehen eines Störungsbereichs auf der Oberfläche oder in der Nähe der Oberfläche der halbleitenden organischen Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche und demnach zwischen dem nichtmetallischen Kathodenmaterial und dem Volumen des halbleitenden organischen Materials. Dieser Störungsgebiet wird in einer solchen Weise hergestellt, dass eine hohe Dichte von Oberflächenzuständen oder Defektzuständen für die Transport von Elektronen erzeugt wird. Obwohl diese Oberflächenzustände oder Defektzustände noch nicht unmittelbar nachgewiesen worden sind und nicht einfach unmittelbar beobachtet werden können, wird angenommen, dass das Vorhandensein dieser Oberflächenzustände notwendig ist, um die deutlich gesenkte Barriere gegen den Elektronentransport zu erklären, der indirekt durch den niederohmigen elektrischen Kontakt über die Kathode-organische Schicht-Grenzfläche nachgewiesen wird.

[0103] Es wird insbesondere angenommen, dass Oberflächenzustände bei Energieniveaus zwischen dem Energieniveau eines leitenden Elektrons im nichtmetallischen Kathodenmaterial und dem Energieniveau eines leitenden Elektrons im Volumen der halbleitenden organischen Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche vorhanden sind. Weiterhin wird angenommen, dass die Verteilung von Oberflächenzuständen sowohl im Energieraum als auch im physikalischen Raum ausreichend dicht ist, so dass ein effizienter Elektronentransport über den Kathode/organische-Schicht-Grenzflächenbereich erfolgen kann trotz der hohen Barriere gegen den Elektronenfluss, die normalerweise zwischen einem halbleitenden organischen Material und einem nichtmetallischen Material existieren sollte. Für nichtmetallische Kathoden, die eine solche Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche aufweisen, wurde demnach festgestellt, dass sie einen hohen Wirkungsgrad beispielsweise für das Injizieren von Elektronen in die benachbarte ETL einer OLED aufweisen.

[0104] Weiterhin wird in der repräsentativen erfindungsgemäßen Ausführungsform, in der ITO als die elektrisch leitfähige nichtmetallische Schicht verwendet wird und eine Phthalocyanin-Verbindung, wie ZnPc oder

CuPc, als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird, der niederohmige elektrische Kontakt nur dann gebildet, wenn das ITO auf der organischen Schicht abgeschieden wird und nicht wenn die organische Schicht auf der ITO-Schicht abgeschieden wird. Es ist demnach ein weiterer erfindungsgemäßer Aspekt, dass sich die vorliegende Erfindung, wenn das bevorzugte ITO und die bevorzugten Verbindungen ZnPc oder CuPc für die Erzeugung der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche verwendet werden, spezifisch auf Kathoden bezieht, in denen die nichtmetallische ITO-Schicht auf der Phthalocyanin-Schicht unter Anwendung von ITO-Abscheidungs-geschwindigkeiten und Phthalocyanin-Dicken abgeschieden wird, die zu dem niederohmigen elektrischen Kontakt führen. Durch geeignete Steuerung des ITO-Sputterabscheidungs-vorgangs mit dem Ziel der Steuerung des Ausmaßes an Störungen, die in der Oberfläche erzeugt werden, kann eine Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche erzeugt werden, die den gewünschten niedrigen Widerstand aufweist. Wie hier an anderer Stelle beschrieben wird, wird angenommen, dass die verringerte Barriere gegen den Elektronen-transport, die durch den niederohmigen elektrischen Kontakt nachgewiesen wurde, durch eine hohe Dichte an Oberflächenzuständen an der Oberfläche oder in der Nähe der Oberfläche der organischen Schicht verursacht wird.

[0105] Es wird angenommen, dass dieses Merkmal der vorliegenden Erfindung, d.h. die Fähigkeit, eine hoch effiziente Elektronentransportkathode/organische-Schicht-Grenzfläche zu bilden, die vergleichbar ist mit metallischen Materialien mit einer geringen Austrittsarbeit, jedoch ohne das hohe Reflexionsvermögen metallischer Materialien, eine einzigartige vorteilhafte Kombination von Eigenschaften darstellt, die die bislang bekannten Kathodenmaterialien, die in organischen optoelektronischen Vorrichtungen verwendet wurden, nicht aufweisen. Eine wesentliche Senkung der Barriere gegen den Elektronenfluss wird hier als eine Senkung festgelegt, die zur Bildung einer niederohmigen elektrischen Grenzfläche, wie hier definiert, zwischen der elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Schicht und der halbleitenden organischen Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche führt. Die vorliegende Erfindung bezieht sich demnach auf ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode, das die Erzeugung einer Grenzfläche umfasst, die auf der einen Seite der Grenzfläche ein elektrisch leitfähiges nichtmetallisches Material und auf der anderen Seite der Grenzfläche ein halbleitendes organisches Material aufweist, wobei der Herstellungsschritt den Schritt der Erzeugung eines beliebigen Zwischenbereichs zwischen dem elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Material und dem halbleitenden organischen Material einschließt, so dass das elektrisch leitfähige nichtmetallische Material imstande ist, als eine Kathode zu funktionieren, die einen niederohmigen elektrischen Kontakt mit dem halbleitenden organischen Material bildet.

[0106] Die Verwendung elektrisch leitfähiger nichtmetallischer Kathodenmaterialien, die nicht das hohe Reflexionsvermögen aufweisen, das metallische Materialien inhärent aufweisen, sorgt für den spezifischen Vorteil, dass man imstande ist, hochtransparente Materialien für die Verwendung als Kathode in Vorrichtungen, für die eine hohe optische Transmission erwünscht ist, insbesondere in optoelektronischen Vorrichtungen, wie OLEDs, auszuwählen. Eines der weiteren Merkmale der vorliegenden Erfindung ist demnach, dass optoelektronische Vorrichtungen, wie OLEDs, hergestellt werden können unter Verwendung von hochtransparenten nichtmetallischen Kathoden mit Elektroneninjektionseigenschaften, die vergleichbar sind mit halbtransparenten metallischen Kathoden. Verglichen mit den dünnsten brauchbaren halbtransparenten metallischen Kathoden, die typischerweise eine maximale Transmission in der Gesamtvorrichtung von etwa 60–70% liefern können, können unter Verwendung der erfindungsgemäßen nichtmetallischen Kathoden Vorrichtungen hergestellt werden, die eine optische Transmission von mindestens etwa 85% haben.

[0107] Das elektrisch leitfähige nichtmetallische Material, das verwendet werden kann, um die erfindungsgemäßen Kathoden herzustellen, kann beispielsweise so ausgewählt werden, dass es sich um einen transparenten Halbleiter mit großer Bandlücke handelt, z.B. einen Halbleiter mit großer Bandlücke, der eine Bandlücke von mindestens 1 eV und eine Transmission von mindestens 50% für einfallende und eindringende Strahlung aufweist. Zu den bevorzugten Halbleitern mit großer Bandlücke gehören leitfähige Oxide wie ITO, Zinnoxid oder Galliumindiumzinnoxid (GITO).

[0108] Die halbleitenden organischen Materialien, die in effektiver Weise in Kombination mit der ITO-Schicht verwendet werden können, um für die effiziente Elektroneninjektion zu sorgen, haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Eine chemische und strukturelle Stabilität, die ausreichend ist, um, wie im Folgenden beschrieben, eine nur begrenzte Beschädigung durch das Sputtern während der Abscheidung der ITO-Schicht zuzulassen. Große ebene Moleküle, wie Phthalocyanine, Naphthocyanine und Perylene, stellen repräsentative Beispiele dar. Derivate dieser Verbindungen mit weiter ausgedehnter Konjugation (d.h. zusätzliche kondensierte Benzo-, Naphtha-, Anthra-, Phenanthren-, Polyacengruppen etc.) können ebenfalls verwendet werden. Polymere Materialien können unter bestimmten Umständen ebenfalls enthalten sein.

2. Eine Elektronenbeweglichkeit, die ausreichend ist, damit die Schicht als Elektronentransportschicht zu funktionieren vermag; ein Elektronentransportmaterial, das eine Trägerbeweglichkeit mit einem Wert von mindestens $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ aufweist, wird allgemein als ein Material angesehen, dessen Trägerbeweglichkeit ausreichend ist, damit das Material die Funktion einer Elektronentransportschicht ausüben kann, obwohl wesentlich höhere Werte im allgemeinen bevorzugt werden; auch hierfür stellen ebene Moleküle wie Phthalocyanine und bestimmte Perylene repräsentative Beispiele dar.

3. Der Unterschied zwischen der Ionisationsenergie (IP) und der HOMO/LUMO-Energielücke (der Energie-lücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital), d.h. die "IP-HOMO/LUMO-Lücke-Energie" des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächen-schicht verwendet wird, ist so, dass sie in etwa gleich groß ist oder vorzugsweise kleiner ist als die IP-HO-MO/LUMO-Lücke-Energie des Films, in den die Elektronen injiziert werden. Diese Richtlinie ist nicht als eine Einschränkung anzusehen, die strikt befolgt werden muss, vielmehr ist beabsichtigt, dass sie nur in etwa befolgt wird. Beispielsweise können kleine Abweichungen von dieser Richtlinie von etwa 0,5 eV für bestimmte Kombinationen von Materialien toleriert werden. Die Verwendung dieser Richtlinie hilft dabei, die Bildung einer Energiebarriere gegen den Elektronenfluss in den kontaktierten Film (z.B. Alq_3) zu verhindern.

[0109] Noch spezifischer kann das betreffende Verfahren darin bestehen, ITO als elektrisch leitfähige nicht-metallische Schicht und ein Phthalocyanin, wie CuPc oder ZnPC, als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht zu verwenden. In diesem Fall wird die elektrisch leitfähige nichtmetallische ITO-Schicht durch Sputtern auf einer organischen Schutzschicht abgeschieden, die aus der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aus CuPc oder ZnPC besteht. Zur Steuerung des Ausmaßes der Störung wird das ITO mit einer relativ niedrigen anfänglichen Abscheidungs-geschwindigkeit von etwa 1 bis etwa 10 T/min auf die organische Schicht gesputtert, bis eine Dicke von etwa 100 Å bis etwa 300 Å abgeschieden worden ist. Wie weiter unten detailliert beschrieben wird, ist eine solche Grenzfläche aus einer elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Schicht und einer halbleitenden organischen Schicht imstande, einen niederohmigen elektrischen Kontakt zur Verwendung in einer OLED sowie für andere Typen von optoelektronischen Vorrichtungen zu liefern.

[0110] Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher genauer auf eine neue Klasse von hochtransparenten organischen lichtemittierenden Vorrichtungen (OLEDs), in denen eine nichtmetallische Kathode eingesetzt wird. OLEDs, in denen eine nichtmetallische Kathode verwendet wird, haben ein sehr geringes Reflexionsvermögen und eine hohe Transparenz, die nahe bei dem theoretischen Maximum liegt, das für eine organische Mehrschichtstruktur erzielt werden kann. Das geringe Reflexionsvermögen dieser OLEDs kann besonders vorteilhaft für die Verwendung in Displayanwendungen mit hohem Kontrast sowie zur Verwendung bei der Beseitigung von Mikrohohlraumeffekten in gestapelten organischen lichtemittierenden Vorrichtungen (SOLEDs) sein. Von OLEDs, in denen diese niederohmigen nichtmetallischen Kathoden eingesetzt werden, wird angenommen, dass sie in zuverlässigen hochauflösenden Vollfarben-Flachpanel-Displays, "Heads up"-Displays und Lasern auf organischer Basis besonders gut brauchbar sind.

[0111] Als eine repräsentative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wie sie in [Fig. A2a](#) gezeigt wird, wird eine TOLED auf einem Glasträger abgeschieden, der mit einem Film aus Indiumzinnoxid (ITO) vorbeschichtet ist, der als transparente Lochinjektionsanode dient. Die TOLED umfasst beispielsweise eine nicht-metallische Kathode **1**, eine Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht **6**, eine Elektronentransportschicht **2**, eine Lochtransportschicht **3**, eine Anodenschicht **4** und einen Träger **5**. Nach dem Abscheiden einer Lochtransportschicht und einer Elektronentransportschicht wird die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht hinzugefügt, beispielsweise durch Abscheiden eines dünnen Films aus Kupferphthalocyanin (CuPc), die dann mit einem Film aus einem mit niedriger Leistung Radiofrequenzgesputtertem ITO überzogen wird. Diese zweite ITO-Schicht hat die Funktion der Kathode dieser Vorrichtung. Zusätzlich zu der in einigen Fällen vorhandenen Funktion einer Schutzschicht, die während des ITO-Sputtervorgangs eine Beschädigung der darunter liegenden organischen Schichten verhindert, hat die CuPc-Schicht in Kombination mit der ITO-Schicht auch die Funktion des Elektroneninjektionsbereichs für die Abgabe von Elektronen in die benachbarte Elektronentransportschicht. Eine zusätzliche Elektronentransportzwischen-schicht, beispielsweise aus 4,4'-Di(N-carbazolo)di-phenyl (CBP), kann zwischen der ersten Elektronentransportschicht und der CuPc-Schicht vorhanden sein, wie dies in [Fig. A2b](#) gezeigt wird. Die Elektronentransportzwischen-schicht liegt zwischen der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, die sich im niederohmigen elektrischen Kontakt mit der nichtmetallischen Kathodenschicht befindet, und der Elektronentransportschicht, die sich im Kontakt mit der Lochtransportschicht befindet. Die OLED aus [Fig. A2b](#) umfasst insbesondere eine nichtmetallische Schicht **1**, eine Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht **6**, eine Elektronentransportzwischen-schicht **7**, eine Elektronentransportschicht **2**, eine Lochtransportschicht **3**, eine Anodenschicht **4** und einen Träger **5**.

[0112] Wegen des Fehlens einer metallischen Kathodenschicht emittieren die hier offenbarten repräsentati-

ven TOLEDs auf Alq_3 -Basis nahezu identische Lichtmengen in der Vorwärtsrichtung und in der rückwärts gestreuten Richtung mit einem gesamten externen Quantenwirkungsgrad von etwa 0,3%. Diese Vorrichtungen weisen im sichtbaren Bereich eine Transmission von über 80% auf. Die Reflexions- und Absorptionseigenschaften, Stromstärke-Spannungskurven, Helligkeit-Stromstärke-Kurven und Elektroluminenzspektren von OLEDs, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, zeigen Leistungsfähigkeitsmerkmale, die mindestens vergleichbar und in verschiedenen Punkten besser sind als die Leistungsfähigkeitsmerkmale herkömmlicher TOLEDs, in denen eine stärker reflektierende Kathode eingesetzt wird, die aus einem dünnen Mg:Ag -Film, der mit ITO abgedeckt ist, bestehen.

[0113] Wie beispielsweise durch einen Vergleich der TOLED-Ergebnisse, die in [Fig. A3](#) gezeigt werden, mit den Ergebnissen in [Fig. A4](#) gezeigt wird, zeigen die erfindungsgemäßen TOLEDs nur eine ungefähr 2-fache Abnahme der abgegebenen Lichtleistung nach 180 h, wohingegen TOLEDs des Stands der Technik eine etwa 4-fache Abnahme der abgegebenen Lichtleistung über das gleiche Zeitintervall zeigen. Die Ergebnisse in [Fig. A5](#) zeigen, dass sowohl das Phthalocyanin von Cu (CuPc) als auch das von Zn (ZnPc) als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet werden kann, obwohl die Ergebnisse in [Fig. A6](#) zeigen, dass die CuPc -Vorrichtung ein eindeutlich höheren Quantenwirkungsgrad hat. Ein Vergleich der Ergebnisse in [Fig. A8](#) mit den Ergebnissen in [Fig. 9A](#) zeigt, dass die Stabilität der I-V-Charakteristik von OLEDs, die erfindungsgemäß erzeugt wurden, vergleichbar ist mit den Vorrichtungen des Stands der Technik. Die in [Fig. A7](#) gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die Gesamtlichttransmission einer OLED, die erfindungsgemäß hergestellt wurde, nahe dem theoretischen Maximum liegt, das für eine OLED erreicht werden kann, mit Ausnahme des Teils des Spektrums, das die Q-Band-Absorptionsstruktur zeigt, die für CuPc charakteristisch ist. Das Reflexionsspektrum dieser Vorrichtung nähert sich dem theoretischen Minimum an, das durch die Glas/Luft- und die ITO/Luft-Grenzfläche begrenzt wird. Antireflexionsschichten können diese Reflexion auf einen vernachlässigbaren Wert weiter senken.

[0114] Die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, die sich im Kontakt mit der ITO-Schicht befindet, kann eine Dicke haben, die im Bereich von etwa 15–120 Å liegt. [Fig. A10](#) und [Fig. A11](#) zeigen beispielsweise, dass sobald CuPc als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird, Vorrichtungen mit einer Dicke der CuPc -Injektionsschicht von etwa 30 Å bis etwa 120 Å eine vergleichbare Leistungsfähigkeit liefern. Die Vorrichtungen, die hergestellt wurden, um die in den [Fig. A10](#) und [Fig. A11](#) gezeigten Daten zu sammeln, enthalten ebenfalls eine CuPc -Schicht mit einer Dicke von 50 Å zwischen der ITO-Anodenschicht und der Lochtransportschicht. Diese CuPc -Schicht, die sich im Kontakt mit der ITO-Anodenschicht befindet, hat die Funktion einer Lochinjektionsverstärkungsschicht, wie sie in US 5,998,803A offenbart ist.

[0115] Als weitere Beispiele zur Darstellung des Gegenstands der vorliegenden Erfindung werden in [Fig. A12](#) die Stromstärke-Spannungscharakteristik (I-V) einer weiteren typischen transparenten organischen lichtemittierenden Vorrichtung, die die nichtmetallische Kathode aufweist, und einer herkömmlichen TOLED, die im gleichen Durchlauf erzeugt wurden, gezeigt. Die TOLED, die verwendet wurde, um die in [Fig. A12](#) gezeigten Ergebnisse zu erhalten, wird in [Fig. A13](#) gezeigt, worin die nichtmetallische Kathode **1** aus ITO, die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht **6** aus CuPc , die Elektronentransportschicht **2** aus Alq_3 , die Lochtransportschicht **3** aus $\alpha\text{-NPD}$, die Anodenschicht **4** aus ITO besteht, und die das Substrat **5** aufweist. Diese Vorrichtung enthält eine zusätzliche CuPc -Schicht **8** zwischen der ITO-Anode und der HTL. Zwei getrennte Betriebsbereiche werden beobachtet, oberhalb und unterhalb der "Einschaltspannung" V_T . Unterhalb von V_T folgt der fallfreie raumladungsbegrenzte Transport $I \propto V^{m-1}$. Oberhalb von V_T ist die Stromstärke durch eingefangene Ladungen limitiert gemäß $I \propto V^{m-1}$. P.E. Burrows, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 64, 2285 (1994), P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, und M.E. Thompson, J. Appl. Phys. 79, 7991 (1996). Die etwas weniger effizienten Injektionseigenschaften des ITO/ CuPc -Kontakts verglichen mit den Injektionseigenschaften des ITO/ Mg:Al -Kontakts zeigen sich in dem nominalen Unterschied von V_T für die TOLED (4,2 V) und die die nichtmetallische Kathode enthaltende TOLED (5,2 V). Eine ähnliche I-V-Charakteristik wird erhalten, wenn das CuPc in der Kathode durch ZnPc ersetzt wird, was auf ihre Äquivalenz bei der Ausbildung guter Elektroneninjektionskontakte hinweist. Wenn jedoch das CuPc durch PTCTDA ersetzt wird, kommt es zu einer beträchtlichen Erhöhung von V_T auf 20V.

[0116] Die Summe der ausgegebenen optischen Leistung, die durch die obere Oberfläche und die untere Oberfläche der Vorrichtung emittiert wird, als Funktion der Stromstärke wird in [Fig. A14](#) für die gleichen Vorrichtungen wie in [Fig. A12](#) gezeigt. Die gesamten externen Quantenwirkungsgrade der Vorrichtungen sind ähnlich bei $\eta = (0,38 \pm 0,05)\%$. Ihre Helligkeit bei 10 mA/cm^2 beträgt 200 cd/m^2 und wächst an auf 2000 cd/m^2 bei 10 mA/cm^2 entsprechend der maximalen Steuerstromstärke, die in [Fig. A14](#) angegeben wird. Das Verhältnis der Leistung, die durch die obere Trägeroberfläche der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, emittiert wird, zu der Leistung, die durch die untere Trägeroberfläche emittiert wird, beträgt $r = 1,0 \pm 0,05$.

[0117] Auf Grund des relativ großen Unterschieds zwischen dem komplexen Brechungsindex von CuPc und der anderen organischen Materialien in der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, kommt es zu einer gewissen Verbreiterung des Spektrums, das die abgegebene Elektrolumineszenz wiedergibt, die auf der oberen Oberfläche gemessen wird, bezogen auf die untere Oberfläche der Vorrichtung, was in [Fig. A15](#) gezeigt wird. Unter Verwendung der bekannten komplexen Brechungsindizes für jede Schicht in der Vorrichtung und unter der Annahme, dass die strahlenden dipolaren cm6-Moleküle gleichmäßig in der Emissionsschicht verteilt sind, wurde r als Funktion der Wellenlänge (λ) berechnet. Eine Anpassung des Spektrums bzgl. der oberen Oberfläche wurde erhalten, indem die Emission vom Träger mit $r(\lambda)$ multipliziert wurde. Die angepasste Kurve stimmt nahezu mit den normierten, gemessenen Leistungsspektren überein ([Fig. A14](#)), wobei die verbleibenden Abweichungen zwischen der Berechnung und dem Experiment mit der Vernachlässigung der Dispersion im CuPC zusammenhängen.

[0118] Während die I-V-Charakteristik der Vorrichtungen, in denen eine CuPc-Kathode oder eine ZnPc-Kathode eingesetzt wurde, vergleichbar war, war η der ZnPc-Vorrichtung 30% niedriger als η der CuPc-Vorrichtung. Im deutlichen Kontrast zu den CuPc- und den ZnPc-Kathoden hatten die Vorrichtungen mit PTCDA in der Kathode jedoch Quantenwirkungsgrade, die nur etwa 1% des Quantenwirkungsgrads der CuPc-Vorrichtungen entsprachen. Dies deutet auf eine sehr schwache Elektroneninjektion in die ETL hin, wenn PTCDA-Kathoden eingesetzt werden, was mit den I-V-Daten im Einklang steht.

[0119] Die Entfernung der halbtransparenten Metallfilme aus der TOLED führt zu einer beträchtlichen Zunahme der optischen Gesamttransmission. Dies wird unmittelbar ersichtlich aus den digital reproduzierten Fotografien, die von TOLED-Arrays, die nichtmetallische Kathoden enthalten, und herkömmlichen TOLED-Arrays aufgenommen wurden, die in [Fig. A17](#) gezeigt werden. Die Arrays wurden auf einem weißen Hintergrund angeordnet, der für den Kontrast ein Gitter aus schwarzen Punkten aufweist. Die Vorrichtungen wurden von unten beleuchtet und werden durch die Pfeile bei etwa 0,2–0,4 cm für die herkömmlichen TOLED-Arrays bzw. bei etwa 1,3–1,6 cm für die TOLED-Arrays, die die nichtmetallischen Kathoden enthalten, angezeigt. Die Fotografien in [Fig. A17](#) zeigen dass die nichtmetallischen Kathoden der vorliegenden Erfindung wegen des Fehlens von Metallen in der Elektrode unsichtbar sind, während herkömmliche TOLEDs wegen der metallischen Kathoden ein schwach gräuliches Aussehen haben. Die TOLED-Arrays, die nichtmetallische Kathoden enthalten, konnten nur nachgewiesen werden, wenn die digitalen Messungen der optischen Transparenz der Vorrichtung, die nicht mit einer Antireflexionsschicht beschichtet ist, die in [Fig. A7](#) gezeigt werden, eine Transmission von $0,85 \pm 0,05$ ergab, was einer 35%igen Zunahme gegenüber der herkömmlichen OLED entspricht. Die Reflexion und die Absorption der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, ist ebenfalls in [Fig. A7](#) aufgetragen, worin die primäre Quelle für Absorption aus den CuPc-Q-Banden besteht, B.H. Schechtman und W.E. Spicer, J. of Mol. Spec. 33, 28 (1970), die ihre Absorptionsmaxima bei $\lambda = 620$ nm und 665 nm haben.

[0120] Ohne auf die Theorie eingeschränkt zu sein, wie die vorliegende Erfindung funktioniert, wird angenommen, dass während der anfänglichen Schritte der ITO-Abscheidung durch Beschädigung induzierte Zustände erzeugt werden, was hier als eine Störungsschicht an der Kathode/organischer-Film-Grenzfläche bezeichnet wird. Im Gegensatz zu dem Verständnis von Elektroneninjektionselektroden mit hohem Wirkungsgrad des Stands der Technik, C. W. Tang und S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987), wonach eine Übereinstimmung des Energiebands des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) der ETL mit der Fermie-Energie eines Metalls mit einer geringen Austrittsarbeit erforderlich ist, wird hier angenommen, dass die Störungsschicht dafür verantwortlich ist, dass verbesserte Elektroneninjektionseigenschaften bei nichtmetallischen Kathoden erzielt werden, die aus Materialien bestehen, die nicht das übereinstimmende Fermi-Energieniveau haben, das typischerweise bei einem Metall mit einer niedrigen Austrittsarbeit vorhanden ist.

[0121] Die verbesserten Elektroneninjektionseigenschaften der hochtransparenten nichtmetallischen Kathoden kann anhand des vorgeschlagenen Energiebanddiagramms in [Fig. A16](#) verstanden werden. Die Ionisationsenergien (IP), die als der Abstand zwischen dem Vakuumniveau und dem HOMO definiert sind, und die optischen Bandlücken (E_g) werden von A. Rajagopal, C.I. Wu und A. Kahn, 1997, Fall Mtg. Of Mat. Res. Soc., Beitrag J1.9; und K. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 171, 255 (1989) genommen. Da die Ionisationsenergie (IP) von CuPc zwischen der Austrittsarbeit von ITO und dem IP von α -NPD liegt, senkt CuPc die Barriere gegen die Lochinjektion in die HTL. Im Gegenteil gibt es eine große Barriere (1,6 eV) gegen die Elektroneninjektion an der ITO/CuPc-Grenzfläche, trotz der Tatsache, dass diese Elektrode hier als Elektrode offenbart wird, die effizient Elektronen injiziert, sofern diese Elektrode erfindungsgemäß hergestellt wird. Dieser offensichtliche Widerspruch steht im Einklang mit früheren Artikeln, S.R. Forrest, L. Y. Leu, F.F. So, und W. Y. Yoon, J. Appl. Phys. 66, 5908 (1989), zur effizienten Lochinjektion unter Verwendung von Anoden, die aus PTCDA bestehen, das mit ITO überzogen ist. In diesem Fall gelingt die Lochinjektion, obwohl die Barriere vom ITO in PTCDA 2,1 eV beträgt. Werte für die Ionisationsenergien (definiert als der Abstand zwischen dem Vakuumniveau und dem

HOMO) stammen von A. Rajagopal, C.I. Wu und A. Kahn, J. Appl. Phys. 83, 2649 (1998) und K. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 171, 255 (1989). Auch wenn diese Autoren vorschlagen, dass das Vakuumniveau zwischen den organischen Heteroübergängen nicht eben sein kann, wie in [Fig. A4](#) gezeigt, ändert dies nichts an unseren Schlussfolgerungen und wird deshalb aus Gründen der Vereinfachung weggelassen.

[0122] Die effiziente Elektroneninjektion in Gegenwart einer großen Energiebarriere weist darauf hin, dass die Barriere durch die Prozesse bei der Abscheidung und der Bildung der Elektroden effizient verringert wird. Wenn das ITO durch Sputtern auf die CuPc-Oberfläche aufgebracht wird, kann das Cu in einer exothermen Reaktion eine Cu-O-Bindung bilden, F.F. So und S.R. Forrest, J. Appl. Phys. 63, 442 (1988), wodurch eine hohe Dichte von Zuständen in der Bandlücke oder von Oberflächenzuständen D_{ss} ausgebildet wird, was in [Fig. A16](#) gezeigt wird. Diese Zustände, deren Dichte im größeren Abstand von der ITO-Grenzfläche abnimmt, stellt kleine "Energienstufen" bereit, die von den injizierten Elektronen leicht überwunden werden können. Diese Daten und das resultierende Modell stehen im Gegensatz zu früheren Vorschlägen, dass Metalle mit niedriger Austrittsarbeit für die effiziente Elektroneninjektion erforderlich sind. Die verbleibende Energiebarriere kann für die kleine Zunahme von V_T bei der TOLED verantwortlich sein, die die nichtmetallische Kathode enthält, verglichen mit TOLEDs, die nicht die nichtmetallischen Kathoden der vorliegenden Erfindung aufweisen.

[0123] Ein Beweis dafür, dass eine derartige Störung nur dann wirksam für die Herstellung der nichtmetallischen Kathode ist, wenn die Störung auf die CuPc-Schicht beschränkt ist, wurde erhalten, indem die Dicke der CuPc-Schicht von 60 Å auf 30 Å gesenkt wurde. Diese Abnahme der Dicke führte zu einer gleichzeitigen Abnahme der Produktionsausbeute bei der Herstellung der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, von etwa 90% auf 40%. Die Produktionsausbeute ist als der Quotient aus der Zahl der funktionstüchtigen Vorrichtungen ohne Kurzschluss und der Gesamtzahl der erzeugten und überprüften Vorrichtungen definiert. Diese Ausbeuten basieren auf Testmengen von Proben, die aus 10 bis 20 Testvorrichtungen bestanden. Diese Ergebnisse schlagen vor, dass nur die ersten paar Monolagen von CuPc in niederohmigen Kathode/organische-Schicht-Grenzflächen gestört werden, was für den Fall von ITO/PTCDA gezeigt wurde. Es wird angenommen, dass, wenn die CuPc-Schicht zu dünn ausgebildet wird, das gesputterte ITO "durchschlagen" kann und dann das darunter liegende Alq_3 beschädigt. Tatsächlich führt ITO, das unmittelbar auf α -NPD oder Alq_3 gesputtert wird, wobei die ITO-Schicht die Funktion einer Anode bzw. einer Kathode haben würde, zu einer Ausbeute nahe Null.

[0124] Es wird hier angenommen, dass die begrenzte Störung von CuPc und PTCDA mit den ausgedehnten konjugierten Elektronenorbitalen in diesen großen ebenen Molekülen zusammenhängt. Wenn ein energiereiches Metall- oder Sauerstoffatom während des Sputterns auf eines dieser Oberflächenmoleküle auftrifft, wird die Aufprallenergie effizient über die zahlreichen Bindungen in den molekularen π -Elektronensystemen verteilt. Im Gegensatz hierzu gibt es in Alq_3 oder α -NPD keine vergleichbar großen π -Elektronensysteme. Bei diesen Molekülen ist die Aufprallenergie stärker auf nur einige wenige Atome lokalisiert, wodurch die Wahrscheinlichkeit für das Brechen einer Molekülbindung steigt. Die ebenen oder nahezu ebenen Stapelanordnungen kristalliner molekularer Systeme, wie CuPc und PTCDA, kann auch bei der Verteilung der Energie auf mehrere benachbarte Moleküle in dem Gitter helfen.

[0125] Diese Hypothese, die auf der Rolle basiert, die energiereiche, durch Atome hervorgerufene Defekte bei der Unterstützung der Trägerinjektion spielen, wurde durch die Herstellung einer TOLED überprüft, die eine transparente nichtmetallische Kathode enthält, wie der TOLED, die in [Fig. A12](#) gezeigt wird, mit dem Unterschied, dass die Reihenfolge der Alq_3 - und der α -NPD-Schicht umgekehrt ist. Für diese Vorrichtungen, bei denen die Reihenfolge der ETL und der HTL umgekehrt ist, wurde beobachtet, dass V_T um einen Faktor 2 ($-10V$) zunimmt, und es wurde ein externer Quantenwirkungsgrad η von etwa $10^{-3}\%$ gemessen, obwohl die ITO/CuPc-Grenzfläche dafür bekannt ist, dass sie hervorragend für das Injizieren von Löchern in α -NPD geeignet ist. Der geringe Wirkungsgrad dieser Vorrichtung liefert damit einen eindeutigen Beweis dafür, dass eine CuPc/ITO-Grenzfläche, die nicht die Störungsschicht aufweist, hinsichtlich der Injektion von Elektronen in Alq_3 nicht effektiv ist. Es wird daher gefolgert, dass die niederenergetische Abscheidung von CuPc auf der ITO-Schicht nicht zur Erzeugung der Grenzflächenzustände innerhalb der Bandlücke führt, die für die Elektroneninjektion erforderlich sind. Da die ITO-Schichten, die von Karl et al. und Whitlock et al. hergestellt wurden, ebenfalls durch die Abscheidung der organischen Schicht auf der ITO-Schicht und nicht durch die Abscheidung der ITO-Schicht auf der organischen Schicht hergestellt wurde, durch die es zur Erzeugung einer Störungsschicht kommt, wird demnach von den ITO-Schichten von Karl et al. und Whitlock et al. erwartet, dass sie ebenfalls nicht die verstärkte Elektroneninjektion der vorliegenden Erfindung zeigen, wenn die Elektronen von Karl et al. oder Whitlock et al. die Funktion der Kathode einer Solarzelle haben.

[0126] Die Ungleichheit hinsichtlich der Eigenschaften der Vorrichtung steht auch im Einklang mit der sehr

niedrigen Stromstärke und dem Fehlen der Elektrolumineszenz, wenn an die TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, eine umgekehrte Spannung angelegt wird. In diesem Fall sind die Elektroden nicht imstande, die 1,6-eV-Energiebarriere vom ITO in das ungestörte CuPc an der Anode zu überwinden. Sobald Elektronen in das CuPc injiziert werden, werden diese in das Alq₃ transportiert wegen des Fehlens einer Energiebarriere gegen den Elektronentransport in diese Richtung. Im Gegensatz hierzu existiert eine hohe Energiebarriere für Elektronen von 0,9 eV von PTCDA in Alq₃. Diese Barriere, gekoppelt mit der schlechten Elektronenbeweglichkeit in PTCDA, führt zu der beobachteten hohen V_T und dem niedrigen η von Vorrichtungen auf Alq₃-Basis, die ITO-Kathoden im Kontakt mit PTCDA enthalten. Dieser niedrige Wirkungsgrad lässt jedoch nicht darauf schließen, dass PTCDA nicht verwendet werden kann, um eine gute niederohmige Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche herzustellen. Diese Ergebnisse zeigen vor allen Dingen nur, dass eine Barriere von 0,9 eV zwischen PTCDA und Alq₃ zu hoch ist. Durch die geeignete Anpassung von PTCDA an eine geeignete benachbarte Ladungsträgerschicht in Übereinstimmung mit den Richtlinien, die hier für die Anordnung der LUMO/HOMO-Niveaus angegeben wurden, kann eine effiziente ITO/PTCDA-Grenzfläche hergestellt werden.

[0127] Bei einer beispielhaften OLED kann die nichtmetallische Kathode in einer Doppelheterostruktur verwendet werden, in der eine dünne Lumineszenzschicht zwischen der Elektronentransportschicht und der Lochtransportschicht vorhanden ist.

[0128] Bei einer weiteren beispielhaften OLED, in der eine Elektronentransportschicht die Emissionsschicht bildet, kann sich die ITO-Schicht im Kontakt mit der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht befinden, die die Elektrolumineszenz erzeugt und die sich zusätzlich im direkten Kontakt mit einer Lochtransportschicht befindet. In diesem Fall ist die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendeten Materials so, dass sie in etwa gleich groß wie oder vorzugsweise kleiner als die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des Materials in der benachbarten Lochtransportschicht ist, und zusätzlich ist die Ionisationsenergie des Materials in der Lochtransportschicht größer als die Ionisationsenergie des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird.

[0129] Bei einem weiteren Beispiel, in dem die Lochtransportschicht die Emissionsschicht darstellt, kann sich die ITO-Schicht im Kontakt mit einer Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht befinden, die im direkten Kontakt mit einer Lochtransportschicht steht, die die Elektrolumineszenz erzeugt. In diesem Fall ist die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird, auch so, dass sie in etwa gleich groß wie oder vorzugsweise kleiner als die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des Materials in der benachbarten Lochtransportschicht ist. In diesem Fall ist jedoch die Ionisationsenergie des Materials in der Lochtransportschicht kleiner als die Ionisationsenergie des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird.

[0130] Obwohl die vorliegende Erfindung für eine Einfachheterostruktur veranschaulicht wird, in der sich die ITO-Schicht mit einer Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht in Kontakt befindet, die sich mit einer Elektronentransportschicht, wie Alq₃, in Kontakt befindet, ist die vorliegende Erfindung unter anderem auf alle OLEDs gerichtet, die eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz aufweisen, die eine nichtmetallische Kathode enthält.

[0131] Die OLEDs weisen insbesondere eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz auf, die als eine Einfachheterostruktur oder eine Doppelheterostruktur erzeugt werden kann. Die Materialien, Verfahren und Vorrichtungen für die Herstellung der organischen dünnen Filme einer Einfach- oder Doppelheterostruktur werden beispielsweise in dem US-Patent Nr. 5,554,220 offenbart. So wie er hier verwendet wird, bezieht sich der Ausdruck "Heterostruktur für die Erzeugung von Elektrolumineszenz" auf eine Heterostruktur, die, im Fall einer Einfachheterostruktur in dieser Reihenfolge eine Lochinjektionsanodenschicht, eine Lochtransportschicht, eine Elektronentransportschicht und eine Kathodenschicht umfasst. Eine zusätzliche Schicht oder zusätzliche Schichten können zwischen einem oder mehreren der aufeinander folgenden Paaren von Schichten vorhanden sein. Im Fall einer Doppelheterostruktur ist beispielsweise eine separate Emissionsschicht zwischen der Lochtransportschicht und der Elektronentransportschicht eingefügt. Diese separate Emissionsschicht kann als eine "dünne Lumineszenzschicht" charakterisiert werden.

[0132] Alternativ oder zusätzlich kann eine Lochinjektionsverstärkungsschicht zwischen der Anodenschicht und der Lochtransportschicht vorhanden sein.

[0133] Die Lochinjektionsverstärkungsschicht kann in einigen Fällen aus dem gleichen Material, CuPc, bestehen, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird. In jedem Fall kann sich die CuPc-Schicht in direktem Kontakt mit einer ITO-Elektrode befinden, mit der Unterscheidung zwischen den bei-

den CuPc-Schichten, dass sich in einem Fall die CuPc-Schicht im Kontakt mit einer ITO-Schicht befindet, die die Funktion einer Anode hat, und im anderen Fall die ITO-Schicht die Funktion einer Kathode hat. In jedem Fall hat die CuPc-Schicht die Funktion einer Ladungsträgerschicht und einer Grenzflächenschicht. Einerseits hilft die CuPc-Schicht, wenn sie sich im Kontakt mit der ITO-Anode befindet, beim Injizieren und Transportieren von Löchern von der Anode in eine Lochtransportschicht, und andererseits hilft die CuPc-Schicht, wenn sie sich im Kontakt mit der ITO-Kathode befindet, beim Injizieren und Transportieren von Elektronen von der Kathode in eine Elektronentransportschicht. Die CuPc-Schicht kann in jedem Fall auch die Funktion einer Schicht haben, die beliebige darunter liegende organische Schicht, sofern vorhanden, vor der Beschädigung während der ITO-Abscheidung zu schützen. Wann immer die ITO-Schicht als Elektrode in einer SOLED-Struktur vorhanden ist, können gegenüberliegende Seiten des ITOs die Funktion einer Anode bzw. Kathode haben.

[0134] Entweder die Anodenschicht oder die Kathodenschicht kann sich im Kontakt mit einem Träger befinden, und jede Elektrode ist mit elektrischen Kontakten verbunden, die imstande sind, eine Spannung quer über die Vorrichtung zu liefern, die dazu führt, dass die Vorrichtung entweder aus einer Elektronentransportschicht oder aus einer Lochtransportschicht Elektrolumineszenz erzeugt. Wenn die Kathodenschicht auf dem Träger abgeschieden wird, kann die Vorrichtung als eine Vorrichtung bezeichnet werden, die eine invertierte Struktur oder IOLED-Struktur aufweist. Wenn die Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz als Teil einer gestapelten OLED (SOLED) enthalten ist, kann sich eine Elektrode oder können sich beide Elektroden einer einzelnen Heterostruktur im Kontakt mit einer Elektrode einer benachbarten Heterostruktur befinden. Alternativ kann in Abhängigkeit von der Schalttechnik, die zum Steuern der SOLED verwendet wird, eine Isolierschicht zwischen benachbarten Elektroden von zwei der OLEDs in dem Stapel vorgesehen sein.

[0135] Während die OLEDs nichtmetallische Kathodenschichten und keine metallische Kathodenschichten aufweisen, können die OLEDs unter bestimmten Umständen in Kombination mit einer OLED verwendet werden, die eine metallische Schicht enthält, beispielsweise als die oberste oder die unterste OLED einer SOLED.

[0136] In derartigen Fällen, in denen die Kathodenschicht eine metallische Kathodenschicht aus Mg:Ag ist, kann eine metallische Schutzschicht zum Schutz der Mg:Ag-Kathodenschicht vor atmosphärischer Oxidation, die beispielsweise aus einer Schicht aus Ag besteht, ebenfalls vorhanden sein.

[0137] Die Einfachheterostrukturen oder Doppelheterostrukturen, auf die hier Bezug genommen wird, haben ausschließlich die Bedeutung von Beispielen, mit denen gezeigt werden soll, wie eine OLED hergestellt werden kann, mit diesen Beispielen ist es jedoch in keiner Weise beabsichtigt, die Erfindung auf bestimmte Materialien oder Abfolgen bei der Erzeugung der gezeigten Schichten einschränken. Die Heterostruktur umfasst typischerweise z.B. einen Träger, der lichtundurchlässig oder transparent, steif oder flexibel sein kann und/oder aus einem Kunststoff, einem Metall oder Glas, insbesondere einem transparenten Polymer, wie Polyester, Glas, Saphir oder Quarz oder im wesentlichen jedem sonstigen Material bestehen kann, das als Träger einer OLED verwendet werden kann.

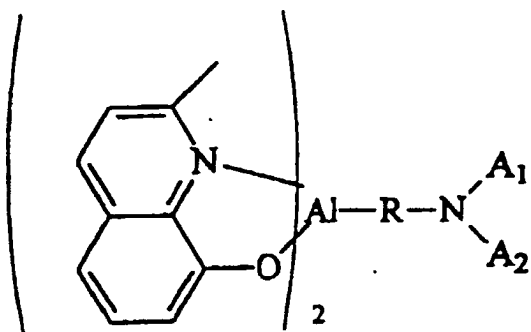
[0138] Die organische lichtemittierende Vorrichtung (OLED) kann eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz enthalten, wobei die Heterostruktur insbesondere eine Ladungsträgerschicht aufweist, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle hat, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, wobei die Elektronentransporteinheit ein 2-Methyl-8-chinolinolatoligand ist, der mit einem Gruppe-III-Metall, wie Al, Ga oder In, koordiniert ist. Die Lochtransporteinheit kann eine aus einem Amin bestehende Lochtransporteinheit sein.

[0139] So wie er hier verwendet wird, kann sich der Ausdruck "Ladungsträgerschicht" auf eine "Lochtransportschicht" (HTL), eine "Elektronentransportschicht" (ETL) oder bei einer OLED, die eine Doppelheterostruktur (DH) aufweist, auf eine "separate Emissionsschicht" beziehen. Die Ladungsträgerschicht, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle hat, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, kann eine Emissionsschicht, wie die ETL einer Einfachheterostruktur (SH), oder die separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur sein. Die Ladungsträgerschicht, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle hat, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, kann auch eine nicht emittierende Schicht, wie eine Elektroneninjektionsverstärkungsschicht, sein, die zwischen der Kathode und der ETL einer OLED angeordnet ist.

[0140] Der Ausdruck "Lochtransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, das Material dazu bringt, durch die Leitung von Löchern für die elektrische Leitung durch die Schicht zu sorgen, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Ausdruck "Elektronentransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf

eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, das Material dazu bringt, durch die Leitung von Elektronen für elektrische Leitung durch die Schicht zu sorgen, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Ausdruck "Lochtransporteinheit aus einem Amin", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Amingruppe, die eine Lochtransporteinheit ist. Solche Lochtransporteinheiten aus einem Amin enthalten typischerweise Stickstoffatome, die direkt mit zwei Phenylgruppen verbunden sind (zusätzlich zu einer Phenylgruppe, die die Ligandenbindung mit dem Gruppe-III-Metall bildet), wobei die beiden Phenylgruppen so miteinander verbunden sein können, dass sie einen heterocyclischen Ring bilden, der den Stickstoff einschließt, beispielsweise eine Carbazolgruppe, oder wobei die beiden Phenylgruppen nicht miteinander verbunden sein können. Jede Phenylgruppe kann mit einer weiteren Phenylgruppe kondensiert sein, die mit dem Stickstoffatom verbunden ist, beispielsweise als eine 1-Naphthylgruppe oder als eine 2-Naphthylgruppe.

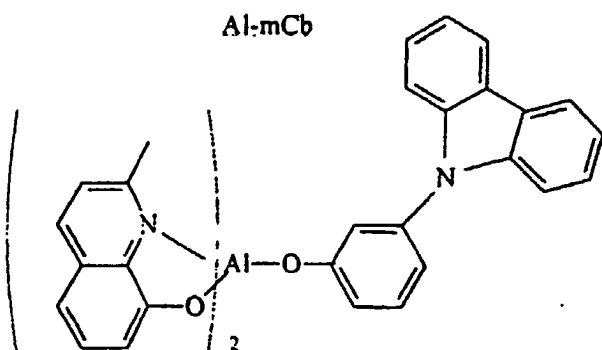
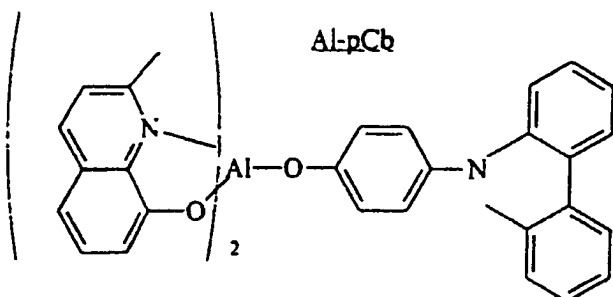
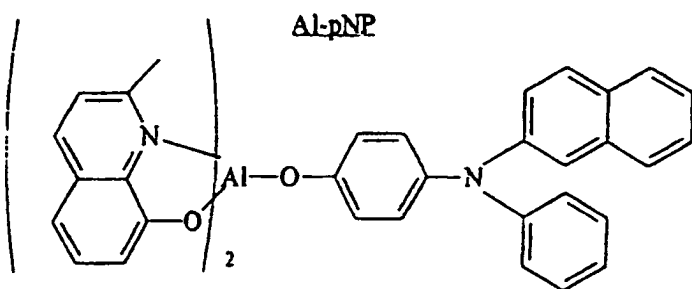
[0141] Eine Verbindung, die die folgende chemische Struktur aufweist



in der A_1 und A_2 jeweils aus einer oder mehreren Phenylgruppen bestehen, die insgesamt für eine Lochtransportfunktionalität sorgen, und -R- eine Alkyl- oder Arylgruppe, vorzugsweise eine Arylgruppe, ist, die imstande ist, eine Ligandenbindung mit einem Gruppe-III-Metall zu bilden. Die Phenylgruppen von A_1 und A_2 können miteinander verbunden sein unter Ausbildung eines heterocyclischen Ringes, der beispielsweise den Stickstoff enthält, so dass beispielsweise eine Carbazolgruppe gebildet wird, oder die Phenylgruppen von A_1 und A_2 können nicht miteinander verbunden sein. Jede Phenylgruppe kann selbst mit einer weiteren Phenylgruppe kondensiert sein und mit dem Stickstoffatom verbunden sein, beispielsweise entweder als eine 1-Naphthylgruppe oder als eine 2-Naphthylgruppe. Die Gruppe -R- kann eine Lochtransportierende substituierende Alkoxid-, Thiolat-Benzoessäuregruppe oder chelatierende Sauerstoff- oder Stickstoffgruppe sein (wie ein substituiertes Acetylacetonat). Bei der Gruppe -R- handelt es sich vorzugsweise um eine p-Amino-substituierte Phenoxidgruppe. Ein anderes Gruppe-III-Metall, wie Ga oder In, kann anstelle des Al enthalten sein.

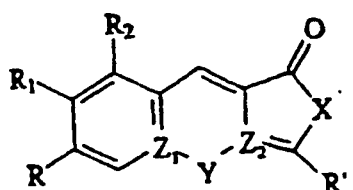
[0142] Der 2-Methyl-8-chinolinolato-Ligand, der mit einem Gruppe-III-Metall, wie Al, koordiniert ist, wirkt als Elektronentransporteinheit. Die Amingruppe wirkt als Lochtransporteinheit. Weil das Molekül sowohl eine Elektronentransporteinheit als auch eine Lochtransporteinheit aufweist, weist eine Ladungsträgerschicht, die aus dem Molekül hergestellt wird, eine hohe Elektronenbeweglichkeit und eine hohe Lochbeweglichkeit auf. Die Verwendung einer derartigen Ladungsträgerschicht beispielsweise als ETL einer Einfachheterostruktur ermöglicht es Löchern, eine beträchtliche Strecke in die ETL zurückzulegen, bevor sie mit einem Elektron unter Bildung eines Excitons rekombinieren. Im Ergebnis ist die Lumineszenzzone einer solchen ETL breiter als die Lumineszenzzone einer ETL, die eine geringe Lochbeweglichkeit aufweist. Dieser breitere Elektrolumineszenzzone kann zu einer längeren Elektrolumineszenzlebensdauer führen. Ähnlich führt die Verwendung einer solchen Ladungsträgerschicht als separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur zu einer Lumineszenzzone, die breiter ist als die Lumineszenzzone einer separaten Emissionsschicht, die eine geringere Loch- oder Elektronenbeweglichkeit aufweist, und zu einer längeren Elektrolumineszenzlebensdauer.

[0143] Vor allem kann es sich bei der Verbindung, die Moleküle aufweist, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, um Bis(2-methyl-8-chinolinolato)[p-(N-phenyl-2-naphthylamino)phenolato]aluminium(III), das als Al-pNP bezeichnet wird, Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(p-carbazolphenolato)-aluminium(III), das als Al-pCb bezeichnet wird, oder Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(m-carbazolphenolato)aluminium(III), das als Al-mCb bezeichnet wird, handeln:



[0144] Versuchsergebnisse zeigen, dass feste Filme aus Al-pCb eine Photolumineszenzemission haben, die etwa 100-mal effizienter als die Emission von Al-pNP ist. Dieser Unterschied kann mit der unterschiedlichen Struktur der beiden Moleküle erklärt werden. Insbesondere hat Al-pCb eine steifere Konformation auf Grund der Carbazoleinheit, was die Moleküle im festen Zustand an einem strahlungslosen Eigen-Quenching hindern kann, was die 100-mal größere Ausbeute der Photolumineszenzemission von Al-pCb, verglichen mit Al-pNB, erklären könnte.

[0145] Die OLED kann eine Emissionsschicht aufweisen, die eine Dotierungsverbindung enthält, die aus der Klasse der Azlactone ausgewählt wird, die die chemische Struktur der Formel F-1:



(F-1)

aufweisen, in der bedeuten:

R Wasserstoff oder eine Gruppe, die eine Donorgruppe oder Akzeptorgruppe, relativ zum Wasserstoff, ist;

R' Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl;

R₁ und R₂ Wasserstoff oder Reste, die verbunden werden unter Ausbildung eines anellierten Rings;

X Sauerstoff, NR₅, worin R₅ Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl bedeutet, Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl;

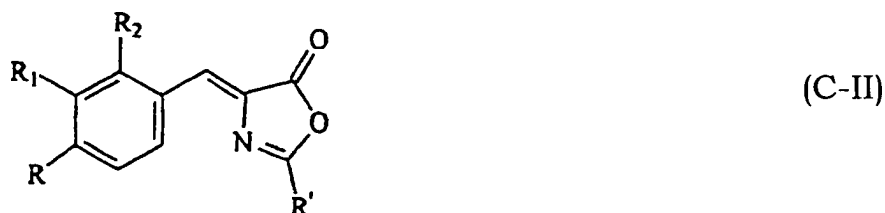
Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom; und

Y ein Metallatom M, wenn Z₁ und Z₂ beide Stickstoffatome sind;

Y Sauerstoff; NR₆, worin R₆ Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl bedeutet; oder Schwefel, wenn entweder Z₁ oder Z₂ ein Kohlenstoffatom ist; oder Y ist nicht vorhanden.

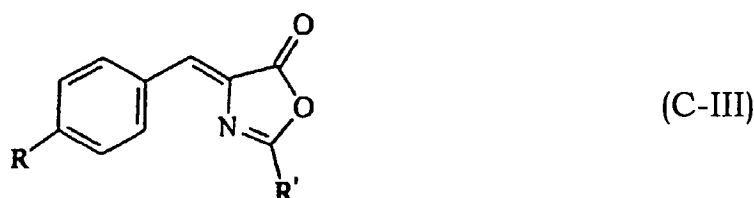
[0146] Repräsentative Donorgruppen schließen die π -Elektronendonorguppen ein, wie -OR, -Br, -NR₃R₄, worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl darstellen. Repräsentative Akzeptorgruppen schließen die π -Elektronenakzeptorgruppen ein, wie -CN, -NO₂ oder Carbonyl-haltige Gruppen.

[0147] Noch spezieller umfasst die OLED eine Emissionsschicht, die eine Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis enthält, die die chemische Struktur der Formel C-II



aufweist, in der R, R', R₁ und R₂ die gleiche Bedeutung wie weiter oben haben.

[0148] Nach einer noch spezielleren repräsentativen Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine OLED, die eine Emissionsschicht aufweist, die eine Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis enthält, die die folgende chemische Struktur der Formel C-III

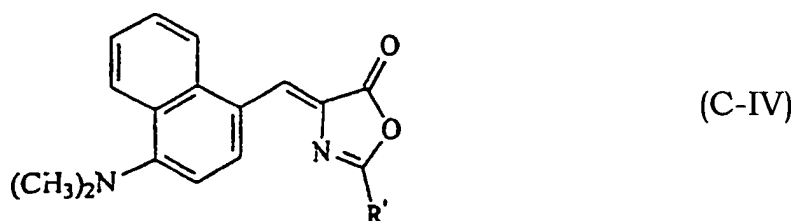


aufweist, in der R und R' die gleiche Bedeutung wie weiter oben haben.

[0149] Noch spezieller kann die Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis die chemische Struktur der Formel C-III aufweisen, in der bedeuten:

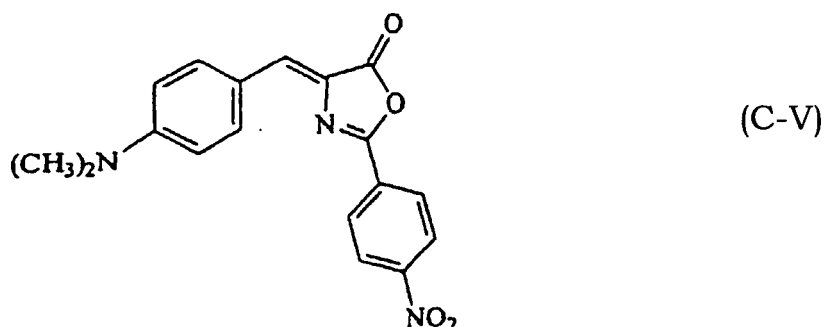
R = H und R' = C₆H₅ (Verbindung 1); R = OOCCH₃ und R' = C₆H₅ (Verbindung 2); R = N(CH₃)₂ und R' = C₆H₅ (Verbindung 3); und R = C(CH₃)₃ und R' = C₆H₅ (Verbindung 4).

[0150] Als eine weitere spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis die chemische Struktur der Formel C-IV

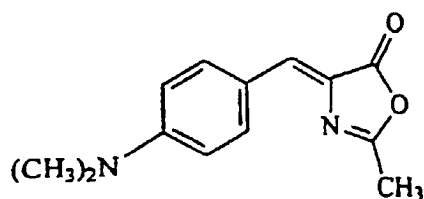


aufweisen, in der R' = C₆H₅ ist (Verbindung 5).

[0151] Als weitere spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis eine chemische Struktur der Formel C-V (Verbindung 6):



oder eine chemische Struktur der Formel C-VI (Verbindung 7) aufweisen:



(C-VI)

[0152] Diese Verbindungen auf Azlacton-Basis können aus p-substituiertem Benzaldehyd und Hippursäurederivaten hergestellt werden. Durch Variation der p-substituierten Donorgruppe kann die Emission vom grünen Bereich in den blauen Bereich des Spektrums geschoben werden, was durch die Ergebnisse in der folgenden Tabelle C1 veranschaulicht wird.

Tabelle C1: Fluoreszenzdaten, die die Absorptionsmaxima und die Photolumineszenzmaxima (PL) der Verbindungen 1–7 zeigen

	Abs.-Max. (nm)	PL-Max. (nm)
Verbindung 1	364 (CH ₂ Cl ₂) 367 (DMSO)	416 (CH ₂ Cl ₂)
Verbindung 2	368 (CH ₂ Cl ₂)	422 (CH ₂ Cl ₂)
Verbindung 3	471 (CH ₂ Cl ₂) 481 (DMSO) 464 (Hexan) 467 (Toluol)	522 (CH ₂ Cl ₂) 552 (DMSO) 464 (Hexan) 500 (Toluol)
Verbindung 4	373 (CH ₂ Cl ₂) 374 (DMSO)	428 (CH ₂ Cl ₂)
Verbindung 5	368 (CH ₂ Cl ₂) 471 (Schulter, CH ₂ Cl ₂)	518 (CH ₂ Cl ₂ , Anreg. = 360 nm) 582 (CH ₂ Cl ₂ , Anreg. = 470 nm)
Verbindung 6	513 (CH ₂ Cl ₂) 518 (DSMO) 498 (Hexan) 499 (Toluol)	734 (CH ₂ Cl ₂ , Anreg. = 320 nm) 752 (CH ₂ Cl ₂ , Anreg. = 520 nm) 406 (DSMO) 524 (Hexan) 602 (Toluol)
Verbindung 7	438 (DMSO)	sehr schwache Emission

[0153] Die Farbe der Fluoreszenz dieser Materialien, die in Tabelle C1 gezeigt werden, ist stark vom Lösemittel abhängig, was für die Emission aus einem Charge-Transfer-Übergang so erwartet wird.

[0154] Weitere spezielle Beispiele für Dotierungsverbindungen auf Azlacton-Basis schließen die chemische Struktur der Formel C-III ein, worin R = OH und R' = C₆H₅ ist, und die chemische Struktur der Formel C-III, worin R = C(CH₃)₃ und R' = CH_{3s} ist.

[0155] Verbindung 6 ist ein Beispiel für eine Verbindung, die ein Charge-Transfer-Netzwerk aufweist, das verschieden vom Netzwerk der Derivate der Verbindung 1 ist. Die Emission stammt in diesem Fall von dem Aminodonor und dem Nitrogruppenakzeptor. Dieser Farbstoff kann entweder im Blauen oder im Grünen gepumpt

werden, um eine rote Emission zu erhalten, wie dies für Verbindung 6 in CH_2Cl_2 gezeigt wird. Verbindung 6 veranschaulicht, dass diese Farbstoffe verschiedene Anregungswellenlängen haben können, die zu einer roten Emission führen. Obwohl die PL-Effizienz für diesen Farbstoff sehr schlecht ist, wird von Derivaten mit anderen Akzeptoren angenommen, dass sie imstande sind, diese Effizienz zu steigern.

[0156] Die in der dotierten OLED für eine repräsentative Verbindung der Formel C-II oder C-III, Verbindung 3, beobachteten Linienbreiten sind schmaler als die für Alq_3 allein gesehenen Linienbreiten, aber breiter als die Linienbreiten, die in Lösung beobachtet werden. Es wird angenommen, dass der Grund hierfür darin liegt, dass das Molekül in der Lösung die Freiheit hat, die ebene Struktur anzunehmen, die durch das Schema, das in Formel C-II gezeigt wird, vorgeschlagen wird, während es im festen Zustand eine Tendenz für eine Verteilung von Diederwinkeln um die Bindung gibt, die den Phenylring, der die Dimethylaminogruppe trägt, mit dem Carbonyleinheit verbindet. Diese Verteilung sorgt für einen Bereich von Energien sowohl für die Absorption als auch für die Fluoreszenz, wodurch die beobachtete Linienbreite vergrößert wird. Die Verteilung verringert auch die gesamte Fluoreszenzquantenausbeute.

[0157] Um diese Verbreiterung im festen Zustand zu vermeiden, können Materialien verwendet werden, die eine arretierte chemische Konfiguration haben, die aus einem steifen oder arretierten Molekül besteht, wie es in Formel C-I gezeigt wird. In diesen Verbindungen werden die Ringgruppen durch die Gruppe Y coplanar gehalten. Während die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die repräsentativen Ausführungsformen der Verbindungen auf Azlacton-Basis der Formel C-II oder C-III veranschaulicht wird, gehören die Azlactone der Formel C-I auch vollständig zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Azlactone, die durch die Formel C-I wiedergegeben werden, schließen die Verbindungen auf Azlacton-Basis der Formeln C-II und C-III ein, sind aber nicht auf diese Verbindungen beschränkt.

[0158] Ein Dotierungsmittel, das imstande ist, die Emissionswellenlänge einer Emissionsschicht, die nur aus einer Wirtsverbindung besteht, zu verschieben, wird in einer Menge zu der Wirtsverbindung gegeben, durch die die Emissionswellenlänge effektiv verschoben wird, so dass die LED-Vorrichtung vorzugsweise Licht emittiert, das vom menschlichen Auge als Licht wahr genommen wird, das nahe bei einer der Primärfarben liegt. Auch wenn es bekannt ist, dass die Charakterisierung der Farbwahrnehmung eine subjektive Aufgabe ist, wurde von der "Comission Internationale de l'Eclairage" (International Commission of Illumination) eine quantitative Chromatizitätsskala entwickelt, die auch als CIE-Standard bekannt ist. Nach diesem Standard kann eine gesättigte Farbe durch einen einzelnen Punkt mit spezifischen quantitativen Koordinaten gemäß den definierten Achsen der Chromatizitätsskala wiedergegeben werden. Dem Fachmann ist verständlich, dass ein derartiger einzelner Punkt auf der CIE-Skala einen Standard oder ein Ziel darstellt, das in der Praxis schwierig zu erreichen ist, glücklicherweise aber auch nicht erreicht werden muss.

[0159] In den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, in denen die OLED vorwiegend eine Primärfarbe erzeugt, ist das Dotierungsmittel in eine Wirtsverbindung enthalten, so dass die OLED Licht emittiert, das vom menschlichen Auge als Licht wahrgenommen wird, das nahe bei einer gesättigten Primärfarbe liegt. Mit der Anwendung der vorliegenden Erfindung wird beabsichtigt, OLEDs zu konstruieren, die durch eine Emission charakterisiert werden können, die nahe bei einem absoluten (oder gesättigten) Chromatizitätswert liegt, wie er durch die CIE-Skala definiert wird. Es ist außerdem beabsichtigt, dass LEDs, in denen die Materialien der vorliegenden Erfindung verwendet werden, eine Displayhelligkeit liefern, die oberhalb von 100 cd/m^2 liegen kann, obwohl etwas niedrigere Werte, vielleicht bis hin zu 10 cd/m^2 , in bestimmten Fällen akzeptabel sein können.

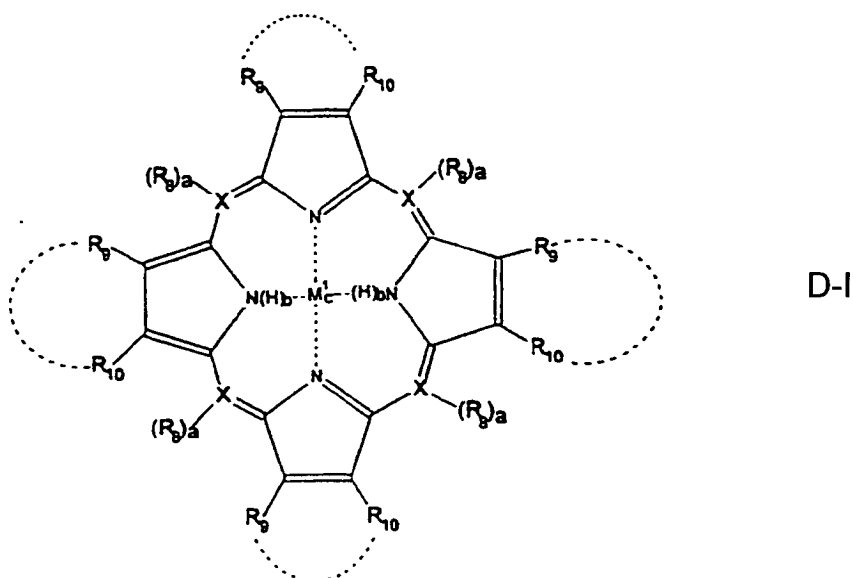
[0160] Die Wirtsverbindungen, wie sie hier definiert sind, sind Verbindungen, die mit Dotierungsmitteln dotiert werden können, damit sie Licht mit den gewünschten spektralen Eigenschaften emittieren. Zu diesen Verbindungen gehören, ohne hierauf eingeschränkt zu sein, beide emittierenden Verbindungen und Wirtsverbindungen, die in US 6,358,631A offenbart werden. Der Begriff "Wirt" wird verwendet, um die Verbindung in der Emissionsschicht zu bezeichnen, die die Funktion der Komponente hat, die die Loch/Elektron-Rekombinationsenergie aufnimmt und dann die Anregungsenergie durch einen Emissions/Absorptions-Energie-Übertragungsvorgang auf die Dotierungsverbindung überträgt, die typischerweise in wesentlich geringeren Konzentrationen enthalten ist. Das Dotierungsmittel kann dann in einen angeregten Zustand relaxieren, der ein etwas niedrigeres Energieniveau aufweist, das vorzugsweise seine gesamte Energie in Form einer leuchtenden Emission in einem gewünschten Spektralbereich abstrahlt. Ein Dotierungsmittel, das 100% der Anregungsenergie des angeregten Zustands abstrahlt, wird als eine Dotierungsmittel bezeichnet, das einen Quantenwirkungsgrad von 100% aufweist. Für Wirt/Dotierungsmittel-Konzentrationen, die in einer farblich verstimmbaren SOLED verwendet werden sollen, wird vorzugsweise die meiste oder sogar die gesamte Anregungsenergie des Wirts auf das Dotierungsmittel übertragen, das die Energie abstrahlt, möglicherweise von einem niedrigeren Energieniveau.

veau, aber mit einer hohen Quantenausbeute unter Erzeugung von sichtbarer Strahlung, die die gewünschte Chromatizität hat. In der vorliegenden Erfindung können Klassen von Azlacton-bezogenen Verbindungen als Dotierungsmittel dienen, die diese anspruchsvollen Anforderungen an die Energieübertragung erfüllen.

[0161] So wie der Ausdruck Wirtsverbindung hier verwendet wird, ist ersichtlich, dass derartige Verbindungen entweder in einer Elektronentransport/Emissionsschicht einer Einfachheterostruktur-OLED-Vorrichtung oder in der separaten Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur-Vorrichtung enthalten sein können. Dem Fachmann ist verständlich, dass es die Verwendung der Dotierungsmittel, die hier offenbart werden, ermöglicht, nicht nur den Bereich der von der OLED emittierten Farben zu vergrößern, sondern auch den Bereich möglicher Kandidaten für Wirtsverbindungen und/oder Dotierungsmittel. Für effektive Wirt/Dotierungsmittel-Systeme hat dementsprechend die Wirtsverbindung, auch wenn sie eine starke Emission in dem Spektralbereich haben kann, in dem das Dotierungsmittel Licht stark absorbiert, vorzugsweise keine Emissionsbande in dem Bereich, in dem das Dotierungsmittel ebenfalls stark emittiert. In Strukturen, in denen die Wirtsverbindung auch die Funktion eines Ladungsträgers hat, müssen zusätzliche Kriterien, wie das Redoxpotential der Verbindung, berücksichtigt werden. Im Allgemeinen stellen aber die spektralen Eigenschaften der Wirtsverbindung und des Dotierungsmittels die wichtigsten Kriterien dar.

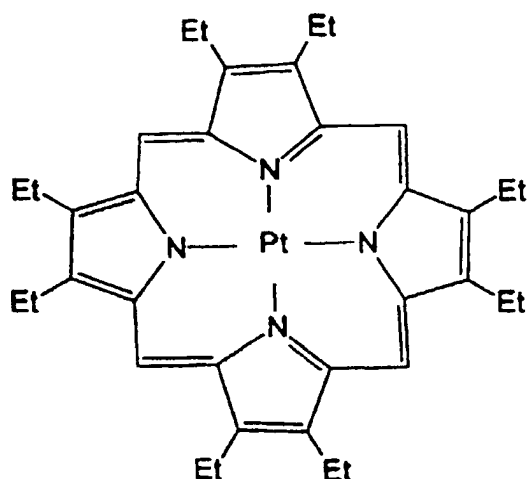
[0162] Die Menge an Dotierungsmittel, die enthalten ist, ist die Menge, die ausreichend ist, um die Emissionswellenlänge des Wirtsmaterials so nahe wie möglich zu einer gesättigten Primärfarbe zu verschieben, wie sie gemäß der CIE-Skala definiert wird. Typischerweise liegt die effektive Menge im Bereich von etwa 0,01 bis 10,0 Mol-%, bezogen auf die Emissionsschicht. Die bevorzugte Menge liegt im Bereich von etwa 0,1 bis 1,0 Mol-%. Das primäre Kriterium für die Bestimmung einer geeigneten Konzentration an Dotierungsmittel ist die Konzentration, die für die Erzielung einer Emission mit den geeigneten spektralen Eigenschaften effektiv ist. Beispielfhaft und ohne eine Einschränkung darzustellen weist die Emission der Vorrichtung, wenn die Menge an Dotierungsmittel auf einem zu niedrigen Niveau liegt, auch eine Lichtkomponente der Wirtsverbindung selbst auf, die bei kürzeren Wellenlängen als der gewünschten Emission des Dotierungsmittels liegt. Umgekehrt, falls die Konzentration des Dotierungsmittels zu groß ist, könnte die Effizienz der Emission durch ein Selbst-Quenching, einen in der Summe strahlungslosen Mechanismus, nachteilig beeinflusst werden. Alternativ können zu hohe Konzentrationen des Dotierungsmittels auch die Loch- oder Elektronentransporteigenschaften des Wirtsmaterials nachteilig beeinflussen.

[0163] Die Emission der OLED kann über einen phosphoreszierenden Zerfallsprozess erhalten werden, wenn die Geschwindigkeit des phosphoreszierenden Zerfalls hoch genug ist, um den Anforderungen an eine Displayvorrichtung zu genügen. Gemäß einer repräsentativen erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Emissionsschicht eine emittierende Verbindung, die die Struktur aufweist, die der Formel D-I



entspricht, in der bedeuten: M = Pt; a = 1; b = 0; c = 1; X = C; und R₈ = H, sowie R₉ = R₁₀ = Et (Ethyl).

[0164] Genauer hat diese Verbindung, Platinocetaethylporphin (PtOEP), die chemische Struktur der Formel D-II:



D-II

[0165] Der Vorteil der Auswahl eines Dotierungsmittels wie PtOEP als emissionsfähiges Material einer OLED hängt unter anderem mit zwei Tatsachen zusammen. Zunächst ist die Photolumineszenz-Quantenausbeute dieses Moleküls wesentlich größer als die Quantenausbeute von TPP. PtOEP hat eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von mehr als 50%, die im festen Zustand sogar 90% beträgt, wohingegen TPP nur eine Quantenausbeute von etwa 10% hat. Die verbesserte Photolumineszenz-Quantenausbeute ermöglicht es, OLEDs zu bauen, die einen höheren Wirkungsgrad haben. Ein zweiter Vorteil, der sich durch die Auswahl einer phosphoreszierenden Verbindung wie PtOEP ergibt, besteht darin, dass die Emission eines derartigen Moleküls von einem Triplettzustand kommt. Ein Molekül, das in einen Triplettzustand angeregt werden kann, bietet die Möglichkeit, dass die Energie von dem nicht-emissionsfähigen Exciton-Triplettzustand auf einen Triplettzustand übertragen wird, der imstande ist, diese Energie strahlend als Phosphoreszenzstrahlung zu emittieren. Obwohl Phosphoreszenz, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Triplettzustand stammt, typischerweise mit einer sehr viel geringeren Geschwindigkeit als Fluoreszenz erfolgt, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Singulettzustand stammt, ist die Phosphoreszenz einer Verbindung wie PtOEP dennoch schnell genug, um die Anforderungen, die an bestimmte Displayvorrichtungen gestellt werden, zu erfüllen. Vor allem eine Verbindung wie PtOEP, bei der die Lebensdauer etwa 7 μs beträgt, wenn sie als Dotierungsmittel in einer Alq_3 -Schicht verwendet wird, kann in Passivmatrixdisplays, die eine Schaltzeit benötigen, die nicht schneller als etwa 10 μsec sein muss, oder in Aktivmatrixdisplays, für die die Schaltzeit nur etwa 10 msec betragen muss, verwendet werden.

[0166] PtOEP kann als Dotierungsmittel in die Alq_3 -Schicht einer ITO/TPD/ Alq_3 /Mg-Ag-OLED eingebracht werden. Das Verhalten solcher PtOEP-dotierten OLEDs ist sehr verschieden von dem Verhalten von OLEDs, die mit TPPs als Dotierungsmittel hergestellt wurden. Bei Konzentrationen an Dotierungsmittel von mehr als 0,5 Mol-% TPP stammt die Emission der OLED ausschließlich vom TPP. Im Gegensatz hierzu wird die Emission bei einer niedrigen bis mäßigen Konzentration an PtOEP-Dotierungsmittel in Alq_3 die Emission bei niedriger Spannung durch die PtOEP-Emission dominiert, mit steigender Spannung erscheint jedoch die Alq_3 -Emission. Bei mäßig hohen Spannungen (z.B. 15 V) stammt die Emission überwiegend vom Alq_3 . Die EL-Spektren für eine mit 0,6 Mol-% PtOEP dotierte OLED sind in [Fig. D2](#) enthalten. Die Spektren für 1,3 Mol-% PtOEP haben in etwa die gleiche Form wie die Spektren, die für die Vorrichtung mit 0,6 Mol-% gezeigt werden. Die Form der Spektren einer OLED, die mit 6 Mol-% PtOEP hergestellt wurde, wird in [Fig. D3](#) gezeigt. Bei Erhöhung der Spannung nimmt die Intensität der roten Emission deutlich zu, ein Beitrag durch eine Alq_3 -Emission wird jedoch nicht beobachtet, nicht einmal bei einer hohen Spannung.

[0167] Es wird angenommen, dass die Erklärung für die Zunahme der Alq_3 -Emission bei zunehmender Spannung mit der unterschiedlichen Lebensdauer der Photolumineszenz von Alq_3 und von PtOEP zusammenhängt. Die PL-Lebensdauer im Fall von Alq_3 beträgt etwa 13 nsec (Nanosekunden) sowohl im festen Zustand als auch in Lösung, während die PL-Lebensdauer von PtOEP in Abhängigkeit vom Medium im Bereich von etwa 10 bis etwa 100 μsec (Mikrosekunden) variiert. Wenn die an die PtOEP-dotierte Vorrichtung angelegte Spannung niedrig gehalten wird, ist die Zahl der Excitonen, die zum PtOEP übertragen werden, klein genug, so dass die angeregten PtOEP-Moleküle mit einer ausreichenden Geschwindigkeit, bezogen auf die Alq_3 -Excitonengeschwindigkeit, relaxieren können, mit dem Ergebnis, dass es immer genug Dotierungsmoleküle für die Energieübertragung vom Alq_3 gibt. Mit zunehmender Spannung werden die verfügbaren PtOEP-Dotierungsmoleküle gesättigt und können nicht schnell genug relaxieren, um mit der Geschwindigkeit mitzuhalten, mit der die Excitonen in dem Alq_3 erzeugt werden. In diesem Bereich höherer Spannungen relaxieren einige der Alq_3 -Excitonen durch strahlende Emission, bevor die Anregungsenergie auf die PtOEP-Moleküle übertragen

werden kann. Bei 6 Mol-% PtOEP ist genug Dotierungsmittel vorhanden, um alle Excitonen einzufangen, die höheren Konzentrationen an Dotierungsmittel führen jedoch zu einem verringerten Gesamtwirkungsgrad.

[0168] Diese Erklärung wird zusätzlich durch die in [Fig. D4](#) gezeigten Ergebnisse unterstützt, in der die PL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Konzentrationen an Dotierungsmittel für PtOEP-dotierte Alq₃-Vorrichtungen gezeigt werden. Bei der niedrigsten Konzentration an Dotierungsmittel von 0,6 Mol-% wird eine breite Emissionsbande, die charakteristisch für Alq₃ ist, beobachtet, während bei der hohen Konzentration an PtOEP-Dotierungsmittel von 6 Mol-% genügend PtOEP vorhanden zu sein scheint, um die gesamte Excitonenenergie vom Alq₃ einzufangen.

[0169] Die Emission der OLEDs auf PtOEP-Basis ist sehr schmalbandig und hat ihr Zentrum bei 645 nm. Diese schmale Bande, die einer gesättigten roten Emission entspricht, hat eine Halbwertsbreite FWHM von etwa 30 nm. Ein Vergleich der PL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Anregungswellenlängen für PtOEP in Lösung, wie in [Fig. D5](#) gezeigt, mit dem EL-Spektrum einer PtOEP-dotierten Alq₃-OLED, zeigt, dass eine PtOEP-dotierte OLED selektiv die schmale Emissionsbande von PtOEP erzeugt, die ihr Zentrum mit einem Peak bei etwa 645 nm aufweist. Diese schmalbandige, hoch gesättigte rote Emission wird unter beinahe vollständiger Abwesenheit der anderen PtOEP-Peaks erzeugt, obwohl ein Vergleich des PL-Anregungsspektrums von PtOEP mit der breiten Emissionsbande vom Alq₃ dazu führen könnte, zusätzliche Banden zu erwarten, die bei etwa 620 nm und etwa 685 nm ihr Zentrum haben, die im PL-Spektrum von gelöstem PtOEP sichtbar sind.

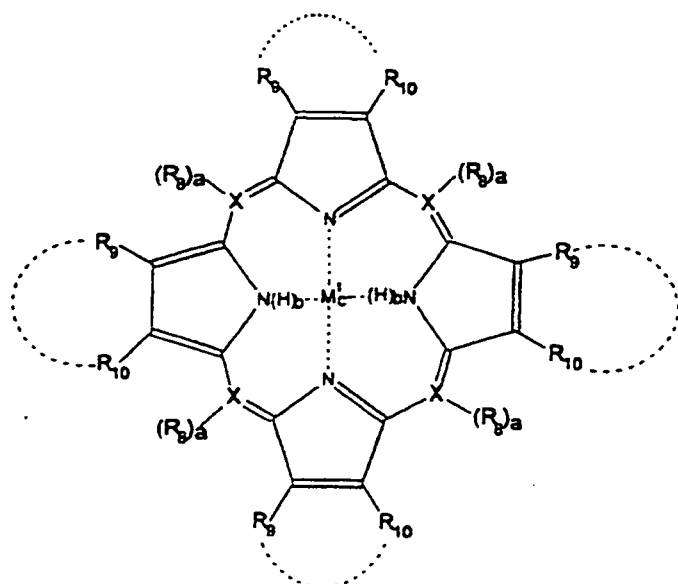
[0170] Das Endergebnis besteht darin, dass die Emission einer PtOEP-dotierten Vorrichtung in Bezug auf die gesättigte rote Emission wesentlich besser ist als die Emission einer TPP-dotierten Vorrichtung, da es kein Tail bei größeren Wellenlängen bzw. keinen Peak oberhalb von 700 nm gibt. Die Quantenwirkungsgrade dieser Vorrichtungen, bei denen es sich um externe Quantenwirkungsgrade handelt, sind in Tabelle D1 aufgelistet. In jedem Fall ist der Wirkungsgrad zusammen mit dem Wirkungsgrad einer Referenz-Vorrichtung (ITO/TPD/Alq₃/Mg-Ag) angegeben, die parallel zur dotierten Vorrichtung hergestellt wurde. Bei niedrigen Spannungen haben die dotierten Vorrichtungen einen besseren Wirkungsgrad, während bei höheren Spannungen die undotierte Vorrichtung einen höheren Wirkungsgrad hat. Diese Ergebnisse zeigen, dass die PtOEP-dotierten Vorrichtungen imstande sind, mit einem Wirkungsgrad betrieben zu werden, der vergleichbar ist mit den Alq₃-dotierten Vorrichtungen des Stands der Technik.

[0171] Die Haltbarkeit von PtOEP-Vorrichtungen, die einige Tage Umgebungseinflüssen ausgesetzt waren, wurde beobachtet, und es wurde festgestellt, dass sie vergleichbar mit undotierten Alq₃-Vorrichtungen und sehr deutlich besser als die Haltbarkeit von Vorrichtungen war, die mit TPP als Dotierungsmittel hergestellt wurden.

Tabelle D1 Externer Quantenwirkungsgrad von PtOEP-dotierten Alq₃-OLEDs, verglichen mit einer undotierten Alq₃-OLED-Referenz

<u>Konz.</u>	<u>Spannung</u>	<u>η (dotiert)</u>	<u>η (Referenz)</u>
0,6 Mol-%	niedrige Spannung (6-7 V)	0,2 %	0,15 %
	hohe Spannung (11-12 V)	0,07 %	0,18 %
1,3 Mol-%	niedrige Spannung (6-7 V)	0,2 %	0,11 %
	hohe Spannung (11-12 V)	0,11 %	0,24 %
6 Mol-%	niedrige Spannung (6-7 V)	0,14 %	0,17 %
	hohe Spannung (11-12 V)	0,07 %	0,2 %

[0172] Derartige OLEDs können beispielsweise in Passivmatrix-Flachpanel-Displays verwendet werden, die Schaltzeiten nicht schneller als etwa 10 µsec haben, in Aktivmatrix-Displays, bei denen die Schaltzeit nur etwa 10 msec betragen muss, oder in Displayanwendungen mit niedriger Auflösung. Die phosphoreszierenden Verbindungen können allgemein unter den phosphoreszierenden Verbindungen ausgewählt werden, die die chemische Struktur der Formel D-I aufweisen:



D-I

worin X ein C- oder N-Atom ist;

R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig unter Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl und substituiertem Aryl ausgewählt werden;

R_9 und R_{10} unter Bildung eines kondensierten Rings miteinander kombiniert werden können;

M_1 ein zweiwertiges, dreiwertiges oder vierwertiges Metall ist; und

a, b und c jeweils 0 oder 1 bedeutet;

wobei, wenn X ein C-Atom ist, a gleich 1 ist; wenn X ein N-Atom ist, a gleich 0 ist; wenn c gleich 1 ist, b gleich 0 ist; und wenn b gleich 1 ist, c gleich 0 ist.

[0173] Die phosphoreszierenden Verbindungen können als weiteres Beispiel auch unter phosphoreszierenden Porphyrinverbindungen ausgewählt werden, die ganz oder teilweise hydriert sein können.

[0174] Zusätzlich zur Auswahl der phosphoreszierenden Verbindungen gemäß ihrer Phosphoreszenzlebensdauer, was für bestimmte Anwendungen bedeuten kann, Verbindungen auszuwählen, die eine Phosphoreszenzlebensdauer von nicht mehr als etwa 10 μ s haben, können die phosphoreszierenden Verbindungen ihrer Fähigkeit entsprechend ausgewählt werden, die Exciton-Triplettenenergie von einem Ladungsträgermaterial effizient einzufangen und dann diese Anregungsenergie als Phosphoreszenz in einer schmalen Emissionsbande zu emittieren, was einer hoch gesättigten Farbe entspricht, was mit PtOEP in einer OLED auf Alq_3 -Basis gezeigt wurde.

[0175] Auch wenn PtOEP sich als Verbindung zu erweisen, die die am meisten gewünschte Kombination von Eigenschaften für die Verwendung als phosphoreszierende Verbindung in einer OLED hat, weist diese Verbindung den Nachteil auf, dass sie die gesättigte rote Emission in der Nähe der Kante der Empfindlichkeitskurve des Auges erzeugt, für die die standardisierte CIE-photopische Antwortfunktion des Auges um etwa 550 nm zentriert ist. Vor allem am blauen und am roten Ende des Spektrums gibt es eine steile Abnahme der Empfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge.

[0176] Es wäre wünschenswert, wenn phosphoreszierende Verbindungen gefunden werden könnten, die eine Emission, die als gesättigte rote Emission wahrgenommen wird, mit einem hohen externen Quantenwirkungsgrad produzieren, jedoch mit schmalen Peaks bei etwas kürzeren Wellenlängen, bei denen es eine wesentlich höhere Empfindlichkeit des Auges gibt. Wenn beispielsweise die Emissionsbandbreite im wesentlichen konstant gehalten werden könnte und der Emissionspeak um etwa 20 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben werden könnte, könnten für eine OLED, die die gleiche Zahl von Photonen erzeugt, beispielsweise eine OLED mit der gleichen Stromstärke und Quantenausbeute, die wahrgenommene Helligkeit der Vorrichtung um einen Faktor von etwa zwei erhöht werden. D.h. obwohl die Zahl der Photonen, die von den beiden Vorrichtungen kommt, gleich sein würde, würde der Normalbetrachter eine Zunahme der Helligkeit bei der Vorrichtung, die den Peak bei der kürzeren Wellenlänge hat, um den Faktor 2 wahrnehmen. Die Emission würde dennoch in einem Bereich liegen, der immer noch als gesättigtes rot wahrgenommen wird, und sie wäre daher immer noch in einer OLED brauchbar.

[0177] Die Emission einer OLED kann über einen phosphoreszierenden Zerfallsprozess erhalten werden, wo-

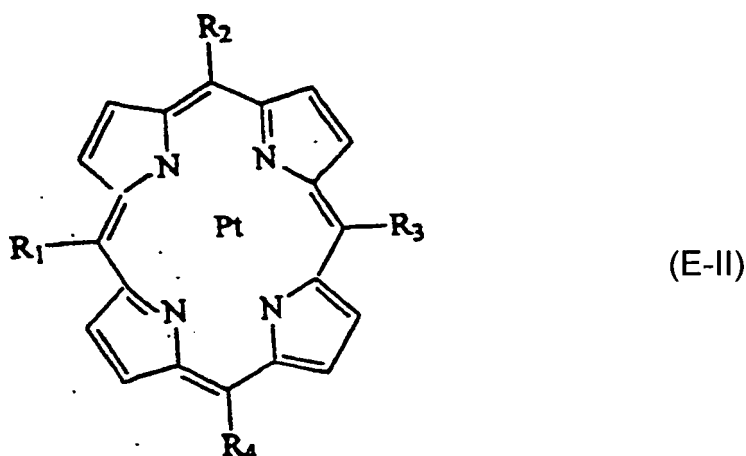
bei der phosphoreszierende Zerfallsgeschwindigkeit schnell genug ist, um den Anforderungen an eine Displayvorrichtung zu genügen, und wobei die phosphoreszierende Dotierungsverbindung vor allem aus einem Platinporphyrin besteht, das eine reduzierte Symmetrie aufweist, beispielsweise verglichen mit der 4-fachen Symmetrie von PtOEP.

[0178] Der Vorteil der Auswahl einer phosphoreszierenden Dotierungsverbindung, wie einer Platinporphyrinverbindung, als Emissionsmaterial einer OLED basiert unter anderem auf zwei besonderen Tatsachen. Erstens kann die Photolumineszenzquantenausbeute für derartige Verbindungen beträchtlich größer sein als für Verbindungen des Stands der Technik, wie TPP. Beispielsweise hat PtOEP eine Photolumineszenzquantenausbeute von mehr als 50%, und sie erreicht im festen Zustand 90%, und TPP hat eine Photolumineszenzquantenausbeute von nur etwa 10%. Eine verbesserte Photolumineszenzquantenausbeute bietet die Möglichkeit, OLEDs mit einem höheren Wirkungsgrad herzustellen.

[0179] Ein zweiter Vorteil, der sich aus der Auswahl einer phosphoreszierenden Verbindung wie Platinporphyrin ergibt, besteht darin, dass die Emission einer derartigen Verbindung typischerweise aus dem Triplettzustand erfolgt. Ein Molekül, das in einen Triplettzustand angeregt werden kann, bietet die Möglichkeit der Übertragung der Energie von einem nicht-emissionsfähigen Exciton-Triplettzustand auf einen Triplettzustand, der imstande ist, diese Energie als Phosphoreszenzstrahlung strahlend zu emittieren. Obwohl Phosphoreszenz, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Triplettzustand ausgeht, typischerweise mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit als Fluoreszenz erfolgt, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Singulettzustand ausgeht, kann die Phosphoreszenz einer Verbindung wie einer Platinporphyrinverbindung schnell genug sein, um den Anforderungen an bestimmte Displayvorrichtungen zu genügen. Insbesondere kann eine Verbindung wie PtOEP, in deren Fall die Lebensdauer etwa 7 μ s beträgt, wenn sie als Dotierungsmittel in einer Alq₃-Schicht verwendet wird, in Passivmatrix-Displays, die Schaltzeiten von nicht schneller als etwa 10 μ s erfordern, oder in einem Aktivmatrix-Display, für das die Schaltzeit nur etwa 10 ms betragen muss, verwendet werden.

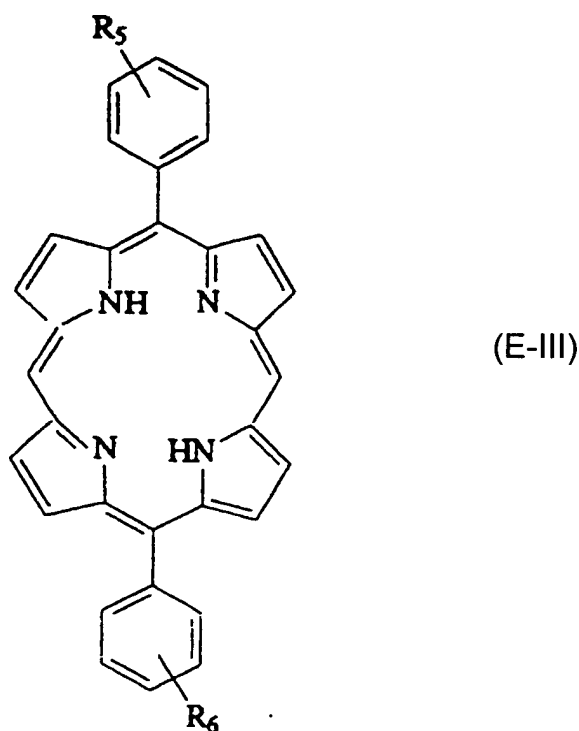
[0180] Ein spezieller Vorteil besteht darin, dass phosphoreszierende Platinporphyrinverbindungen so ausgewählt werden, dass sie einen Emissionspeak aufweisen, der in Richtung des Peaks der Augenempfindlichkeitskurve verschoben ist und gleichzeitig in einem Spektralbereich bleibt, der als gesättigtes rot wahrgenommen wird. Es ist vor allem festgestellt worden, dass durch die chemische Veränderung von Verbindungen wie PtOEP, durch die die Vierfach-Symmetrie des Porphyrinliganden zerstört wird, die Emissionspeaks um etwa 15–30 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben werden können, verglichen mit PtOEP.

[0181] Die OLED kann ein phosphoreszierendes Dotierungsmittel enthalten, das die Struktur der Formel E-II aufweist:



worin die R-Gruppen R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Alkyl, Aryl oder Wasserstoff bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der R-Gruppen verschieden von mindestens einer anderen R-Gruppe ist.

[0182] Noch spezifischer enthalten die OLEDs phosphoreszierende Verbindungen, die die Struktur der Formel E-III haben:



worin R_5 und R_6 eine Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorgruppe, z.B. -F, -CN, oder -OCH₃, sein können und R_5 und R_6 gleich oder verschieden sein können.

[0183] Als repräsentative Verbindungen für eine Verwendung in OLEDs kann die phosphoreszierende Verbindung ausgewählt werden, indem selektiv eine Phenylgruppe in den 5,15-Positionen des Porphyrinrings substituiert wird, wodurch man zu der Platin(II)-5,15-memo-diphenylporphyrin-Verbindung (PtDPP) gelangt, die in [Fig. E1](#) gezeigt wird. Alternativ kann eine Platinverbindung aus einer der verbleibenden 5,15-substituierten Porphyrinverbindungen, die ebenfalls in [Fig. E1](#) gezeigt werden, hergestellt werden. Als repräsentative erfindungsgemäße Ausführungsformen kann die phosphoreszierende Platinporphyrinverbindung aus 5,15-memo-Diphenylporphyrin (H₂DPP), 5,15-memo-Bis(pentafluorphenyl)porphyrin (H₂BPFPP); 5,15-memo-Bis(4-cyanophenyl)porphyrin (H₂BCPP) oder 5,15-memo-Bis(4-anisyl)porphyrin (H₂BAP) hergestellt werden. Derartige Verbindungen können unter Anwendung von Verfahren, wie sie im Folgenden beschrieben werden, hergestellt werden.

[0184] Es wurden OLEDs hergestellt, in denen PtDPP als phosphoreszierende Platinporphyrinverbindung als Dotierungsmittel enthalten ist. Wie in [Fig. E2](#) gezeigt, enthält das Elektrolumineszenzspektrum einer OLED, die PtDPP als Dotierungsmittel in einem Polyvinylcarbazol-Polymergemisch (die als "OLED mit PtDPP-dotiertem Polymer bezeichnet wird) enthält, einen Emissionspeak in der Nähe des Photolumineszenzpeaks von PtDPP in Polystyrol. Diese Peaks waren um etwa 20 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben, verglichen mit dem Elektrolumineszenzspektrum einer OLED, die eine PtDPP-dotierte Alq₃-Schicht aufweist.

[0185] Wie [Fig. E3a](#) zeigt, liefern OLEDs, die aus den Schichten ITO/NPD/Alq₃-PtDPP/MgAg bestehen (PtDPP ist als Dotierungsmittel in der Alq₃-Schicht enthalten), im Fall von OLEDs, die mit 9 V, 15 V oder 24 V betrieben werden, Elektrolumineszenzspektren, die eine schmale Emissionsbande mit einem Peak bei etwa 630 nm aufweisen. Die Vorrichtung auf Alq₃-Basis lieferte bei Erhöhung der Spannung eine kleine Blauverschiebung, die offensichtlich durch die Zunahme der Alq₃-Emission im Spektralbereich von 500 bis 550 nm verursacht wurde. Wie [Fig. E3b](#) zeigt, wird für eine OLED, bei der die Alq₃-Schicht mit PtDPP dotiert ist, der Emissionspeak um etwa 15 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben, verglichen mit dem Emissionspeak, der für eine OLED erhalten wird, bei der die Alq₃-Schicht mit PtOEP dotiert ist. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei OLEDs, die die gleiche Quantenausbeute aufweisen, die OLED, die eine PtDPP-dotierte Alq₃-Schicht enthält, eine 1,4-fach größere Helligkeit haben würde wie die OLED, die eine PtOEP-dotierte Alq₃-Schicht aufweist.

[0186] Die praktische Bedeutung der Herstellung von OLEDs, bei denen der Emissionspeak eine Blauverschiebung von 15–20 nm aufweist, kann durch die Daten veranschaulicht werden, die in der rechten Ecke des CIE-Chromatizitätsdiagramms gezeigt werden, das in [Fig. E4](#) gezeigt wird. In dieser Figur wird die CIE-Chromatizitätskurve gezeigt, in die die (x,y)-Koordinaten gesättigter monochromatischer Linien bei 600, 650 bzw.

700 nm eingeschlossen sind. Die (x,y)-Koordinaten der Emission, die von einer OLED erzeugt wird, die eine PtDPP-dotierte Alq₃-Schicht aufweist, werden mit OLEDs verglichen, die andere rot emittierende Dotierungsmittel, wie DCM2, Indigo und PtOEP, enthalten.

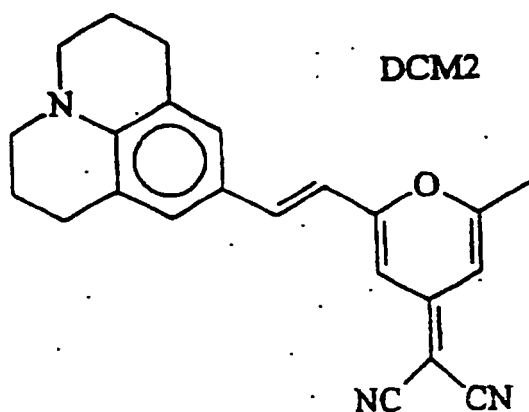
[0187] Durch die Verwendung der CIE-standardisierten photopischen Antwortkurve für die Empfindlichkeit des menschlichen Auges, die in [Fig. E5](#) als gestrichelte Linie gezeigt wird, kann die relative Helligkeit bei einem bestimmten photopischen Leistungsniveau bestimmt werden, indem die Überlappung der normierten Emissionsspektren mit der photopischen Antwortkurve berechnet wird, was mit Hilfe der folgenden Gleichung geschieht:

$$I_{\text{lumen}} \propto \int (\text{photopische Antwort})(\text{EL - Spektrum})d\lambda$$

worin I_{Lumen} die wahrgenommene Intensität in Lumen ist. Diese Funktion kann als das Lichtüberlappungsintegral bezeichnet werden. Wie durch die repräsentativen Daten veranschaulicht wird, die in [Fig. E5](#) gezeigt werden, ist das Lichtüberlappungsintegral einer PtDPP-emittierenden Diode, 0,17 (relative Einheiten) deutlich größer als das Integral einer PtOEP-emittierenden OLED, 0,13. Das Endergebnis ist, dass für eine PtDPP-emittierende OLED die CIE-Koordinaten im gesättigten Rotbereich des Chromatizitätsdiagramms bleiben, während die wahrgenommene Helligkeit bis zu 40% oder darüber größer ist als für eine PtOEP-emittierende OLED.

[0188] Obwohl das Lichtüberlappungsintegral einer DCM2-emittierenden OLED beträchtlich größer wäre als im Fall von PtDPP oder PtOEP (0,19 gegenüber 0,17 bzw. 0,13), d.h. falls das gleiche photopische Leistungsniveau realisiert werden könnte, ist eine DCM2-emittierende OLED tatsächlich nicht annähernd so hell, denn der Quantenwirkungsgrad einer DCM2-emittierenden OLED ist wesentlich geringer als der Quantenwirkungsgrad, der im Fall von OLEDs erzielt werden kann, die mit den phosphoreszierenden Pt-haltigen Verbindungen hergestellt werden.

[0189] DCM2, das eine Struktur hat, die der Formel



entspricht, ist als rot emittierendes Chromophor beschrieben worden, das in OLED-Anwendungen brauchbar ist. C. W. Tang et al., Electroluminescence of doped organic thin films, J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989).

[0190] Die organischen lichtemittierenden Vorrichtungen können eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz haben, die eine Lochtransportschicht mit einer Glasstruktur aufweist. Die Lochtransportschicht enthält eine Verbindung, die eine symmetrische Molekülstruktur aufweist. Die Endgruppen des symmetrischen Moleküls sind lochtransportierende Amineinheiten, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Areen aufweisen.

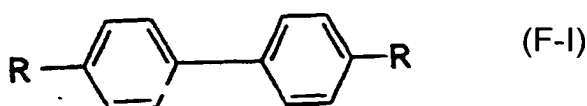
[0191] Der Ausdruck "ungesättigte Bindung", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Bindung, in der mindestens eine Doppelbindung enthalten ist. Der Ausdruck "Aren", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf einen Kohlenwasserstoff, der mindestens einen aromatischen Ring enthält. Der Ausdruck "symmetrisch", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Molekül, das einen Punkt aufweist, um den das Molekül symmetrisch ist. So wie er hier verwendet wird, kann sich der Ausdruck "Ladungsträgerschicht" auf eine "Lochtransportschicht" (HTL), eine "Elektronentransportschicht" (ETL) oder im Fall einer OLED, die eine Doppelheterostruktur (DH) aufweist, eine "separate Emissionsschicht" beziehen. Der Ausdruck "Lochtransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, dafür sorgt, dass das Material überwiegend durch die Leitung von Löchern für die elektrische Leitfähigkeit durch die Schicht sorgt, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Aus-

druck "Elektronentransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, dafür sorgt, dass das Material überwiegend durch die Leitung von Elektronen für die elektrische Leitfähigkeit durch die Schicht sorgt, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Ausdruck "Lochtransporteinheit aus einem Amin", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Amingruppe, die eine Lochtransporteinheit ist. Derartige Lochtransporteinheiten aus einem Amin enthalten Stickstoffatome, die unmittelbar mit mindestens zwei Phenylgruppen verbunden sind, wobei die beiden Phenylgruppen miteinander verbunden sein können, so dass ein heterocyclischer Ring gebildet wird, der das Stickstoffatom einschließt, beispielsweise eine Carbazolgruppe, oder die beiden Phenylgruppen können ohne Verbindung miteinander bleiben. Jede Phenylgruppe kann selbst mit einer weiteren Phenylgruppe kondensiert sein, die mit dem Stickstoffatom verbunden ist, beispielsweise als 1-Naphthylgruppe oder als 2-Naphthylgruppe.

[0192] Ohne dass hiermit beabsichtigt ist, sich auf eine bestimmte Theorie oder einen bestimmten Mechanismus zur genauen Erklärung der Frage, wie oder warum derartige Materialien gute Lochleitungseigenschaften haben, einzuschränken, haben die Untersuchungen des Erfinders zur Elektronenstruktur mit Hilfe von halbempirischen theoretischen Methoden gezeigt, dass ein Molekül, das Endgruppen aufweist, die Lochtransporteinheiten sind, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweisen, Löcher aufweist, die auf die Endgruppen delokalisiert sind. Ein derartiges Molekül ist 4,4'-(N,N'-Bisiminostilben)biphenyl (ISB). Im Gegensatz hierzu ist die normale Situation in Aminen, wie TPD und NPD, für das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms so, dass es über die Biphenylgruppe konjugiert ist, so dass das Loch überwiegend auf der Biphenylgruppe delokalisiert ist. Die Wichtigkeit der ungesättigten Bindung kann gezeigt werden, indem 4,4'-(N,N'-Iminodibenzyl)biphenyl (IDB) untersucht wird, das die gleiche Struktur wie ISB hat mit dem Unterschied, das IDB eine gesättigte Bindung zwischen den Aminophenylgruppen aufweist, während diese Bindung bei ISB ungesättigt ist. Die Analyse der Erfinder zeigt, dass IDB ein freies Elektronenpaar am Stickstoff hat, das über die Biphenylgruppe konjugiert ist, während bei ISB das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an die Stilbengruppe und nicht an die Biphenylgruppe gekoppelt ist. In dem Ausmaß, in dem das Loch delokalisiert ist, ist es über die Stilbengruppe verteilt. Diese Delokalisation hilft, das Loch am äußeren Ende des ISB-Moleküls und nicht auf dem Biphenyl zu halten, wo es von benachbarten Molekülen abgeschirmt wäre. Indem das Loch am äußeren Ende des Moleküls gehalten wird, erhält es mehr Kontakt mit benachbarten Molekülen und wird die Häufigkeit einer Lochübertragung auf benachbarte Moleküle erhöht, was zu guten Lochleitungseigenschaften führt.

[0193] Weiterhin zeigt die Analyse der Erfinder, dass an Molekülen, die Endgruppen aufweisen, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweisen, Substitutionen vorgenommen werden können und dass die Löcher dann immer noch an den Enden oder im Randbereich des Moleküls und nicht im Zentrum delokalisiert sind.

[0194] Insbesondere gehören zu den Verbindungen, die erfindungsgemäß brauchbar sind, die symmetrischen Verbindungen, die eine Biphenylbrücke aufweisen, die der Formel F-I



entspricht, worin R eine Lochtransporteinheit aus einem Amin ist, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweist. Das Molekül, das der Formel F-I entspricht, ist symmetrisch, weil es einen Punkt im Zentrum der Biphenylbrücke zwischen den beiden R-Gruppen gibt, um die das Molekül symmetrisch ist. Der Ausdruck "symmetrisch", wie er hier verwendet wird, erfordert, dass es auf beiden Seiten des Symmetriepunktes Atome gibt, die die gleiche Sequenz von Bindungen zwischen den Atomen aufweisen, d.h. die R-Gruppen müssen identische Atome aufweisen, die in identischer Sequenz verbunden sind, wobei Unterschiede in den Positionen der Atome aufgrund von Verdrehungen der Bindungen zulässig sind.

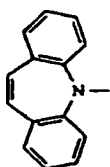
[0195] Weitere brauchbare Verbindungen sind symmetrische Verbindungen, die eine Phenylbrücke aufweisen, die der Formel F-II



entspricht, worin R die gleiche Bedeutung wie weiter oben hat.

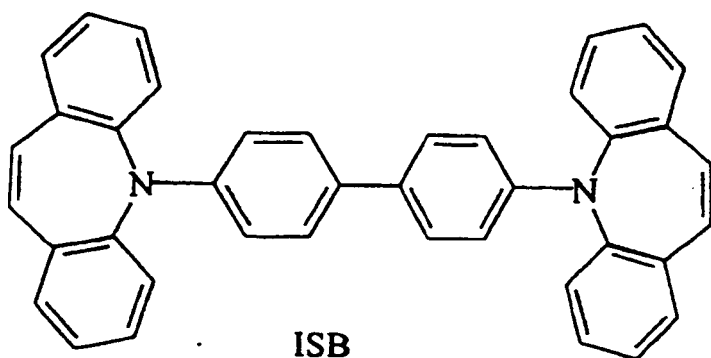
[0196] Ein Beispiel für eine R-Gruppe, die eine Lochtransporteinheit aus einem Amin ist, die eine ungesättigte

Bindung zwischen zwei Arenen aufweist, entspricht der Formel F-III



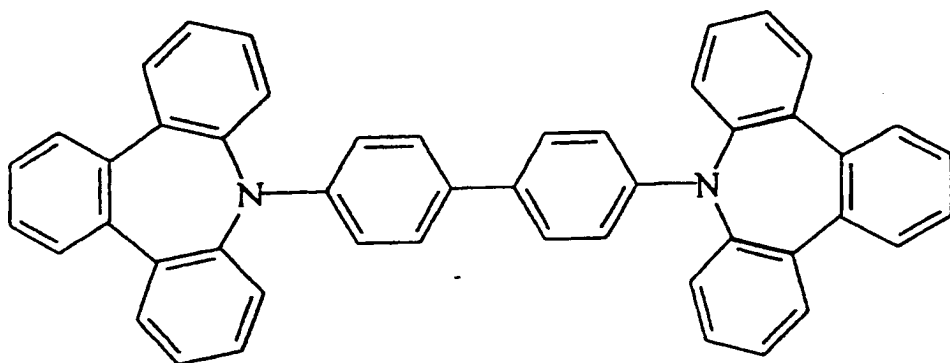
(F-III),

worin die beiden Phenylgruppen die Arene sind und die Ethenylgruppe die ungesättigte Bindung zwischen den beiden Arenen darstellt. Bei Verwendung der R-Gruppe der Formel F-III in dem Molekül der Formel F-I schließt die vorliegende Erfindung demnach ISB ein, das der Formel F-IV entspricht:



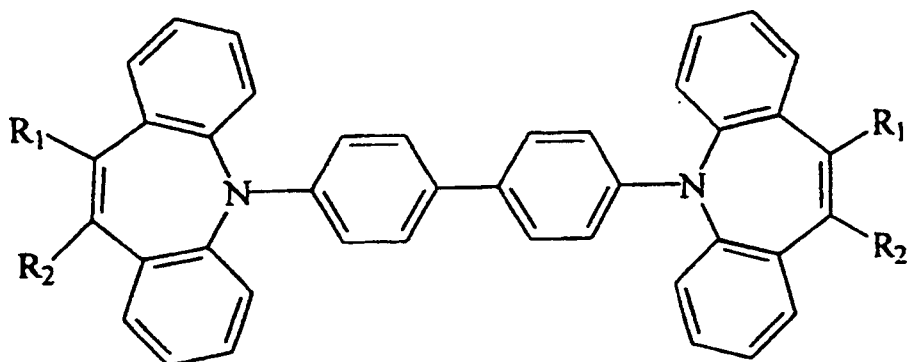
(F-IV)

[0197] Die Ethenylgruppen von ISB können substituiert sein, bleiben aber die ungesättigte Bindung zwischen den beiden Arenen. Die ungesättigte Bindung kann beispielsweise durch eine Phenylengruppe bereitgestellt werden, was zu einem Molekül führt, das eine Struktur aufweist, die der Formel F-V entspricht:



(F-V)

[0198] Alternativ können die Ethenylgruppen von ISB substituiert sein, so dass ein Molekül resultiert, das eine Struktur aufweist, die der Formel F-VI entspricht:



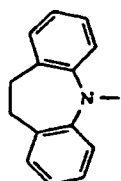
(F-VI)

worin R_1 und R_2 ausgewählt werden unter Alkyl-, Phenyl-, substituierten Alkyl- und substituierten Phenylgruppen. R_1 kann die gleiche Gruppe wie R_2 sein, oder R_1 und R_2 können verschieden sein.

[0199] Von den Substitutionen, die zu den Molekülen der Formeln F-V und F-VI führen, wird erwartet, dass sie dazu beitragen, die Lochdelokalisierung an die Enden des Moleküls zu verschieben. Zusätzlich erhöhen die Substitutionen das Molekulargewicht des Moleküls und können zu einer höheren T_g führen.

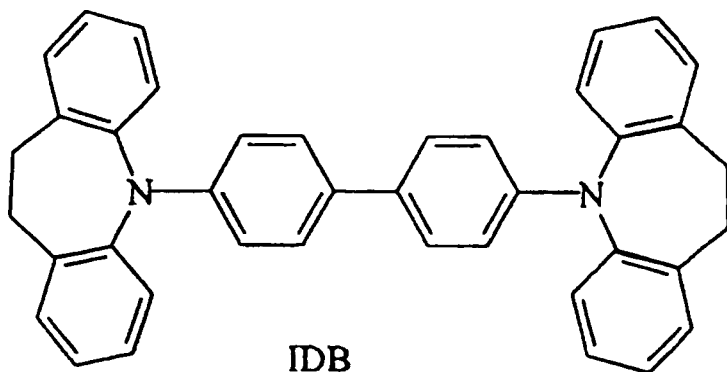
[0200] In einer herkömmlichen Einzelheterostruktur-OLED ist das Emissionsmaterial die ETL, und die HTL muss eine Absorptionsenergie haben, die größer ist als die Absorptionsenergie der ETL. Im Ergebnis ist es bevorzugt, dass Substitutionen, die am ISB vorgenommen werden, nicht zu einer deutlichen Verschiebung des Elektronenspektrums führen, falls das resultierende Molekül in einer Einfachheterostruktur-OLED, die eine emissionsfähige ETL aufweisen, verwendet werden soll.

[0201] Um den Unterschied zu ISB aufzuzeigen, kann ein Molekül verwendet werden, das eine R-Gruppe aufweist, die eine Lochtransporteinheit aus einem Amin ist, die eine gesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweist. Eine derartige R-Gruppe entspricht der Formel F-VII:



(F-VII)

[0202] Die Verwendung der R-Gruppe der Formel F-VII in dem Molekül der Formel F-I führt zu 4,4'-(N,N'-Aminodibenzyl)biphenyl (IDB), das der Formel F-VIII entspricht:



(F-VIII)

[0203] Die thermischen Eigenschaften und andere physikalische Eigenschaften von ISB und IDB sowie die entsprechenden Eigenschaften ihrer Phenylen-überbrückten Analoga werden in Tabelle F1 angegeben:

TABELLE F1: Physikalische Daten für ISB, IDB und deren Phenylüberbrückten Analoga

Verbindung	Schmelzpunkt (° C)	T _g (° C)	λ _{max} abs. (nm)	λ _{max} PL (nm)
ISB	317	110	300, 340	530
IDB	–	117	320	402
	–	73	315	368
	310	110	290, 340	444, 488

[0204] Die T_g sowohl von ISB (110°C) als auch IDB (117°C) liegt deutlich höher als die T_g von HTL-Materialien,

die üblicherweise in OLEDs verwendet werden, wie TPD (65°C) und NPD (105°C), bei denen es sich um Materialien handelt, die herkömmlicherweise in OLEDs verwendet werden. Im Ergebnis können OLEDs, in denen ISB oder IDB als HTL verwendet wird, bei einer höheren Temperatur betrieben werden als OLEDs, in denen TPD oder NPD verwendet wird, und von diesen OLEDs wird erwartet, dass sie eine längere Lebensdauer haben, wenn sie bei der gleichen Temperatur betrieben werden.

[0205] Wie weiter unten detaillierter beschrieben wird, wurden zwei verschiedenen Typen von OLEDs unter Verwendung von ISB und IDB als HTL-Materialien hergestellt. Ähnliche OLEDs wurden unter Verwendung von TPD und NPD als HTL-Materialien hergestellt. Beide OLED-Typen beginnen mit einem ITO-beschichteten Träger als einer Anode und verwenden eine Mg-Ag-Kathode. Die einfachste untersuchte OLED-Struktur bestand aus ITO/HTL/Alq₃/Mg-Ag. Eine etwas kompliziertere Struktur verwendet ein Kupferphthalocyanin, CuPc, zur Lochinjektion, d.h. ITO/CuPc/HTL/Alq₃/Mg-Ag. Die Verwendung von CuPC als lochinjizierendes Material, wie sie in US 5998803A offenbart wird, kann für verbesserte Quantenausbeuten sorgen. Wie in Tabelle F2 veranschaulicht wird, wurde für beide Typen von OLEDs beobachtet, dass OLEDs, die ISB als HTL verwenden, eine höhere Leistungsfähigkeit aufweisen gegenüber den OLEDs, die IDB verwenden, und dass OLEDs, die ISB verwenden, eine Leistungsfähigkeit aufweisen, die mit der Leistungsfähigkeit von OLEDs vergleichbar ist, die NPD verwenden.

TABELLE F2

	Quantenwirkungsgrad mit CuPc-Schicht	Quantenwirkungsgrad ohne CuPc-Schicht	V bei 0,1 mA mit CuPc-Schicht	V bei 0,1 mA ohne CuPc-Schicht	Leistung Q.W. mit CuPc-Schicht bei 200 Cd/m ² (W/W)	Leistung Q.W. ohne CuPc-Schicht bei 200 Cd/m ² (W/W)	Leuchtdichte bei 5 mA für 1 mm-Punkt mit CuPc-Schicht	Leuchtdichte bei 5 mA ohne mm-Punkt ohne CuPc-Schicht
ISB	0,58 %	0,62 %	7,5 V	9,0 V	0,174	0,156	8460	8930
IDB	0,30 %	0,15 %	9,5 V	12,9 V	0,071	0,025	1510 bei 1 mA	470 bei 1 mA
α -NPD	0,85 %	0,88 %	7,3 V	8,65 V	0,285	0,251	12550	12925
TPD	0,78 %	0,93 %	8,25 V	9,20 V	0,230	0,250	11280	13865

[0206] Die Quantenausbeuten, die Einschaltsspannungen und die Energiewirkungsgrade der Vorrichtungen

auf ISB-Basis sind sehr gut, und die höhere T_g deutet darauf hin, dass die OLEDs auf ISB-Basis eine deutlich verbesserte Lebensdauer haben könnten und dass sie bei höheren Temperaturen betrieben werden können als OLEDs auf NPD- und TPD-Basis. Die Ähnlichkeit der Eigenschaften von TPD-, NPD- und ISB-OLED-Vorrichtungen kann auch in den [Fig. B1](#) und [Fig. B2](#) gesehen werden. Die Stromstärke-Spannungs-Diagramme der OLEDs, die mit TPD, NPD und ISB hergestellt wurden, sind nahezu ununterscheidbar, während für IDB das Ergebnis schlechter ausfällt.

[0207] Tabelle 2 zeigt ebenfalls, dass OLEDs, in denen ISB als HTL verwendet wird, in mehrerer Hinsicht deutlich bessere Eigenschaften haben als OLEDs, in denen IDB als HTL verwendet wird. Die OLEDs auf ISB-Basis haben einen höheren Quantenwirkungsgrad, benötigen eine niedrigere Spannung, um die gleiche Stromstärke zu erreichen, und haben eine größere Leuchtdichte bei der gleichen Stromstärke. ISB und IDB sind beide symmetrische Moleküle, die eine hohe T_g aufweisen. Der einzige strukturelle Unterschied zwischen ISB und IDB besteht darin, dass ISB eine ungesättigte Bindung zwischen den Aminophenylgruppen aufweist, während die Bindung von IDB gesättigt ist. Dieser Unterschied in den Eigenschaften von OLEDs, in denen ISB und nicht IDB verwendet wird, stimmt damit überein, dass ISB die besseren Lochleitungseigenschaften als IDB hat. Während die T_g von IDB etwas höher liegt als die T_g von ISB, wird von dieser höheren T_g allein nicht angenommen, dass sie die OLED-Eigenschaften in dem hier beobachtete Ausmaß verändert.

[0208] Repräsentative Materialien, die in einer repräsentativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als die lochinjizierende Anodenschicht verwendet werden können, schließen vor allem ITO, Zn-In-SnO₂ oder SbO₂, oder im Wesentlichen jedes andere Material, das als die lochinjizierende Anodenschicht einer OLED verwendet werden kann, ein.

[0209] Repräsentative Materialien, die als ein Glas vorliegen, sind für die Verwendung in der HTL einer OLED wünschenswert, anstelle eines kristallinen oder polykristallinen Materials, weil Gläser imstande sind, eine höhere Durchsichtigkeit zu liefern, und weil sie bessere Gesamtladungsträgereigenschaften ergeben, verglichen mit den polykristallinen Materialien, die typischerweise entstehen, wenn dünne Filme der kristallinen Form des Materials hergestellt werden. Repräsentative Materialien, die in der Lochtransportschicht in einer repräsentativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen vor allem ein:

N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1-1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD)

4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (α -NPD) oder

4,4'-Bis[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (β -NPD).

[0210] Repräsentative Materialien, die als Lochtransportschicht verwendet werden können, schließen insbesondere Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq₃) oder 4,4'-Di(N-carbazolo)diphenyl (CBP) ein.

[0211] Repräsentative Materialien, die, sofern vorhanden als die separate Emissionsschicht verwendet werden können, schließen vor allem farbstoffdotiertes Alq₃ oder im Wesentlichen jedes andere Material ein, das als die separate Emissionsschicht einer OLED verwendet werden kann.

[0212] In den Fällen, in denen die OLEDs der vorliegenden Erfindung in Kombination mit einer anderen OLED verwendet werden, um eine SOLED-Struktur zu bilden, die eine metallische Kathodenschicht enthält, können die Materialien, die als die elektroneninjizierende metallische Kathodenschicht verwendet werden, vor allem Mg-Ag, Li-Ag oder Ca oder im Wesentlichen jedes andere Material einschließen, das als metallische Kathodenschicht einer OLED verwendet werden kann.

[0213] Die isolierende Schicht, sofern vorhanden, kann aus einem isolierenden Material bestehen, wie SiO₂, SiN_x oder AlO₂, oder im Wesentlichen jedem anderen Material, das als isolierendes Material in einer OLED verwendet werden kann, das durch eine Vielzahl von Verfahren, wie plasmaverstärktes CVD-Beschichten (PECVD), Elektronenstrahlabscheidung, etc. abgeschieden werden kann.

[0214] Die OLEDs der vorliegenden Erfindung haben den Vorteil, dass sie vollständig aus vakuumabgeschiedenen molekularen organischen Materialien hergestellt werden können. Ein vakuumabgeschiedenes Material ist ein Material, das in einem Vakuum abgeschieden werden kann, das typischerweise einen Hintergrunddruck von weniger als einer Atmosphäre, vorzugsweise von etwa 10⁻⁵ bis etwa 10⁻¹¹ Torr für die Vakuumabscheidung, oder von etwa 50 Torr bis etwa 10⁻⁵ Torr für das Aufdampfen von Schichten hat.

[0215] Auch wenn man nicht auf die hier angegebenen Dickebereiche eingeschränkt ist, kann der Träger eine Dicke von nur 10 μ m aufweisen, wenn er in Form eines flexiblen Trägers aus einer Kunststoff- oder Metallfolie, wie einer Aluminiumfolie vorliegt, oder er kann wesentlich dicker sein, wenn er in Form eines steifen, transpa-

renten oder undurchsichtigen Trägers vorliegt, und wenn der Träger aus einem Displaydriver auf Siliciumbasis besteht, kann die ITO-Anodenschicht eine Dicke von etwa 500 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$) bis mehr als etwa 4000 Å haben; die Lochtransportschicht kann eine Dicke von etwa 50 Å bis mehr als etwa 1000 Å haben, die separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur, sofern vorhanden, kann eine Dicke von etwa 50 Å bis etwa 200 Å haben; die Elektronentransportschicht kann eine Dicke von etwa 50 Å bis etwa 1000 Å haben, und die nicht-metallische Kathodenschicht kann eine Dicke von etwa 400 Å bis mehr als etwa 1500 Å haben, wobei eine Dicke von etwa 400–1000 Å bevorzugt und eine Dicke von etwa 500 Å noch bevorzugter ist.

[0216] Obwohl es in Abhängigkeit davon, ob die Vorrichtung eine Einfachheterostruktur oder eine Doppelheterostruktur aufweist und ob die Vorrichtung eine SOLED oder eine einzelne OLED ist, ob die Vorrichtung eine TOLED oder eine IOLED ist, ob die OLED dafür vorgesehen ist, eine Emission in einem bevorzugten Spektralbereich zu erzeugen oder ob weitere andere Variationen hinsichtlich des Aufbaus verwendet werden, beträchtliche Variationen hinsichtlich des Typs, der Zahl, der Dicke und der Reihenfolge der vorhandenen Schichten gibt, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Vorrichtungen, in denen die OLED aus einer Heterostruktur zur Erzeugung der Elektrolumineszenz besteht, wobei die Heterostruktur eine Kathode einschließt, die eine leitfähige nichtmetallische Schicht in einem niederohmigen elektrischen Kontakt mit einer halbleitenden organischen Schicht umfasst.

[0217] Die verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können in eine optoelektronische Vorrichtung eingebaut werden, die sich in einem Fahrzeug, einem Computer, einem Fernseher, einem Drucker, einer großflächigen Wand, einem Theater- oder Stadionbildschirm, einer Reklametafel oder einem Schild befindet.

[0218] Weiterhin kann, auch wenn das Verfahren gemäß Anspruch 1 mit Ausführungsformen veranschaulicht wird, in denen die hochtransparente nichtmetallische Kathode in eine OLED eingebaut ist, praktisch jede Art von optoelektronischer Vorrichtung, die eine Anode und eine Kathode aufweist, eine hochtransparente nichtmetallische Kathode aufweisen, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde. Die nichtmetallischen Kathoden können vor allem in einer OLED, einer Solarzelle, einem Phototransistor, einem Laser oder einem Photodetektor enthalten sein.

[0219] Die Erfindung wird im Folgenden detailliert beschrieben mit dem Ziel der Darstellung, wie bestimmte spezifische repräsentative Ausführungsformen der Erfindung erzeugt werden können, wobei die Materialien, Apparate und Verfahrensschritte als Beispiele zu verstehen sind, die nur als veranschaulichend zu verstehen sind.

ERFINDUNGSGEMÄSSE BEISPIELE

A. Beispiele für OLEDs, die eine nichtmetallische Kathode enthalten

Beispiel A1

[0220] Es wurden OLEDs unter Anwendung bekannter Verfahren hergestellt mit dem Unterschied, dass die OLEDs eine nichtmetallische ITO-Kathodenschicht anstelle einer metallischen Kathodenschicht enthalten. Zusätzlich ist eine Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht zwischen der ITO-Kathode und einer Alq_3 -Elektronentransportschicht enthalten. Bei den ITO/Borsilicat-Trägern, die im Handel erworben wurden, hatte die ITO-Schicht eine Dicke von etwa 1500 Å. Die organischen Schichten wurden thermisch in einer Standardvakuumglocke bei einem Druck von 1×10^{-6} Torr abgeschieden. Die α -NPD-Schicht wurde in einer Dicke von etwa 350 Å abgeschieden, die Elektronentransportschicht wurde in einer Dicke von etwa 450 Å abgeschieden, und Kupferphthalocyanin (CuPc) oder Zinkphthalocyanin (ZnPc) wurde in einer Dicke von etwa 60 Å abgeschieden. Die oberste ITO-Kathodenschicht wurde durch RF-Sputtering bei niedrigen Leistungen abgeschieden und hatte eine Dicke von etwa 650 Å. Es wurden außerdem OLEDs hergestellt, die eine CBP-Schicht zwischen der CuPc -Schicht und der Alq_3 -Schicht enthalten. Derartige OLEDs zeigten Leistungsmerkmale, die vergleichbar waren mit den OLEDs, in denen keine CBP-Schicht vorhanden war.

[0221] Die Vorrichtungen wurden durch Messung der Stromstärke-Spannungskurven, der Leuchtdichte-Stromstärke-Kurven, der Elektrolumineszenzspektren und der Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren charakterisiert. Repräsentative Daten werden in den [Fig. A3–Fig. A11](#) gezeigt.

[0222] Die Ergebnisse wurden mit einer Standard-OLED verglichen, wie sie beispielsweise in [Fig. A1](#) gezeigt wird, die eine metallische Mg:Ag-Kathodenschicht **1**, eine Elektronentransportschicht **2**, eine Lochtransport-

schicht **3**, eine Anodenschicht **4** und einen Träger **5** umfasst. Die α -NPD-Lochtransportschicht hatte eine Dicke von etwa 350 Å, und die Mg:Ag-Kathodenschicht hatte eine Dicke von etwa 1500 Å.

Beispiel A2

[0223] Ein Beispiel für eine erfindungsgemäße TOLED, die eine nichtmetallische Kathode enthält, wird schematisch in [Fig. A13](#) gezeigt. Die Vorrichtung wurde in einem Vakuumsystem mit einem Basisdruck $< 10^{-7}$ Torr wie in G. Gu, V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, und M.E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 68, 2606 (1996) beschrieben auf einem vorgereinigten Glasträger, der mit ITO mit einem Schichtwiderstand von $20 \Omega/\square$ beschichtet war, aufgebaut. Ein Film aus Kupferphthalocyanin (CuPc) mit einer Dicke von 30 bis 60 Å wurde auf der ITO-Schicht abgeschieden, um die Lochinjektion zu verbessern, worauf ein HTL-Film aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (α -NPD) mit einer Dicke von 350 bis 400 Å folgte. Als nächstes wurde ein Film aus einer emissionsfähigen ETL aus Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq_3) mit einer Dicke von 400 bis 500 Å abgeschieden, auf die ein zweiter Film aus CuPc mit einer Dicke von 30 bis 60 Å abgeschieden wurde, S.A. Van Slyke, C.H. Chen, und C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996). Die ersten 200 Å von Alq_3 wurden mit 1% (Masse-%) Cumarin 6 (cm6) dotiert. Der Träger wurde dann in die ITO-Sputterkammer eingebracht, wo 400 bis 600 Å ITO durch Radiofrequenz-Sputtering in einer Umgebung aus Ar (200 sccm) und O_2 (0,10 sccm) bei einem Druck von 5 mTorr und mit einer Leistung von 5 W auf das CuPc aufgebracht wurden. Für den Vergleich wurde eine herkömmliche TOLED, die nicht die hochtransparente nichtmetallische Kathode aufweist, gleichzeitig mit der Testvorrichtung hergestellt, diese herkömmliche TOLED hatte vor allem eine ähnliche Struktur mit dem Unterschied, dass die obere ITO/CuPc-Elektrode durch einen 100 Å dicken, halbtransparenten Film aus Mg:Ag (30:1, Masseverhältnis) ersetzt wurde, der auf der Alq_3 -Oberfläche abgeschieden wurde, abgedeckt mit gesputtertem ITO. Eine zweite Reihe von TOLEDs, die eine nichtmetallische Kathode aufweisen, wurde unter Verwendung von Zinkphthalocyanin (ZnPc) anstelle von CuPc unter der oberen ITO-Schicht hergestellt. Schließlich wurde in einer dritten Reihe von Vorrichtungen die CuPc-Elektroneninjektionsschicht durch eine 60 Å dicke Schicht aus 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) ersetzt, für das bereits früher gezeigt wurde, dass es für den Schutz eines darunter liegenden organischen Films vor den Schäden brauchbar ist, die ansonsten während des Sputterings hervorgerufen werden können. V. Bulovic, P. Tian, P.E. Burrows, M.R. Gokhale, und S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 70, 2954 (1997).

B. Beispiele für OLEDs, die eine Ladungsträgerschicht enthalten, die eine Material enthält, das Moleküle aufweist, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit haben (nicht erfindungsgemäß)

Experimentelles:

[0224] UV-Vis-Spektren wurden in einem Aviv-Spektralphotometer, Modell 14DS, aufgenommen. H-NMR-Spektren wurden in einem Bruker-250-Spektrometer aufgezeichnet. Photo- und Elektrolumineszenzspektren wurden mit einem Photon-Technology-International-Fluorimeter gemessen. Die Messungen der Stromstärke-Spannungs-Charakteristik erfolgten in einem Potentionstaten von EG&G Instruments, Modell 283. Schmelzpunkte wurden in einer Mel-Temp II-Vorrichtung ohne Kalibrierung bestimmt. Elementaranalysen wurden vom Atlantic Microlab, Inc. durchgeführt. Die massenspektroskopischen Analysen wurden in einer Festkörpersonde eines Hewlett-Packard-GC/MS-Spektrometers mit einem massenselektiven Detektor 5973 durchgeführt. Gradientensublimationen wurden in einem Dreizonenofen von Lindberg mit einem Basisvakuum von 10^{-3} Torr durchgeführt.

Chemikalien:

[0225] Verbindungen, die eine Reihe von Phenolderivaten einschließen, die eine Triarylamin-Gruppe tragen, von der man weiß, dass sie gute Lochtransporteigenschaften hat, wurden mit Al(OPr)_3 in Gegenwart von zwei Äquivalenten 8-Hydroxychinaldin umgesetzt, um Verbindungen zu erzeugen, die sowohl eine Elektronentransporteinheit als auch eine Lochtransporteinheit tragen. Die so hergestellten Verbindungen werden als Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb bezeichnet.

[0226] TPD und Alq_3 wurden unter Anwendung von literaturbekannten Verfahren synthetisiert und vor ihrer Verwendung sublimiert. Die Liganden 4-(N-Phenyl-2-naphthylamino)phenol, 3-Carbazolphenol, 4-Carbazolphenol und 4-Iminostilbenphenol wurden durch Ullmann-Kupplung der Iodanisole mit den entsprechenden Aminen hergestellt, auf die die Entfernung der Methoxy-Schutzgruppen mit BBr_3 folgte, wie in "Oleds Containing Thermally Stable Asymmetric Charge Carrier Materials", Nr. 08/929,029, beschrieben, eingereicht am 8. September 1997, die hier durch die Bezugnahme aufgenommen wird. 8-Hydroxychinaldin wurde von Aldrich

gekauft und so verwendet, wie es erhalten wurde.

Bis(2-methyl-8-chinolinato)[p-(N-phenyl-2-naphthylamino)phenolato]aluminium(III), Al-pNP:

[0227] Zu dem Gemisch aus $\text{Al}(\text{OPr})_3$ (0,63 g, 3,1 mmol) und 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 3,2 mmol) wurden unter Argon 40 ml EtOH gegeben. Das Gemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt unter Erhalt einer grüngelben Lösung. Eine orangegelbe Lösung von 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 3,2 mmol) und p-(N-Phenyl-2-naphthylamino)phenol (1,45 g, 4,68 mmol) in 40 ml EtOH wurde dann an der Luft zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel von der gelben Lösung entfernt, und das gelbe glasartige Material wurde dann bei über 300°C sublimiert. Das bei der Sublimation zuletzt erhaltene gelbe kristalline Material wurde gesammelt und erneut sublimiert. Eine Analyse des resultierenden Materials ergab die folgenden Ergebnisse:

Ausbeute: 60%

Schmelzpunkt: 136–142°C

Elementarzusammensetzung (berechnet): C 77,2; H 4,93; N 6,43

Elementarzusammensetzung (gemessen): C 77,0; H 5,00; N 6,31

Massenspektroskopie: 653 (p), 342 (p-p-(N-Phenyl-2-naphthylamino)-phenol), 259 (p-(N-Phenyl-2-naphthylamino)-phenol), 159 (8-Hydroxychinaldin).

Bis(2-methyl-8-chinolinato)(p-carbazolphenolato)aluminium(III), Al-pCb:

[0228] Zu dem Gemisch aus $\text{Al}(\text{OPr})_3$ (0,63 g, 3,1 mmol) und 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 3,2 mmol) wurden unter Argon 40 ml EtOH gegeben. Das Gemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt unter Erhalt einer grüngelben Lösung. Eine orangegelbe Lösung von 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 3,2 mmol) und p-Carbazolphenol (1,2 g, 4,6 mmol) in 40 ml EtOH wurde dann an der Luft zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel aus der gelben Lösung entfernt, und das gelbe glasartige Material wurde dann bei über 300°C sublimiert. Das bei der Sublimation zuletzt erhaltene gelbe kristalline Material wurde gesammelt und erneut sublimiert. Eine Analyse des resultierenden Materials ergab die folgenden Ergebnisse:

Ausbeute: 63%

Schmelzpunkt: 283°C

Elementarzusammensetzung (berechnet): C 75,9; H 4,69; N 6,98

Elementarzusammensetzung (gemessen): C 75,6; H 4,79; N 6,96

Massenspektroskopie: 601 (p), 343 (p-p-Carbazolphenolato), 259 (p-Carbazolphenol), 159 (8-Hydroxychinaldin).

Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(m-carbazolphenolato)aluminium(III), Al-mCb:

[0229] $\text{Al}(\text{OPr})_3$ (0,28 g, 1,37 mmol) wurden unter Argon mit 8-Hydroxychinaldin (0,22 g, 1,38 mmol) in Ethanol (65 ml) vermischt. Das Gemisch wurde 2 h unter Ar unter Rückfluss erhitzt, und die resultierende gelbgrüne Lösung wurde an der Luft durch Celite filtriert, wodurch eine klare Lösung erhalten wurde. Eine Ethanollösung (30 ml) von 2-Methyl-8-chinolin (0,22 g, 1,38 mmol) und m-Carbazolphenol (0,54 g, 2,1 mmol) wurde zugegeben, und die kombinierte gelbgrüne Lösung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Flüchtige Materialien wurden dann unter geringem Vakuum entfernt, und das glasartige Material wurde zweimal bei 280°C in einem Dreizonensublimator sublimiert, wobei ein hellgelber mikrokristalliner Feststoff erhalten wurde. Eine Analyse des resultierenden Materials ergab die folgenden Ergebnisse:

Ausbeute: 0,29 g (35%)

Schmelzpunkt: 280°C

Elementarzusammensetzung (berechnet): C 75,9; H 4,69; N 6,98

Elementarzusammensetzung (gemessen): C 75,1; H 4,72 N 6,90

Massenspektroskopie: 601 (p), 343 (p-m-Carbazolphenolato), 259 (m-Carbazolphenol), 159 (8-Hydroxychinaldin).

Herstellung der Vorrichtung und Charakterisierung:

[0230] Mit ITO beschichtete Borsilicatträger (100 Ω/\square) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem Tensid, wonach mit entionisiertem Wasser gespült wurde, gereinigt. Sie wurden zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen und dann im N_2 -Strom getrocknet.

[0231] Der Hintergrunddruck in dem Abscheidungssystem lag vor der Herstellung der Vorrichtung bei maximal 7×10^{-7} Torr oder darunter, und während der Filmabscheidung lag der Druck im Bereich von 5×10^{-7} bis 2×10^{-6} Torr. Die Verbindungen, die für die Konstruktion der OLEDs verwendet wurden, wurden aus Tantal-schiffchen, die mit einer Widerstandsheizung beheizt wurden, auf den Träger aufgedampft, dessen Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur gehalten wurde. Zunächst wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 4 Å unter Erhalt eines Films mit einer Dicke von 300 Å abgeschieden, worauf eine Schicht aus dem Elektronentransportmaterial (Alq_3 , Alx_3) mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 40 Å/s unter Erhalt einer Schicht mit einer Dicke von 450 Å abgeschieden wurde. Für farbstoffdotierte OLEDs wurden das Elektronentransportmaterial und der Farbstoff gleichzeitig mit der gewünschten Geschwindigkeit abgeschieden.

[0232] Die Kammer wurde belüftet, und Schattenmasken wurden direkt auf die Träger aufgebracht. Magnesium und Silber wurden dann gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von üblicherweise 3 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht betrug typischerweise 500 Å. Anschließend wurden die Vorrichtungen mit 1000 Å Ag mit einer Abscheidungsgeschwindigkeit von 1 bis 4 Å/s bedeckt.

[0233] Drei Typen von OLEDs wurden hergestellt, die Moleküle aufweisen, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen:

Typ SH-A: ITO\TPD (300 Å)\HET\Mg-Ag (500 Å)\Ag (1000 Å)

Typ SH-B: ITO\HET\Alq₃ (450 Å)\Mg-Ag (500 Å)\Ag (1000 Å)

Typ DH: ITO\TPD (300 Å)\HET\Alq₃\Mg-Ag (500 Å)\Ag (1000 Å),

worin HET eine Ladungsträgerschicht bedeutet, die ein Material einschließt, das Moleküle enthält, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, wie Al-pNP oder Al-pCb. Zusätzlich wurde eine TPD/Alq₃-OLED typischerweise zur gleichen Zeit wie die OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH zur Verwendung als Referenz hergestellt. Die Vorrichtungen wurden an der Luft innerhalb von fünf Stunden nach ihrer Herstellung charakterisiert.

Ergebnisse der Experimente:

[0234] Jede erzeugte OLED hat eine Heterostruktur, die eine Ladungsträgerschicht aufweist, die ein Material umfasst, das Moleküle enthält, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, das auch ein emissionsfähiges Material ist.

[0235] Die Absorptionsspektren und Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) von Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb, gelöst in CH_2Cl_2 , werden in [Fig. B1](#) gezeigt. Alle drei Verbindungen zeigen Absorption im Bereich von 280 bis 380 nm. Die Carbazolderivate Al-pCb und Al-mCb zeigen eine starke blaue Emission bei etwa 360 nm, und Al-pCb hat eine Emission von geringer Energie bei 480 nm. Al-pNP zeigt eine einzelne starke blaue Emission bei etwa 440 nm, was auf die potentielle Anwendung dieses Materials als blau emittierendes Material hinweist.

[0236] Zur Prüfung der Eigenschaften dieser drei neuen Materialien wurden verschiedene OLED-Typen mit Al-pNP und Al-pCb hergestellt. Wie oben beschrieben wurden drei OLED-Typen für jedes Material hergestellt, Typ SH-A, SH-B und DH. Filme aus TPD und Al-pCb wurden ebenfalls auf einem Träger abgeschieden. Diese Filme wurden unter Verwendung von Ultraviolettstrahlung angeregt, und die Absorption und PL-Emission wurden gemessen.

[0237] [Fig. B2](#) zeigt die Elektrolumineszenzspektren (EL-Spektren) von OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH, die mit Al-pNP erzeugt wurden, und die PL-Spektren einer OLED vom Typ SH-A, von Al-pNP in CH_2Cl_2 und eines TPD-Films. [Fig. B3](#) zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH, die mit Al-pNP hergestellt wurden, sowie einer Referenz-OLED, die eine TPD-HTL und eine Alq₃-ETL aufweist. Tabelle B1 fasst die Ausbeute, die PL- und EL-Daten der OLEDs zusammen, die mit Al-pNP erzeugt wurden. In den [Fig. B2](#) und [Fig. B3](#) und Tabelle B1 bezieht sich "SH-A" auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL und eine Al-pNP-ETL aufweist (300 Å TPD/1000 Å Al-pNP). "SH-B" bezieht sich auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine Al-pNP-HTL und eine Alq₃-ETL aufweist (300 Å Al-pNP/450 Å Alq₃). "DH" bezieht sich auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL, eine separate Al-pNP-Emissionsschicht und eine Alq₃-ETL aufweist (300 Å TPD/200 Å Al-pNP/450 Å Alq₃). Die Zeile mit der "Referenz ausbeute" in Tabelle B1 bezieht sich auf die Ausbeute einer Referenz-SH-OLED mit einer TPD-HTL und einer Alq₃-ETL (300 Å TPD/450 Å Alq₃), die zur gleichen Zeit wie die OLED ganz oben in der Spalte erzeugt wurde. Die Maxima, die in Tabelle B1 angegeben werden, sind Maxima im sichtbaren Bereich und können breite Maxima sein, die nicht dem höchsten Peak in [Fig. B2](#) entsprechen.

[0238] Wie in Tabelle B1 gezeigt, ist die SH-A-OLED mit Al-pNP ineffizient und weist eine niedrige Ausbeute von 0,0005% auf, obwohl die niedrige Ausbeute in gewissem Umfang durch Verunreinigungen erklärt werden kann, worauf die niedrige Referenzausbeute der Referenz-OLED hinweist. Die SH-A-OLED mit Al-pNP emittiert weißes Licht. Die SH-B-OLED mit Al-pNP hat eine bessere Ausbeute von 0,02%. Die DH-OLED mit Al-pNP hat eine noch bessere Ausbeute von 0,05% und eine verbesserte I-V-Charakteristik, was in [Fig. B3](#) veranschaulicht wird. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Al-pNP gewisse Lochtransporteigenschaften aufweist, aber im Festkörper ein schlecht emittierendes Material ist.

Tabelle B1

Struktur	SH-A	SH-B	DH
Ausbeute (%)	0,0005	0,02	0,05
Ausbeute (%) (Referenz)	0,02	0,1	0,1
PL (nm)	565	519	518
EL (nm)	525	514	520

[0239] [Fig. B4](#) zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH(2), hergestellt mit Al-pCb, sowie einer Referenz-OLED, die eine TPD-HTL und eine Alq₃-ETL aufweist. [Fig. B5](#) zeigt die EL-Spektren einer OLED vom Typ DH(2) und einer Referenz-OLED, und die PL-Spektren einer OLED vom Typ DH(2) und eines Al-pCb-Filmes. Tabelle B2 fasst die Ausbeute, die PL-Daten und die EL-Daten von OLEDs zusammen, die mit Al-pCb erzeugt wurden. In [Fig. B4](#) und [Fig. B5](#) und Tabelle B2 bezieht sich "SH-A" auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL und eine Al-pCb-ETL aufweist (300 Å Al-pCb/500 Å Al-pCb). "SH-B" bezieht sich auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine Al-pCb-HTL und eine Alq₃-ETL aufweist (300 Å Al-pCb/450 Å Alq₃). "DH(1)" bezieht sich auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL, eine separate Al-pCb-Emissionsschicht und eine Alq₃-ETL aufweist (300 Å TPD/450 Å Al-pCb/450 Å Alq₃). "DH(2)" bezieht sich auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die die gleichen Materialien wie DH(1) aufweist, die jedoch in einer anderen Dicke abgeschieden worden sind (300 Å TPD/410 Å Al-pCb/40 Å Alq₃). Die Zeile mit der "Referenzausbeute" in Tabelle B2 bezieht sich auf die Ausbeute einer Referenz-SH-OLED mit einer TPD-HTL und einer Alq₃-ETL (300 Å TPD/450 Å Alq₃), die zur gleichen Zeit wie die OLED ganz oben in der Spalte hergestellt wurde.

[0240] Die Anwendung von Al-pCb in OLEDs der Typen SH-A, SH-B und DH führte zu Ergebnissen, die besser waren als die Ergebnisse für Al-pNP, sowohl hinsichtlich der Farbe als auch des Wirkungsgrads. Das PL-Spektrum des Al-pCb-Films, das in [Fig. B5](#) gezeigt wird, ähnelt dem PL-Spektrum von Al-pCb in einer CH₂Cl₂-Lösung, das in [Fig. B1](#) gezeigt wird, hat die gleiche blaue Emission und hat eine Intensität, die vergleichbar ist mit der Intensität von Alq₃. Wie in [Fig. B5](#) und Tabelle B2 gezeigt, hat die DH(2)-OLED mit Al-pCb eine blaue Emission mit einem Peak bei etwa 500 nm.

Tabelle B2

Struktur	SH-A	SH-B	DH(1)	DH(2)
Ausbeute (%)	0,03	0,001	0,11	0,02
Ausbeute (%) (Referenz)	0,14	0,14	0,14	0,14
PL (nm)	480	509	495	480
EL (nm)	500	518	518	500

[0241] Der Quantenwirkungsgrad und die Farbreinheit der DH(2)-OLED mit Al-pCb wurde durch die Farbstoff-dotierungstechnik weiter verbessert. [Fig. B6](#) zeigt die PL-Spektren von Perylen in einer CH₂Cl₂-Lösung und

einer DH(2)-OLED mit Al-pCB, die homogen mit 1% Perylen dotiert ist, und das EL-Spektrum dieser OLED. **Fig. B7** zeigt die I-V-Charakteristik einer DH(2)-OLED mit Al-pCb, die homogen mit 1% Perylen dotiert ist, und einer TPD/Alq₃-OLED, in der das Alq₃ mit 1% Perylen dotiert ist. Tabelle B3 zeigt die Ausbeute, die PL-Daten und die EL-Daten für OLEDs, die mit Al-pCb hergestellt wurden. In den **Fig. B6** und **Fig. B7** und in Tabelle B3 bezieht sich "DH(2)" auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL, eine Schicht aus Al-pCb, die gleichmäßig mit 1% Perylen dotiert ist, als separate Emissionsschicht, und eine Alq₃-ETL aufweist (300 Å TPD/400 Å 1% Perylen-Al-pCb/50 Å Alq₃). Die Zeile mit der "Referenzausbeute" in Tabelle B3 bezieht sich auf die Ausbeute einer Referenz-SH-OLED mit einer TPD-HTL und einer Alq₃-ETL (300 Å TPD/450 Å Alq₃), die zur gleichen Zeit wie die OLED ganz oben in der Spalte hergestellt wurde.

Tabelle B3

Struktur	DH(2)
Ausbeute (%)	0,05
Ausbeute (%) (Referenz)	0,12
PL (nm)	445
EL (nm)	455

[0242] Wenn die Al-pCb-Schicht homogen mit 1 Gew.-% Perylen dotiert ist, hat die OLED einen intensiveren blauen Hue-Wert in ihrem EL-Spektrum als dann, wenn die Al-pCb-Schicht nicht dotiert ist. Die λ_{\max} (die Wellenlänge, die die größte Intensität hat) des EL-Spektrums der dotierten Vorrichtung war charakteristisch für die λ_{\max} des PL-Spektrums von Perylen in Lösung, was in **Fig. B6** gezeigt wird.

[0243] Der Quantenwirkungsgrad der dotierten Vorrichtung war 2,5-mal höher als der Quantenwirkungsgrad der undotierten Vorrichtung. Das EL-Spektrum der dotierten Vorrichtung hatte immer noch ein gewisses Tailing in den grünen Bereich des Spektrums aufgrund des unvollständigen Quenchings der Emission des Wirts. Dies weist auf eine gewisse Ineffizienz bei den Energietransferprozessen vom Wirts auf die Dotierungsmoleküle hin.

[0244] Die vorliegende Erfindung kann auch mit anderen blauen Dotierungsmitteln verwendet werden, wie Cumarin 1, oder mit Dotierungsmitteln, die andere Farben emittieren, wie grün (d.h. Cumarin 6) oder rot (d.h. 1,3-Bis[4-(dimethylamino)-2-hydroxyphenyl]-2,4-dihydroxycyclobutendiylumdihydroxid).

C. Beispiele für OLEDs, die eine Emissionsschicht aufweisen, die ein Dotierungsmittel auf Azlactonbasis enthalten (nicht erfindungsgemäß)

[0245] Die Verfahren, die für die Herstellung Organischer Lichtemittierender Vorrichtungen (OLEDs) angewendet wurden, werden im Folgenden beschrieben.

[0246] Das Lochtransportmaterial TPD und das Elektronentransportmaterial Alq₃ wurden unter Anwendung von bekannten Verfahren synthetisiert und vor der Verwendung sublimiert.

[0247] Verbindung 1: Hippursäure (40,0 g, 0,22 mol), Benzaldehyd (25,0 g, 0,24 mol), Natriumacetat (16,0 g, 0,24 g) und wasserfreie Essigsäure (120 ml, 1,2 mol) wurden vermischt und 3 Tage gut gerührt. Das resultierende gelbe Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (1 l) gegeben, und der gelbe Feststoff wurde durch Filtration gesammelt. Nach der Kristallisation aus Aceton (2 l) wurden gelbe Nadeln (48 g) gesammelt. Ausbeute: 88%. Smp.: 162–163°C, Anal. berechnet: C 77,1; H 4,45, N 5,62. Gefunden: C 76,2, H 4,47, N 5,55. M.S.: 249 (P), 105 (PhCO), 77 (Ph). NMR (25°C, CDCl₃): 8,15–8,30 (m), 7,47–7,65 (m).

[0248] Verbindung 2: Hippursäure (5,0 g, 27,9 mmol), p-Hydroxybenzaldehyd (3,70 g, 30,3 mmol), Natriumacetat (2,0 g, 30 mmol) und wasserfreie Essigsäure (20 ml, 212 mmol) wurden vermischt und einen Tag gut gerührt. Das resultierende gelbe Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser gegeben (0,2 l), und der gelbe Feststoff wurde durch Filtration gesammelt. Nach der Kristallisation aus Aceton wurden gelbe Kristalle gesammelt. M.S.: 307 (P), 265 (P-CH₃COO+H), 105 (PhCO), 77 (Ph). NMR (25°C, CDCl₃): 8,25 (d, 8,8 Hz), 8,18 (d, 8,0 Hz), 7,50–7,66 (m), 7,20–7,26 (m), 2,34 (s, Me).

[0249] Verbindung 3: Hippursäure (5,00 g, 27,9 mmol), p-Dimethylaminobenzaldehyd (4,38 g, 29,4 mmol), Natriumacetat (2,0 g, 30 mmol) und wasserfreie Essigsäure (20 ml, 212 mmol) wurden vermischt und einen Tag gut gerührt. Das resultierende dunkelrote Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser gegeben (200 ml), und der rote Feststoff wurde durch Filtration gesammelt. Nach der Kristallisation aus Aceton und Sublimation (200°C) wurden rote Kristalle gesammelt. Ausbeute: 12%. Smp.: 211–213°C. Analyse berechnet: C 74,0; H 5,52; N 9,58. Gefunden: C 73,9; H 5,51; N 9,54. M.S.: 292 (P); 159 (P-PhCOCO), 105 (PhCO), 77 (Ph). NMR (25°C, CDCl₃): 8,15 (dd, 8,3 Hz, 1,8 Hz), 7,46–7,56 (m), 7,22 (s), 6,82 (d, 8,75 Hz), 3,12 (s, Me).

[0250] Verbindung 4: Hippursäure (8,57 g, 47,8 mmol), p-tert.-Butylbenzaldehyd (8,0 ml, 47,8 mmol), Natriumacetat (3,2 g, 48,5 mmol) und wasserfreie Essigsäure (35 ml, 317 mmol) wurden vermischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende gelbe Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (150 ml) gegeben, und der gelbe Feststoff wurde durch Filtration gesammelt und durch Kristallisation aus Aceton und Sublimation (160°C) gereinigt. Ausbeute: 88%. Smp.: 142°C. Analyse berechnet: C 78,7; H 6,27; N 4,58. Gefunden: C 78,7; H 6,25; N 4,58. M.S.: 305 (P), 105 (PhCO), 77 (Ph), NMR (25°C, CDCl₃): 8,13–8,20 (m), 7,50–7,64 (m), 1,36 (s, Me).

[0251] Verbindung 5: Hippursäure (0,45 g, 2,5 mmol), 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd (0,50 g, 2,5 mmol), Natriumacetat (0,26 g, 3,9 mmol) und wasserfreie Essigsäure (10 ml, 106 mmol) wurden vermischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende rote Gemisch wurde zu kaltem entionisiertem Wasser (100 ml) gegeben, wobei sich ein rotes Öl bildete. Diethylether (30 ml) wurde verwendet, um das rote Produkt zu extrahieren. Das Lösemittel wurden dann entfernt, anschließend wurde die rote Flüssigkeit mit Toluol auf eine Kieselsäuregel-Säule gegeben. Das tiefrote Eluat wurde gesammelt, und nachdem das Lösemittel entfernt war, wurde eine rote Flüssigkeit erhalten, (0,52 g).

[0252] Verbindung 6: 4-Nitrohippursäure (2,25 g, 10,0 mmol), p-Dimethylaminobenzaldehyd (1,53 ml, 10,2 mmol), Natriumacetat (0,75 g, 11,4 mmol) und wasserfreie Essigsäure (40 ml, 424 mmol) wurden gemischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende tiefrote Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (150 ml) gegeben, und der schwarze Feststoff wurde durch Filtration gesammelt und durch Kristallisation aus Aceton und Sublimation (190°C) gereinigt. M. S.: 337 (P), 159 (P-NO₂PhCOCO). NMR (25°C, CDCl₃): 8,29 (q, 8,5 Hz), 8,12 (d, 8,0 Hz), 7,26 (d, 11 Hz), 6,74 (d, 8,5 Hz), 3,12 (s, Me).

[0253] Verbindung 7: N-Acetylglycin (2,02 g, 17,3 mmol), p-Dimethylaminobenzaldehyd (2,49 g, 16,7 mmol), Natriumacetat (0,91 g, 13,8 mmol) und wasserfreie Essigsäure (10 ml, 106 mmol) wurden vermischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende dunkelrote Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (150 ml) gegeben, und der rötliche Feststoff wurde durch Filtration gesammelt und durch Kristallisation aus Aceton gereinigt.

[0254] OLEDs wurden unter Anwendung der folgenden Verfahren hergestellt:

Die ITO/Borsilicat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden fünf Minuten durch Ultraschallbehandlung mit einem Tensid, wonach mit entionisiertem Wasser gespült wurde, gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0255] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag normalerweise bei 7×10^{-7} Torr oder darunter, und der Druck während der Abscheidung lag bei etwa 5×10^{-7} bis $1,1 \times 10^{-6}$ Torr.

[0256] Alle Chemikalien wurden in verschiedenen Tantalschiffchen mit einer Widerstandsheizung erhitzt. Als erstes wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 4 Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde typischerweise auf 300 Å eingestellt.

[0257] Die Elektronentransportschicht Alq₃ wurde mit der Verbindung 3 dotiert. Typischerweise wurde das Dotierungsmittel erst verdampft, wenn die Träger bedeckt waren. Nachdem die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels stabilisiert war, wurde das Wirtsmaterial mit einer bestimmten Geschwindigkeit verdampft. Der Überzug über den Trägern wurde dann geöffnet, und der Wirt und der Gast wurden in der gewünschten Konzentration abgeschieden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels betrug üblicherweise 0,1–0,2 Å/s. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf 450 Å eingestellt.

[0258] Die Träger wurden dann an die Luft gebracht, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgebracht. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl erzeugt und enthalten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Für die weitere Beschichtung wurden die Träger dann wieder unter ein Vakuum gesetzt.

[0259] Magnesium und Silber wurden mit einer Geschwindigkeit von 2,6 Å/s gleichzeitig abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht lag typischerweise bei 500 Å. Abschließend wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit im Bereich von einem bis vier Å/s abgeschieden.

[0260] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von fünf Stunden nach der Herstellung charakterisiert. Typischerweise wurden Elektrolumineszenzspektren, I-V-Kurven und Quantenausbeuten auf der Vorderseite gemessen.

[0261] Die Spektren der dotierten Vorrichtung, die Verbindung 3 als Dotierungsmittel enthält, und einer nicht dotierten Alq₃-Vorrichtung werden in [Fig. C1](#) gezeigt. Die Emission dieser Vorrichtung stammt von der als Dotierungsmittel verwendeten Verbindung 3.

[0262] Die I-V-Charakteristik der Vorrichtung, die in [Fig. C2](#) gezeigt werden, zeigen nicht nur, dass die Verbindung in einer OLED verwendet werden kann, sondern auch, dass derartige Verbindungen imstande sind, bei einer gegebenen Spannung für eine größere Stromstärke zu sorgen.

D. Beispiele für OLEDs, die eine Emissionsschicht aufweisen, die eine phosphoreszierende Dotierungsverbindung enthält (nicht erfindungsgemäß)

[0263] Für die Herstellung der Organischen Lichtemittierenden Vorrichtungen (OLEDs) wurden die folgenden Verfahren eingesetzt:

Das Lochtransportmaterial TPD und das Elektronentransportmaterial Alq₃ wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt, sie wurden vor ihrer Verwendung sublimiert. Das Dotierungsmittel PtOEP wurde von Porphyrin Products, Inc., Logan UT. gekauft und so verwendet, wie es erhalten wurde.

[0264] OLEDs wurden unter Anwendung der folgenden Verfahren hergestellt:

Die ITO/Borsilikat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem Tensid und anschließendes Spülen mit entionisiertem Wasser gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0265] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag normalerweise bei 7×10^{-7} Torr oder darunter, und der Druck während der Abscheidung lag im Bereich von 5×10^{-7} bis $1,1 \times 10^{-6}$ Torr.

[0266] Alle Chemikalien wurden in verschiedenen Tantalschiffchen mit einer Widerstandsheizung erhitzt. Zunächst wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von einem bis vier Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde typischerweise auf 300 Å eingestellt.

[0267] Die Elektronentransportschicht Alq₃ wurde mit PtOEP dotiert. Typischerweise wurde das Dotierungsmittel erst verdampft, wenn die Träger bedeckt waren. Nachdem sich die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels stabilisiert hatte, wurde das Wirtsmaterial mit einer bestimmten Geschwindigkeit verdampft. Die Abdeckung über den Trägern wurde dann geöffnet, und der Wirt und der Gast wurden in der gewünschten Konzentration abgeschieden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels betrug normalerweise 0,1–0,2 Å/s. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf etwa 450 Å eingestellt.

[0268] Die Träger wurden aus dem Abscheidungssystem entfernt, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgelegt. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl hergestellt und enthielten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Die Träger wurden dann für die weitere Beschichtung wieder in das Vakuum eingebracht.

[0269] Magnesium und Silber wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von üblicherweise 2,6 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht lag typischerweise bei 500 Å. Schließlich wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit im Bereich von einem bis vier Å/s abgeschieden.

[0270] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von fünf Stunden nach der Herstellung charakterisiert. Typischerweise wurden Elektrolumineszenzspektren, I-V-Kurven und Quantenausbeuten auf der Vorderseite gemessen.

E. Beispiele für OLEDs, die eine Emissionsschicht enthalten, die ein phosphoreszierendes Dotierungsmittel mit reduzierter Symmetrie enthält (nicht erfindungsgemäß)

[0271] Das Lochtransportmaterial TPD und das Elektronentransportmaterial Alq₃ wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt, sie wurden vor ihrer Verwendung sublimiert. Das Dotierungsmittel PtDPP und weitere Porphyrinverbindungen, die auch platinhaltig sein können, wurden wie weiter unten beschrieben hergestellt.

[0272] OLEDs wurden unter Anwendung der folgenden Verfahren hergestellt:

Die ITO/Borsilikat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem Tensid und anschließendes Spülen mit entionisiertem Wasser gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0273] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag normalerweise bei 7×10^{-7} Torr oder darunter, und der Druck während der Abscheidung lag bei etwa 5×10^{-7} bis $1,1 \times 10^{-6}$ Torr.

[0274] Alle Chemikalien wurden in verschiedenen Tantalschiffchen mit einer Widerstandsheizung erhitzt. Zunächst wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von einem bis vier Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde typischerweise auf 300 Å eingestellt.

[0275] Die Elektronentransportschicht Alq₃ wurde mit dem Dotierungsmittel, beispielsweise PtDPP, dotiert. Typischerweise wurde das Dotierungsmittel erst verdampft, wenn die Träger bedeckt waren. Nachdem sich die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels stabilisiert hatte, wurde das Wirtsmaterial mit einer bestimmten Geschwindigkeit verdampft. Die Abdeckung über den Trägern wurde dann geöffnet, und der Wirt und der Gast wurden in der gewünschten Konzentration abgeschieden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels betrug normalerweise 0,1–0,2 Å/s. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf etwa 450 Å eingestellt.

[0276] Die Träger wurden aus dem Abscheidungssystem entfernt, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgelegt. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl hergestellt und enthielten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Die Träger wurden dann für die weitere Beschichtung wieder in das Vakuum eingebracht.

[0277] Magnesium und Silber wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von üblicherweise 2,6 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht lag typischerweise bei 500 Å. Schließlich wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit im Bereich von einem bis vier Å/s abgeschieden.

[0278] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von fünf Stunden nach der Herstellung charakterisiert. Typischerweise wurden Elektrolumineszenzspektren, I-V-Kurven und Quantenausbeuten auf der Vorderseite gemessen.

Synthesen der Verbindungen und ihre Charakterisierung

2,2'-Dipyrrylmethan wurde unter Anwendung eines modifizierten, in der Literatur beschriebenen Verfahrens hergestellt (Aust. J. Chem., 1969, 22, 229–249):

2,2'-Dipyrrylthion. Zu einer kräftig gerührten Lösung von 7,0 ml (90 mmol) Thiophosgen in 150 ml trockenem THF bei 0°C wurden tropfenweise 12,5 g (186 mmol) Pyrrol gegeben. Nach 30 min wurde Methanol (20 ml) zugegeben, und das Gemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Das resultierende Gemisch wurde dann bis zur Trockene eingedampft. Dieses Rohmaterial wurde im nächsten Herstellungsschritt ohne weitere Reinigung verwendet.

2,2'-Dipyrrylketon. Zu dem oben erwähnte Rohthion in 200 ml 95%igem EtOH, das 10 g KOH enthielt, wurden bei 0°C langsam 17 ml H₂O₂ (30%) gegeben. Das Gemisch wurde 2 h bei 0°C und dann 30 min bei 60°C gerührt, anschließend wurde es auf 1/5 seines ursprünglichen Volumens aufkonzentriert. 100 ml H₂O wurden zugegeben, und der Niederschlag wurde gefiltert, mit kaltem EtOH gewaschen und unter Erhalt des Produkts getrocknet (5,6 g, 39% vom Thiophosgen), das für den nächsten Schritt rein genug war.

2,2'-Dipyrrylmethan. Zu einer Lösung von 3,3 g (20,1 mmol) 2,2'-Dipyrrylketon in 200 ml 95%igem Ethanol, das 3,3 ml Morpholin enthielt, wurde unter Rückfluss und unter N₂ in mehreren Portionen (1,7 g × 6) NaBH₄ gegeben. 10 min nach jeder Zugabe wurden 3 ml H₂O zugegeben. Nach der letzten Zugabe wurde das Gemisch weitere 2 h unter Rückfluss gehalten. Dann wurden 300 ml H₂O zugegeben, und das Gemisch wurde mehrmals

mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit MgSO₄ getrocknet und unter Erhalt eines zähflüssigen Öls aufkonzentriert, das mit Hexan extrahiert wurde, bis der Extrakt bei TLC keine größere Menge des Produkts mehr zeigte. Die kombinierten Hexan-Extrakte wurden unter Erhalt von 2,3 g (78%) blassgelber Kristalle als Produkt aufkonzentriert.

Allgemeine Synthese von 5,15-meso-Diphenylporphyrinen:

2,2'-Dipyrrylmethan (0,5 g, 3,42 mmol) und eine äquimolare Menge des Aldehyds wurden in 500 ml trockenem CH₂Cl₂ aufgelöst. Die Lösung wurde 15 min mit N₂ gespült. Trifluoressigsäure (154 µl, 2,6 mmol) wurden dann durch eine Spritze zugegeben, und das Gemisch wurde 3 h unter N₂ in Abwesenheit von Licht gerührt. 2,3-Dichlor-5,6-dicyanochinon (1,04 g, 4,6 mmol) wurde zugegeben, und es wurde weitere 30 min gerührt. Die resultierende dunkle Lösung wurde auf 1/3 ihres ursprünglichen Volumens aufkonzentriert und dann mit Hexan auf eine mit Kieselgel gepackte Säule geschüttet. Die Elution mit CH₂Cl₂ lieferte eine purpurfarbene Bande, die unter Erhalt von purpurfarbenen Feststoffen aufkonzentriert wurde, die dann filtriert und mit Ethanol und anschließend mit Hexan gewaschen wurden. Die Feststoffe waren rein genug für die Photolumineszenzmessungen.

5,15-memo-Diphenylporphyrin (H₂DPP): Ausbeute: 0,63 g, 80%, MS (EI) m/z (relative Intensität) 462 (M⁺, 100), 386 (50), 368 (30), 313 (25), 231 (50).

5,15-memo-Bis(pentafluorophenyl)porphyrin (H₂BPFPP): Ausbeute: 0,05 g, 5%, MS (EI), m/z (relative Intensität) 642 (M⁺, 100), 623 (8), 602 (8), 368 (45), 321 (35), 236 (40).

5,15-memo-Bis(4-cyanophenyl)porphyrin (H₂BCPP): Ausbeute: 0,09 g, 10% MS (EI), m/z (relative Intensität) 512 (M⁺, 100), 411 (50), 368 (35), 355 (40), 294 (45), 281 (50).

5,15-memo-Bis(4-anisyl)porphyrin (H₂BAP): Ausbeute: 0,09 g, 10%, MS (EI) m/z (relative Intensität) 522 (M⁺, 8), 416 (100), 401 (20), 372 (23).

Platin(II)-5,15-memo-diphenylporphyrin (PtDPP). Ein Gemisch aus H₂DPP (0,05 g, 0,11 mmol) und Pt(PhCN)₂Cl₂ (0,1 g, 0,22 mmol) in 10 ml trockenem Toluol wurde 24 h unter N₂ unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende Lösung wurde vollständig unter Vakuum getrocknet, um Spuren von PhCN zu entfernen. Der dunkle Feststoff wurde in CH₂Cl₂ gelöst und unter Verwendung von Hexan:CH₂Cl₂ (1:1, V/V) als Elutionsmittel chromatographiert, wobei ein roter Feststoff als Produkt erhalten wurde (0,04 g, 56%). ¹H-NMR: δ 10,15 (s, 2H), 9,207 (dd, 4H, J₁ = 12 Hz, J₂ = 7,5 Hz), 8,93 (dd, 4H, J₁ = 12 Hz, J₂ = 7,5 Hz), 8,18 (m, 4H), 7,77 (m, 6H). %, MS (EI) m/z (relative Intensität) 655 (M⁺, 100), 577 (30), 326 (50), 288 (35).

F. Beispiele für OLEDs, die eine Lochtransportschicht aufweisen, die aus einem glasartigen organischen Lochtransportmaterial besteht, das eine Verbindung mit einer symmetrischen Molekülstruktur enthält (nicht erfindungsgemäß)

[0279] ISB wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: In einen Rundkolben wurden Na-t-butoxid (4,25 g), Pd₂dba₃ (0,22 g), DPPF (Diphenylphosphinoferrocen 0,33 g) und 50 ml wasserfreies Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei 90°C unter Argon gerührt. Anschließend wurden Dibrombiphenyl (3,12 g) und Iminostilben (4,25 g) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 8 h gerührt, bis das Amin massenspektroskopisch nicht mehr nachweisbar war. Das Lösemittel wurde dann durch Strippen vom Reaktionsgemisch entfernt, und der rohe Rückstand wurde unter Vakuum getrocknet. Der getrocknete Rückstand wurde dann einer Gradientensublimation unter vermindertem Druck (10⁻⁴ Torr) unterzogen. Die Sublimation ergab 2,06 g reines Material, 36% der theoretischen Reaktionsausbeute.

[0280] IBD wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: 51 mmol (10,000 g) Iminodibenzyl wurden mit 17 mmol (6,94 g) 4,4'-Diisobiphenyl umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde zusammen mit 34 mmol (2,16 g) Kupferpulver, 68 mmol (9,398 g) Kaliumcarbonat, 2 mmol (0,530 g) 18-Krone-6-ether und 20 ml o-Dichlorbenzol in einen Rundkolben gegeben, der mit einem Kühler ausgestattet war. Der Kolben wurde auf 185°C erhitzt und dann 24 h unter Argon unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert, und das Filtrat wurde unter Vakuum gesetzt, um das Lösemittel zu entfernen. Der Rückstand ließ man durch eine kurze Säule von Kieselsäuregel in Toluol laufen. Das Lösemittel wurde dann vom Säulenfiltrat entfernt, und der zurückbleibende Feststoff wurde zur Reinigung bei 220°C unter einem Vakuum von 0,01 Torr sublimiert.

[0281] Das Elektronentransportmaterial Alq₃ sowie TPD und NPD wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt. Alle organischen Materialien wurden vor ihrer Verwendung sublimiert.

Verfahren:

[0282] ITO/Borsilikat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem

Tensid und anschließendes Spülen mit entionisiertem Wasser gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0283] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag bei 8×10^{-7} Torr, und der Druck während der Abscheidung lag bei etwa 5×10^{-7} bis 2×10^{-6} Torr.

[0284] Die Chemikalien wurden aus mit einer Widerstandsheizung beheizten Tantalschiffchen sublimiert und dann mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 3,6 Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde auf 300 Å eingestellt.

[0285] Die Elektronentransportschicht (Alq_3) wurde mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 1 bis 3,3 Å abgeschieden. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf 450 Å eingestellt.

[0286] Die Träger wurden dann an die freie Luft gebracht, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgelegt. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl hergestellt und enthielten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Die Träger wurden dann für die weitere Beschichtung wieder in das Vakuum eingebracht.

[0287] Magnesium und Silber wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von 2 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag betrug 9:1. Die Dicke dieser Schicht lag bei 500 Å. Schließlich wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit von 2,7 Å/s abgeschieden.

Eigenschaften der Vorrichtungen:

[0288] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von einem Tag nach der Herstellung charakterisiert. I-V-Kurven, Quantenausbeuten und Leuchtdichte wurden gemessen. OLED-Daten, die von diesen gemessenen Größen abgeleitet sind, sind tabellarisch in Tabelle F2 enthalten. Die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik (I-V) dieser Vorrichtungen werden in den [Fig. F1](#) und F2 gezeigt.

[0289] [Fig. F1](#) zeigt die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik von OLEDs, die eine Einfachheterostruktur aufweisen, die eine ITO-Anode, eine HTL, eine Alq_3 -ETL und eine Mg-Ag-Kathode umfasst, die wie weiter oben beschrieben nacheinander auf einen Träger aufgebracht worden sind. Vier verschiedene Diagramme werden für vier verschiedene HTL-Materialien, TPD, NPD, ISB und IDP, gezeigt. Die Stromstärke-Spannungskurven für TPD, NPD und ISB sind sehr ähnlich und zeigen, dass sich die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik der OLED nicht wesentlich ändern, unabhängig davon, ob die HTL TPD, NPD oder ISB ist. Die Stromstärke-Spannungskurve für IDB zeigt eine geringere Stromstärke als die Kurven für TPD, NPD und ISB, was darauf hinweist, dass IDB im Hinblick auf die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik eine weniger wünschenswerte HTL ist.

[0290] [Fig. F2](#) zeigt die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik von OLEDs, die eine Einfachheterostruktur mit einer Lochinjektionsverstärkungsschicht aufweisen, die umfassen: eine ITO-Anode, eine CuPc-Lochinjektionsverstärkungsschicht, eine HTL, eine Alq_3 -ETL und eine Mg-Ag-Kathode, die wie weiter oben beschrieben nacheinander auf einen Träger aufgebracht worden sind. Vier verschiedene Diagramme werden für vier verschiedene HTL-Materialien, TPD, NPD, ISB und IDP, gezeigt. Die Stromstärke-Spannungskurven für TPD, NPD und ISB sind sehr ähnlich und zeigen, dass sich die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik der OLED nicht wesentlich ändert, unabhängig davon, ob die HTL aus TPD, NPD oder ISB besteht. Die Stromstärke-Spannungskurve für IDB zeigt eine geringere Stromstärke als die Kurven für TPD, NPD und ISB, was darauf hinweist, dass IDB im Hinblick auf die Stromstärke-Spannungs-Charakteristika eine weniger wünschenswerte HTL ist.

[0291] Die [Fig. F1](#) und F2 zeigen für zwei verschiedene OLED-Konfigurationen, dass OLEDs, in denen ISB als HTL verwendet wird, eine Stromstärke-Spannungs-Charakteristik haben können, die der Stromstärke-Spannungs-Charakteristik der OLEDs ähnelt, in denen TPD oder NPD als HTL verwendet wird. Diese Ähnlichkeit, in Verbindung mit der höheren Tg von ISB und der längeren Lebensdauer, die für OLEDs erwartet wird, in denen ISB verwendet wird, weist darauf hin, dass ISB eine bessere HTL ergibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kathode einer optoelektronischen Vorrichtung, das die Sputterabscheidung einer elektrisch leitfähigen Oxidschicht auf einer organische Halbleiterschicht umfasst, wobei die organi-

sche Halbleiterschicht aus einer Polyacenverbindung, einem Phthalocyanin, einem Kupferphthalocyanin oder einem Zinkphthalocyanin besteht, wodurch an der Oberfläche der organischen Halbleiterschicht ein Grenzflächenbereich ausgebildet wird, der den Spannungsabfall über die beiden Schichten verringert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die elektrisch leitfähige Oxidschicht aus einem Halbleiter mit großer Bandlücke besteht, der eine Bandlücke von mindestens 1 eV aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Halbleiter mit großer Bandlücke eine Transmission von mindestens 50% für auftreffende und durchgelassene Strahlung aufweist.

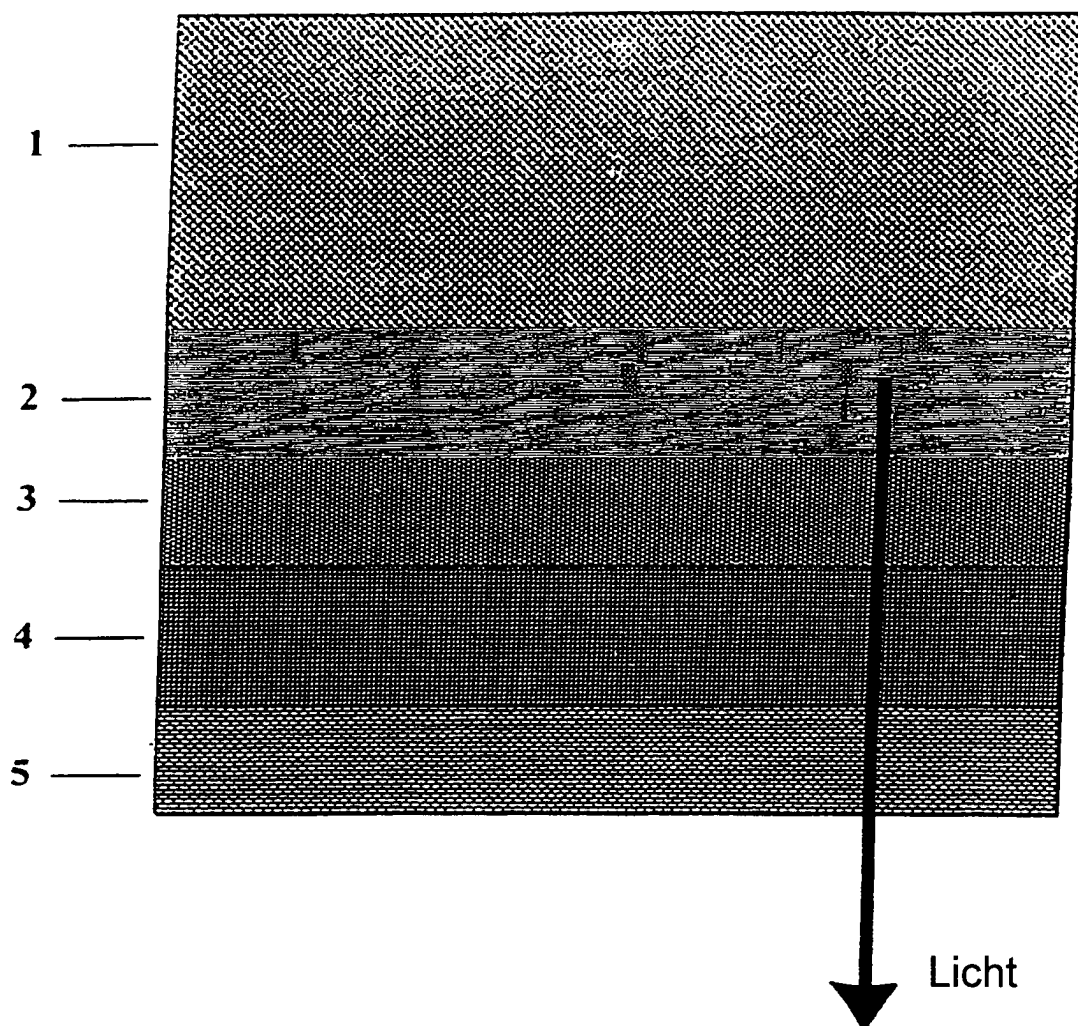
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die elektrisch leitfähige Oxidschicht eine Indiumzinnoxid-Schicht ist.

5. Verfahren zur Herstellung einer organischen Licht-emittierenden Vorrichtung, das die Herstellung einer Heterostruktur für die Erzeugung von Elektrolumineszenz umfasst und das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Kathode nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4 hergestellt wird.

Es folgen 38 Blatt Zeichnungen

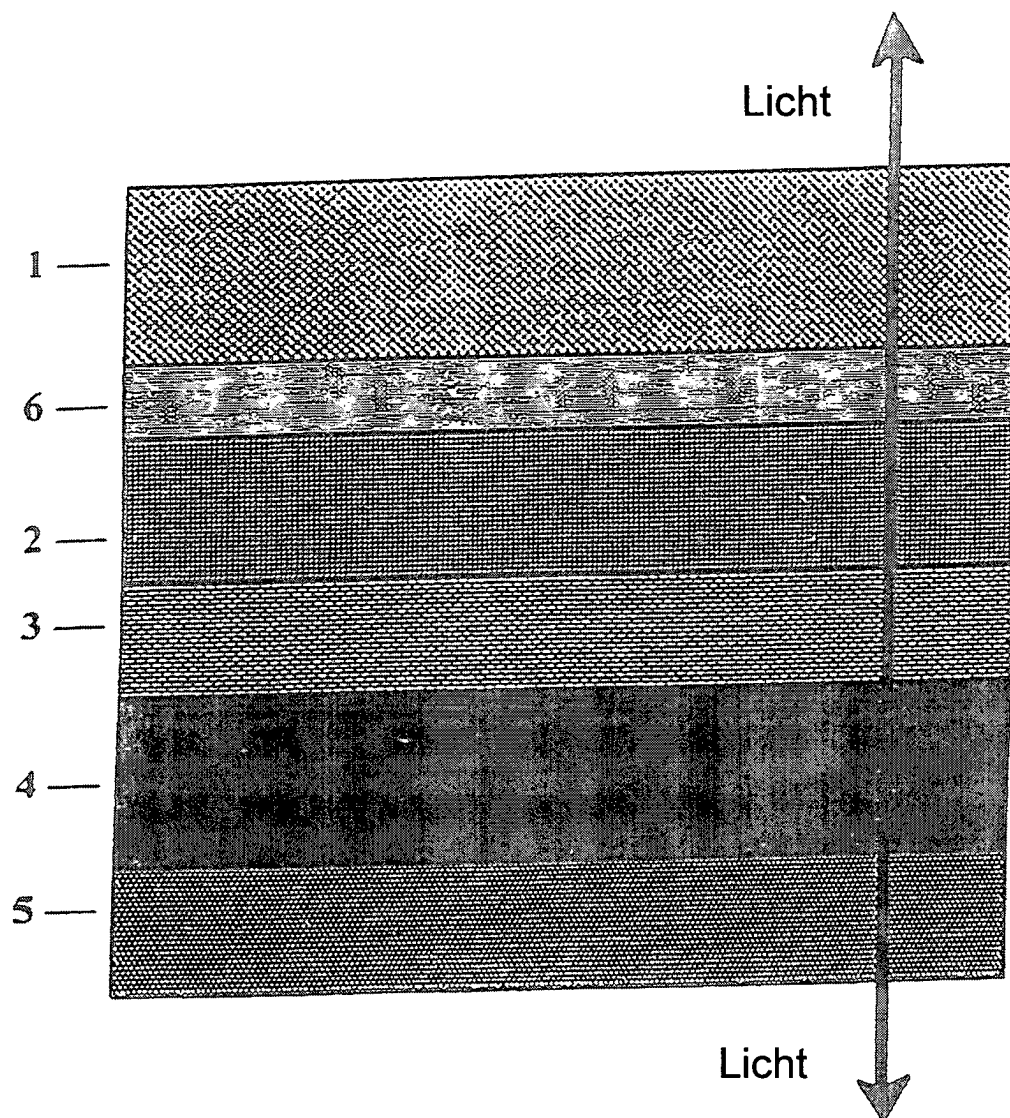
Figur A1

Standard-OLED (Stand der Technik)



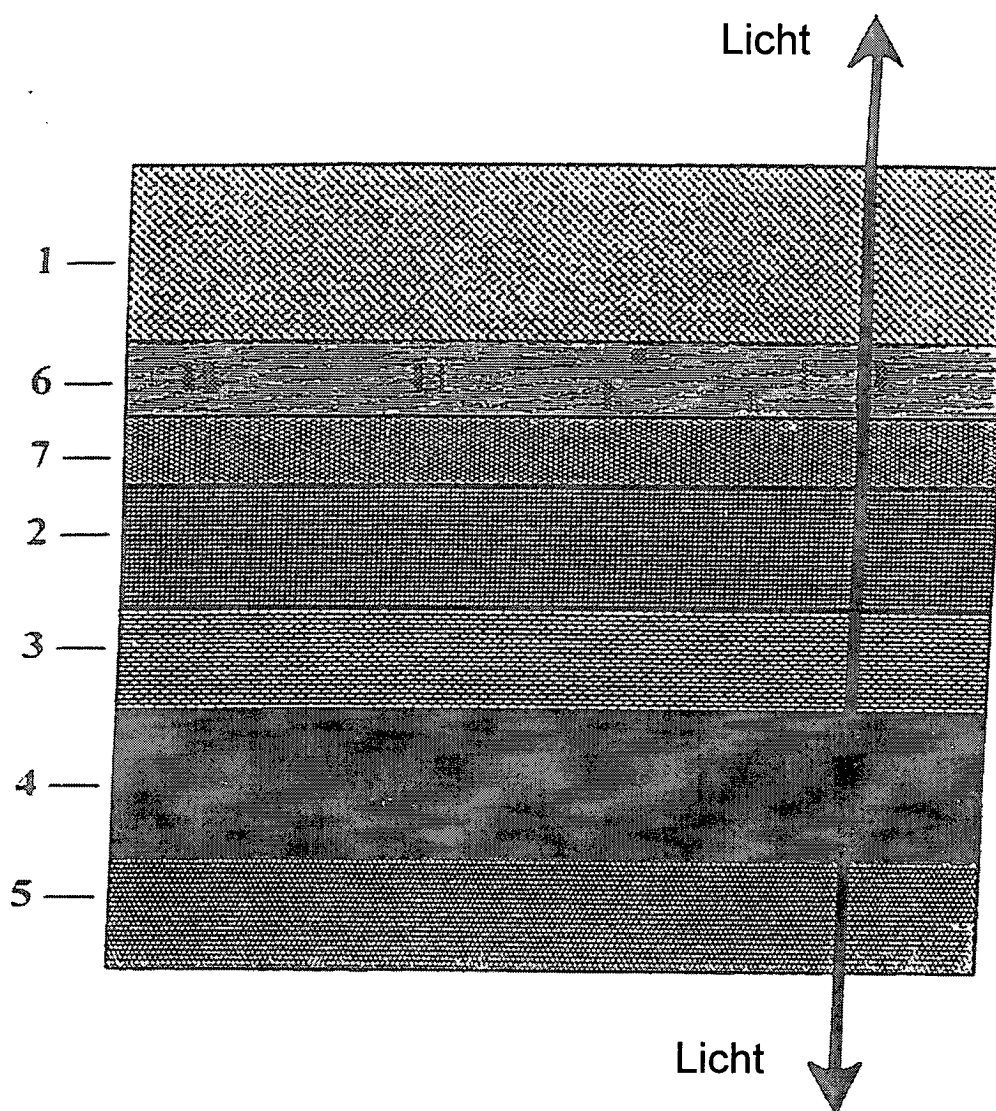
Figur A2a

Hochtransparente Vorrichtung

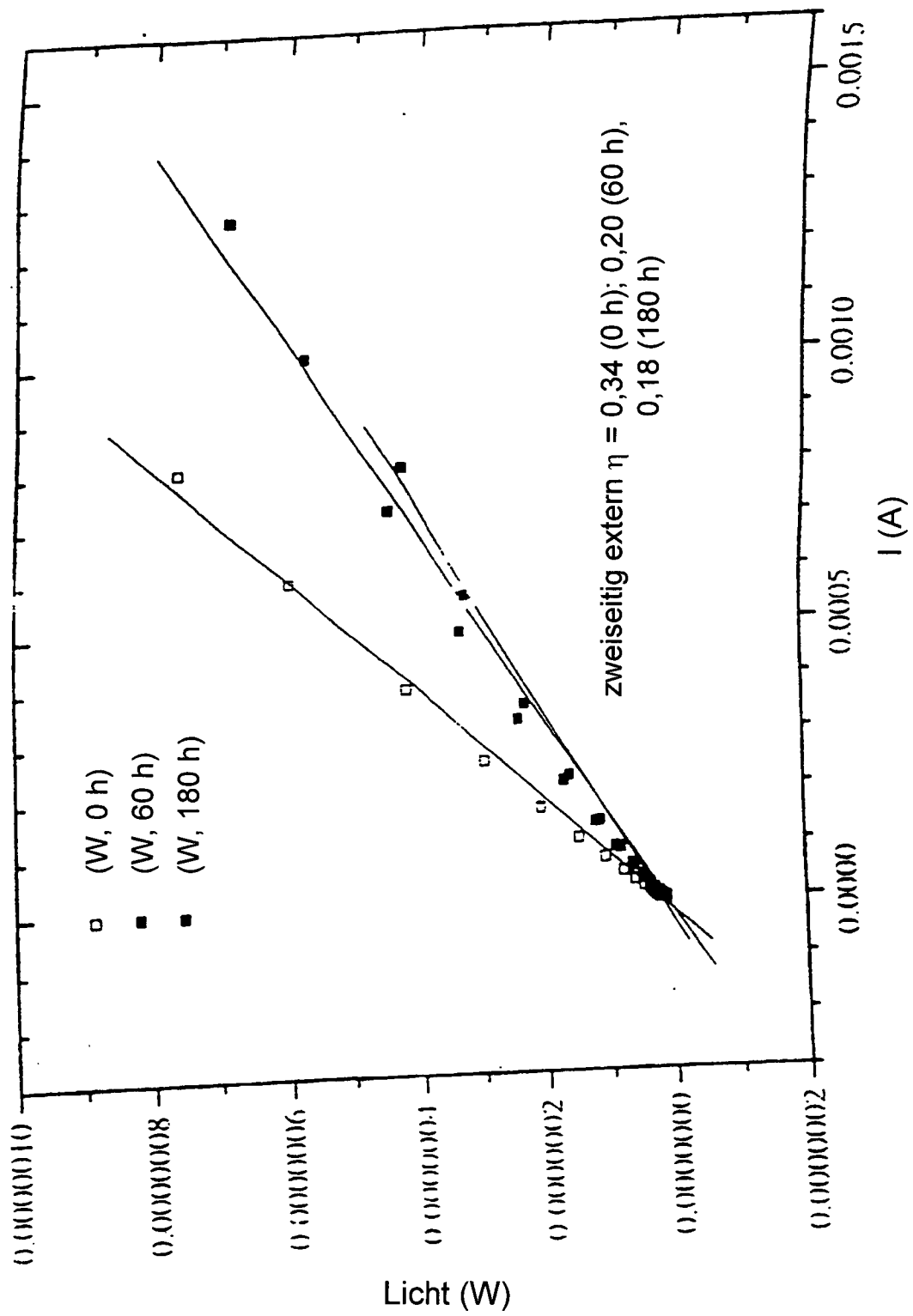


Figur A2b

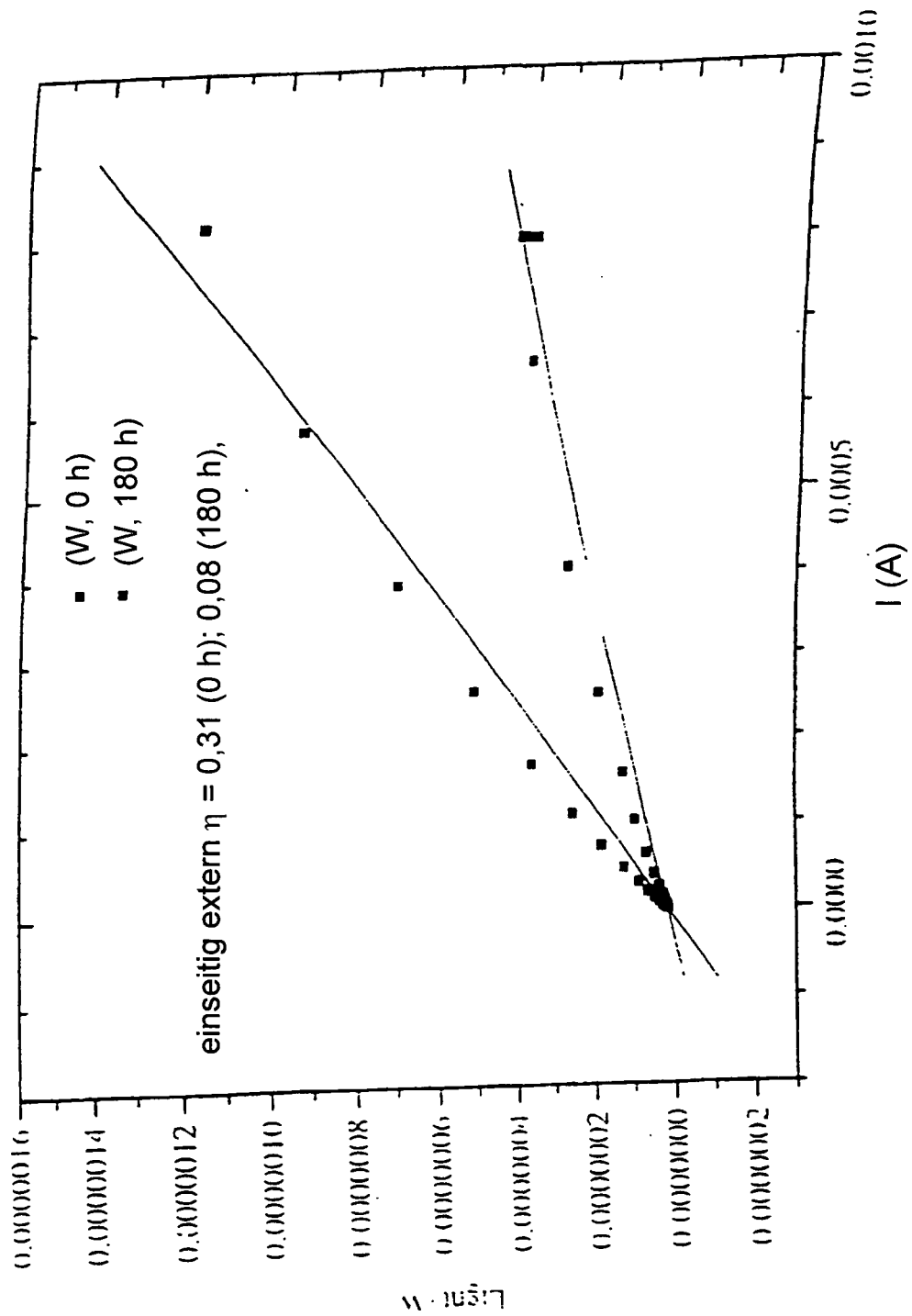
Hochtransparente Vorrichtung



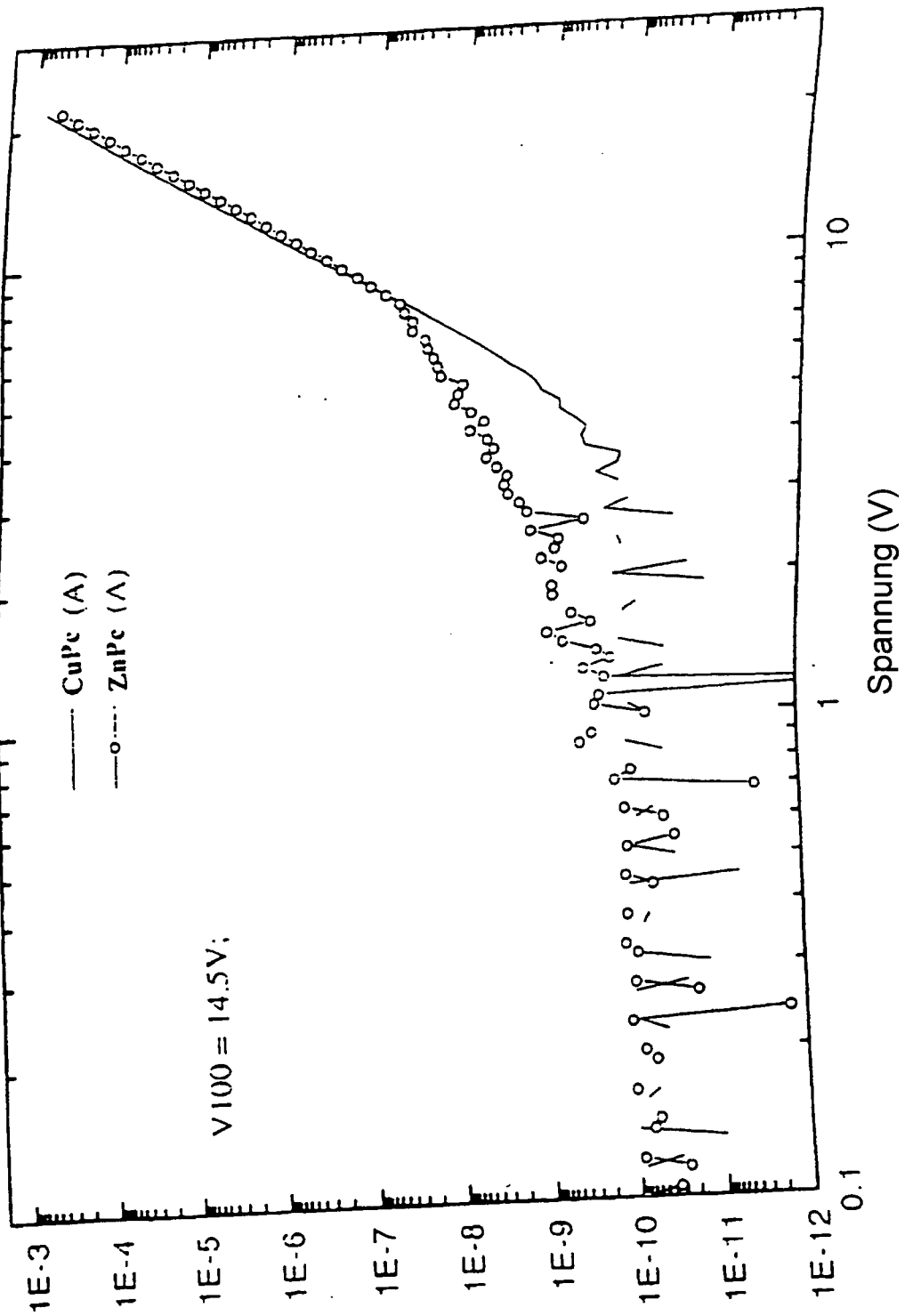
Figur A3



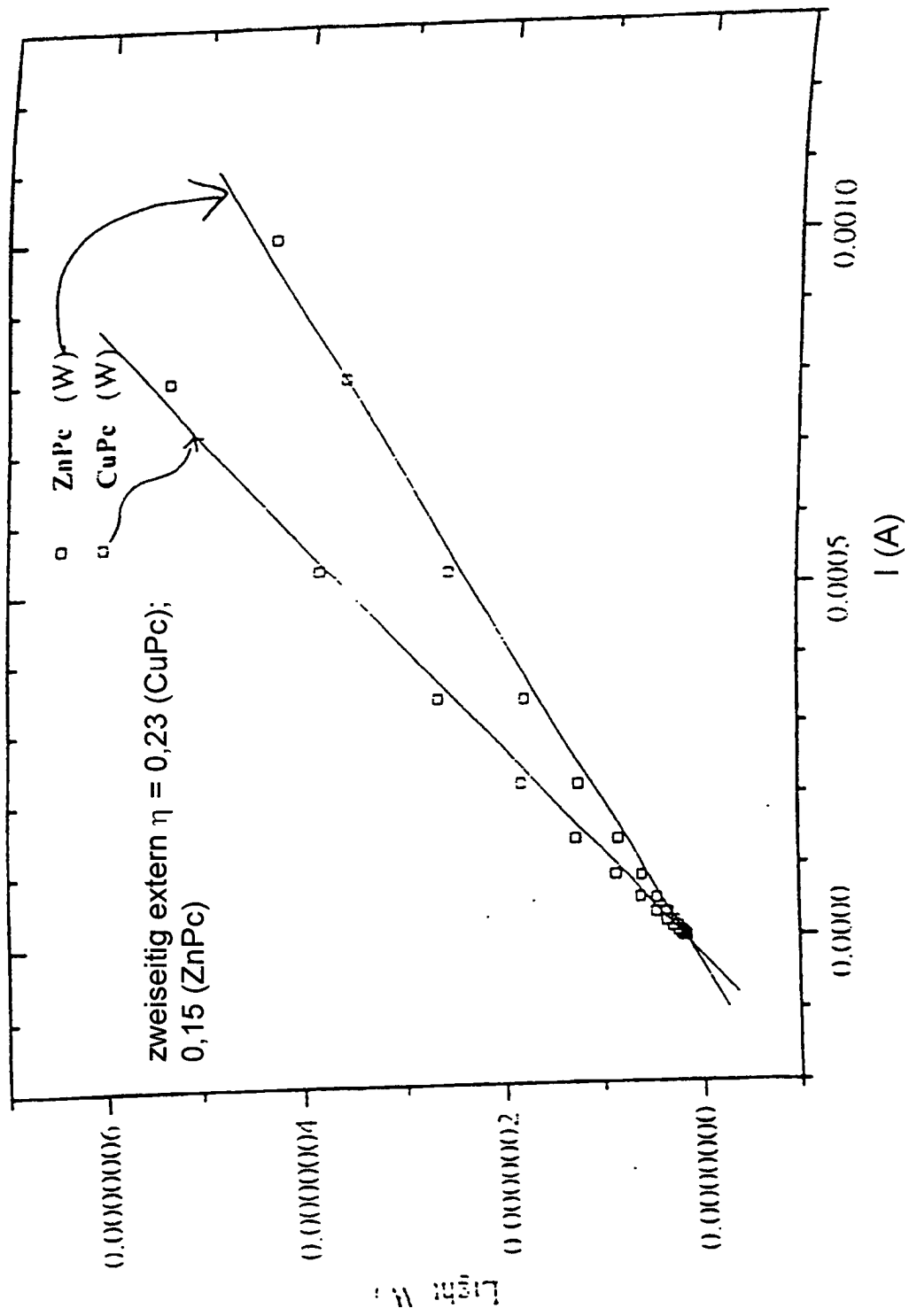
Figur A4



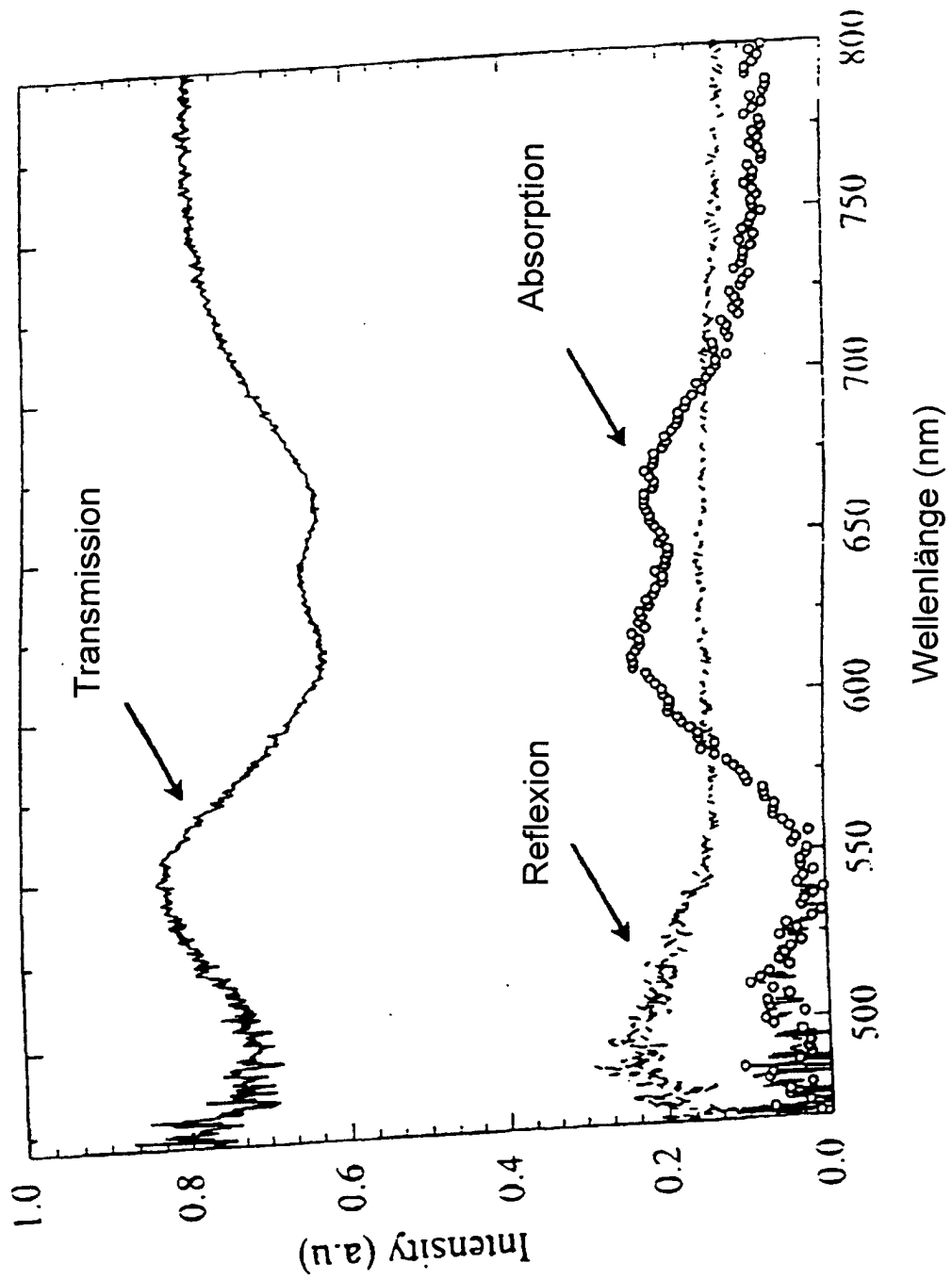
Figur A5



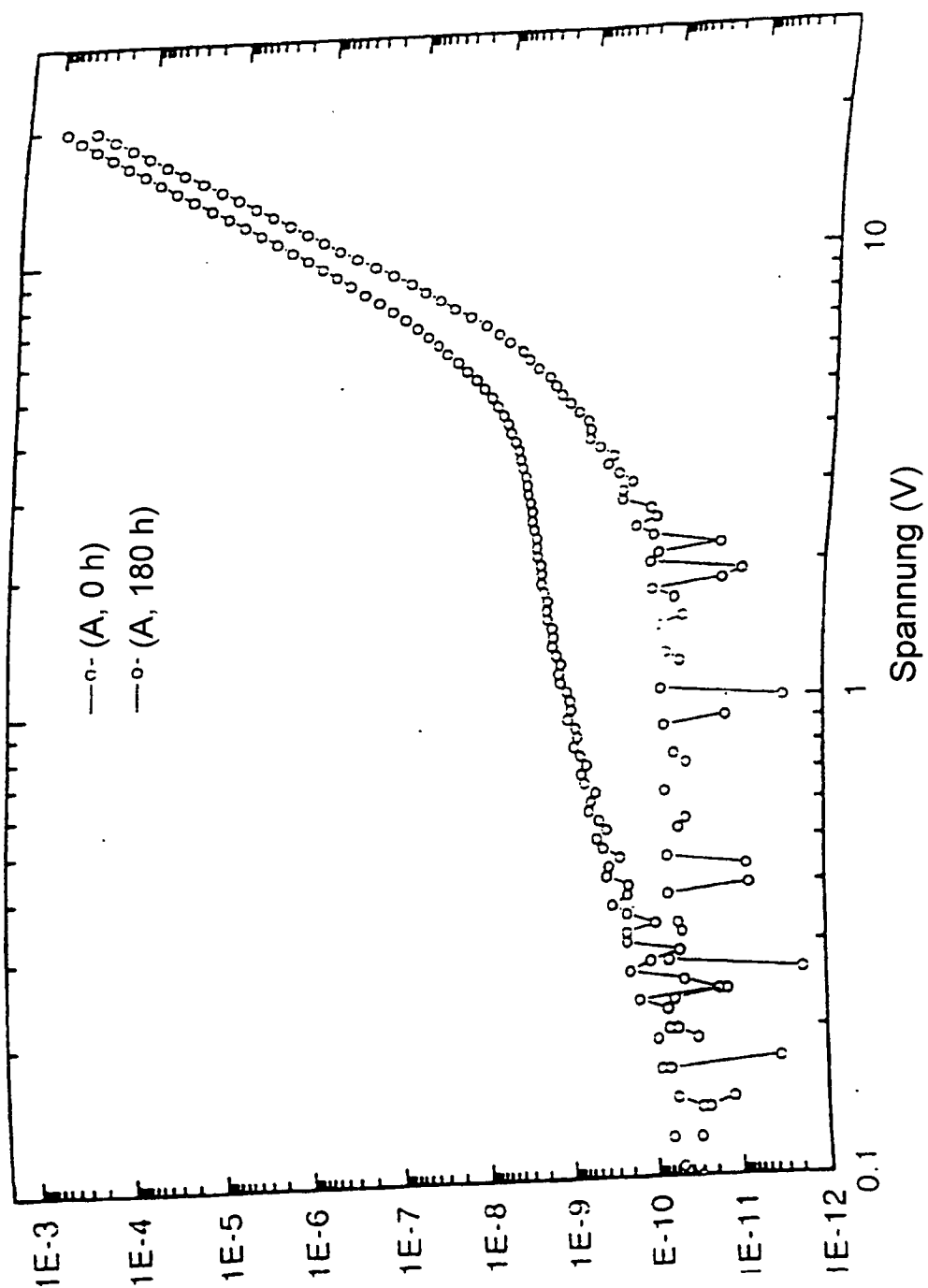
Figur A6



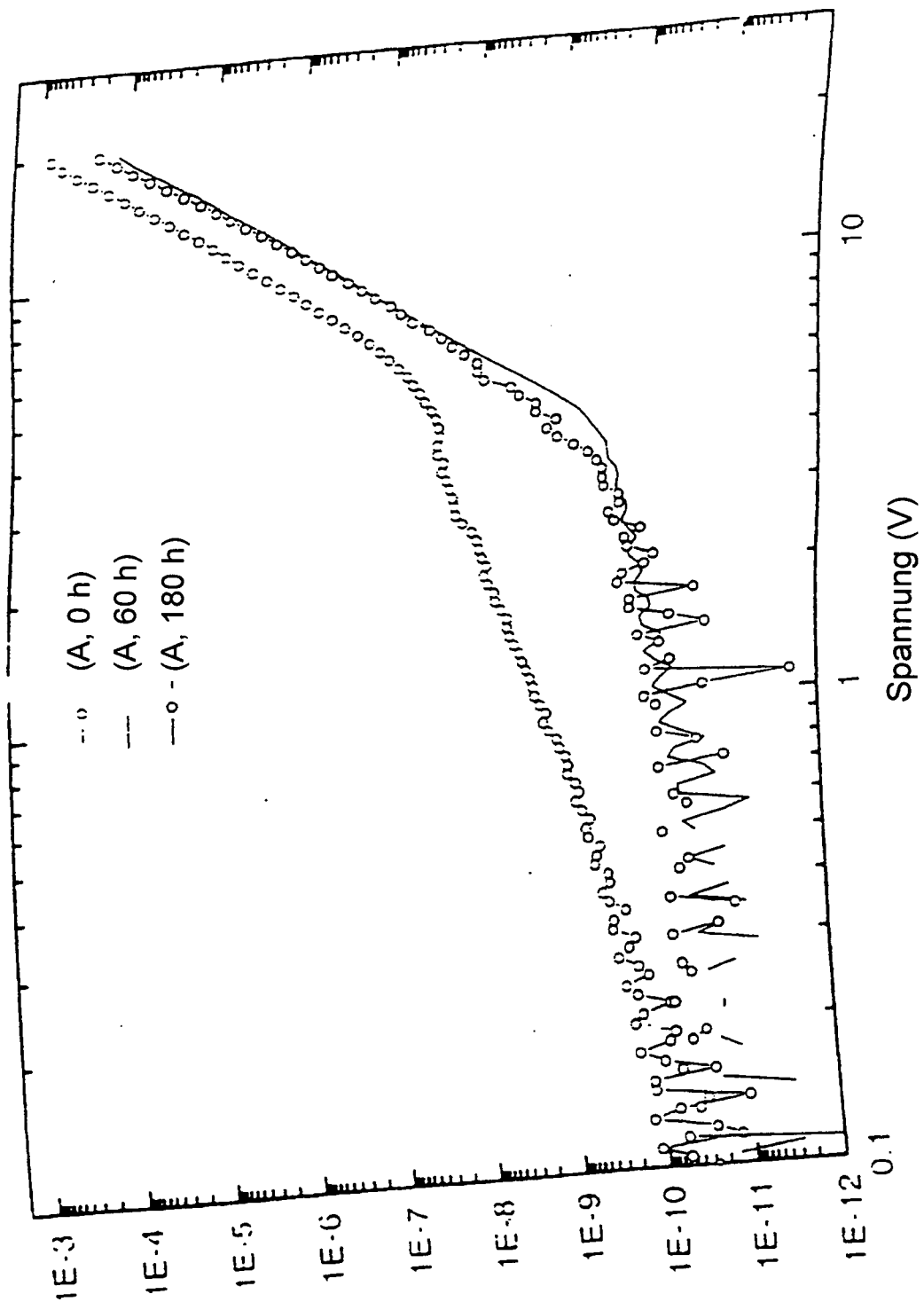
Figur A7



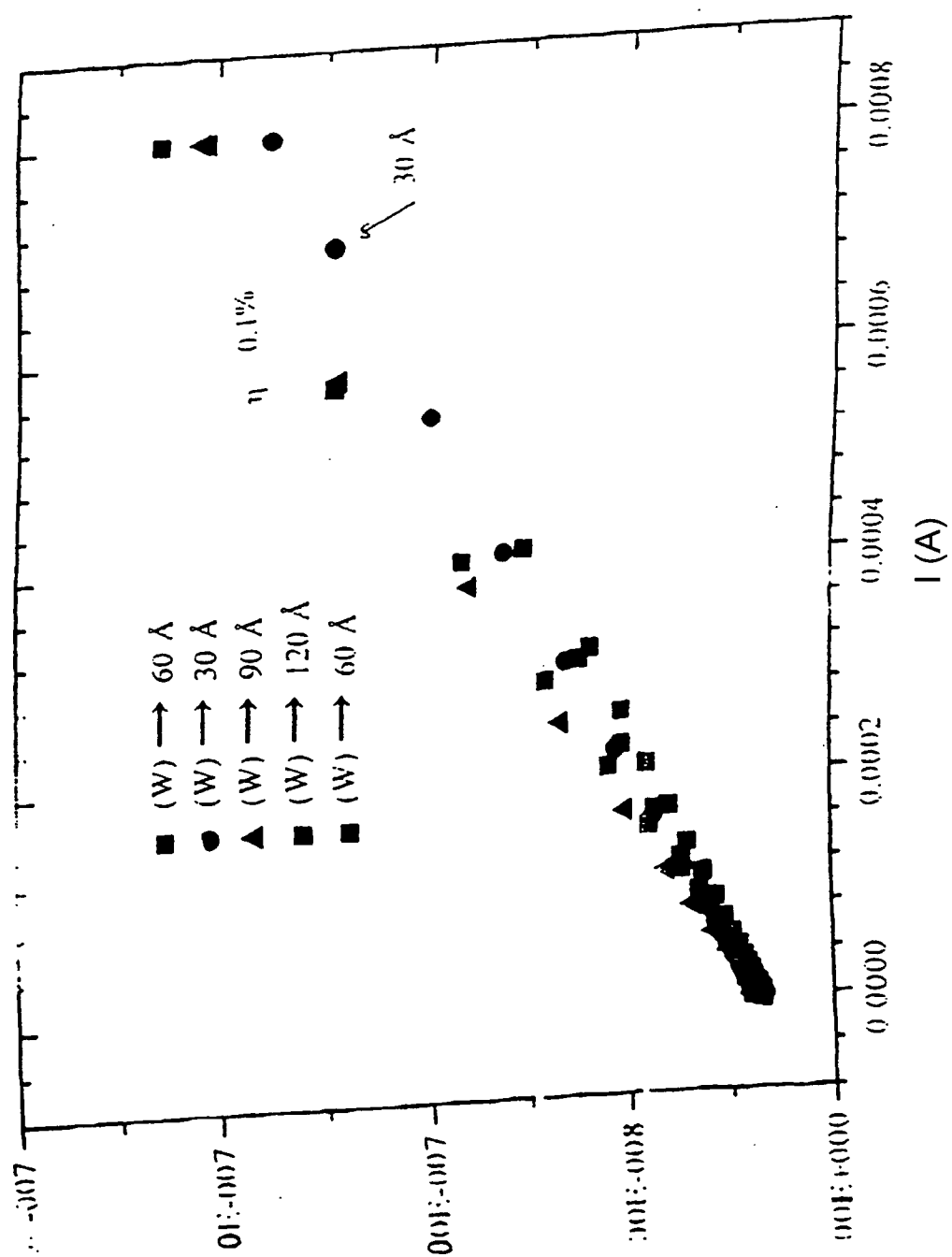
Figur A8



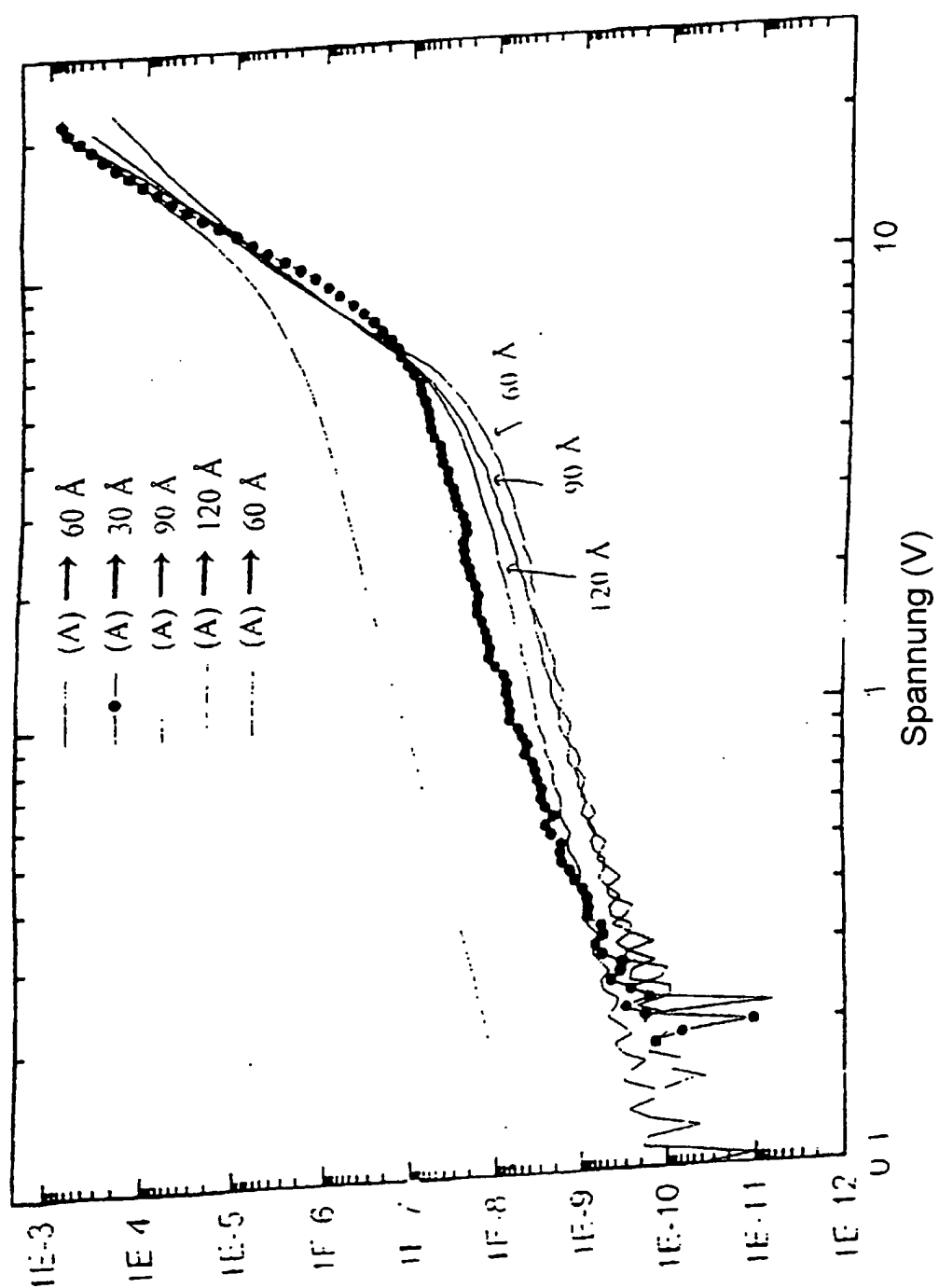
Figur A9



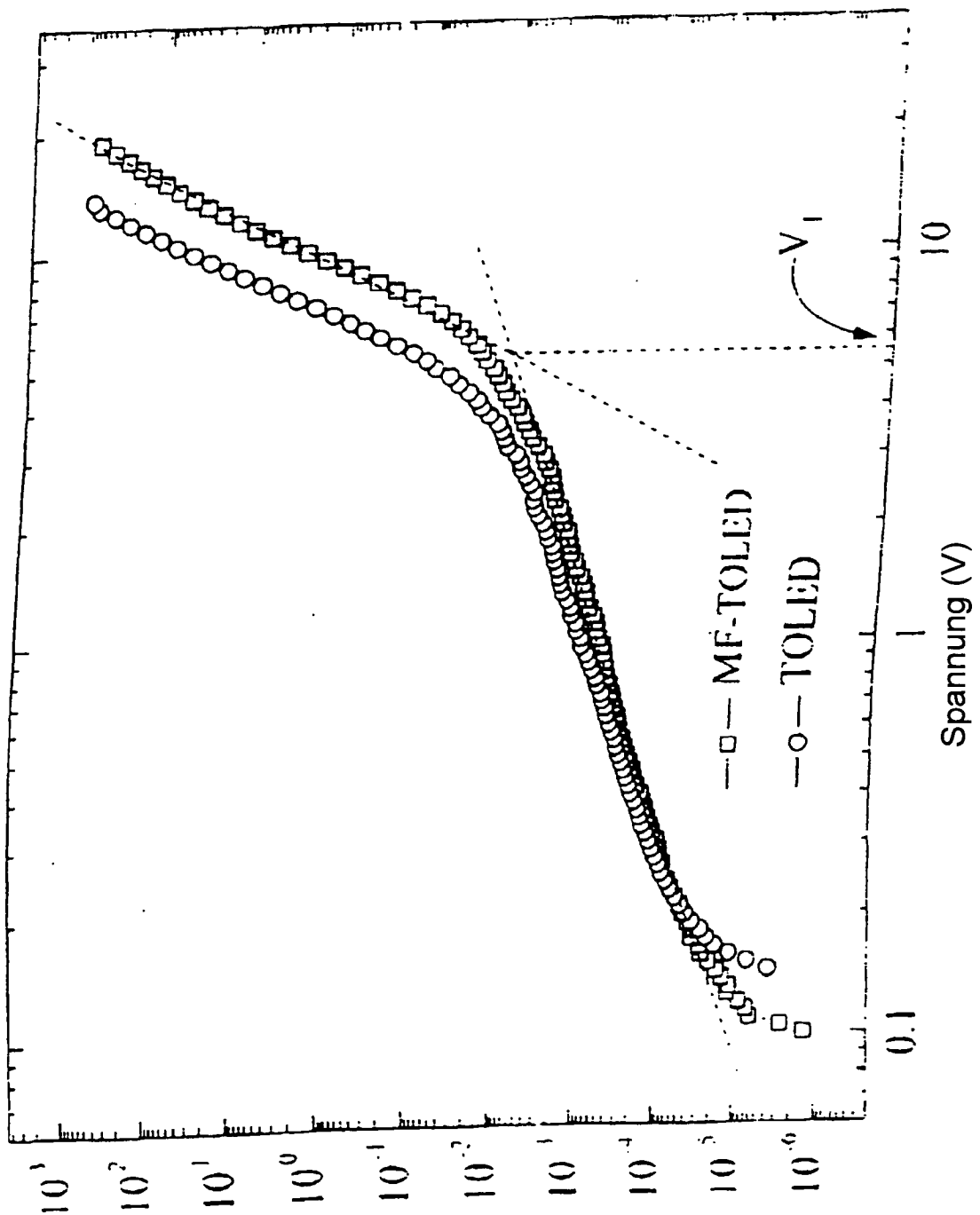
Figur A10



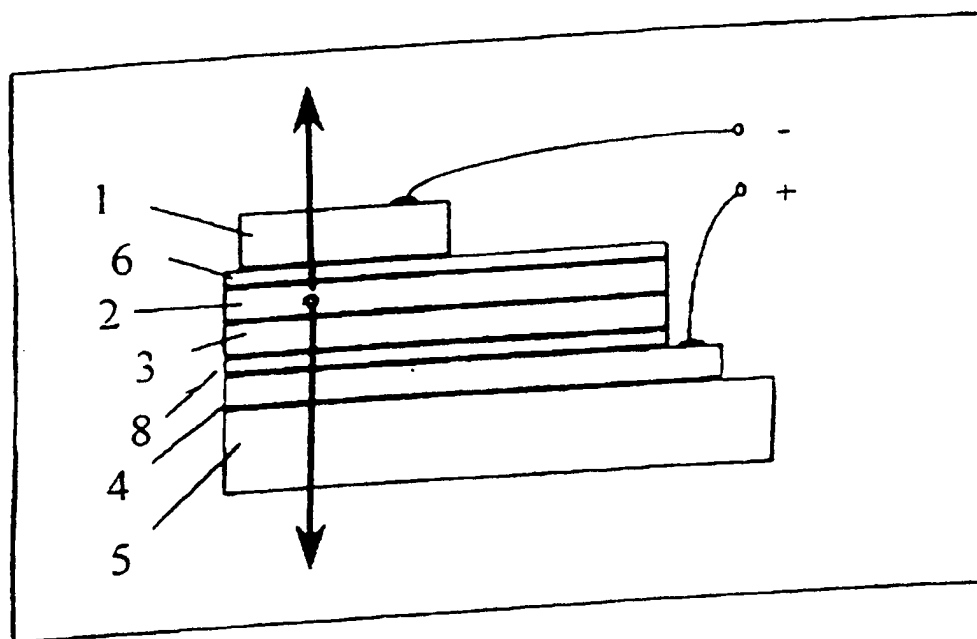
Figur A11



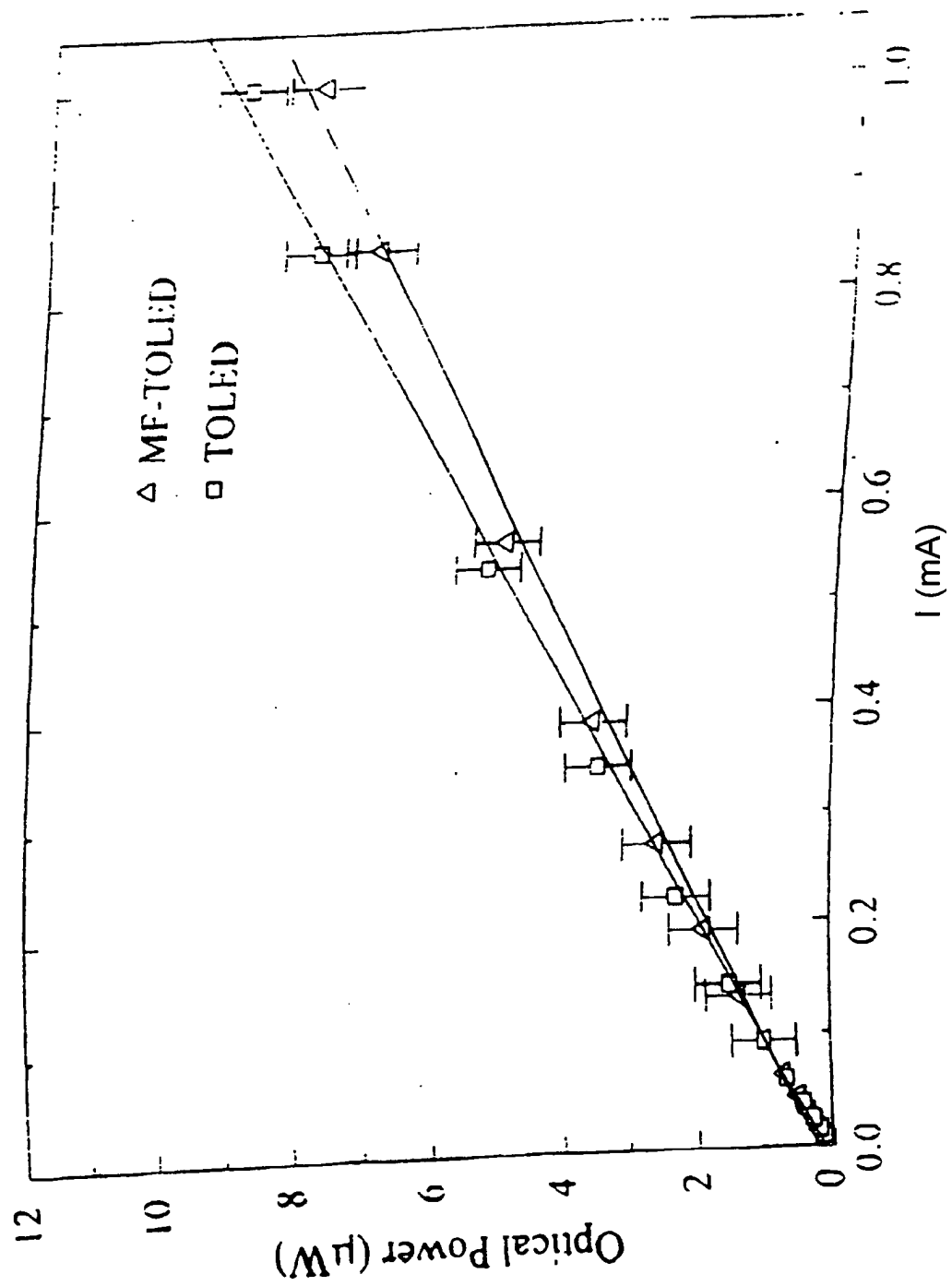
Figur A12



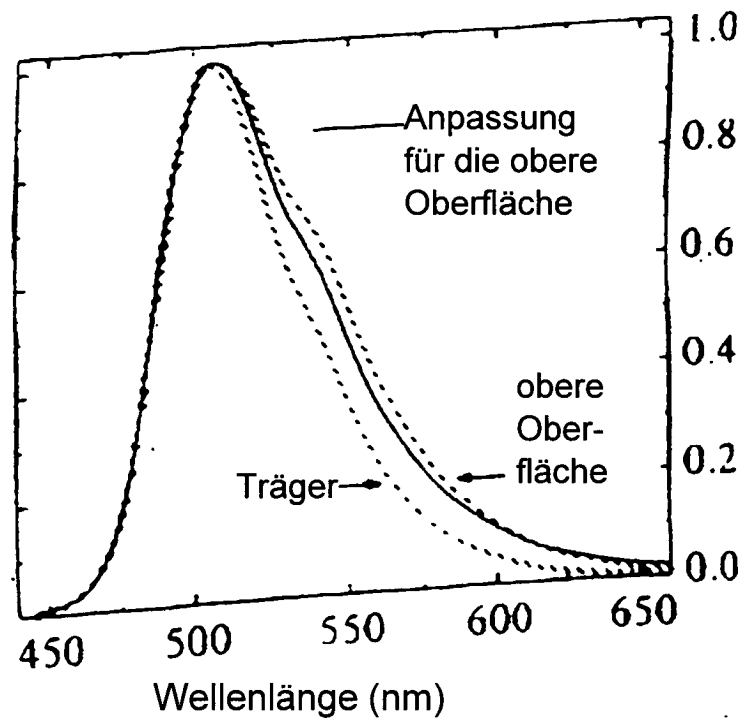
Figur A13



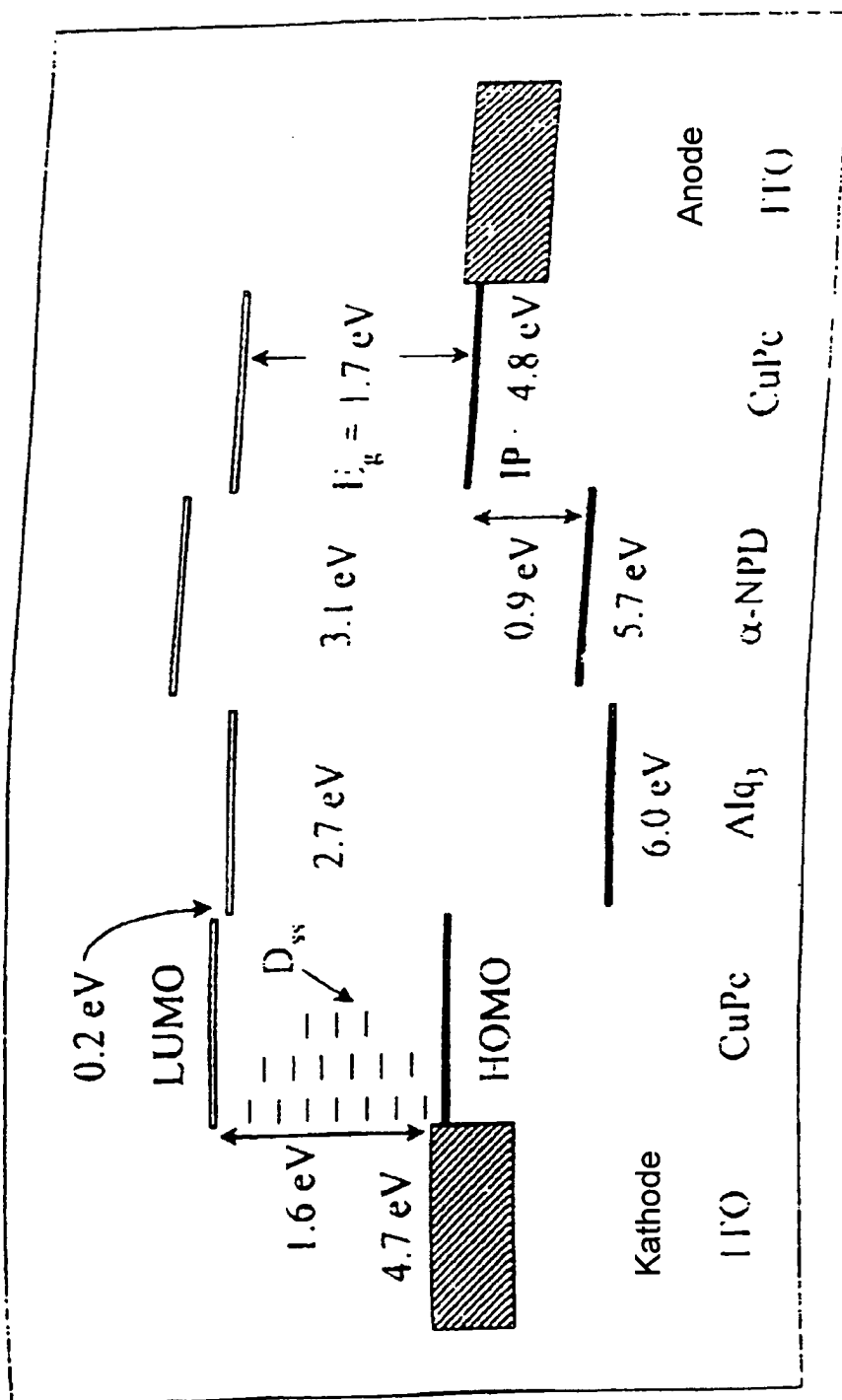
Figur A14



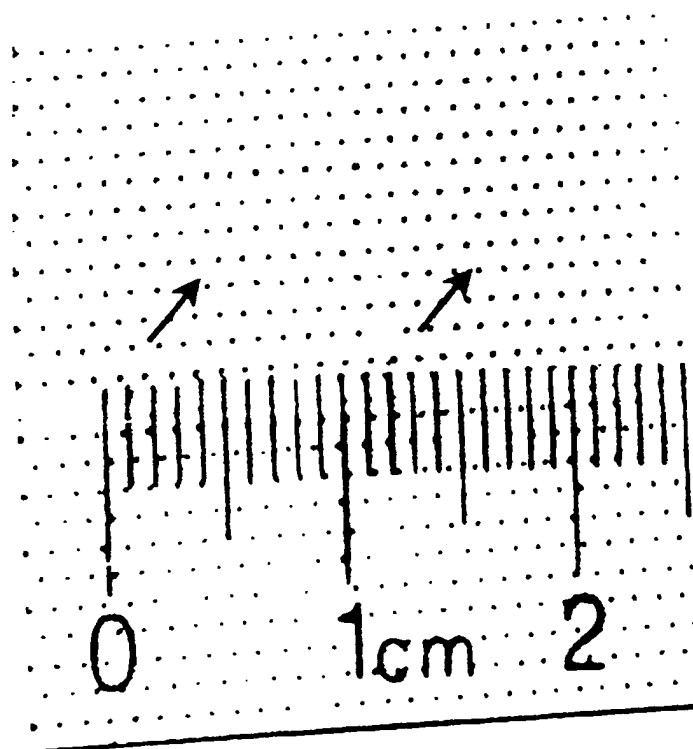
Figur A15



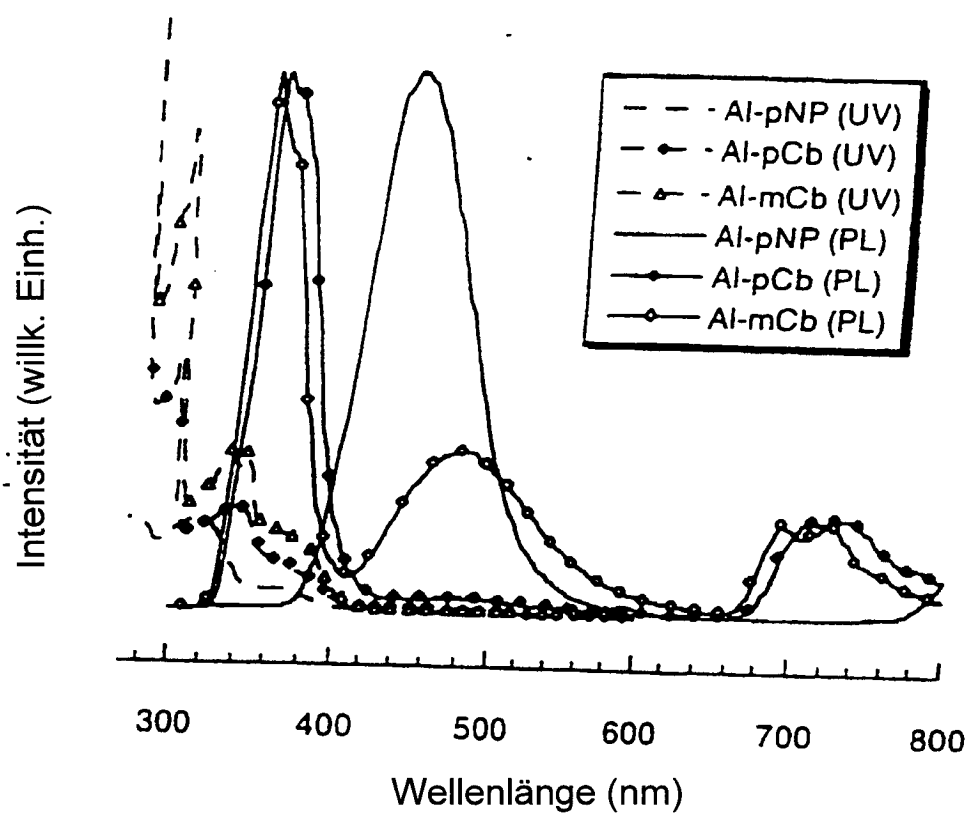
Figur A16



Figur A17



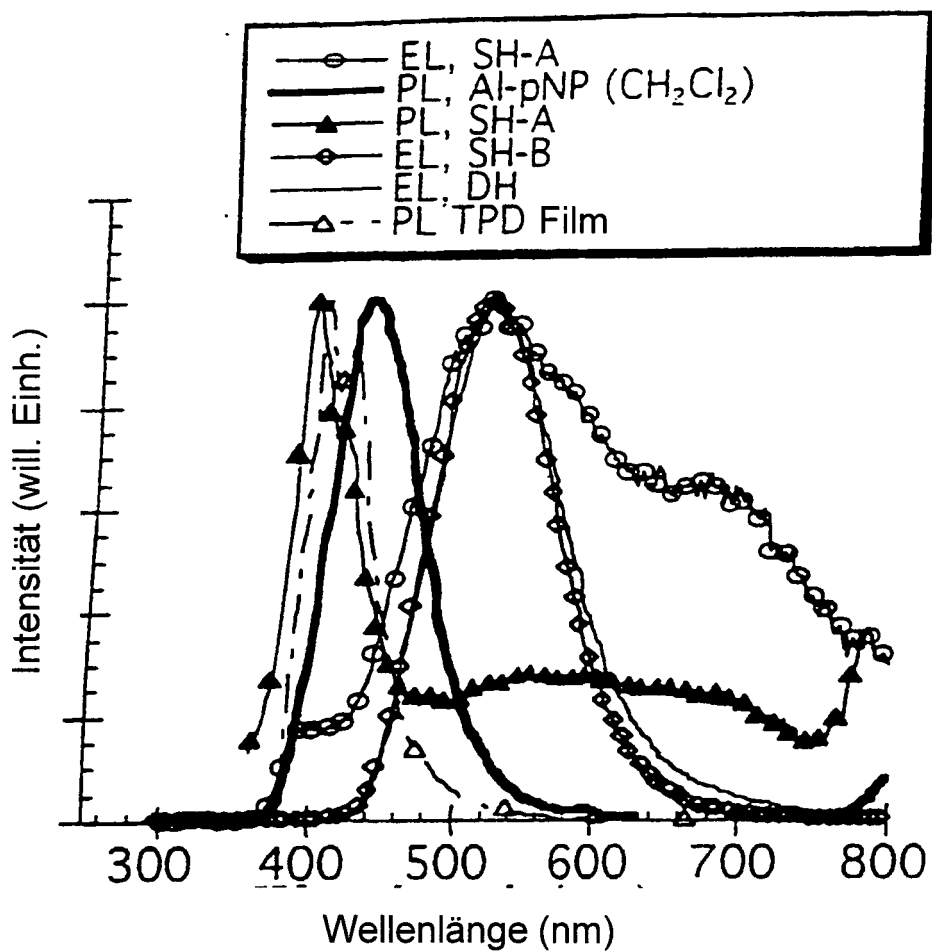
Figur B1



Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb in CH_2Cl_2 -Lösung

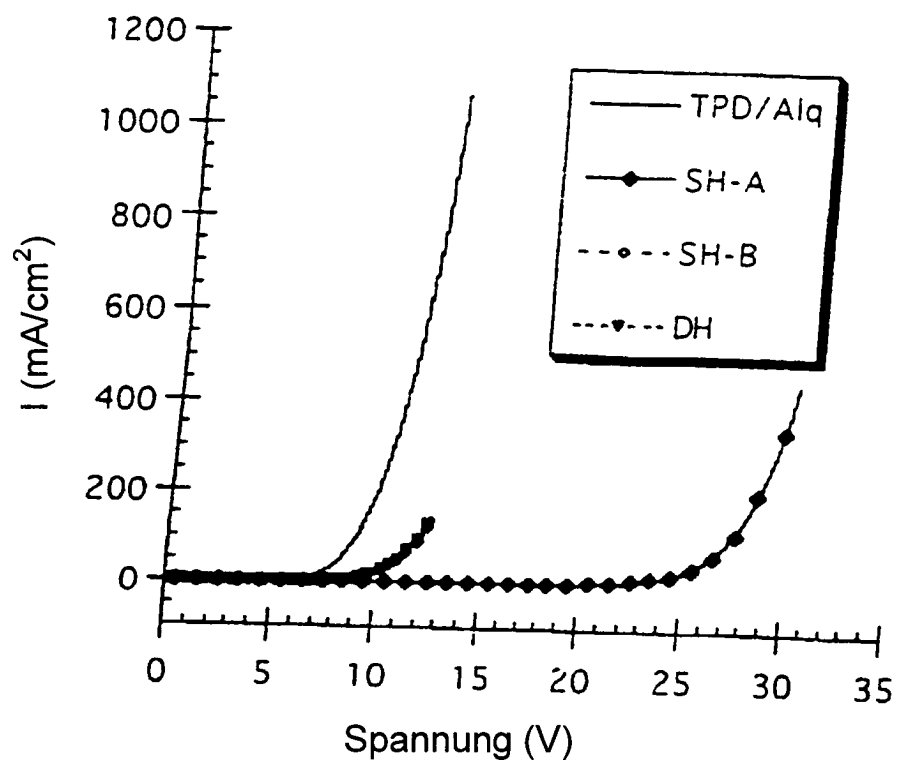
Figur B2

EL und PL von Al-pNP-Vorrichtungen



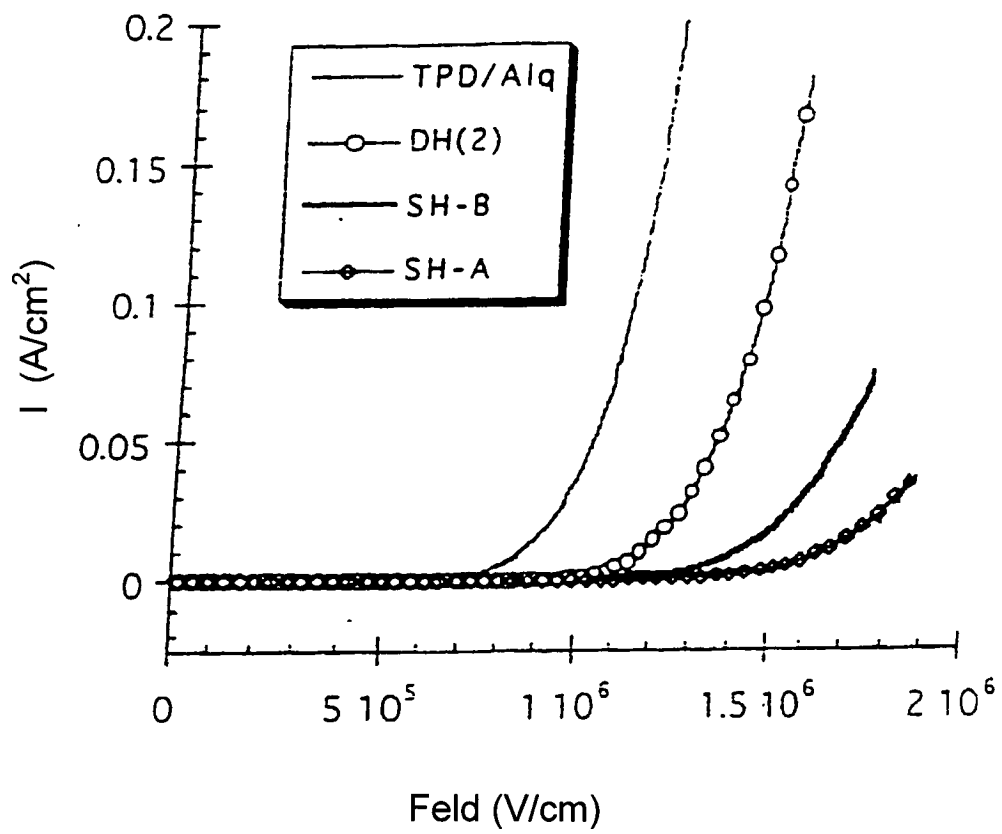
Figur B3

I-V-Charakteristik von OLEDs, in denen
Al-nPN verwendet wird.



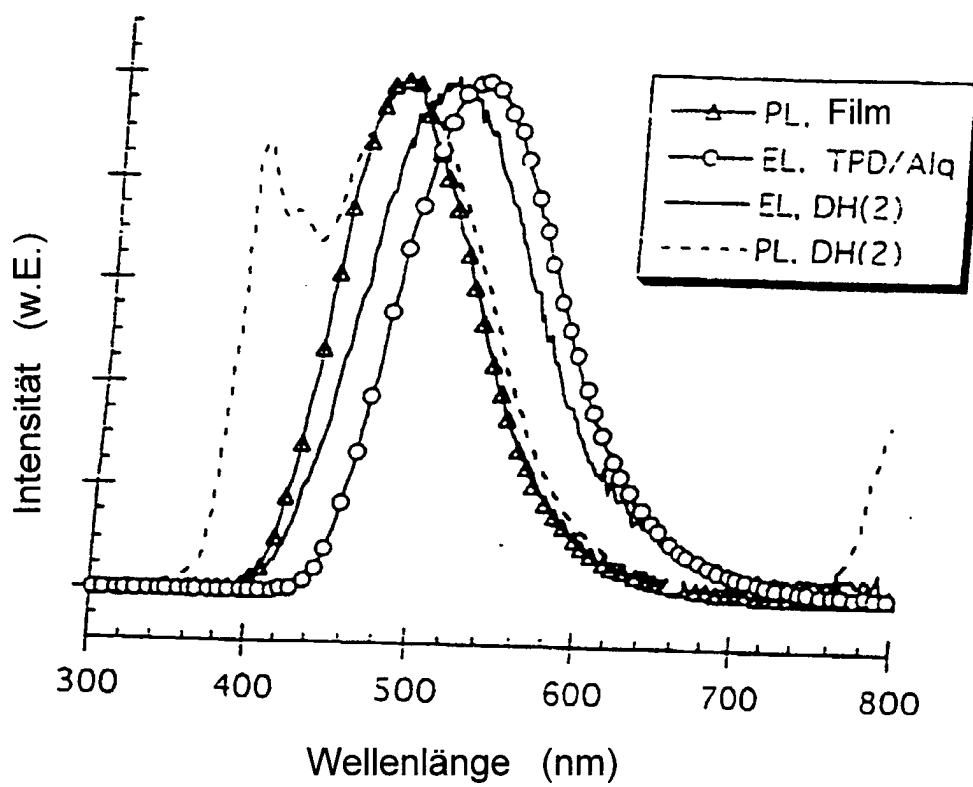
Figur B4

I-V Al-pCb-Vorrichtungen



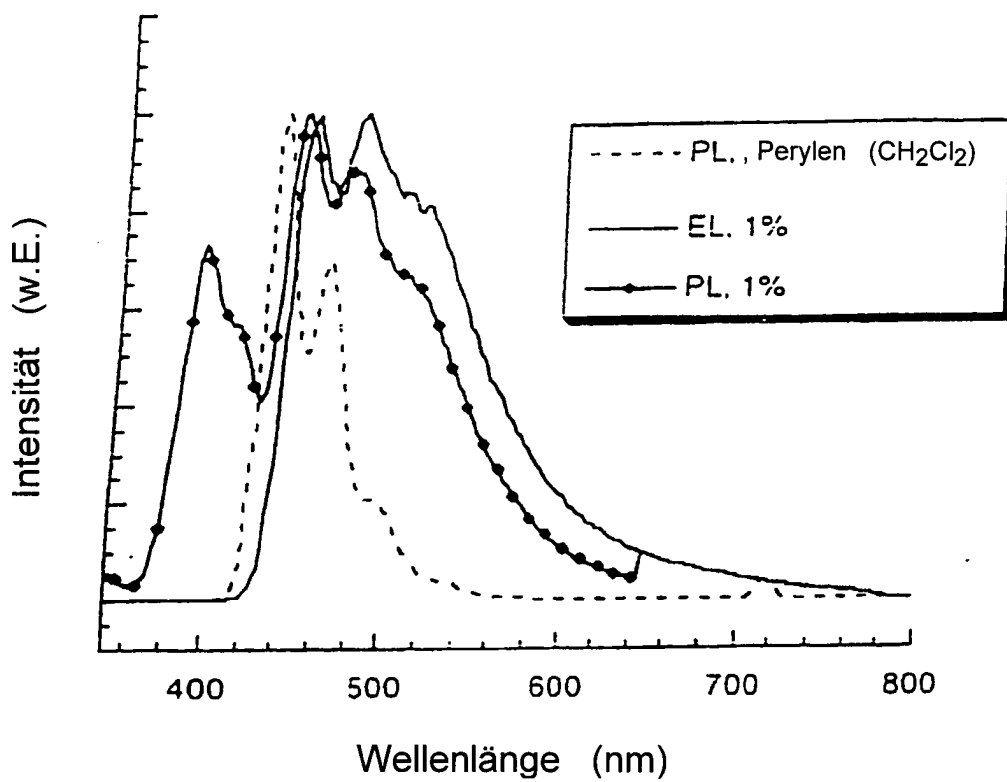
Figur B5

Lumineszenzspektren (Al-pCb)



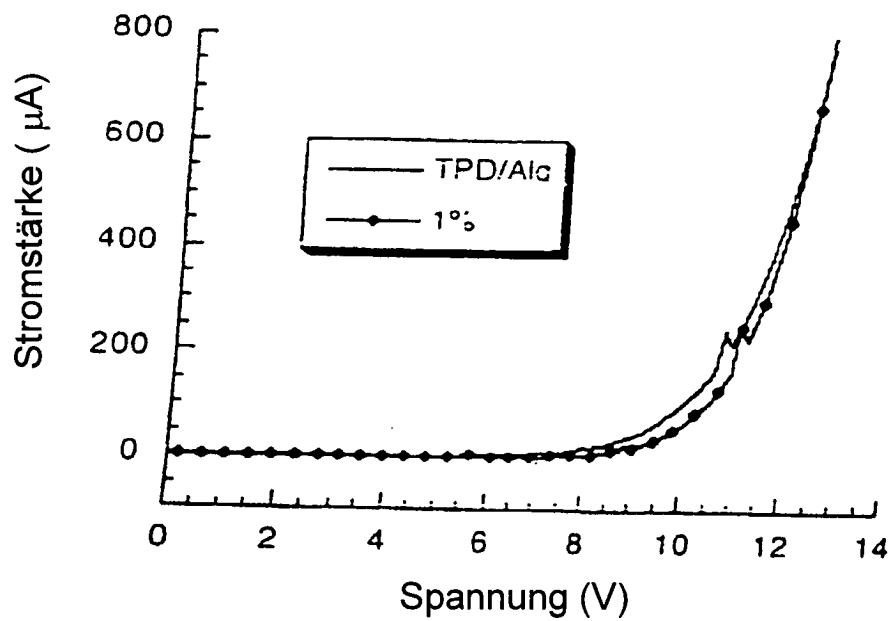
Figur B6

Lumineszenzspektren von
Al-pCb/Perylen-Vorrichtungen

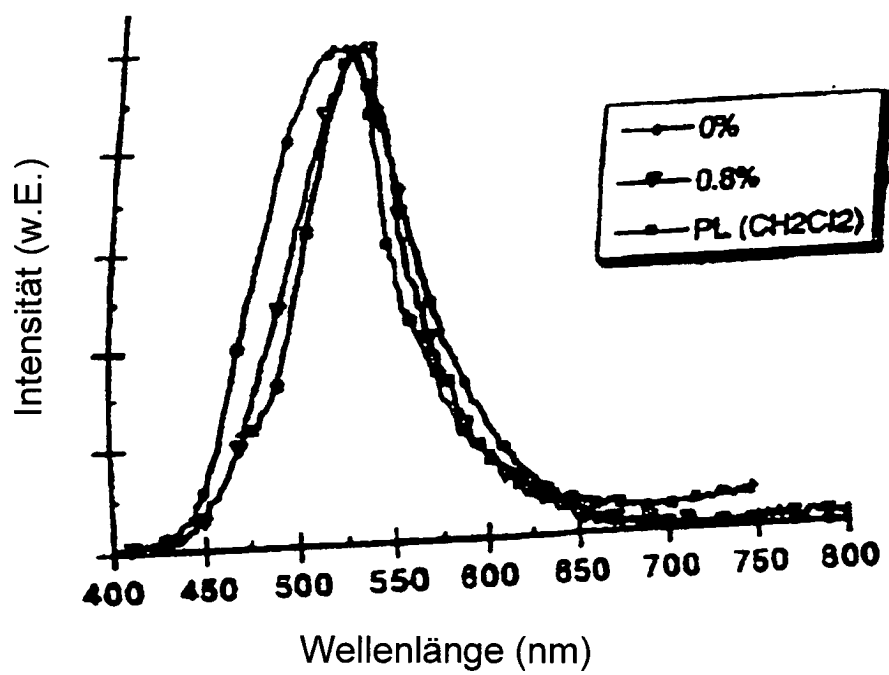


Figur B7

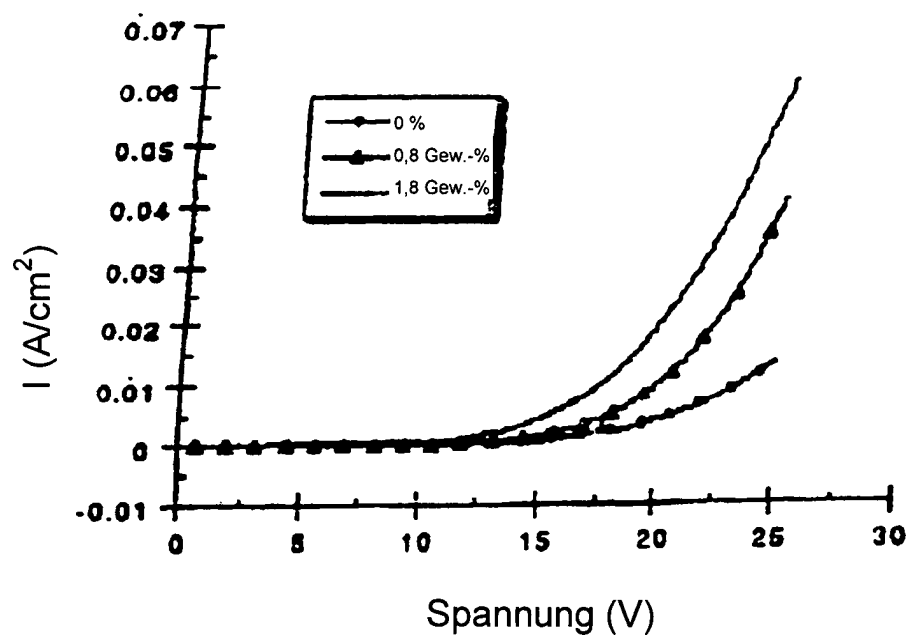
I-V-Charakteristik von Al-pCB/Perylen-Vorrichtungen



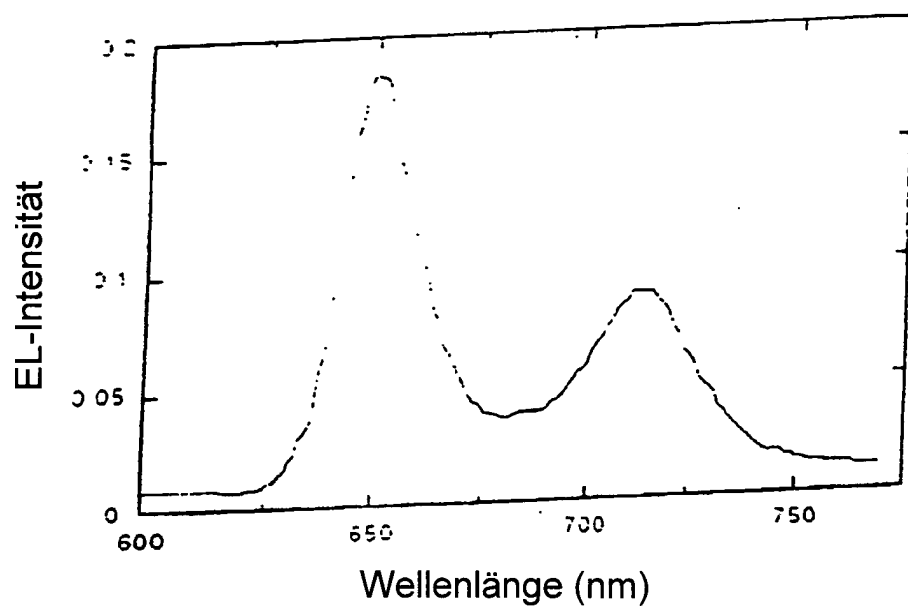
Figur C1



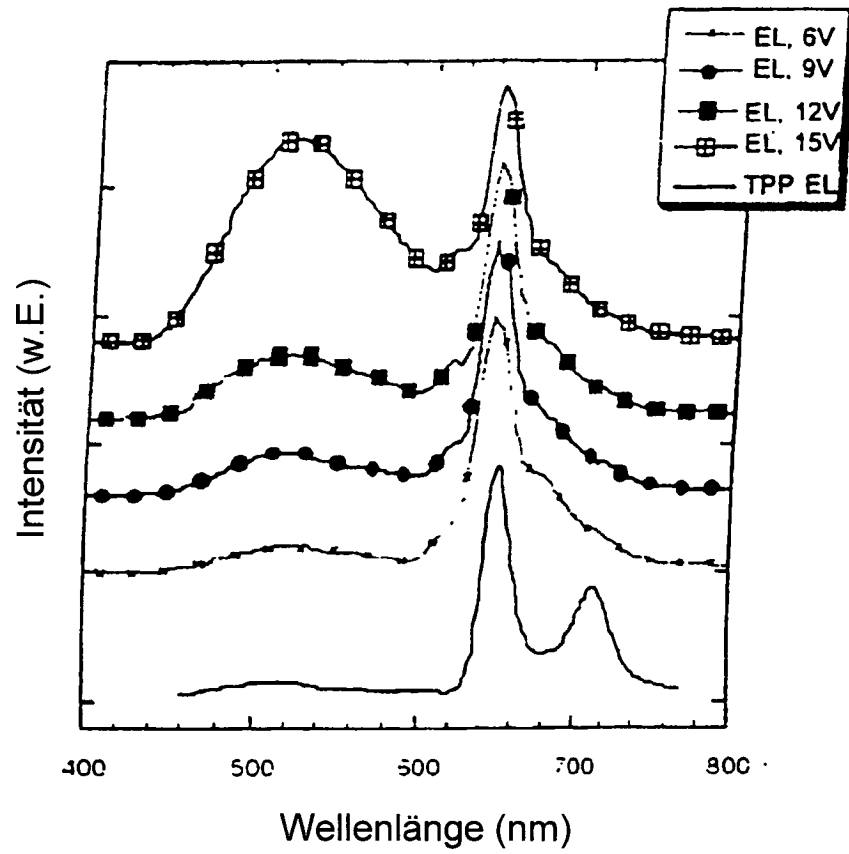
Figur C2



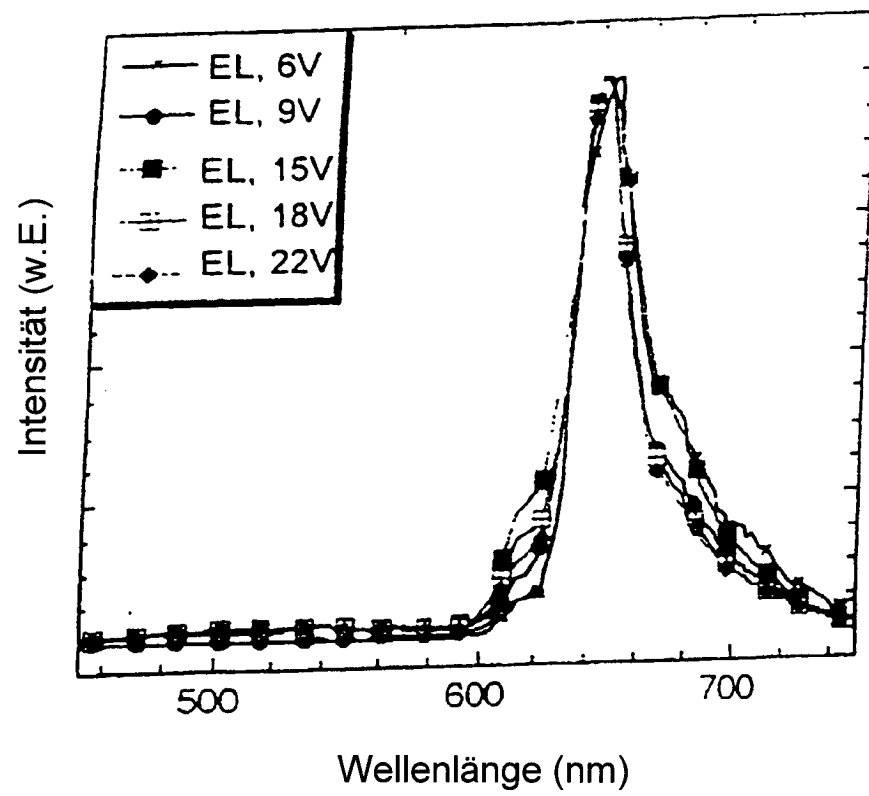
Figur D1



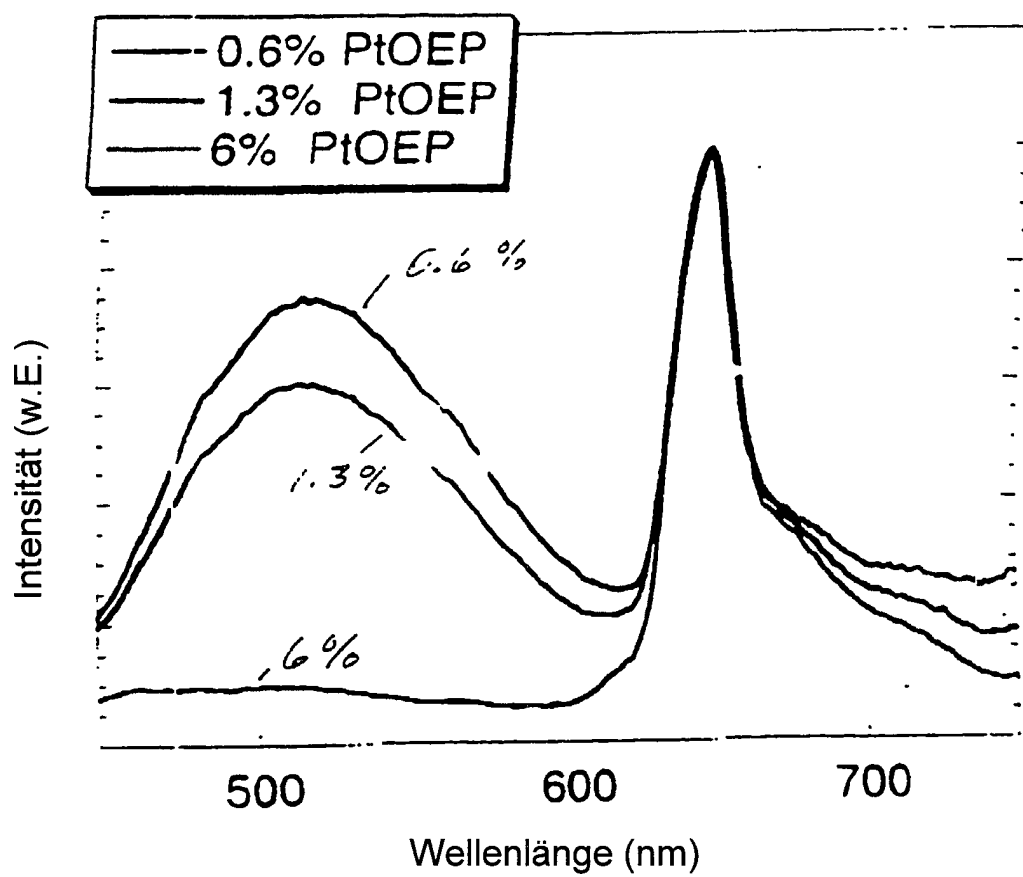
Figur D2



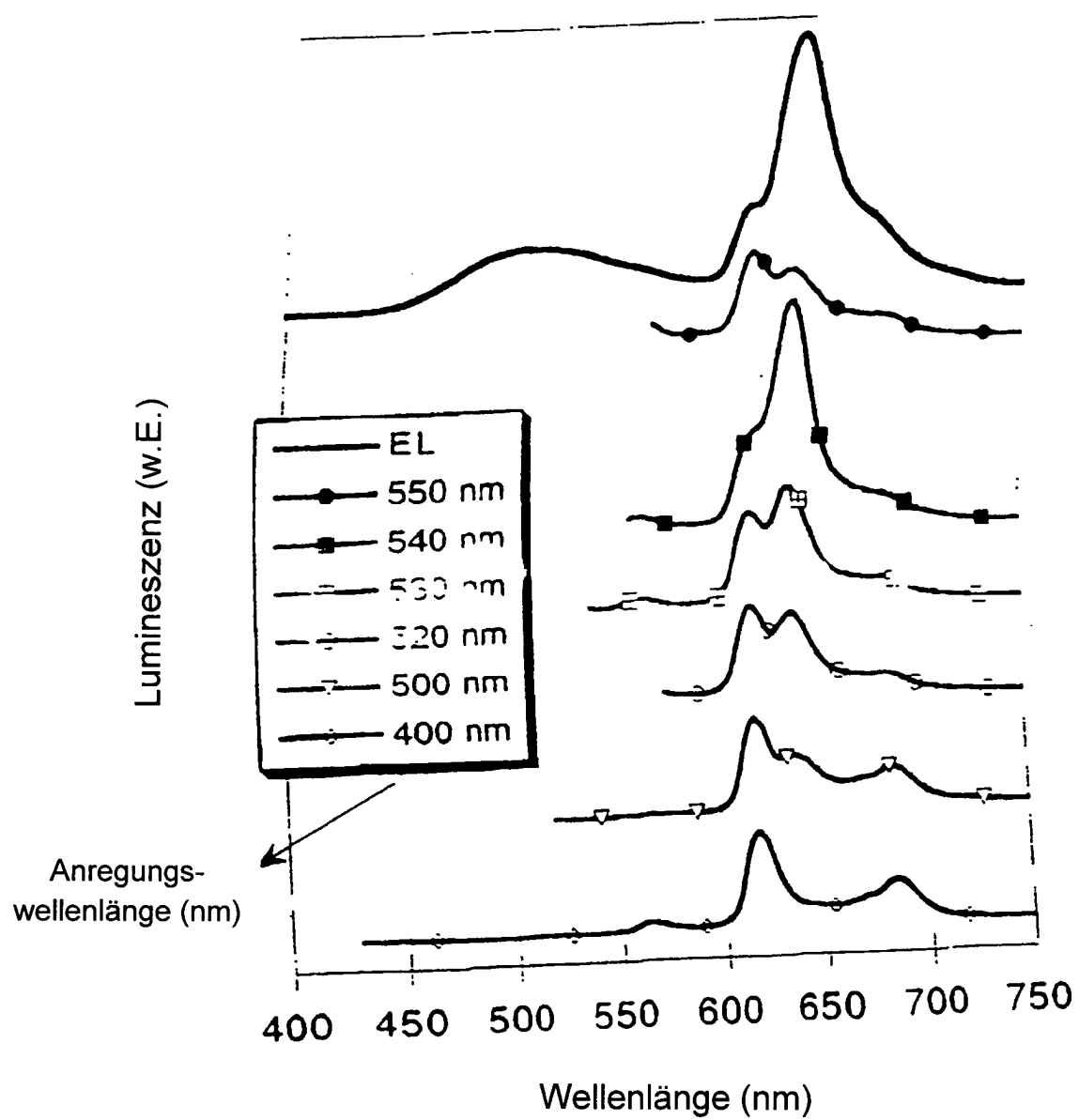
Figur D3



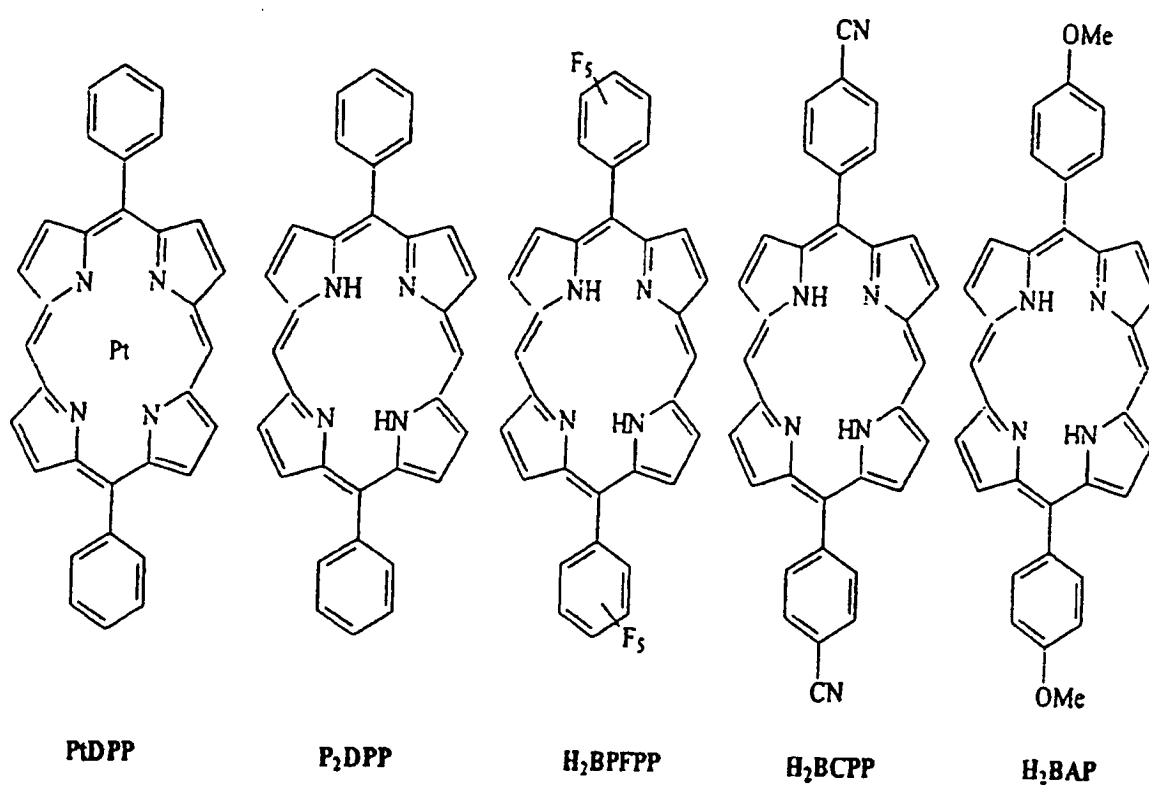
Figur D4



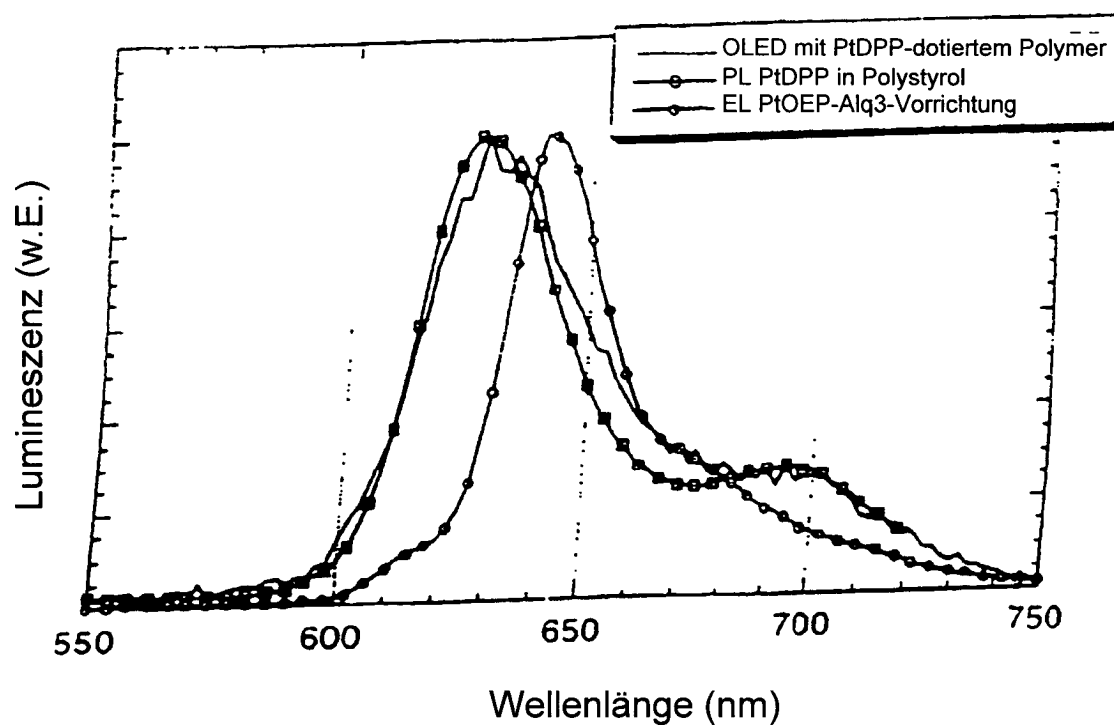
Figur D5



Figur E1



Figur E2



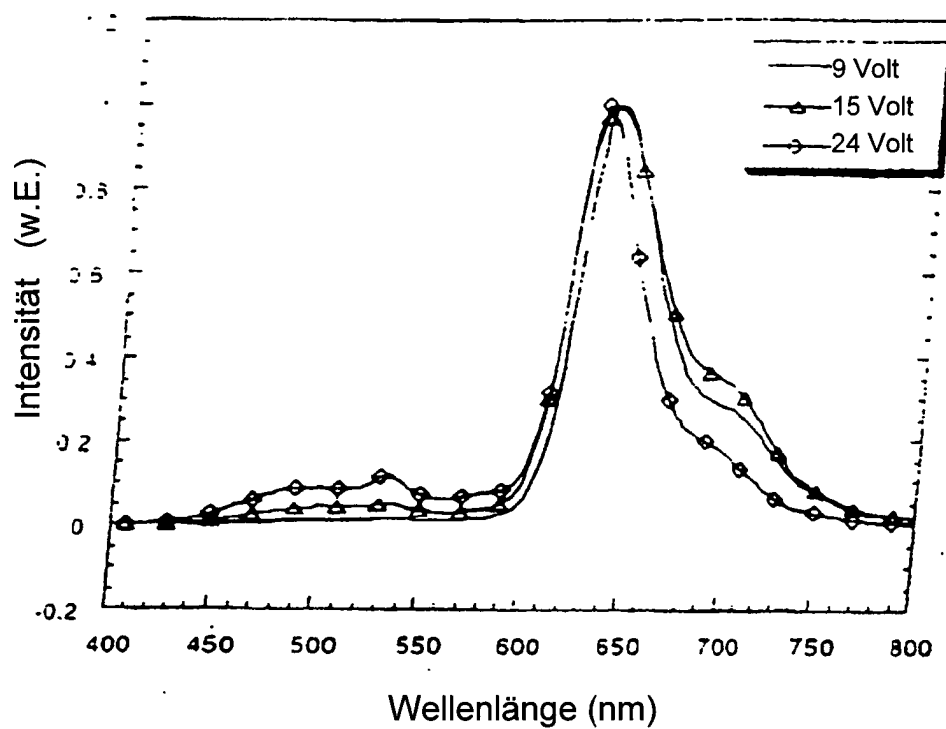


Fig. E3a

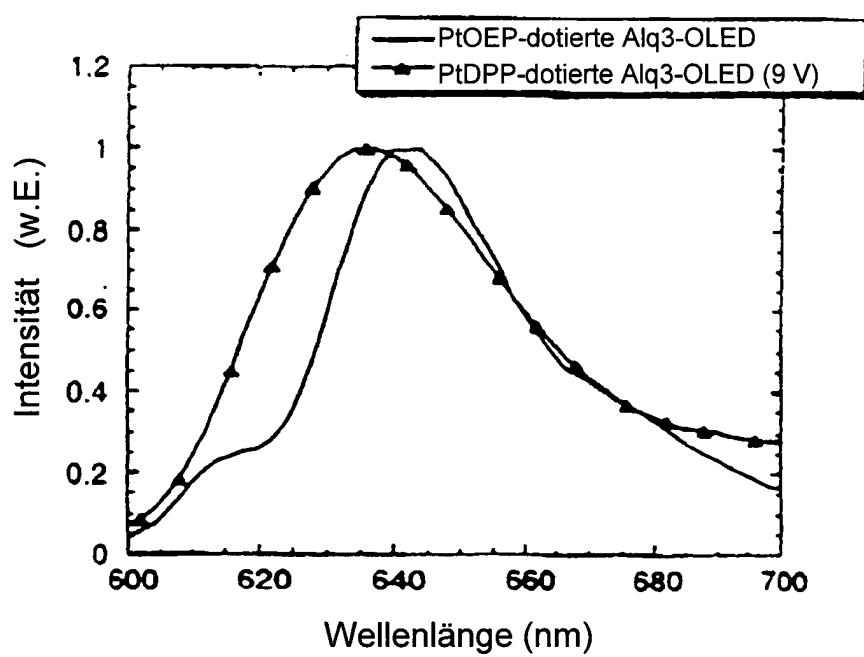
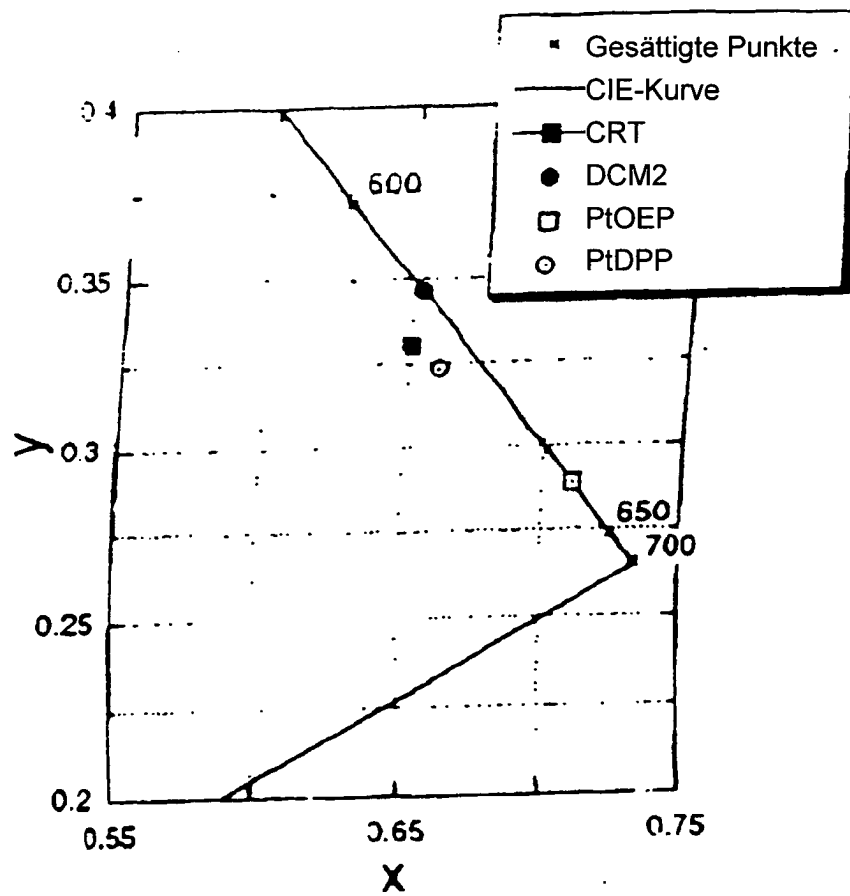
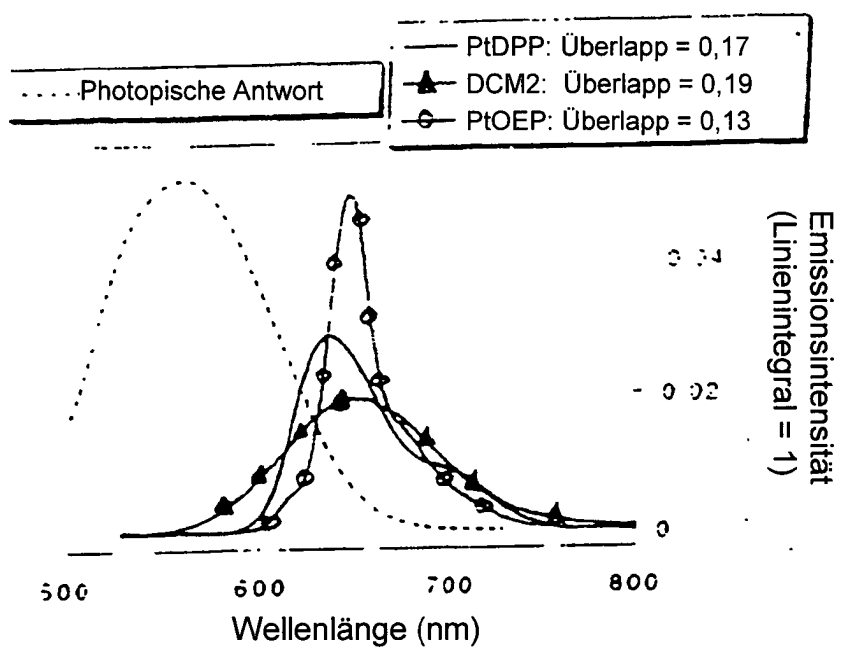


Fig. E3B

Figur E4



Figur E5



Figur F1

