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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. November 2016 (10.11.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/177793 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/060026

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2016 (04.05.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 106 941.5 5. Mai 2015 (05.05.2015) DE

(71) Anmelder: **OSRAM OLED GMBH** [DE/DE]; Wernerwerkstr. 2, 93049 Regensburg (DE).

(72) Erfinder: **RAUSCH, Andreas**; Regerstr. 8 a, 93053 Regensburg (DE). **PENTLEHNER, Dominik**; Wahlenstr. 5, 93047 Regensburg (DE).

(74) Anwalt: **EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH**; Schloßschmidstr. 5, 80639 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

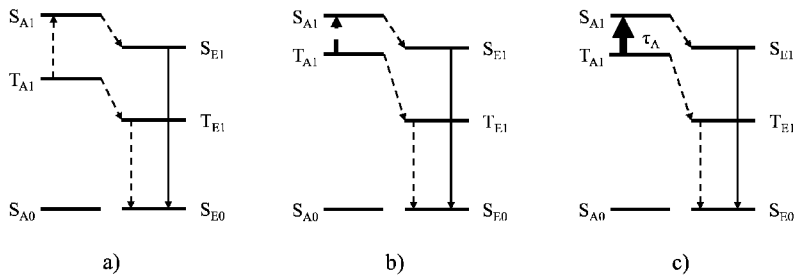
Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: ORGANIC EMITTER LAYER, ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE, AND USE OF HEAVY ATOMS IN AN ORGANIC EMITTER LAYER OF AN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE

(54) Bezeichnung : ORGANISCHE EMITTERSCHICHT, ORGANISCHE LEUCHTDIODE UND VERWENDUNG VON SCHWERATOMEN IN EINER ORGANISCHEN EMITTERSCHICHT EINER ORGANISCHEN LEUCHTDIODE

Fig. 2



(57) Abstract: The invention relates to an organic emitter layer (100) having organic emitter molecules (1), each of which has at least one excited triplet state (S_{E1}) and at least one excited singlet state (T_{E1}). The emitter layer (100) comprises an organic matrix material (10) with first matrix molecules (2), the first matrix molecules (2) having at least one excited triplet state (T_{A1}) and at least one excited singlet state (S_{A1}). The emitter molecules (1) are embedded into the matrix material (10). During the operation of the emitter layer (100), the triplet states and the singlet states of the first matrix molecules (2) are excited, and the excitation energy is then transferred to the emitter molecules such that the singlet states are excited in the emitter molecules. A transition occurs from the singlet states of the emitter molecules (1) into the base state (S_{E0}), thereby at least partially emitting electromagnetic radiation. In the first matrix molecules, the value of the energy level difference I ΔE (S_{A1}-T_{A1}) I between the triplet state and the singlet state is maximally 2500 cm^{-1}. A time constant τ_A for the transition from the triplet state into the singlet state in the first matrix molecules is maximally 1.10^{-6} s. Heavy atoms (3) with an atomic number of at least 16 are intentionally introduced into the matrix material.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/177793 A1

Eine organische Emitterschicht (100) weist organische Emittermoleküle (1) auf mit jeweils zumindest einem angeregten Triplett-(S_{E1}) und zumindest einem angeregten Singulett-Zustand (T_{E1}). Die Emitterschicht (100) umfasst ein organisches Matrixmaterial (10) mit ersten Matrixmolekülen (2), wobei die ersten Matrixmoleküle (2) zumindest einen angeregten Triplett-Zustand (T_{A1}) und zumindest einen angeregten Singulett-Zustand (S_{A1}) aufweisen. Die Emittermoleküle (1) sind in dem Matrixmaterial eingebettet (10). Im Betrieb der Emitterschicht (100) werden die Triplett-Zustände und Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle (2) angeregt, die Anregungsenergie wird anschließend auf die Emittermoleküle übertragen, sodass dort die Singulett-Zustände angeregt werden. Von den Singulett-Zuständen der Emittermoleküle (1) aus findet ein Übergang in den Grundzustand (S_{E0}) unter zumindest teilweiser Aussendung elektromagnetischer Strahlung statt. In den ersten Matrixmolekülen ist der Betrag der Energieniveaudifferenz I ΔE (S_{A1}-T_{A1}) I zwischen dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand höchstens 2500 cm^{-1}. Eine Zeitkonstante τ_A für den Übergang vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand in den ersten Matrixmolekülen ist höchstens 1.10^{-6} s. In das Matrixmaterial sind beabsichtigt Schweratome (3) mit einer Ordnungszahl von mindestens 16 eingebracht.

Beschreibung

Organische Emitterschicht, organische Leuchtdiode und Verwendung von Schweratomen in einer organischen Emitterschicht einer organischen Leuchtdiode

Es wird eine organische Emitterschicht angegeben. Darüber hinaus wird eine organische Leuchtdiode angegeben. Ferner wird eine Verwendung von Schweratomen in einer Emitterschicht einer organischen Leuchtdiode angegeben.

Eine zu lösende Aufgabe besteht darin, eine organische Emitterschicht anzugeben, die eine besonders hohe Lichtausbeute oder Quanteneffizienz aufweist. Weitere zu lösende Aufgaben bestehen darin, eine organische Leuchtdiode, kurz OLED, mit einer solchen Emitterschicht sowie die Verwendung von Schweratomen in einer Emitterschicht einer OLED anzugeben.

Diese Aufgaben werden durch die Gegenstände der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform umfasst die organische Emitterschicht organische Emittermoleküle, die jeweils zumindest einen angeregten Triplett-Zustand und zumindest einen angeregten Singulett-Zustand aufweisen. Ein angeregter Zustand ist dabei ein energetisch über dem Grundzustand des Moleküls liegender Zustand. Im Betrieb der Emitterschicht können die Triplett- und Singulett-Zustände der Emittermoleküle angeregt werden. Der Triplett-Zustand ist ein Spin S = 1 Zustand, der Singulett-Zustand ein Spin S = 0

Zustand. Dabei kann jeder Triplett-Zustand in drei Konfigurationen, m_S = -1, 0, 1, der Singulett-Zustand in nur einer Konfiguration, m_S = 0, besetzt werden.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform umfasst die Emitterschicht ein organisches Matrixmaterial, das organische erste Matrixmoleküle umfasst. Das Matrixmaterial kann also eine Mischung verschiedener organischer und anorganischer Moleküle sein, wobei ein Teil der organischen Moleküle oder alle organischen Moleküle erste organische Matrixmoleküle sind. Die ersten Matrixmoleküle weisen jeweils zumindest einen angeregten Triplett-Zustand und zumindest einen angeregten Singulett-Zustand auf. Auch die Triplett-Zustände und Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle können im Betrieb der Emitterschicht angeregt werden.

Im Allgemeinen liegt sowohl in den Emittermolekülen als auch in den ersten Matrixmolekülen der Triplett-Zustand energetisch tiefer als der entsprechende Singulett-Zustand.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die Emittermoleküle in dem Matrixmaterial eingebettet. Das heißt insbesondere, dass die Emittermoleküle von dem Matrixmaterial und den ersten Matrixmolekülen teilweise oder vollständig umgeben sind. Die Emitterschicht ist also bevorzugt eine homogene Mischung aus Emittermolekülen und dem Matrixmaterial.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform werden im Betrieb der Emitterschicht die Triplett-Zustände und die Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle angeregt oder besetzt. Die Anregung kann zum Beispiel entweder durch elektrische oder optische Anregung erfolgen.

Beispielsweise ist die Emitterschicht zwischen zwei Elektroden, einer Anode und einer Kathode, angeordnet. Von der Kathode aus können dann Elektronen, von der Anode aus Löcher in die Emitterschicht gelangen. Ein Elektron und ein Loch können dann, wenn sie sich nahe genug kommen, ein Exziton bilden. Beispielsweise wird zunächst ein Loch innerhalb eines ersten Matrixmoleküls gefangen, was anschließend mit einem sich nähernden Elektron ein Exziton bildet. Das Exziton kann entweder im Spin-Singulett-Zustand, S = 0, oder im Spin-Triplett-Zustand, S = 1, gebildet werden. Ist das Elektron des Exzitons dann nahe genug an dem ersten Matrixmolekül mit dem entsprechenden Loch, kann das Elektron in einem schnellen Prozess in das erste Matrixmolekül springen und somit einen angeregten Zustand im ersten Matrixmolekül besetzen. Je nachdem, ob das zuvor gebildete Exziton ein S = 0 oder ein S =1 Exziton war, können auf diese Weise die Singulett- oder Triplett-Zustände besetzt werden.

Die Funktionsweise organischer Emitterschichten, insbesondere die Anregung von Molekülen über Exzitone, ist zum Beispiel in der Druckschrift DE 10 2011 089 687 A1 oder auch in dem Papier *„The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs”* von Hartmut Yersin et al., Coordination Chemistry Reviews, Volume 255, Issues 21-22, November 2011, Pages 2622-2652 beschrieben.

Alternativ ist es aber auch möglich, die Singulett-Zustände und Triplett-Zustände der ersten Matrixmoleküle durch optische Anregung, sogenannte Photoanregung, beispielsweise durch Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung zu besetzen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird im Betrieb der Emitterschicht die Anregungsenergie der Triplett-Zustände und der Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle zumindest teilweise auf die Emittermoleküle übertragen, sodass die Singulett-Zustände der Emittermoleküle angeregt oder besetzt werden. Im Betrieb werden also bevorzugt zunächst die ersten Matrixmoleküle angeregt und in einigen oder allen Fällen überträgt sich dann zumindest ein Teil der entsprechenden Anregungsenergie auf die Emittermoleküle, so dass die Emittermoleküle angeregt werden.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform finden von den Singulett-Zuständen der Emittermoleküle Übergänge in den Grundzustand unter zumindest teilweiser Aussendung elektromagnetischer Strahlung statt. Die Emittermoleküle sind also dazu eingerichtet, im bestimmungsgemäßen Betrieb der Emitterschicht elektromagnetische Strahlung zu emittieren. Neben dem strahlenden Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand ist aber auch ein nicht strahlender Übergang denkbar.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist der Betrag der Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{A1}\text{-}T_{A1})|$ zwischen dem Triplett-Zustand T_{A1} und dem Singulett-Zustand S_{A1} der ersten Matrixmoleküle höchstens 2500 cm^{-1} oder höchstens 1000 cm^{-1} oder höchstens 500 cm^{-1}. In diesem Fall ist die Energie durch die Wellenzahl k ausgedrückt, wobei die Wellenzahl k dem Kehrwert der Wellenlänge λ entspricht, die ein Photon mit der Energie $|\Delta E(S_{A1}\text{-}T_{A1})|$ hat. Die Umrechnung zwischen Energie und Wellenzahl erfolgt mit folgender Formel:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot k \qquad (1)$$

Die Wellenzahl von k = 2500 cm^{-1} entspricht zirka 0,30996 eV. Die Aufspaltung zwischen dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand der ersten Matrixmoleküle ist also klein gewählt, sodass nach der Boltzmann-Statistik auch bei Raumtemperatur (k_BT = 8,617·10^{-5} eV/K · 298 K = 0,026 eV) ein thermischer Übergang zwischen dem Triplett- und dem Singulett-Zustand der ersten Matrixmoleküle möglich ist. Insbesondere wird die organische Emitterschicht auch bei Raumtemperatur oder Temperaturen zwischen einschließlich -40°C und +100°C betrieben.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform beträgt in den ersten Matrixmolekülen die Zeitkonstante τ_A für den Übergang vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand höchstens 1·10^{-6} s oder höchstens 1·10^{-7} s oder höchstens 1·10^{-8} s oder höchstens 1·10^{-9} s oder höchstens 1·10^{-10} s. Diesen Triplett-Singulett-Übergang nennt man auch Inter-System-Crossing, kurz ISC. Solche Prozesse sind beispielsweise auch aus der Druckschrift DE 10 2011 089 687 A1 bekannt. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand (ISC-Prozess) und damit die Zeitkonstante τ_A hängt dabei unter anderem von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung ab.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind in das Matrixmaterial beabsichtigt Schweratome eingebracht, insbesondere Schweratome mit einer Ordnungszahl von zumindest 16. Die Ordnungszahl 16 entspricht dabei dem Element Schwefel.

In mindestens einer Ausführungsform weist die organische Emitterschicht organische Emittermoleküle auf, die jeweils

zumindest einen angeregten Triplett-Zustand und zumindest einen angeregten Singulett-Zustand aufweisen. Ferner umfasst die Emitterschicht ein organisches Matrixmaterial, das organische erste Matrixmoleküle umfasst, wobei die ersten Matrixmoleküle zumindest einen angeregten Triplett-Zustand und zumindest einen angeregten Singulett-Zustand aufweisen. Die Emittermoleküle sind dabei in dem Matrixmaterial eingebettet. Im Betrieb der Emitterschicht werden die Triplett- und Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle angeregt, die Anregungsenergie wird anschließend auf die Emittermoleküle übertragen, sodass dort die Singulett-Zustände angeregt werden. Von den Singulett-Zuständen der Emittermoleküle aus findet im Betrieb ein Übergang in den Grundzustand unter zumindest teilweiser Aussendung elektromagnetischer Strahlung statt. Der Betrag der Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{A1}-T_{A1})|$ zwischen dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand der ersten Matrixmoleküle beträgt dabei höchstens 2500 cm^{-1}. In den ersten Matrixmolekülen beträgt die Zeitkonstante τ_A für den Übergang vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand höchstens $1 \cdot 10^{-6}$ s. Ferner sind in das Matrixmaterial beabsichtigt Schweratome mit einer Ordnungszahl von mindestens 16 eingebracht.

Bei organischen Leuchtdioden werden lichtemittierende organische Moleküle eingesetzt, die während dem Betrieb angeregt werden. Beim Übergang in den Grundzustand wird elektromagnetische Strahlung ausgesendet. Üblicherweise findet ein Übergang in den Grundzustand dabei entweder von einem Triplett- oder einem Singulett-Zustand statt. Aufgrund der Spin-Statistik führen dabei 75 % der Anregungen zu Anregungen in den Triplett-Zustand und nur 25 % der Anregungen zu Anregungen in den Singulett-Zustand. Da es sich

bei dem Grundzustand überwiegend ebenfalls um einen Singulett-Zustand handelt, ist der strahlende Übergang von dem angeregten Singulett-Zustand auf den Grundzustand stark erlaubt mit typischen Lebensdauern von 1 ns bis 100 ns. Diesen schnellen strahlungsaussendenden Übergang bezeichnet man als Fluoreszenz.

Der Übergang von dem Triplett-Zustand in den Grundzustand ist im Allgemeinen dagegen aufgrund der oft geringen Spin-Bahn-Kopplung in rein organischen Molekülen stark unterdrückt, wodurch die Zeitkonstante für den Übergang groß wird, beispielsweise ≥ 100 µs oder ≥ 1 ms. Der strahlende Übergang vom Triplett-Zustand in den Grundzustand, auch Phosphoreszenz genannt, konkurriert dann stark mit nichtstrahlenden Übergängen. Nichtstrahlende Übergänge überwiegen dann sogar häufig. Im schlechtesten Fall gehen dann in der Leuchtdiode 75 % der Anregungen, nämlich alle Triplett-Zustands-Anregungen, verloren, rekombinieren also ohne Strahlungsaussendung.

Diese Betrachtung erklärt, warum die interne Quanteneffizienz, das heißt die Anzahl von erzeugten Photonen pro Anregung, in solchen fluoreszierenden Emittermaterialien oder Leuchtdioden nur maximal 25% beträgt.

Die hier beschriebene Erfindung macht unter anderem von der Idee Gebrauch, die Emittermoleküle nicht direkt anzuregen, sondern zunächst erste Matrixmoleküle anzuregen und innerhalb der ersten Matrixmoleküle eine verstärkte Besetzung der Singulett-Zustände zu bewirken. Die Anregungsenergie wird dann auf die Emittermoleküle übertragen. Bei diesem Vorgang resultieren aus den angeregten Singulett-Zuständen der ersten

Matrixmoleküle angeregte Singulett-Zustände in den Emittermolekülen.

In der vorliegenden Erfindung wird die Energieaufspaltung zwischen dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand in den ersten Matrixmolekülen so gering gewählt, dass aufgrund thermischer Anregungen bereits ein Übergang von dem Triplett-Zustand - der üblicherweise energetisch tiefer als der entsprechende Singulett-Zustand liegt - auf den Singulett-Zustand möglich wird (ISC-Prozess). Der oben genannte Wert, wonach nur 25 % der Anregungen zu einem angeregten Singulett-Zustand führen, kann damit auf einen größeren Prozentsatz erhöht werden. Bei der Übertragung der Anregung auf die Emittermoleküle wird somit auch ein größerer Prozentsatz der Singulett-Zustände in den Emittermolekülen besetzt, wodurch die interne Quanteneffizienz auf über 25 % gesteigert werden kann.

Da jedoch für die thermische Anregung in den ersten Matrixmolekülen vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand nicht nur der Energieniveauabstand $|\Delta E(S_{A1}-T_{A1})|$ der beiden Zustände entscheidend ist, sondern auch die Spin-Bahn-Kopplung, sind in vorliegender Erfindung beabsichtigt Schweratome in das Matrixmaterial eingebracht. Die zusätzlichen Schweratome bewirken in den ersten Matrixmolekülen eine zusätzliche, bevorzugt stark erhöhte Spin-Bahn-Kopplung. Dies erhöht dann zusätzlich die Übergangswahrscheinlichkeit vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand in den ersten Matrixmolekülen. Zusammen mit dem geringen Energieniveauabstand $|\Delta E(S_{A1}-T_{A1})|$ wird somit in den ersten Matrixmolekülen insgesamt eine besonders effiziente Besetzung der Singulett-Zustände aus den Triplett-Zuständen erreicht, so dass ein Großteil der in der

Emitterschicht erzeugten Anregungen zu Anregungen der Singulett-Zustände in den Emittermolekülen führt, die dann unter Fluoreszenz auf den Grundzustand zerfallen. Gegenüber herkömmlichen organischen Emitterschichten weist die hier beschriebene Emitterschicht also eine besonders hohe Quanteneffizienz auf.

Die in demersten Matrixmolekül vorliegende Energieaufspaltung $|\Delta E(S_{A1}\text{-}T_{A1})|$ zwischen dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand kann dabei auf verschiedene Arten bestimmt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Energieaufspaltung durch quantenmechanische Berechnungen mittels bekannter Computerprogramme zu bestimmen. So eignen sich zum Beispiel TDDFT-Rechnungen mit käuflich erwerbbaren Gaussian 09 oder ADF Amsterdam Density Functional Software Programmen (siehe auch die Druckschrift DE 10 2011 089 687 A1).

Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, die Energieaufspaltung zwischen Triplett- und Singulett-Zustand experimentell zu bestimmen. Das Intensitätsverhältnis aus Fluoreszenz und Phosphoreszenz, also das Verhältnis der Intensität von dem Übergang des Singulett-Zustands in den Grundzustand ($Int(S_1 \rightarrow S_0)$) zu der Intensität von dem Übergang des Triplett-Zustands in den Grundzustand ($Int(T_1 \rightarrow S_0)$) ergibt sich wie folgt (siehe Druckschrift DE 10 2011 089 687 A1):

$$\frac{Int(S_1 \rightarrow S_0)}{Int(S_1 \rightarrow S_0)} = \frac{k(S_1)}{k(T_1)} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \qquad (2)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur in Kelvin. $k(S_1)/k(T_1)$ ist das

Übergangsmomentverhältnis der Übergangsprozesse aus dem Singulett-Zustand S_1 und aus dem Triplett-Zustand T_1 in den elektronischen Grundzustand S_0. Für organische Moleküle ohne zusätzliche Spin-Bahn-Kopplung durch Schweratome liegt dieses Übergangsmomentverhältnis in der Regel bei circa 10^4. Eine zusätzliche Spin-Bahn-Kopplung kann insbesondere das Übergangsmoment $k(T_1)$ erhöhen.

Die oben genannte Gleichung (2) kann umgeformt werden zu:

$$\ln\left(\frac{Int(S_1 \rightarrow S_0)}{Int(T_1 \rightarrow S_0)}\right) = \ln\left(\frac{k(S_1)}{k(T_1)}\right) - \frac{\Delta E}{k_B T} \qquad (3)$$

Die Messung der Intensitäten $Int(S_1 \rightarrow S_0)$ und $Int(T_1 \rightarrow S_0)$ der Fluoreszenz und Phosphoreszenz kann mit handelsüblichen Spektralphotometern durchgeführt werden. Führt man diese Intensitätsmessung bei verschiedenen Temperaturen durch und trägt man das Verhältnis als eine Funktion von 1/T graphisch auf, so kann über die Steigung der so entstehenden Geraden die Energieaufspaltung ΔE bestimmt werden.

Auch die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Triplett- in einen Singulett-Zustand (ISC-Prozess) und damit die Zeitkonstante τ_A ist experimentell bestimmbar. Eine Möglichkeit, eine solche Messung durchzuführen, ist zum Beispiel in dem Papier *„Direct Observation of the Intersystem Crossing in Poly(3-Octylthiophene)"* von B. Kraabel et al., J. Chem. Phys., Volume 103, Nr. 12, 1995 gezeigt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform bewirken die beabsichtigt eingebrachten Schweratome in dem Matrixmaterial eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung in den ersten Matrixmolekülen, sodass sich die Zeitkonstante τ_A einstellt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die Emittermoleküle aus der Gruppe der folgenden Moleküle oder Molekülklassen gewählt: DCM (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylamino-styryl)4H-pyran), DCM2 (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(julolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran), Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthacen), Coumarin (C545T), TBSA (9,10-Bis[(2‟,7‟‟-di-t-butyl)-9’,9’’-spirobifluorenyl]anthracen), Zn-Komplexe, Cu-Komplexe, Aluminium-tris(8-hydroxychinolin).

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die ersten Matrixmoleküle aus der Gruppe der folgenden Moleküle oder Molekülklassen gewählt: (4,4’-Bis(carbazol-9-yl)-2-2’dimethyl-biphenyl), TCTA (4,4’,4’’-Tris(n-(naphth-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin), mCP, TCP (1,3,5-Tris-carcazol-9-yl-bezen), CDBP (4,4’-Bis(carbazol-9-yl)-2,2’-dimethyl-biphenyl), DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), Spiro-PVBi (spiro-4,4’-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), ADN (9,10-Di(2-naphthyl)anthracen), Perylen, Carbazolderivate, Fluorenderivate, CZ-PS,2CzPN, m-ATP-ACR, ACRFLCN,PTZ-TRZ, CC2BP, BDPCC-TPTA, DPAA-AF, AcPmBPX. PIC-TRZ2, ACRSA, 4CzIPN, PxPmBPX, DHPT-2Bi, m-ATP-PXZ, 2PXZ-OXD, 4CzTPN, 4CzPN, 3DPA3CN, 4CzTPN-Me, Spiro-CN, 4CzTPN-Ph, DDCzIPN, PPZ-DPO, PPZ-3TPT, PPZ-4TPT, PPZ-DPS, PXZ-DPS, PXZ-TRZ, DMAC-DPS, PXZ-DPS, MAD-DPS, 2,4-bis{3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl}-6-phenyl-1,3,5-triazine (CC2TA), 9-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-90-phenyl-3,30-bicarbazole (CzT).

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist das Matrixmaterial folgende Moleküle oder Molekülklassen auf: CBP (4,4’-Bis(carbazol-9-yl)-2-2’dimethyl-biphenyl), TCTA

(4,4',4''-Tris(n-(naphth-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin), mCP, TCP (1,3,5-Tris-carcazol-9-yl-bezen), CDBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethyl-biphenyl), DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), Spiro-PVBi (spiro-4,4'-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), ADN (9,10-Di(2-naphthyl)anthracen), Perylen, Carbazolderivate, Fluorenderivate, CZ-PS,2CzPN, m-ATP-ACR, ACRFLCN,PTZ-TRZ, CC2BP, BDPCC-TPTA, DPAA-AF, AcPmBPX. PIC-TRZ2, ACRSA, 4CzIPN, PxPmBPX, DHPT-2Bi, m-ATP-PXZ, 2PXZ-OXD, 4CzTPN, 4CzPN, 3DPA3CN, 4CzTPN-Me, Spiro-CN, 4CzTPN-Ph, DDCzIPN, PPZ-DPO, PPZ-3TPT, PPZ-4TPT, PPZ-DPS, PXZ-DPS, PXZ-TRZ, DMAC-DPS, PXZ-DPS, MAD-DPS, 2,4-bis{3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl}-6-phenyl-1,3,5-triazine (CC2TA), 9-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-90-phenyl-3,30-bicarbazole (CzT).

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die Schweratome aus der Gruppe der folgenden Elemente gewählt: S, Br, I, Kr, Xe, Metalle und Halbmetalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppenperiode, Metalle der ersten, zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Elemente der Lanthanoide und Actinoide.

Besonders bevorzugt sind die Schweratome aus der folgenden Gruppe gewählt: Metalle und Halbmetalle der vierten und fünften Hauptgruppenperiode, Metalle der zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Elemente der Lanthanoide und Actinoide.

Durch die Verwendung von Schweratomen, die innerhalb der ersten Matrixmoleküle eine hohe Spin-Bahn-Kopplung bewirken, kann die ISC-Rate erhöht beziehungsweise die Zeitkonstante τ_A verringert werden, was die Quanteneffizienz der Emitterschicht weiter erhöht.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind im Betrieb der Emitterschicht mindestens 80 % oder 90 % oder 95 % oder 99 % der auftretenden primären Anregungen in der Emitterschicht Anregungen der Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle. Dies bedeutet beispielsweise, dass zumindest 80 % der in die Emitterschicht durch Elektroden eingespeisten Elektronen und Löcher sich zu Exzitonen zusammenschließen, die als erstes, also primär, die ersten Matrixmoleküle anregen und dabei den Singulett-Zustand besetzen und/oder zunächst den Triplett-Zustand in den ersten Matrixmolekülen besetzen und anschließend aus dem Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand übergehen. Alternativ können aber auch zumindest 80 % oder 90 % oder 95 % oder 99 % einer von der Emitterschicht absorbierten Strahlung zuerst, also primär, zu Anregungen der Singulett-Zustände in den ersten Matrixmolekülen führen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die ersten Matrixmoleküle im Betrieb nicht zur Emission von elektromagnetischer Strahlung vorgesehen oder eingerichtet. In beispielsweise höchstens 10 % oder höchstens 5 % oder höchstens 1 % der Fälle zerfallen die angeregten ersten Matrixmoleküle in den Grundzustand der ersten Matrixmoleküle. Beispielsweise werden dann im Betrieb mindestens 90 % oder mindestens 95 % oder mindestens 99 % der Anregungen der ersten Matrixmoleküle auf die Emittermoleküle übertragen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist in den Emittermolekülen der Betrag der Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{E1}\text{-}T_{E1})|$ zwischen dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand mindestens 2500 cm^{-1} oder mindestens 5000 cm^{-1} oder mindestens 7500 cm^{-1}. Innerhalb der Emittermoleküle ist eine geringe Energieaufspaltung zwischen Triplett- und Singulett-Zustand nicht nötig, da der ISC-Prozess in der

vorliegenden Erfindung in den ersten Matrixmolekülen und nicht in den Emittermolekülen auftreten soll. Eine große Energieaufspaltung zwischen Triplett- und Singulett-Zustand der Emittermoleküle verringert dabei die Wahrscheinlichkeit für den ISC-Prozess innerhalb der Emittermoleküle.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand in den ersten Matrixmolekülen jeweils um den ersten angeregten Triplett- und Singulett-Zustand über dem jeweiligen Grundzustand der ersten Matrixmoleküle. Insbesondere können also im Betrieb der Emitterschicht auch höherliegende Triplett- und Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle besetzt werden, die dann bevorzugt in sehr schnellen, nichtstrahlenden Prozessen, sogenannten Internal Conversion-Prozessen, kurz IC-Prozesse, auf die untersten Triplett- und Singulett-Zustände der ersten Matrixmoleküle zerfallen. IC-Prozesse laufen typischerweise mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von 10^{-12} s ab.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand der Emittermoleküle jeweils um den ersten angeregten Triplett- und Singulett-Zustand über dem jeweiligen Grundzustand der Emittermoleküle.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind im Betrieb der Emitterschicht mindestens 90 % oder 95 % oder 99 % der Übergänge in den Emittermolekülen Übergänge von dem Singulett-Zustand in den jeweiligen Grundzustand. Das heißt insbesondere, dass es sich bei der Emitterschicht um einen Singulett-Emitter oder Fluoreszenzemitter handelt. Der Übergang von dem Triplett-Zustand in den Grundzusatz

innerhalb der Emittermoleküle ist im Allgemeinen stark unterdrückt, wie bereits oben erläutert.

Bei der von den Emittermolekülen abgestrahlten Strahlung handelt es sich bevorzugt um Licht im sichtbaren Spektralbereich, zum Beispiel um blaues Licht im Spektralbereich von einschließlich 420 nm bis 510 nm und/oder um grünes Licht im Spektralbereich von einschließlich 510 nm bis 570 nm und/oder um gelbes Licht im Spektralbereich von einschließlich 570 nm bis 590 nm und/oder um oranges Licht im Spektralbereich von einschließlich 590 nm bis 610 nm und/oder um rotes Licht im Spektralbereich von einschließlich 610 nm bis 790 nm.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die Schweratome freie oder quasi freie Atome in dem Matrixmaterial. Insbesondere sind die Schweratome also dann nicht über koordinative oder kovalente Bindungen an organische Moleküle des Matrixmaterials gebunden. Vielmehr sind die Schweratome dann insbesondere reine Dotierungsatome innerhalb des Matrixmaterials.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die Schweratome zumindest teilweise über koordinative oder kovalente Bindungen in organischen oder anorganischen Molekülen des Matrixmaterials gebunden. Mit anderen Worten weist das Matrixmaterial schweratomhaltige Verbindungen auf, in denen Schweratome koordinativ oder kovalent an organische oder anorganische Liganden gebunden sind. Dabei sind die schweratomhaltigen Verbindungen bevorzugt nicht die ersten Matrixmoleküle.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform beträgt der Anteil der Schweratome und/oder der schweratomhaltigen Verbindungen in der Emitterschicht mindestens 3 Vol-% oder mindestens 5 Vol-% oder mindestens 15 Vol-% oder mindestens 20 Vol-%.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform beträgt der Anteil der ersten Matrixmoleküle in der Emitterschicht zumindest 10 Vol-% oder zumindest 30 Vol-% oder zumindest 60 Vol-%. Alternativ oder zusätzlich ist der Anteil der ersten Matrixmoleküle höchstens 96 Vol-% oder höchstens 80 Vol-% oder höchstens 70 Vol-%.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform beträgt der Anteil an Emittermolekülen in der Emitterschicht höchstens 40 Vol-% oder höchstens 20 Vol-% oder höchstens 5 Vol-%. Alternativ oder zusätzlich ist der Anteil an Emittermolekülen in der Emitterschicht mindestens 1 Vol-% oder mindestens 3 Vol-% oder mindestens 4 Vol-%.

Darüber hinaus wird eine organische Leuchtdiode angegeben. Die organische Leuchtdiode umfasst zum Beispiel eine hier beschriebene organische Emitterschicht. Das heißt, sämtliche in Verbindung mit der organischen Emitterschicht offenbarten Merkmale sind auch für die organische Leuchtdiode offenbart und umgekehrt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform umfasst die organische Leuchtdiode eine wie oben beschriebene Emitterschicht. Ferner umfasst die Leuchtdiode bevorzugt eine Anode und eine Kathode, zwischen denen die Emitterschicht angeordnet ist. Über die Anode und die Kathode wird die Emitterschicht elektrisch kontaktiert und Elektronen beziehungsweise Löcher in die Emitterschicht eingebracht. Die Elektronen und Löcher

aus der Kathode und der Anode können dann Exzitone bilden, die die Triplett- und Singulett-Zustände in den ersten Matrixmolekülen anregen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind die Anode und/oder die Kathode transparent für die von der Emitterschicht emittierte Strahlung. Insbesondere ist die Anode und/oder die Kathode klarsichtig oder nicht absorbierend oder milchig trüb für die von der Emitterschicht emittierte Strahlung. Über die transparente Anode und/oder Kathode kann dann die Strahlung aus der Emitterschicht aus der organischen Leuchtdiode gelangen. Die Anode und/oder Kathode kann zum Beispiel ein transparent leitfähiges Oxid, kurz TCO, wie Indiumzinnoxid, kurz ITO, aufweisen oder daraus bestehen. Eine der beiden Kathoden kann ferner ein reflektierendes, insbesondere spiegelndes, Material, zum Beispiel ein Metall, wie Silber oder Gold oder Aluminium oder Titan, aufweisen oder daraus bestehen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind zwischen der Kathode und der Emitterschicht eine Elektronen-Injektionsschicht und/oder eine Loch-Blockierschicht angeordnet.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform sind zwischen der Anode und der Emitterschicht eine Loch-Injektionsschicht und/oder eine Elektronen-Blockierschicht angeordnet.

Solche Injektions- und Blockierschichten sind beispielsweise aus der Druckschrift EP 2422381 A1 bekannt.

Die Injektionsschichten sind insbesondere dafür vorgesehen, einen Transport von Elektronen beziehungsweise Löchern hin

zur Emitterschicht effizient zu gestalten. Die Blockierschichten sind dafür vorgesehen, den Transport von Löchern hin zur Kathode oder von Elektronen hin zur Anode zu unterbinden. Durch solche Injektions- und Blockierschichten wird die Effizienz der Leuchtdiode weiter erhöht.

Darüber hinaus wird die Verwendung von Schweratomen in einer organischen Emitterschicht einer organischen Leuchtdiode angegeben. Die organische Leuchtdiode ist zum Beispiel eine hier beschriebene organische Leuchtdiode mit einer hier beschriebenen organischen Emitterschicht. Das heißt, sämtliche in Verbindung mit der Verwendung von Schweratomen in einer organischen Leuchtdiode offenbarten Merkmale sind auch für die organische Leuchtdiode oder die organische Emitterschicht offenbart und umgekehrt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform werden Schweratomen mit einer Ordnungszahl von zumindest 16 in einer organischen Emitterschicht einer organischen Leuchtdiode verwendet. Die organische Leuchtdiode umfasst dabei die organische Emitterschicht, die im bestimmungsgemäßen Betrieb elektromagnetische Strahlung erzeugt. Die organische Emitterschicht weist ein organisches Matrixmaterial mit ersten organischen Matrixmolekülen auf. In das Matrixmaterial sind organische Emittermoleküle eingebettet. Die Schweratome sind als freie oder quasifreie Atome und/oder in Form von schweratomhaltigen Verbindungen in das organische Matrixmaterial eingebracht. Dabei beträgt der Anteil der Schweratome und/oder der schweratomhaltigen Verbindungen in der Emitterschicht zumindest 3 Vol-%.

Die ersten Matrixmoleküle sind aus mindestens einer der folgenden Materialklassen gewählt: (4,4’-Bis(carbazol-9-yl)-

2-2'dimethyl-biphenyl),TCTA(4,4',4''-Tris(n-(naphth-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin), mCP, TCP (1,3,5-Tris-carcazol-9-yl-bezen), CDBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethyl-biphenyl), DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), Spiro-PVBi (spiro-4,4'-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), ADN (9,10-Di(2-naphthyl)anthracen), Perylen, Carbazolderivate, Fluorenderivate, CZ-PS,2CzPN, m-ATP-ACR, ACRFLCN,PTZ-TRZ, CC2BP, BDPCC-TPTA, DPAA-AF, AcPmBPX. PIC-TRZ2, ACRSA, 4CzIPN, PxPmBPX, DHPT-2Bi, m-ATP-PXZ, 2PXZ-OXD, 4CzTPN, 4CzPN, 3DPA3CN, 4CzTPN-Me, Spiro-CN, 4CzTPN-Ph, DDCzIPN, PPZ-DPO, PPZ-3TPT, PPZ-4TPT, PPZ-DPS, PXZ-DPS, PXZ-TRZ, DMAC-DPS, PXZ-DPS, MAD-DPS, 2,4-bis{3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl}-6-phenyl-1,3,5-triazine (CC2TA), 9-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-90-phenyl-3,30-bicarbazole (CzT).

Die Schweratome sind aus folgender Gruppe gewählt: Metalle und Halbmetalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppenperiode, Metalle der ersten, zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Elemente der Lanthanoide und Actinoide.

Außerdem ist in den ersten Matrixmolekülen der Betrag der Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{A1}-T_{A1})|$ zwischen einem ersten angeregten Triplett-Zustand T_{A1} und einem ersten angeregten Singulett-Zustand S_{A1} höchstens 2500 cm^{-1}.

Nachfolgend wird eine hier beschriebene organische Emitterschicht sowie eine hier beschriebene organische Leuchtdiode unter Bezugnahme auf Zeichnungen anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Gleiche Bezugszeichen geben dabei gleiche Elemente in den einzelnen Figuren an. Es sind dabei jedoch keine maßstäblichen Bezüge dargestellt,

vielmehr können einzelne Elemente zum besseren Verständnis übertrieben groß dargestellt sein.

Es zeigen:

Figur 1 ein Ausführungsbeispiel einer Emitterschicht in Querschnittsansicht,

Figur 2 Energieniveauschemata verschiedener erster Matrixmoleküle und Emittermoleküle,

Figur 3 ein Ausführungsbeispiel einer organischen Leuchtdiode in Querschnittsansicht.

Figur 1 zeigt eine hier beschriebene organische Emitterschicht 100 in Querschnittsansicht. Die Emitterschicht 100 weist ein organisches Matrixmaterial 10 auf, in dem Emittermoleküle 1 eingebettet sind. Die Emittermoleküle 1 sind dabei bevorzugt statistisch und/oder homogen in dem Matrixmaterial 10 verteilt. Ferner umfasst das Matrixmaterial 10 organische erste Matrixmoleküle 2.

Die Emittermoleküle 1 sind im Betrieb der Emitterschicht 100 dazu eingerichtet, elektromagnetische Strahlung, insbesondere sichtbares Licht, durch einen Übergang aus einem Singulett-Zustand S_{E1} in den Grundzustand S_{E0} zu erzeugen. Dabei handelt es ich bei dem Singulett-Zustand S_{E1} in den Emittermolekülen 1 bevorzugt um den ersten angeregten Singulett-Zustand über dem Grundzustand S_{E0}. Außerdem weisen die Emittermoleküle 1 einen Triplett-Zustand T_{E1} auf, der bevorzugt ebenfalls der erste angeregte Triplett-Zustand über dem Grundzustand S_{E0} ist.

Die Besetzung der Singulett-Zustände S_{E1} innerhalb der Emittermoleküle 1 erfolgt dabei bevorzugt überwiegend, zum Beispiel zu zumindest 90 %, durch die Übertragung einer Anregungsenergie von den ersten Matrixmolekülen 2 auf die Emittermoleküle 1. Im Betrieb der Emitterschicht 100 werden die ersten Matrixmoleküle 2 zum Beispiel elektronisch angeregt. Dabei werden sowohl Triplett-Zustände T_{A1} wie auch Singulett-Zustände S_{A1} der ersten Matrixmoleküle 2 angeregt oder besetzt. Die Triplett-Zustände T_{A1} und Singulett-Zustände S_{A1} der ersten Matrixmoleküle 2 sind dabei beispielsweise die ersten angeregten Triplett- und Singulett-Zustände überhalb des Grundzustands S_{A0} der ersten Matrixmoleküle 2. Die Anregungsenergie der ersten Matrixmoleküle 2 kann anschließend zumindest teilweise, zum Beispiel in zumindest 90 % der Fälle, auf die Emittermoleküle 1 übertragen werden, was zur Anregung oder Besetzung der Singulett-Zustände S_{E1} in den Emittermolekülen 1 führt. Beim Übergang in den Grundzustand S_{E0} wird dann elektromagnetische Strahlung ausgesendet. Zum Beispiel resultiert zumindest 90 % der von der Emitterschicht 100 emittierten sichtbaren Strahlung aus einem Fluoreszenzübergang aus Singulett-Zuständen S_{E1} in den Grundzustand S_{E0} der Emittermoleküle 1.

Ferner zeigt Figur 1 Schweratome 3, die entweder als freie oder quasi freie Atome innerhalb des Matrixmaterials 10 eingebettet sind oder die in Form von schweratomhaltigen Verbindungen vorliegen.

Die ersten Matrixmoleküle sind dabei aus mindestens einer der folgenden Materialklassen gewählt: (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2-2'dimethyl-biphenyl), TCTA (4,4',4''-Tris(n-(naphth-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin), mCP, TCP (1,3,5-Tris-carcazol-9-yl-bezen), CDBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethyl-

biphenyl), DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), Spiro-PVBi (spiro-4,4'-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), ADN (9,10-Di(2-naphthyl)anthracen), Perylen, Carbazolderivate, Fluorenderivate, CZ-PS,2CzPN, m-ATP-ACR, ACRFLCN,PTZ-TRZ, CC2BP, BDPCC-TPTA, DPAA-AF, AcPmBPX. PIC-TRZ2, ACRSA, 4CzIPN, PxPmBPX, DHPT-2Bi, m-ATP-PXZ, 2PXZ-OXD, 4CzTPN, 4CzPN, 3DPA3CN, 4CzTPN-Me, Spiro-CN, 4CzTPN-Ph, DDCzIPN, PPZ-DPO, PPZ-3TPT, PPZ-4TPT, PPZ-DPS, PXZ-DPS, PXZ-TRZ, DMAC-DPS, PXZ-DPS, MAD-DPS, 2,4-bis{3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl}-6-phenyl-1,3,5-triazine (CC2TA), 9-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-90-phenyl-3,30-bicarbazole (CzT).

Die Schweratome sind aus der folgenden Gruppe gewählt: Metalle und Halbmetalle der vierten und fünften Hauptgruppenperiode, Metalle der zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Elemente der Lanthanoide und Actinoide.

Figur 2 zeigt Energieniveauschemata verschiedener Emittermoleküle 1 und erster Matrixmoleküle 2. In Figur 2A ist das Energieniveauschema eines ersten Matrixmoleküls 2 und eines Emittermoleküls 1 aus dem Stand der Technik gezeigt. Im Betrieb beträgt das Anregungsverhältnis zwischen dem Singulett-Zustand S_{A1} und dem Triplett-Zustand T_{A1} im ersten Matrixmolekül 2 beispielsweise 25:75, was aus der Spinstatistik der Triplett- und Singulett-Zustände resultiert. Die Anregungsenergie des Singulett-Zustands S_{A1} des ersten Matrixmoleküls 2 wird dann auf das Emittermolekül 1 übertragen, wodurch eine Anregung des Singulett-Zustands S_{E1} des Emittermoleküls 1 erfolgt. Analog ist die Übertragung der Anregungsenergie von dem Triplett-Zustand T_{A1} des ersten Matrixmoleküls 2 zur Anregung des Triplett-Zustands T_{E1} des Emittermoleküls 1.

In dem Emittermolekül 1 findet dann zum Beispiel ein Übergang in den Grundzustand S_{E0} statt. Dabei ist der Übergang vom Singulett-Zustand S_{E1} in den Grundzustand S_{E0} innerhalb des Emittermoleküls 1 beispielsweise strahlend und sehr schnell, zum Beispiel mit einer Lebensdauer von weniger als 100 ns. Der Übergang von dem Triplett-Zustand T_{E1} des Emittermoleküls 1 in den Grundzustand S_{E0} ist aufgrund des nötigen Spinflips stark unterdrückt und kann strahlend oder nichtstrahlend erfolgen. Die Lebensdauer des Triplett-Zustands T_{E1} im Emittermolekül 1 kann beispielsweise 1 ms oder mehr betragen.

Insgesamt wird bei dem in Figur 2A gezeigten Beispiel nur eine interne Quanteneffizienz der Emitterschicht 100 von circa 25 % erreicht, da nur die Singulett-Zustände beim Zerfall signifikant zur Strahlungserzeugung beitragen. Innerhalb des ersten Matrixmoleküls 2 ist zwar ein (thermischer) Übergang zwischen dem Triplett-Zustand T_{A1} und dem Singulett-Zustand S_{A1} (sogenanntes Inter-System Crossing, kurz ISC) möglich, jedoch ist dieser aufgrund des geringen Übergangsmoments und der großen Energieniveauaufspaltung zwischen dem Triplett-Zustand T_{A1} und dem Singulett-Zustand S_{A1} von zum Beispiel mehr als 5000 cm^{-1} stark unterdrückt. Insgesamt wird also innerhalb des ersten Matrixmoleküls 2 nur ein kleiner oder verschwindend geringer Anteil der Triplett-Zustände T_{A1} zu Singulett-Zuständen S_{A1}, die dann anschließend strahlend in den Emittermolekülen 1 zerfallen.

Das Beispiel der Figur 2B zeigt im Unterschied zum Beispiel der Figur 2A ein erstes Matrixmolekül 2, bei dem die Aufspaltung zwischen dem Triplett-Zustand T_{A1} und dem Singulett-Zustand S_{A1} geringer gewählt ist, beispielsweise ist die Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{A1}-T_{A1})|$ hier höchstens

2500 cm^{-1}. Aufgrund dieser geringeren Energieniveauaufspaltung ist der thermische Übergang von dem Triplett-Zustand T_{A1} in den Singulett-Zustand S_{A1} innerhalb des ersten Matrixmoleküls 2 stärker als in Figur 2A. Dadurch kann die interne Quanteneffizienz der Emitterschicht 100 erhöht sein.

Jedoch hängt die Übergangswahrscheinlichkeit von dem Triplett-Zustand T_{A1} in den Singulett-Zustand S_{A1} nicht ausschließlich von einer geringen Energieniveauaufspaltung zwischen den beiden Zuständen ab, sondern auch von dem Übergangsmoment.

In Figur 2C ist ein Ausführungsbeispiel gemäß der hier beschriebenen Erfindung gezeigt. Dabei ist innerhalb des ersten Matrixmoleküls 2 der Übergang vom Triplett-Zustand T_{A1} in den Singulett-Zustand S_{A1} dadurch verstärkt, dass Schweratome 3 in dem Matrixmaterial 10 eingebettet sind. Die Schweratome 3 bewirken eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung innerhalb des ersten Matrixmoleküls 2, die das Übergangsmoment zwischen den beiden Zuständen erhöht.

Beispielsweise beträgt in dem ersten Matrixmolekül 2 die Zeitkonstante τ_A für den Übergang vom Triplett-Zustand T_{A1} in den Singulett-Zustand S_{A1} dann höchstens $1 \cdot 10^{-6}$ s. Auf diese Weise können also besonders viele, und nicht nur 25 %, der Anregungen innerhalb der des ersten Matrixmoleküls 2 den Singulett-Zustand S_{A1} besetzen und von dort aus auf den Singulett-Zustand S_{E1} des Emittermoleküls 1 übergehen. Dadurch kann die interne Quanteneffizienz der gesamten Emitterschicht 100 auf bis zu 100 %, vorzugsweise auf zumindest 90 % gesteigert werden.

Figur 3 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer organischen Leuchtdiode 1000, bei der eine beschriebene Emitterschicht 100 zwischen einer Anode 101 und einer Kathode 102 angeordnet ist.

Über die Anode 101 und die Kathode 102 kann die Emitterschicht 100 elektrisch kontaktiert werden und dann elektromagnetische Strahlung emittieren. Die Anode 101 und/oder die Kathode 102 sind beispielsweise aus einem transparent leitfähigen Material wie Indiumzinnoxid, kurz ITO gebildet. Auch können die Anode und/oder die Kathode aus einem metallischen Material, wie Silber, Gold, Aluminium, Titan, gebildet sein.

In Figur 3 ist außerdem zwischen der Kathode 102 und der Emitterschicht 100 eine Elektronen-Injektionsschicht 112 und eine Loch-Blockierschicht 122 angeordnet. Die Elektronen-Injektionsschicht 112 ist dabei zwischen der Kathode 102 und der Loch-Blockierschicht 122 angeordnet.

Zwischen der Anode 101 und der Emitterschicht 100 sind in Figur 3 eine Loch-Injektionsschicht 111 und eine Elektronen-Blockierschicht 121 angeordnet. Die Elektronen-Blockierschicht 121 ist dabei zwischen der Emitterschicht 100 und der Loch-Injektionsschicht 111 angebracht.

Ferner ist in Figur 3 die organische Schichtenfolge auf einem Substrat 200 aufgebracht. Im vorliegenden Fall ist die Kathode 102 dem Substrat 200 abgewandt, die Anode 101 dem Substrat 200 zugewandt. Alternativ kann dies aber auch andersrum sein. Das Substrat 200 ist beispielsweise ein Glassubstrat, das für die von der Emitterschicht 100 emittierte Strahlung transparent, beispielsweise klarsichtig

ist. In diesem Fall ist die Anode 101 bevorzugt ebenfalls klarsichtig oder transparent ausgebildet. Die Leuchtdiode 1000 emittiert dann Strahlung über das Substrat 200 aus der Leuchtdiode 1000 hinaus und ist ein so genannter Bottom-Emitter. Ist die Anode 101 reflektierend für die von der Emitterschicht 100 emittierte Strahlung und die Kathode 102 transparent oder klarsichtig für die von der Emitterschicht 100 emittierte Strahlung, so handelt es sich bei der Leuchtdiode 1000 der Figur 3 um einen Top-Emitter.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand der Ausführungsbeispiele auf diese beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neue Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn diese Merkmale oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen angegeben ist.

Diese Patentanmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldung 10 2015 106 941.5, deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird.

Bezugszeichenliste

1	organisches Emittermolekül
2	organisches erstes Matrixmolekül
3	Schweratom oder schweratomhaltige Verbindung
10	organisches Matrixmaterial
100	organische Emitterschicht
101	Anode
102	Kathode
111	Loch-Injektionsschicht
112	Elektronen-Injektionsschicht
121	Elektronen-Blockierschicht
122	Loch-Blockierschicht
1000	organische Leuchtdiode
S_{E1}	Singulett-Zustand des Emittermoleküls 1
T_{E1}	Triplett-Zustand des Emittermoleküls 1
S_{A1}	Singulett-Zustand des ersten Matrixmoleküls 2
T_{A1}	Triplett-Zustand des ersten Matrixmoleküls 2
S_{E0}	Grundzustand des Emittermoleküls 1
S_{A0}	Grundzustand des ersten Matrixmoleküls 2
τ_A	Zeitkonstante

Patentansprüche

1. Organische Emitterschicht (100), aufweisend
- organische Emittermoleküle (1), die jeweils zumindest einen angeregten Triplett-Zustand (T_{E1}) und zumindest einen angeregten Singulett-Zustand (S_{E1}) aufweisen,
- ein organisches Matrixmaterial (10), das organische erste Matrixmoleküle (2) umfasst, wobei die ersten Matrixmoleküle (2) jeweils zumindest einen angeregten Triplett-Zustand (T_{A1}) und zumindest einen angeregten Singulett-Zustand (S_{A1}) aufweisen, wobei
- die Emittermoleküle (1) in dem Matrixmaterial (10) eingebettet sind,
- im Betrieb der Emitterschicht (100) die Triplett-Zustände (T_{A1}) und die Singulett-Zustände (S_{A1}) der ersten Matrixmoleküle (2) angeregt werden,
- im Betrieb die Anregungsenergie von diesen Zuständen zumindest teilweise auf die Emittermoleküle (1) übertragen wird, sodass in den Emittermolekülen (1) die Singulett-Zustände (S_{E1}) angeregt werden,
- im Betrieb von den Singulett-Zuständen (S_{E1}) der Emittermoleküle (1) aus ein Übergang in den Grundzustand (S_{E0}) der Emittermoleküle (1) unter zumindest teilweiser Aussendung elektromagnetischer Strahlung erfolgt,
- in den ersten Matrixmolekülen (2) der Betrag der Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{A1}-T_{A1})|$ zwischen dem Triplett-Zustand (T_{A1}) und dem Singulett-Zustand (S_{A1}) höchstens 2500 cm^{-1} beträgt,
- eine Zeitkonstante τ_A für den Übergang vom Triplett-Zustand (T_{A1}) in den Singulett-Zustand (S_{A1}) in den ersten Matrixmolekülen (2) höchstens $1 \cdot 10^{-6}$ s beträgt,

- in das Matrixmaterial (10) beabsichtigt Schweratome (3) mit einer Ordnungszahl von mindestens 16 eingebracht sind.

2. Organische Emitterschicht (100) nach Anspruch 1, wobei die Schweratome (3) eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung in den ersten Matrixmolekülen (2) bewirken, sodass sich die Zeitkonstante τ_A einstellt.

3. Organische Emitterschicht (100) nach Anspruch 1 oder 2, wobei
- die Emittermoleküle (1) aus der Gruppe der folgenden Moleküle gewählt sind: DCM (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylamino-styryl)4H-pyran), DCM2 (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(julolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran), Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthacen), Coumarin (C545T), TBSA (9,10-Bis[(2‟,7‟‟-di-t-butyl)-9’,9’’-spirobifluorenyl]anthracen), Zn-Komplexe, Cu-Komplexe, Aluminium-tris(8-hydroxychinolin),
- die ersten Matrixmoleküle (2) aus der Gruppe der folgenden Moleküle gewählt sind: (4,4’-Bis(carbazol-9-yl)-2-2’dimethyl-biphenyl), TCTA (4,4’,4’’-Tris(n-(naphth-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin), mCP, TCP (1,3,5-Tris-carcazol-9-yl-bezen), CDBP (4,4’-Bis(carbazol-9-yl)-2,2’-dimethyl-biphenyl), DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), Spiro-PVBi (spiro-4,4’-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), ADN (9,10-Di(2-naphthyl)anthracen), Perylen, Carbazolderivate, Fluorenderivate, CZ-PS,2CzPN, m-ATP-ACR, ACRFLCN,PTZ-TRZ, CC2BP, BDPCC-TPTA, DPAA-AF, AcPmBPX. PIC-TRZ2, ACRSA, 4CzIPN, PxPmBPX, DHPT-2Bi, m-ATP-PXZ, 2PXZ-OXD, 4CzTPN, 4CzPN, 3DPA3CN, 4CzTPN-Me, Spiro-CN, 4CzTPN-Ph, DDCzIPN, PPZ-DPO, PPZ-3TPT, PPZ-

4TPT, PPZ-DPS, PXZ-DPS, PXZ-TRZ, DMAC-DPS, PXZ-DPS, MAD-DPS, 2,4-bis{3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl}-6-phenyl-1,3,5-triazine (CC2TA), 9-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-90-phenyl-3,30-bicarbazole (CzT),

- die Schweratome (3) aus der Gruppe der folgenden Elemente gewählt sind: S, Br, I, Kr, Xe, Metalle und Halbmetalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppenperiode, Metalle der ersten, zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Elemente der Lanthanoide und Actinoide.

4. Organische Emitterschicht (100) nach Anspruch 3, wobei die Schweratome aus der folgenden Gruppe gewählt sind: Metalle und Halbmetalle der vierten und fünften Hauptgruppenperiode, Metalle der zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Elemente der Lanthanoide und Actinoide.

5. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zeitkonstante τ_A für den Übergang vom Triplett-Zustand (T_{A1}) in den Singulett-Zustand (S_{A1}) in den ersten Matrixmolekülen (2) höchstens $1 \cdot 10^{-8}$ s beträgt.

6. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Betrieb mindestens 80 % der auftretenden primären Anregungen in der Emitterschicht (100) Anregungen der Singulett-Zustände (S_{A1}) der ersten Matrixmoleküle (2) sind.

7. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

wobei die ersten Matrixmoleküle (2) im Betrieb nicht zur Emission von elektromagnetischer Strahlung vorgesehen oder eingerichtet sind.

8. Organische Emitterschicht (100) nach dem vorhergehenden Anspruch,
wobei in den Emittermolekülen (1) der Betrag der Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{E1}\text{-}T_{E1})|$ zwischen dem Triplett-Zustand (T_{E1}) und dem Singulett-Zustand (S_{E1}) mindestens 2500 cm^{-1} beträgt.

9. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei
- es sich bei dem Triplett-Zustand (T_{A1}) und dem Singulett-Zustand (S_{A1}) in den ersten Matrixmolekülen (2) jeweils um den ersten angeregten Triplett- und Singulett-Zustand über dem Grundzustand (S_{A0}) des ersten Matrixmoleküls (2) handelt,
- es sich bei dem Triplett-Zustand (T_{E1}) und dem Singulett-Zustand (S_{E1}) in den Emittermolekülen (1) jeweils um den ersten angeregten Triplett- und Singulett-Zustand über dem Grundzustand (S_{E0}) des Emittermoleküls (1) handelt,
- im Betrieb der Emitterschicht (100) mindestens 90 % der Übergänge in den Emittermolekülen (1) Übergänge von dem Singulett-Zustand (S_{A1}) in den Grundzustand (S_{E0}) sind.

10. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schweratome (3) freie oder quasi freie Atome in dem Matrixmaterial (10) sind.

11. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schweratome (3) in schweratomhaltigen Verbindungen vorliegen und koordinativ oder kovalent an organische oder anorganische Liganden gebunden sind.

12. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Anteil der Schweratome (3) und/oder der schweratomhaltigen Verbindungen in der Emitterschicht (100) mindestens 3 Vol-% beträgt.

13. Organische Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Anteil an Emittermolekülen (1) in der Emitterschicht (100) zwischen einschließlich 1 Vol-% und 40 Vol-% beträgt.

14. Organische Leuchtdiode (1000) mit
- zumindest einer Emitterschicht (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
- einer Anode (101) und einer Kathode (102), zwischen denen die Emitterschicht (100) angeordnet ist.

15. Organische Leuchtdiode (1000) nach dem vorhergehenden Anspruch,
wobei die Anode (101) und/oder die Kathode (102) transparent für die von der Emitterschicht (100) emittierte Strahlung sind.

16. Organische Leuchtdiode (1000) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

- wobei zwischen der Kathode (102) und der Emitterschicht (100) eine Elektronen-Injektionsschicht (112) und/oder eine Loch-Blockierschicht (122) angeordnet ist, und/oder
- wobei zwischen der Anode (101) und der Emitterschicht (100) eine Loch-Injektionsschicht (111) und/oder eine Elektronen-Blockierschicht (121) angeordnet ist.

17. Verwendung von Schweratomen (3) mit einer Ordnungszahl von zumindest 16 in einer organischen Emitterschicht (100) einer organischen Leuchtdioden (1000),
wobei
- die organische Leuchtdiode (1000) die organische Emitterschicht (100) umfasst und die Emitterschicht (100) im bestimmungsgemäßen Betrieb elektromagnetische Strahlung erzeugt,
- die organische Emitterschicht (100) ein organisches Matrixmaterial (10) mit organischen ersten Matrixmolekülen (2) umfasst,
- in das Matrixmaterial (10) organische Emittermoleküle (1) eingebettet sind,
- die Schweratome (3) als freie oder quasifreie Atome oder in Form von schweratomhaltigen Verbindungen in das organischen Matrixmaterial (10) eingebracht sind,
- der Anteil der Schweratome (3) und/oder der Anteil der schweratomhaltigen Verbindungen in der Emitterschicht (100) zumindest 3 Vol-% beträgt,
- die ersten Matrixmoleküle (2) aus mindestens einer der folgenden Materialklassen gewählt sind: (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2-2'dimethyl-biphenyl), TCTA (4,4',4''-Tris(n-(naphth-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin), mCP, TCP (1,3,5-Tris-carcazol-9-yl-bezen), CDBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethyl-biphenyl), DPVBi (4,4-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-

diphenyl), Spiro-PVBi (spiro-4,4'-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), ADN (9,10-Di(2-naphthyl)anthracen), Perylen, Carbazolderivate, Fluorenderivate, CZ-PS,2CzPN, m-ATP-ACR, ACRFLCN,PTZ-TRZ, CC2BP, BDPCC-TPTA, DPAA-AF, AcPmBPX. PIC-TRZ2, ACRSA, 4CzIPN, PxPmBPX, DHPT-2Bi, m-ATP-PXZ, 2PXZ-OXD, 4CzTPN, 4CzPN, 3DPA3CN, 4CzTPN-Me, Spiro-CN, 4CzTPN-Ph, DDCzIPN, PPZ-DPO, PPZ-3TPT, PPZ-4TPT, PPZ-DPS, PXZ-DPS, PXZ-TRZ, DMAC-DPS, PXZ-DPS, MAD-DPS, 2,4-bis{3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl}-6-phenyl-1,3,5-triazine (CC2TA), 9-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-90-phenyl-3,30-bicarbazole (CzT),

- die Schweratome (3) aus folgender Gruppe gewählt sind: Metalle und Halbmetalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppenperiode, Metalle der ersten, zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Elemente der Lanthanoide und Actinoide,

- der Betrag der Energieniveaudifferenz $|\Delta E(S_{A1}-T_{A1})|$ zwischen einem ersten angeregten Triplett-Zustand (T_{A1}) und einem ersten angeregten Singulett-Zustand (S_{A1}) der ersten Matrixmoleküle (2) höchstens 2500 cm^{-1} beträgt.

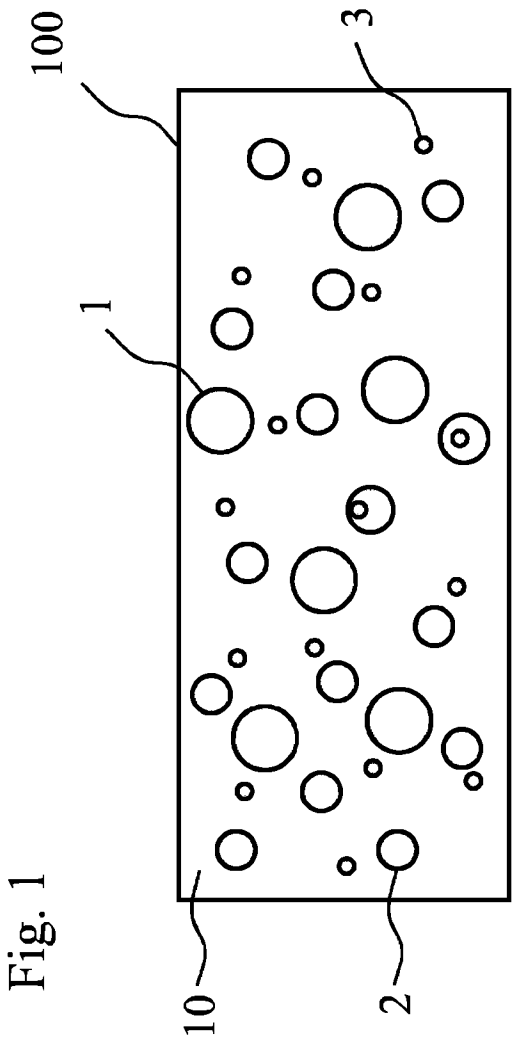


Fig. 1

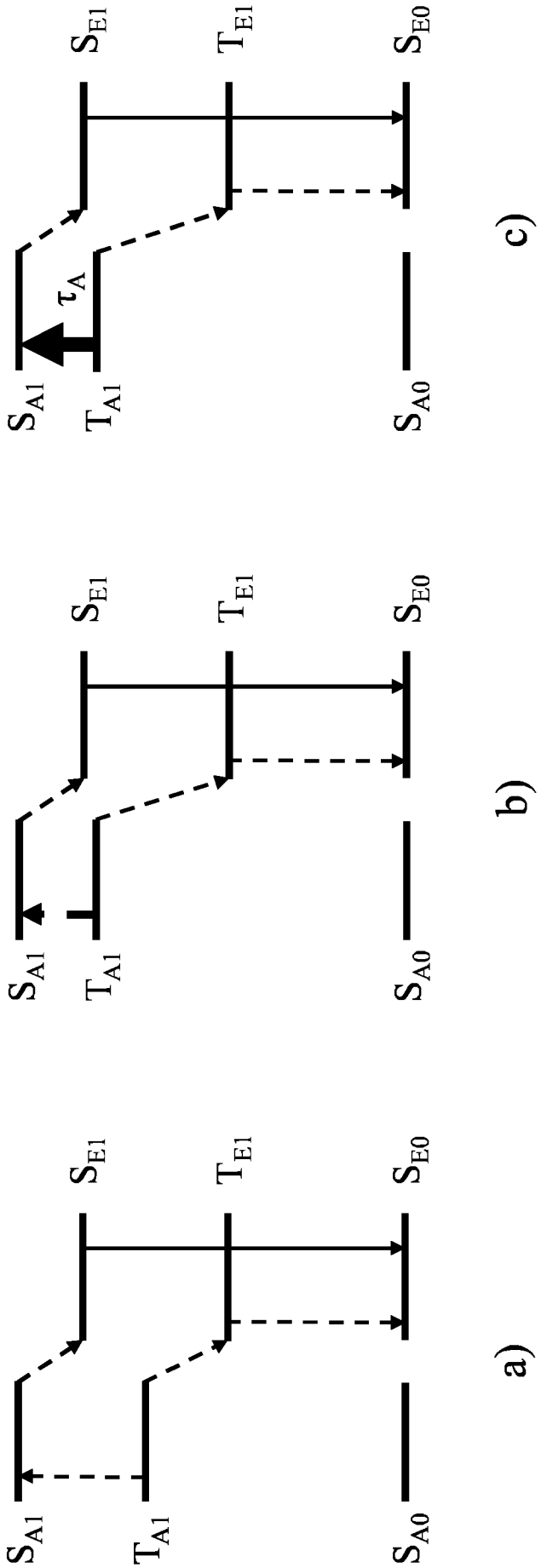


Fig. 2

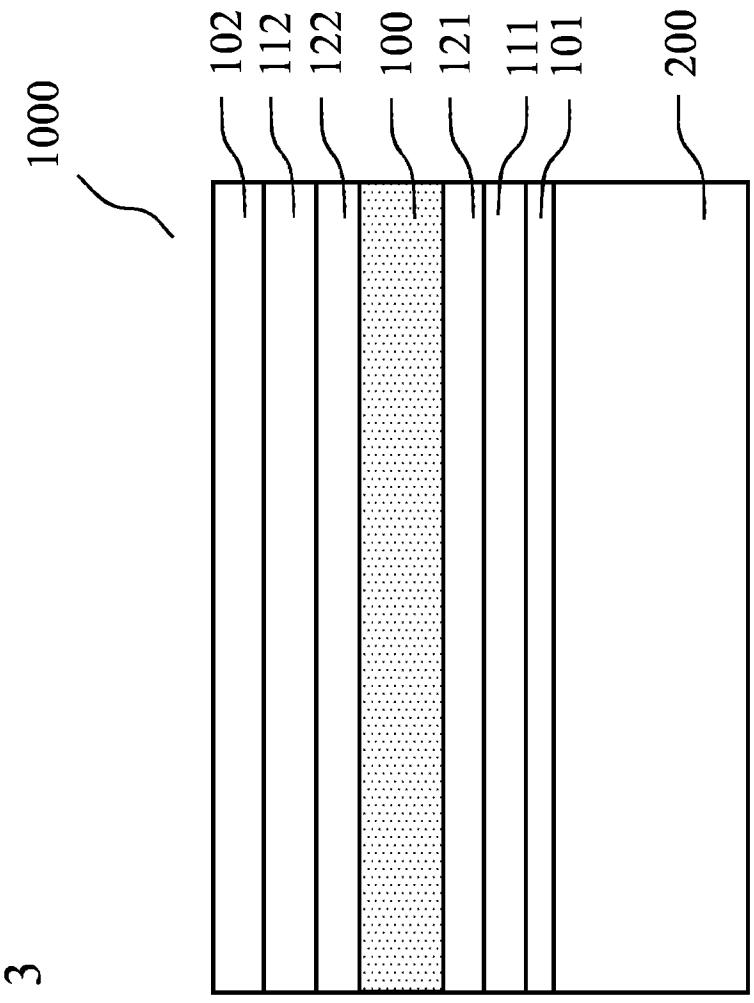


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/060026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	EP 2 690 681 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 29 January 2014 (2014-01-29) paragraphs [0012] - [0014], [0036], [0052] - [0063], [0116]; table 1 -----	1,2,5-9, 12-16 4,10,11 3,17
X Y A	WO 2014/013947 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]; OGIWARA TOSHINARI [JP]; TSUCHIYA RYO [JP]) 23 January 2014 (2014-01-23) paragraphs [0015] - [0017], [0071] - [0072] -----	1,2,5-9, 12-16 4,10,11 3,17
Y	WO 2013/092313 A1 (YERSIN HARTMUT [DE]) 27 June 2013 (2013-06-27) cited in the application page 5, lines 1-16 page 13, line 25 - page 16, line 25 ----- -/--	4,10,11

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 July 2016	22/07/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Welter, Steve

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/060026

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P A,P	EP 2 958 158 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 23 December 2015 (2015-12-23) example 6; table 7; compounds MT-8, MT-9, MT-10 -----	1,2,6-9, 12-16 3-5,10, 11,17

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/060026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2690681 A1	29-01-2014	CN 103443949 A	11-12-2013
		CN 105762279 A	13-07-2016
		EP 2690681 A1	29-01-2014
		JP 5889280 B2	22-03-2016
		KR 20140015385 A	06-02-2014
		TW 201248965 A	01-12-2012
		US 2012248968 A1	04-10-2012
		US 2014103329 A1	17-04-2014
		WO 2012133188 A1	04-10-2012
WO 2014013947 A1	23-01-2014	EP 2876698 A1	27-05-2015
		JP 2014022666 A	03-02-2014
		US 2015188070 A1	02-07-2015
		US 2016064677 A1	03-03-2016
		WO 2014013947 A1	23-01-2014
WO 2013092313 A1	27-06-2013	CA 2858785 A1	27-06-2013
		CN 104011894 A	27-08-2014
		DE 102011089687 A1	27-06-2013
		EP 2795691 A1	29-10-2014
		HK 1203693 A1	30-10-2015
		JP 2015508568 A	19-03-2015
		KR 20140116134 A	01-10-2014
		US 2015155500 A1	04-06-2015
		WO 2013092313 A1	27-06-2013
EP 2958158 A1	23-12-2015	CN 105103326 A	25-11-2015
		EP 2958158 A1	23-12-2015
		JP 5905916 B2	20-04-2016
		JP 2015144224 A	06-08-2015
		KR 20150120447 A	27-10-2015
		WO 2015098975 A1	02-07-2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/060026

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/50
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y A	EP 2 690 681 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 29. Januar 2014 (2014-01-29) Absätze [0012] - [0014], [0036], [0052] - [0063], [0116]; Tabelle 1 -----	1,2,5-9, 12-16 4,10,11 3,17
X Y A	WO 2014/013947 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]; OGIWARA TOSHINARI [JP]; TSUCHIYA RYO [JP]) 23. Januar 2014 (2014-01-23) Absätze [0015] - [0017], [0071] - [0072] -----	1,2,5-9, 12-16 4,10,11 3,17
Y	WO 2013/092313 A1 (YERSIN HARTMUT [DE]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeilen 1-16 Seite 13, Zeile 25 - Seite 16, Zeile 25 ----- -/--	4,10,11

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Juli 2016	22/07/2016

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/060026

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P A,P	EP 2 958 158 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 23. Dezember 2015 (2015-12-23) Beispiel 6; Tabelle 7; Verbindungen MT-8, MT-9, MT-10 -----	1,2,6-9, 12-16 3-5,10, 11,17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/060026

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2690681 A1	29-01-2014	CN 103443949 A	11-12-2013
		CN 105762279 A	13-07-2016
		EP 2690681 A1	29-01-2014
		JP 5889280 B2	22-03-2016
		KR 20140015385 A	06-02-2014
		TW 201248965 A	01-12-2012
		US 2012248968 A1	04-10-2012
		US 2014103329 A1	17-04-2014
		WO 2012133188 A1	04-10-2012
WO 2014013947 A1	23-01-2014	EP 2876698 A1	27-05-2015
		JP 2014022666 A	03-02-2014
		US 2015188070 A1	02-07-2015
		US 2016064677 A1	03-03-2016
		WO 2014013947 A1	23-01-2014
WO 2013092313 A1	27-06-2013	CA 2858785 A1	27-06-2013
		CN 104011894 A	27-08-2014
		DE 102011089687 A1	27-06-2013
		EP 2795691 A1	29-10-2014
		HK 1203693 A1	30-10-2015
		JP 2015508568 A	19-03-2015
		KR 20140116134 A	01-10-2014
		US 2015155500 A1	04-06-2015
		WO 2013092313 A1	27-06-2013
EP 2958158 A1	23-12-2015	CN 105103326 A	25-11-2015
		EP 2958158 A1	23-12-2015
		JP 5905916 B2	20-04-2016
		JP 2015144224 A	06-08-2015
		KR 20150120447 A	27-10-2015
		WO 2015098975 A1	02-07-2015