



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 23 964 T2** 2004.06.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 885 451 B1**

(51) Int Cl.7: **H01L 51/20**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 23 964.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/02681**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 906 023.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/033296**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.02.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **12.09.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.12.1998**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **06.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(30) Unionspriorität:

**613207 06.03.1996 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**The Trustees of Princeton University, Princeton,  
N.J., US**

(72) Erfinder:

**FORREST, R., Stephen, Princeton, US;  
BURROWS, E., Paul, Princeton, US; THOMPSON,  
E., Mark, Anaheim Hills, US; BULOVIC, Vladimir,  
Metuchen, US; GU, Gong, Princeton, US**

(74) Vertreter:

**Meyer-Dulheuer, K., Dipl.-Chem. Dr.phil.,  
Pat.-Anw., 60594 Frankfurt**

(54) Bezeichnung: **TRANSPARENTE KONTAKTE FÜR ORGANISCHE VORRICHTUNGEN**

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] Diese Erfindung bezieht sich auf vielfarbiges, organisches Licht ausstrahlende Geräte und vor allem auf solche Geräte, die in Flachbildschirmen, heads-up-Displays usw. verwendet werden.

## Hintergrund der Erfindung

[0002] Der Bildschirm ist in der modernen Gesellschaft unverzichtbar, um Informationen zu liefern und er wird in Fernsehgeräten, Computerterminals und für viele andere Anwendungen benutzt. Kein anderes Mittel bietet seine Geschwindigkeit, Vielseitigkeit und Interaktivität. Bekannte Bildschirmtechnologien umfassen Plasmasdisplays, lichtausstrahlende Dioden (LEDs), dünnschichtelektrolumineszierende Displays usw.

[0003] Die primäre, nicht-ausstrahlende Technologie nutzt die elektrooptischen Eigenschaften einer Klasse von organischen Molekülen, die als Flüssigkristalle (LCs) oder als Flüssigkristalldisplays (LCDs) bekannt sind. LCDs arbeiten recht zuverlässig, aber haben einen relativ niederen Kontrast und eine niedere Auflösung und erfordern eine starke Hintergrundbeleuchtung. Aktive Matrixdisplays verwenden eine Anordnung von Transistoren, von denen jeder in der Lage ist, ein einzelnes Flüssigkristallpixel zu aktivieren. Es gibt keinen Zweifel, dass die Technologie der Flachbildschirme von erheblicher Bedeutung ist und kontinuierliche Fortschritte gemacht werden. Das zeigt auch ein Artikel „Fiat Panel Displays“, Scientific American, März 1993, Seiten 90 bis 97 von S. W. Depp und W. E. Howard. In diesem Artikel wird gezeigt, dass allein für Flachbildschirme für das Jahr 1995 ein Markt zwischen 4 bis 5 Milliarden Dollar erwartet wird. Gewünscht wird für jede Flachbildtechnologie, dass sie einen hoch auflösenden vollfarbigen Display mit gutem Lichtniveau zu konkurrenzfähigen Preisen liefert.

[0004] Farbbildschirme arbeiten mit den drei Grundfarben rot, grün und blau. Es hat beträchtlichen Fortschritt bei der Entwicklung von rotes, grünes und blaues Licht ausstrahlenden Vorrichtungen (LEDs) gegeben, die organische dünne Filmmaterialien verwenden. Diese dünnen Filmmaterialien werden unter hohem Vakuum abgeschieden. Diese Verfahren sind an zahlreichen Orten der Welt entwickelt worden und an dieser Technologie wird an vielen Forschungsinstituten gearbeitet.

[0005] In der internationalen Patentanmeldung WO 95/06400 wird ein elektrolumineszierendes Gerät beschrieben, das erste und zweite Schichten von Licht ausstrahlenden, halbleitenden, konjugierten Polymeren zusammen mit einer Elektrodenanordnung zum Einführen von Ladungsträgern in beide Licht ausstrahlende Schichten umfasst, um sie zur Lichtausstrahlung anzuregen. Die ersten und zweiten Licht ausstrahlenden Schichten überlappen sich und die Elektrodenanordnung umfasst zwei Sätze von Elektroden (**4**, **8**, **10**, **12**), die voneinander unabhängig arbeiten können. Die erste Licht ausstrahlende Schicht ist so angelegt, dass sie Strahlung einer ersten Wellenlänge ausstrahlt, wenn sie angeregt wird, und die zweite Schicht ist so angelegt, dass sie Licht einer zweiten Wellenlänge ausstrahlt, wenn sie angeregt wird. Die elektrolumineszierende Vorrichtung kann so entweder Strahlung der ersten Wellenlänge oder Strahlung der zweiten Wellenlänge oder auch beide Strahlungen abgeben.

[0006] Zur Zeit ist die am meisten favorisierte hochwirksame organische, ausstrahlende Struktur die Doppel-Hetero-Struktur LED, die in **Fig. 1A** dargestellt und als Stand der Technik bezeichnet wird. Diese Struktur ist den üblichen, anorganischen LEDs sehr ähnlich, die als Materialien GaAs oder InP benutzen.

[0007] In der in **Fig. 1A** gezeigten Vorrichtung ist eine Trägerschicht aus Glas **10** mit einer dünnen Schicht von Indium-Zinnoxid (ITO) **11** beschichtet, wobei die Schichten **10** und **11** das Substrat bilden. Darüber ist eine dünne 10 bis 50 nm (100 bis 500 Å) organische, vorwiegend Löcher tragende Schicht (HTL) **12** auf der ITO-Schicht **11** niedergeschlagen. Auf der Oberfläche der HTL-Schicht **12** befindet sich eine dünne (typischerweise 5 bis 10 nm (50 bis 100 Å)) Emissionsschicht (EL) **13**. Wenn die Schichten zu dünn sind, kann der Zusammenhalt im Film fehlen und dickere Filme haben die Tendenz, einen zu hohen inneren Widerstand zu zeigen, der eine hohe Arbeitsenergie erfordert. Die Licht ausstrahlende Schicht (EL) **13** zeigt eine Rekombinationsstelle für Elektronen, die von einer 10 bis 50 nm (100 bis 500 Å) dicken Elektronen tragenden Schicht **14** (ETL) mit Löchern aus der HTL-Schicht **12** eingeführt werden. Das ETL-Material zeichnet sich durch seine beträchtlich höhere Elektronen als Löcherbeweglichkeit aus. Beispiele für bekannte ETL-, EL- und HTL-Materialien sind in dem US-Patent 5 294 870 mit dem Titel „Organischer, elektrolumineszierender, vielfarbiger Bildschirm“, herausgegeben am 15. März 1994 an Tang et al.

[0008] Oft ist die EL-Schicht **13** mit einem hochfluoreszierenden Farbstoff dotiert, um die Farbe zu beeinflussen und die elektrolumineszierende Wirksamkeit des ELDs zu erhöhen. Die in **Fig. 1A** gezeigte Vorrichtung wird durch Anbringung von Metallkontakten **15**, **16** und die Top-Elektrode **17** komplettiert. Die Kontakte **15** und **16** werden typischerweise aus Indium oder Ti/Pt/Au hergestellt. Die Elektrode **17** hat oft eine Doppelschichtstruktur und besteht aus einer Legierung wie Mg/Ag **17'**, die direkt mit der organischen Schicht ETL **14** in Verbindung steht, und einer dicken Metallschicht **17''** wie Gold (Au) oder Silber (Ag) auf dem Magnesium/Ag.

Die dicke Metallschicht **17''** ist opak. Wenn eine geeignete Vorspannung zwischen der Top-Elektrode **17** und den Kontakten **15** und **16** angelegt wird, dann tritt das Licht durch das Glassubstrat **10** aus. Eine LED-Vorrichtung nach **Fig. 1A** hat typischerweise eine äußere leuchtende Wirksamkeit von 0,05 bis 4% in Abhängigkeit von der Emissionsfarbe und seiner Struktur.

[0009] Eine andere bekannte organische ausstrahlende Struktur, die als eine einzelne Heterostruktur bezeichnet wird, wird in **Fig. 1B** gezeigt und als Stand der Technik bezeichnet. Der Unterschied in seiner Struktur gegenüber der von **Fig. 1A** besteht darin, dass die EL-Schicht **13** auch als eine ETL-Schicht dient und die ETL-Schicht **14** von **Fig. 1A** eliminiert. Jedoch muss die Vorrichtung der **Fig. 1B**, um wirksam arbeiten zu können, eine EL-Schicht **13** enthalten, die eine gute Elektronentransportfähigkeit besitzt, sonst muss eine separate EL-Schicht **14** eingebaut werden, wie es für die Vorrichtung der **Fig. 1A** gezeigt ist.

[0010] Zur Zeit sind die höchsten Wirksamkeiten in grünen LEDs beobachtet worden. Außerdem sind Antriebsspannungen von 3 bis 10 V erreicht worden. Diese frühen und sehr viel versprechenden Versuche haben amorphe oder hoch polykristalline organische Schichten verwendet. Solche Strukturen beschränken zweifellos die Beweglichkeit der Ladungsträger über den Film, wodurch seinerseits den Strom begrenzt und die Antriebsspannung erhöht wird. Die Wanderung und das Wachstum der Kristallite, die aus dem polykristallinen Zustand entstehen, ist ein ausgesprochener Fehler derartiger Vorrichtungen. Auch der Abbau der Elektrodenkontakte ist ein ausgesprochener Fehlermechanismus.

[0011] Noch eine andere bekannte LED-Vorrichtung ist in **Fig. 1C** gezeigt, die einen typischen Querschnitt einer einzelnen Polymerschicht LED zeigt. Die Vorrichtung umfasst einen Glaträger **1**, beschichtet mit einer dünnen ITO-Schicht, um das Grundsubstrat zu bilden. Eine dünne organische Schicht **5** eines durch Rotationsbeschichtung aufgetragenen Polymeren ist zum Beispiel über der ITO-Schicht **3** gebildet und ergibt alle Funktionen der HTL-, ETL- und ET-Schichten der weiter oben beschriebenen Vorrichtungen. Eine Metallektroden-schicht **6** wird über der organischen Schicht **5** gebildet. Das Metall ist typischerweise Mg, Ca oder andere üblicherweise benutzte Metalle.

[0012] Ein Beispiel für einen vielfarbigen elektrolumineszierenden Bildschirm, der organische Verbindungen für seine Licht emittierenden Pixel verwendet, wird von Tang et al. in dem US-Patent 5 294 870 beschrieben. Dieses Patent beschreibt eine große Anzahl von Licht emittierenden Pixeln, die ein organisches Medium zur Aussendung von blauem Licht in blau-ausstrahlenden Subpixelbereichen enthält. Fluoreszierende Medien sind seitlich von dem blau emittierenden Subpixelbereich angeordnet. Die fluoreszierenden Medien adsorbieren Licht, das von organischen Medien ausgestrahlt wird und strahlen ihrerseits rotes und grünes Licht in verschiedenen Subpixelbereichen aus. Die Verwendung von Materialien, die mit fluoreszierenden Farbstoffen dotiert sind, um grünes oder rotes Licht bei Adsorption von blauem Licht aus der blauen Subpixelregion auszustrahlen, ist weniger wirksam als die direkte Bildung mittels grüner oder roter LED's. Der Grund dafür ist, dass die Wirksamkeit das Produkt von (Quantenwirkungsgrades für EL) × (Quantenwirkungsgrad für die Fluoreszenz) × (Durchlässigkeit) ist. So besteht ein Nachteil dieses Displays darin, dass verschiedene seitlich angeordnete Subpixelbereiche erforderlich sind für jede emittierte Farbe.

#### Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Es ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine organische Licht ausstrahlende Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, die umfasst ein Substrat;

eine erste elektrisch leitende Schicht, die über dem Substrat gebildet ist, in der eine erste elektrisch leitfähige Schicht eine positive Polarität aufweist;

eine transparente, organische Licht aussendende Vorrichtung, die über der ersten elektrisch leitfähigen Schicht gebildet ist;

eine durchsichtige, elektrisch leitfähige Metallschicht mit einer Dicke von 5 bis 40 nm (50 bis 400 Å), die über der transparenten organischen Licht aussendenden Vorrichtung gebildet ist; und

eine zweite elektrisch leitfähige Schicht, die über der durchsichtigen, elektrisch leitfähigen Metallschicht gebildet ist, wobei die zweite elektrisch leitfähige Schicht eine negative Polarität aufweist und wobei die zweite elektrisch leitfähige Schicht ein durchsichtiges elektrisch leitendes Oxyd aufweist, welches kein Indium-Zinnoxid ist.

[0014] Seine durchsichtige, elektrisch leitfähige Metallschicht sollte vorzugsweise eine Dicke von weniger als etwa 10 nm (100 Å) aufweisen und das Metall sollte vorzugsweise eine Austrittsarbeit von weniger als 4 eV haben und Magnesium und/oder Silber enthalten. Das Substrat sollte vorzugsweise durchsichtig und hart sein. Die erste elektrisch leitfähige Schicht sollte vorzugsweise durchsichtig sein und eine reflektierende Metallschicht umfassen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015]

- [0016] **Fig. 1A** ist ein Querschnitt einer typischen organischen Licht emittierenden Vorrichtung mit doppelter Heterostruktur (LED) gemäß dem Stand der Technik.
- [0017] **Fig. 1B** ist ein Querschnitt durch eine typische organische Licht emittierende Vorrichtung mit einer einzelnen Heterostruktur (LED) nach dem Stand der Technik.
- [0018] **Fig. 1C** ist ein Querschnitt durch eine bekannte polymere Einzelschichtstruktur eines LED gemäß dem Stand der Technik.
- [0019] **Fig. 2A, 2B und 2C** sind Querschnitte eines integrierten dreifarbiges Pixels, der kristalline organische Licht emittierende Vorrichtungen (LED's) entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet.
- [0020] Die **Fig. 3 bis 11** zeigen verschiedene organische Verbindungen, die in aktiven Emissionsschichten verwendet werden können, um die verschiedenen Farben zu erzeugen.
- [0021] **Fig. 12 (A bis E)** zeigt ein Lochmaskenverfahren zur Herstellung eines vielfarbiges LED gemäß der vorliegenden Erfindung.
- [0022] **Fig. 13 (A bis F)** zeigt den Trockenätzprozess für die Herstellung einer vielfarbiges LED gemäß der vorliegenden Erfindung.
- [0023] **Fig. 14A** zeigt eine vielfarbiges LED einer Ausführungsform der Erfindung, die geformt ist, um ihr Verpacken zu erleichtern.
- [0024] **Fig. 14B** zeigt einen Querschnitt einer luftdichten Verpackung einer anderen Ausführungsform der Erfindung.
- [0025] **Fig. 14C** zeigt einen Querschnitt an der Linie 14C-14C der **Fig. 14B**.
- [0026] **Fig. 15** zeigt ein Blockdiagramm eines RGB-Displays, der eine erfindungsgemäße LED-Vorrichtung benutzt zusammen mit einer elektronischen Antriebsanzeige.
- [0027] **Fig. 16** zeigt eine LED-Vorrichtung in einer anderen erfindungsgemäßen Ausgestaltung, in der die Anzahl der LED's bis zu der Zahl N aufgestapelt sind, wobei N eine Zahl wie 1, 2, 3, ..... N ist.
- [0028] **Fig. 17** zeigt eine im wesentlichen durchsichtige organische Licht emittierende Vorrichtung (TOLED) für eine andere Ausführungsform der Erfindung.
- [0029] **Fig. 18** zeigt die spektrale Leistung, die von einem 10 nm (100 Å) dicken Mg-Ag-Kontakt (gestrichelte Linie) und dem dazugehörigen Substrat (durchgezogene Linie) ausgestrahlt wird in Form einer graphischen Darstellung der EL-Intensität (a. u.) gegen die Wellenlänge (nm) für die Ausführungsform von **Fig. 17** der vorliegenden Erfindung.
- [0030] **Fig. 19** ist eine graphische Darstellung der Durchlässigkeit (%) gegen die Wellenlänge (nm) als Beispiel, um das Transmissionsspektrum der TO-LEDO-Vorrichtung von **Fig. 17** zu zeigen mit einer 10 nm (100 Å) dicken Mg-Ag-Elektrode in Abhängigkeit von der Wellenlänge.
- [0031] **Fig. 20** zeigt eine graphische Darstellung der Durchlässigkeit (%) gegen die Mg-Ag-Dicke des Kontaktes bei einer Wellenlänge von 530 nm für einen Prototyp des TOLED Topkontaktes von **Fig. 17**.
- [0032] **Fig. 21** zeigt ein System zur Ablagerung eines Mg : Ag-Films auf eine organische Schicht auf einem Substrat für eine Ausführungsform der Erfindung, bei der teilweise ein durchsichtiger Kontakt einer organischen Schicht gebildet wird.
- [0033] **Fig. 22** zeigt ein Blockdiagramm für drei aufeinander folgende Operationen, die durchgeführt werden müssen, um den transparenten Kontakt auf einer organischen Schicht für eine Ausführungsform der Erfindung herzustellen.
- [0034] **Fig. 23** zeigt ein Sprühsystem zur Ablagerung eines Indium-Zinnoxid (ITO)-Films auf einem Mg : Ag-Metalllegierungsfilm, der vorher auf einer organischen Schicht niedergeschlagen worden ist als eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

#### Genaue Beschreibung der Erfindung

- [0035] **Fig. 1A** ist beschrieben worden und ist eine im Stand der Technik bekannte organische Licht ausstrahlende Vorrichtung mit doppelter Heterostruktur. Die grundsätzliche Herstellung der Vorrichtung der **Fig. 1A**, die in dieser Erfindung benutzt wird, wird im folgenden beschrieben.
- [0036] In **Fig. 2A** wird ein schematischer Querschnitt durch eine sehr kompakte, integrierte RGB-Pixelstruktur gezeigt, die hergestellt worden ist, durch gewachsene oder im Vakuum niedergeschlagene organische Schichten. Basierend auf der Fähigkeit, organische Materialien auf einer großen Anzahl von Materialien wachsen zu lassen, einschließlich Metallen und ITO, kann man einen Stapel von LED Doppel-Heterostrukturen (DH) erzeugen, die als **20, 21** und **22** bezeichnet werden. Zur Illustration, LED **20** wird als die Grundsicht des Stapels, LED **21** als die mittlere Lage des Stapels und LED **22** als die obere Schicht im Beispiel der **Fig. 2A** angesehen. Ebenso wird gezeigt, dass der Stapel im **Fig. 2A** senkrecht orientiert ist, aber der Stapel kann auch anders aufgebaut sein. In anderen Verkörperungen der Erfindung sind ein Stapel von LED's mit einzelnen Heterostrukturen (SH) (siehe **Fig. 1B**) oder ein Stapel mit LED's auf Polymerbasis (siehe **Fig. 1C**) mögliche Alternativen für die DH LED's, worin die SH-Vorrichtungen in gleicher Weise gangbar sind, wie die DH-Vorrichtungen für Lichtausstrahler.

[0037] Jede Vorrichtungsstruktur wie die Vorrichtung **20** besteht aus einer im Vakuum niedergeschlagenen HTL-Schicht oder aus einer gewachsenen Schicht oder aus einer auf andere Weise auf der Oberfläche erzeugten ITO-Schicht **35**. Eine Topschicht ETL **20T** liegt auf einer EL-Schicht **20E** zwischen der vorherigen und der HTL-Schicht **20H**, wie es beispielsweise in der Vorrichtungskonstruktion von **Fig. 2A** gezeigt ist. Die ETL-Schicht **20T** und andere ETL-Schichten, die beschrieben werden, sind aus organischen Materialien zusammengesetzt wie  $M(8\text{-hydroxychinolat})_n$  ( $M = \text{Metallion}; n = 2 \text{ bis } 4$ ). Beispiele für andere geeignete organische ETL-Materialien können in dem US-Patent 5 294 870 für Tang et al. gefunden werden. Auf der obersten Schicht der ETL-Schicht **20T** befindet sich eine dünne, halbdurchlässige Metallschicht **26N** mit einer niedrigen Austrittsarbeit (vorzugsweise  $< 4 \text{ eV}$ ) mit einer Dicke, die typischerweise zwischen  $45 \text{ nm}$  ( $50 \text{ \AA}$  bis  $400 \text{ \AA}$ ) liegt. Geeignete Kandidaten umfassen Mg, Mg/Ag und As. Auf der obersten Metallschicht **26M** wird eine andere durchsichtige, dünne, leitende ITO-Schicht **26I** abgelagert (zur Vereinfachung wird hier die Doppellagenstruktur der metallischen Schicht **26M** und die ITO-Schicht **26I** als ITO/Metallschichten **26** bezeichnet). Alle Vorrichtungen mit doppelter Heterostruktur wie **20**, **21** und **22** haben eine Grundsicht HTL, die auf einer durchsichtigen leitenden Schicht von ITO-26I gebildet wird. Dann wird eine EL-Schicht niedergeschlagen und dann eine andere Schicht von ETL. Jede dieser HTL-, ETL-, ITO-Metall- und organischen EL-Schichten ist durchsichtig wegen ihrer Zusammensetzung und ihrer minimalen Dicke. Jede HTL-Schicht kann zwischen  $5 \text{ nm}$  ( $50 \text{ \AA}$ ) bis  $> 100 \text{ nm}$  ( $1.000 \text{ \AA}$ ) dick sein. Jede EL-Schicht kann  $5 \text{ nm}$  ( $50 \text{ \AA}$ ) bis  $> 20 \text{ nm}$  ( $20 \text{ \AA}$ ) dick sein; jede ETL-Schicht kann  $5 \text{ nm}$  ( $50 \text{ \AA}$ ) bis  $> 100 \text{ nm}$  ( $100 \text{ \AA}$ ) dick sein; jede Metallschicht **26M** kann  $5 \text{ nm}$  ( $50 \text{ \AA}$ ) bis  $> 10 \text{ nm}$  ( $10 \text{ \AA}$ ) dick sein; und jede ITO-Schicht **26I** und **35** kann  $100 \text{ nm}$  ( $1.000 \text{ \AA}$ ) bis  $> 400 \text{ nm}$  ( $4.000 \text{ \AA}$ ) dick sein. Um die besten Ergebnisse zu erzielen, sollte jede der Schichten vorzugsweise an den unteren Enden der vorstehend angegebenen Bereiche liegen, aber diese Bereiche sind nicht als begrenzend zu verstehen. So sind alle LED **20**, **21** und **22** (mit Ausnahme der ITO/Metallschichten) vorzugsweise etwa  $20 \text{ nm}$  ( $200 \text{ \AA}$ ) dick.

[0038] Wenn die SH LED-Vorrichtungen zur Herstellung von LED's **20**, **21**, **22** anstatt für DH LED-Vorrichtungen benutzt werden, dann werden die ETL- und EL-Schichten durch eine einzelne Schicht erzeugt, wie zum Beispiel die Schicht **13**, die weiter oben für die SH-Vorrichtung von **Fig. 1B** beschrieben worden ist. Diese Schicht **13** ist typischerweise Aluminiumchinolat. Das wird in **Fig. 2B** gezeigt, wo die EL-Schichten **20E**, **21E** und **22E** beide EL- und ETL-Lagenfunktionen übernehmen. Jedoch besteht ein Vorteil des DH LED-Stapels von **Fig. 2A** bezogen auf den SH LED-Stapel von **Fig. 2B** darin, dass der DH LED-Stapel eine insgesamt dünnere Konstruktion mit hoher Wirksamkeit erlaubt.

[0039] In den **Fig. 2A** und **2B** ist der Gesamtlichtstrahl von jeder Vorrichtung im wesentlichen übereinstimmend mit den LED's **20**, **21** und **22**, obwohl die Zentren jeder dieser LED's voneinander abgesetzt sind. Während die Lichtstrahlen in den konzentrischen Konfigurationen zusammenfallen, sind die Licht emittierenden oder nicht emittierenden Vorrichtungen, die näher an dem Glassubstrat sind, durchsichtig für die emittierende Vorrichtung oder die Vorrichtungen, die weiter von dem Glassubstrat entfernt sind. Jedoch müssen die Dioden **20**, **21** und **22** nicht voneinander abgesetzt sein und können alternativ konzentrisch aufeinander gestapelt sein, wobei der Lichtstrahl von jeder Vorrichtung vollkommen zusammenfällt mit den Anderen. Eine konzentrische Konfiguration ist in **Fig. 12E** gezeigt, die weiter unten bezüglich ihres Herstellungsprozesses beschrieben wird. Es sollte bemerkt werden, dass es keinen Unterschied in der Funktion zwischen den voneinander abgesetzten und den konzentrischen Konfigurationen gibt. Jede Vorrichtung strahlt Licht durch das Glassubstrat **37** im wesentlichen in allen Richtungen aus. Die Spannungen in den drei LED's in dem Stapel **29** werden kontrolliert, um die gewünschte Emission bezüglich Farbe und Brillanz für einen besonderen Pixel zu jedem Zeitpunkt sicher zu stellen. So kann jeder LED **20**, **21** und **22** gleichzeitig mit den Lichtstrahlen R, G und B angeregt werden, die zum Beispiel durchgeleitet werden und sichtbar sind mittels der durchsichtigen Schichten, die in den **Fig. 2A** und **2B** schematisch gezeigt werden. Jede DH-Struktur **20**, **21** und **22** ist bei Anwendung einer geeigneten Vorspannung zur Aussendung verschieden farbigen Lichtes geeignet. Die LED **20** mit der doppelten Heterostruktur sendet blaues Licht aus. Die LED **21** mit der doppelten Heterostruktur sendet grünes Licht aus, während die LED **22** mit der doppelten Heterostruktur rotes Licht aussendet. Verschiedene Kombinationen der einzelnen LED's **20**, **21**, und **22** können eingesetzt werden, um selektiv die gewünschte Lichtfarbe für den Pixel zu erzeugen und sind teilweise abhängig von der Stromstärke in den LED's **20**, **21** und **22**.

[0040] In den Beispielen der **Fig. 2A** und **2B** sind in den LED's **20**, **21** und **22** Vorwärtsspannungen durch die Batterien **32**, **31** und **33** erzeugt. Der Strom fließt von dem positiven Ende jeder Batterie **32**, **31** und **30** in die Anoden **40**, **41** und **42** von den angeschlossenen LED's **20**, **21** und **22** durch die Schichten der genannten Vorrichtung und von den Anschlussklemmen **41**, **42** und **43**, die als Kathodenanschlüsse dienen, zu den negativen Anschlüssen jeder Batterie **32**, **31** und **30**. Im Ergebnis wird Licht von jeder LED **20**, **21** und **22** ausgesendet. Die LED-Vorrichtung **20**, **21** und **22** sind selektiv aufladbar durch Schalter, mit denen die Batterien **32**, **31** und **30** angeschaltet werden oder in Verbindung mit den entsprechenden LED's gebracht werden.

[0041] In den Ausführungsformen der Erfindung, die sich auf die **Fig. 2A** und **2B** beziehen, ist der Top-ITO-Kontakt **26I** für LED **22** durchsichtig und macht so die dreifarbige Vorrichtung nützlich für die Anwendung in heads-up-Bildschirmen. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist jedoch der Top-Kontakt **26I** aus einem dicken Metall gebildet, wie Mg/Ag, In, Ag oder Au, um Licht zu reflektieren, das nach oben durch

das Substrat **13** ausgestrahlt wird, wodurch die Wirksamkeit der Vorrichtung erheblich verbessert wird. Auch kann insgesamt die Wirksamkeit der Vorrichtung durch die Bildung von vielfarbigen dielektrischen Schichten verbessert werden, die eine Schicht zwischen dem Glassubstrat **37** und der ITO-Schicht **35** sind und eine antireflektierende Oberfläche schaffen. Drei Arten von antireflektierenden Schichten sind erforderlich, eine um eine antireflektierende Schicht bei jeder Wellenlänge zu erzeugen, die von den verschiedenen Schichten gebildet wird.

[0042] In einer anderen Ausführungsform ist die Vorrichtung der **Fig. 2A** in entgegengesetzter oder umgekehrter Weise konstruiert, um eine Lichtemission aus der Spitze des Stapels anstatt aus dem Boden des Stapels zu erzeugen. Ein Beispiel für eine umgedrehte Struktur besteht mit Hinweis auf die **Fig. 2C** darin, die ITO-Schicht **35** durch eine dicke reflektierende Metallschicht **38** zu ersetzen. Die blaue LED **20** ist dann durch wechselnde HTL-Schichten **20H** und ETL-Schichten **20T** erzeugt, wobei EL-Schichten **20E** zwischen die beiden genannten Schichten eingelegt sind. Außerdem ist die Metallkontaktschicht **26M** nun auf der Oberseite der ITO-Schicht **26I** abgelegt. Die grünen LED **21** und roten LED **22** Anteile des Stapels sind nun mit umgekehrten Schichten konstruiert (die HTL- und ETL-Schichten sind untereinander vertauscht, gefolgt von einem Austausch der Metallschicht und der ITO-Schicht) wie es für den vertauschten blauen LED **20** beschrieben ist. Hervorzuheben ist, dass in der umgekehrten Struktur die blaue Vorrichtung **20** auf der Oberseite und die rote Vorrichtung **22** auf der Unterseite liegen muss. Auch die Polaritäten der Batterien **30**, **31** und **32** sind umgedreht. Im Ergebnis fließt der Strom durch die Vorrichtungen **20**, **21** und **22** in der gleichen Richtung wie in der Ausführungsform der **Fig. 2A** mit einer Durchlassspannung für die Lichtemission.

[0043] Die Vorrichtung hat im Querschnitt in diesem Beispiel ein stufenförmiges oder treppenförmiges Profil. Die durchsichtigen Kontaktgebiete (ITO) **26I** erlauben die separate Beeinflussung von jedem Pixelelement in dem Stapel und außerdem kann das Material als ein Ätzstopp während der Verarbeitung verwendet werden. Die separate Beeinflussung von jeder DH LED-Struktur **20**, **21** und **22** erlaubt die Wellenlängeneinstellung der Pixel auf jede der verschiedenen gewünschten Farben des sichtbaren Spektrums, wie es in dem CIE (Commission International de l'Eclairage/International Commission of Illumination) Farbstandard festgelegt ist. Die blau emittierende LED **20** liegt auf der Unterseite des Stapels und ist die größte der drei Vorrichtungen. Blau liegt auf der Unterseite, weil es durchsichtig ist für rotes und grünes Licht. Schließlich erleichtert das Aufteilen der Materialien unter Benutzung der durchsichtigen ITO/Metallschichten **26** die Herstellung dieser Vorrichtung wie es im folgenden beschrieben wird. Es ist ein sehr einzigartiger Aspekt der Vakuumbeschichtung und der Herstellungsprozesse, die mit den organischen Verbindungen verbunden sind, der die Pixel LED-Vorrichtungen, die in den **Fig. 2A**, **2B** und **2C** gezeigt werden, möglich macht. Die senkrechte Lagerung, die in den **Fig. 2A**, **2B** und **2C** gezeigt wird, ermöglicht die Herstellung dieser drei Farbpixels mit den kleinstmöglichen Gebieten und macht diese dadurch ideal für Bildschirme mit hoher Bildschärfe.

[0044] Wie aus den **Fig. 2A**, **2B** und **2C** ersehen werden kann, kann jede Vorrichtung **20**, **21** und **22** Licht aussenden, das durch die Pfeile B, G und R bezeichnet wird und zwar entweder gleichzeitig oder voneinander getrennt. Es ist hervorzuheben, dass das emittierte Licht von der Querseite jeder LED **20**, **21** und **22** ausgestrahlt wird, wobei die Pfeile R, G und B nicht für die Weite des wirklich ausgestrahlten Lichts repräsentativ sind. In diesem Fall wird die Addition und Subtraktion der Farben R, G und B durch das Auge durchgeführt, wodurch verschiedene Farben und Farbtonungen aufgenommen werden. Das ist auf dem Gebiet des Farbsehens und der Colorimetrie gut bekannt. In der gezeigten versetzten Konfiguration fallen die roten, grünen und blauen Lichtstrahlen im wesentlichen zusammen. Jede einzelne der verschiedenen Farben kann von dem Stapel hergestellt werden und erscheint als eine Farbe, die von einem einzelnen Pixel stammt.

[0045] Die organischen Materialien, die für die DH Strukturen benutzt werden, werden eine über der anderen aufgebaut oder senkrecht gestapelt mit der Vorrichtung **22** für die längste Wellenlänge in der obersten Schicht, die das rote Licht anzeigt und im Element **20** mit der kürzesten Wellenlänge in der untersten Schicht, die blaues Licht anzeigt. Auf diese Art minimiert man die Lichtabsorption in den Pixeln oder in den Vorrichtungen. Alle DH LED-Vorrichtungen sind voneinander durch ITO/Metallschichten **26** getrennt (speziell durch halbdurchlässige Metallschichten **26M** und Indium-Zinnoxidschichten **26I**). Die ITO-Schichten **26I** können weiter behandelt werden durch Metallbeschichtung, um ausgeprägte Kontaktgebiete auf den exponierten ITO-Oberflächen zu schaffen, wie die Kontakte **40**, **41**, **42** und **43**. Diese Kontakte **40**, **41**, **42** und **43** werden aus Indium, Platin, Gold, Silber oder Legierungen wie Ti, Pt, Au, Cr/Au oder Mg/Ag zum Beispiel hergestellt. Techniken zur Ablagerung von Kontakten, unter Einsatz der üblichen Metallablagerungen oder Dampfablagerungen, sind gut bekannt. Die Kontakte wie **40**, **41**, **42** und **43** ermöglichen die separate Beeinflussung von jedem LED in dem Stapel. Die deutlichen chemischen Unterschiede zwischen den organischen LED-Materialien und den durchsichtigen Elektroden **26I** ermöglichen es, dass die Elektroden als Ätzstoppschichten wirken. Dadurch ist das selektive Ätzen und die Belichtung jedes Pixels während des Einsatzes der Vorrichtung möglich.

[0046] Jede LED **20**, **21** und **22** hat ihre eigene Quelle für ein Beeinflussungspotential, die in diesem Beispiel schematisch als Batterien **32**, **31** und **30** gezeigt sind, die jede LED befähigen, Licht auszusenden. Selbstverständlich können geeignete Signale an Stelle der Batterien **32**, **31** und **30** verwendet werden. Selbstverständlich benötigt jede LED eine Minimumspannung, um Licht aussenden zu können und deshalb ist diese Aktivie-

nungsspannung schematisch durch Batteriesymbole abgezeigt.

[0047] Die EL-Schichten **20E**, **21E** und **22E** können aus organischen Verbindungen hergestellt werden, die nach ihrer Fähigkeit ausgewählt werden, die Primärfarben und ihre Zwischenfarben zu erzeugen. Die organischen Verbindungen sind im allgemeinen aus Chinolatkomplexen dreiwertiger Metalle, aus verbrückten Chinolatkomplexen dreiwertiger Metalle, aus zweiwertigen Metallkomplexen Schiffischer Basen, aus Zinnmetallkomplexen, aus Acetylacetonatmetallkomplexen, aus zweiähnigen Metall-Ligandenkomplexen, aus Bisphosphonaten, aus divalenten Metall-maleonitril-dithiolat-Komplexen, aus molekularen Charge-Transferkomplexen, aus aromatischen und heterozyklischen Polymeren und gemischten Chelaten seltener Erden, wie sie im folgenden beschrieben werden, ausgewählt.

[0048] Die trivalenten Metallchinolatkomplexe werden durch die Strukturformel in **Fig. 3** gezeigt, wobei M ein dreiwertiges Metallion aus den Gruppen 3 bis 13 des periodischen Systems und den Lanthaniden ausgewählt ist.  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$  und  $In^{+3}$  sind die bevorzugten dreiwertigen Metallionen.

[0049] R von **Fig. 3** umfasst Wasserstoff, substituiertes und unsubstituiertes Alkyl, Aryl und heterozyklische Gruppen. Die Alkylgruppen können gerade oder verzweigte Ketten aufweisen und haben vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl. Die bevorzugte Arylgruppe ist Phenyl und Beispiele für heterozyklische Gruppen für R umfassen Pyridyl, Imidazol, Furan und Thiophen.

[0050] Die Alkyl, Aryl und heterozyklischen Gruppen für R können mit wenigstens einem Substituenten substituiert sein, der ausgewählt ist aus Aryl, Halogen, Cyano und Alkoxy, welches vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist. Das bevorzugte Halogen ist Chlor.

[0051] Die Gruppe L von **Fig. 3** stellt einen Liganden einschließlich Picolylmethylketon, einen substituierten und unsubstituierten Salizylaldehyd (zum Beispiel Salizylaldehyd substituiert mit Barbitursäure), eine Gruppe der Formel  $R(O)CO-$ , in der R dieselbe Bedeutung wie oben angegeben hat, Halogen, eine Gruppe der Formel  $RO-$  in der R die gleiche Bedeutung wie oben angegeben hat, und Chinolate (zum Beispiel 8-Hydroxychinolin) und ihre Derivate (zum Beispiel mit Barbitursäure substituierte Chinolate). Bevorzugte Komplexe, die unter die Formel in **Fig. 3** fallen, sind solche, in denen M gleich  $Ga^{+3}$  und L gleich Chlor sind. Solche Verbindungen erzeugen eine blaue Ausstrahlung. Wenn M  $Ga^{+3}$  und L Methylcarboxylat sind, werden Komplexe erzeugt, die im blauen und blauen und blau-grünen Bereich ausstrahlen. Eine gelbe oder rote Emission wird erwartet, wenn man entweder einen mit Barbitursäure substituierten Salizylaldehyd oder ein mit Barbitursäure substituiertes 8-Hydroxychinolin für die Gruppe L einsetzt. Grüne Ausstrahlungen können hergestellt werden, indem man für die L-Gruppe Chinolat verwendet.

[0052] Die dreiwertig verbrückten Chinolatkomplexe, die erfindungsgemäß verwendet werden können, werden in den **Fig. 4A** und **4B** gezeigt. Diese Komplexe erzeugen grüne Ausstrahlungen und zeigen eine überlegene Umweltstabilität im Vergleich zu Tris-chinolaten (Komplexe der **Fig. 3**, in denen L ein Chinolat ist), die in bekannten Vorrichtungen verwendet wurden. Das dreiwertige Metallion M, das in diesen Komplexen verwendet wird, hat die oben angegebenen Definitionen, wobei  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$  oder  $In^{+3}$  bevorzugt werden. Die Gruppe Z, die in **Fig. 4A** gezeigt wird, hat die Formel  $SiR$ , wobei R die Definition hat, die oben angegeben wurde. Z kann auch eine Gruppe der Formel  $P = O$  sein, die ein Phosphat bildet.

[0053] Die divalenten Metallkomplexe von Schiffischen Basen umfassen diejenigen, die in den **Fig. 5A** und **5B** gezeigt sind, in denen  $M^1$  ein zweiwertiges Metall aus den Gruppen 2 bis 12 der periodischen Systems ist, vorzugsweise Zn (siehe Y. Hanada et al., „Blue Electroluminescence in Thin Films of Axomethin – Zinc Complexes“, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 32, pp. L511–L513 (1993)). Die Gruppe  $R^1$  wird aus den Strukturformeln ausgewählt, die in den **Fig. 5A** und **5B** gezeigt sind. Die  $R^1$  Gruppe ist mit dem Metall des Komplexes vorzugsweise durch die Amingruppe oder das Stickstoff der Pyridylgruppe verbunden. X wird ausgewählt aus Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, die jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatome haben, Aryl, eine heterozyklische Gruppe, Phosphino, Halogenid und Amin. Die bevorzugte Arylgruppe ist Phenyl und die bevorzugte heterozyklische Gruppe ist ausgewählt aus Pyridyl, Imidazol, Furan und Thiophen. Die X-Gruppen beeinflussen die Löslichkeit der zweiwertigen Metallkomplexe von Schiffischen Basen in organischen Lösungsmitteln. Der besondere divalente Metallkomplex einer Schiffischen Base, der in **Fig. 5B** gezeigt wird, sendet Licht einer Wellenlänge von 520 nm aus.

[0054] Die in der vorliegenden Erfindung in den EL Schichten verwendeten Zinn-IV-metallkomplexe erzeugen grüne Emissionen. Von diesen Komplexen werden solche umfasst, die die Formel  $SnL^1_2L^2_2$  umfassen, wobei  $L^1$  aus den Salicylaldehyden, Salizylsäure oder den Chinolaten (z. B. 8-Hydroxy chinolin) ausgewählt ist.  $L^2$  alle vorher definierten Gruppen mit Ausnahme von Wasserstoff. Beispielsweise haben Zinn-IV-Metallkomplexe, in denen  $L^1$  ein Chinolat und  $L^2$  ein Phenyl ist, eine Emissionswellenlänge ( $\lambda_{cm}$ ) von 504 nm, wobei die Wellenlänge sich aus Messungen der Photolumineszenz im Festzustand ergibt.

[0055] Die Zinn-(IV)-metallkomplexe umfassen auch solche, die eine Strukturformel gemäß **Fig. 6** enthalten, in der Y Schwefel oder  $NR^2$  ist, wobei  $R^2$  ausgewählt ist aus Wasserstoff und substituierten oder unsubstituierten Alkyl und Aryl. Die Alkylgruppe kann gerade oder verzweigt sein und hat vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Die bevorzugte Arylgruppe ist Phenyl. Die Substituenten für die Alkyl und Alkylgruppen umfassen Alkyl und Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyano und Halogen.  $L^3$  kann ausgewählt werden aus Alkyl. Aryl,

Halogenid, Chinolaten (zum Beispiel 8-Hydroxychinolin), Salizylaldehyden, Salizylsäure und Maleonitryl-dithiolat („mnt“). Wenn  $A = S$  und  $Y = Cn$  und  $L^3 = „mnt“$  ist, dann wird eine Emission zwischen rot und orange erwartet.

[0056] Die Metall(acetylacetonat)<sub>3</sub>-Komplexe, die in **Fig. 7** gezeigt werden, erzeugen eine blaue Emission. Das Metallion M wird ausgewählt aus den dreiwertigen Metallen der Gruppe 3 bis 13 des periodischen Systems und den Lanthaniden. Die bevorzugten Metallionen sind  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$  und  $In^{+3}$ . Die Gruppe R in **Fig. 7** ist die gleiche, wie sie für R in **Fig. 3** definiert ist. Wenn beispielsweise R Methyl und M ausgewählt aus  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$  und  $In^{+3}$  ist, dann sind die Wellenlängen, die sich aus den Messungen der Photolumineszenz im festen Zustand ergeben, 415 nm, 445 nm und 457 nm (siehe J. Kido et al., „Organic Electroluminescent Devices using Lanthanide Complexes“, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 92, pp. 30–33 (1993)).

[0057] Die zweizähligen Metallkomplexe, die erfindungsgemäß verwendet werden, erzeugen im Allgemeinen blaue Emissionen.

[0058] Diese Komplexe haben die Formel  $MDL_2^4$ , wobei M aus den dreibindigen Metallen der Gruppe 3 bis 13 der periodischen Systems und den Lanthaniden ausgewählt ist. Die bevorzugten Metallionen sind  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$ ,  $In^{+3}$  und  $Sc^{+3}$ . D ist ein zweizähliger Ligand, für den Beispiele in **Fig. 8A** gezeigt werden. Insbesondere umfassen die zweizähligen Liganden D 2-picolylketone, 2-chinaldylketone und 2-(o-phenoxy)-pyridylketone, in denen die R-Gruppen in **Fig. 8A** die oben angegebenen Definitionen haben.

[0059] Die bevorzugten Gruppen für  $L^4$  umfassen Acetylacetonat; Verbindungen der Formel  $OR^3R$ , wobei  $R^3$  ausgewählt ist aus Si, C und R ausgewählt ist aus den gleichen Gruppen, wie sie oben beschrieben worden sind; 3,5-di(t-bu)phenol; 2,6-di(t-bu)phenol; 2,6-di(t-bu)cresol und Dihydro-(bis-1-pyrazolato)borat, wobei die letztgenannten Verbindungen in den **Fig. 8B** bis **8E** gezeigt werden.

[0060] Beispielsweise ist die Wellenlänge ( $\lambda_{cm}$ ), die aus der Photolumineszenz im Festzustand von Aluminium(picolylmethylketon)bis[2,6-di(tbu)phenoxid] resultiert, 420 nm. Das Cresolderivat der vorstehend genannten Verbindung zeigt auch eine Wellenlänge von 420 nm. Das Aluminium(picolylmethylketon) bis ( $OSiPh_3$ ) und das Scandium (4-methoxy-picolyl methylketon) bis (acetylacetonat) zeigen beide Wellenlängen von 433 nm, während Aluminium[2-(O-phenoxy)pyridin] bis [2,6-di(t-bu)phenoxyd] eine Wellenlänge von 450 nm zeigt.

[0061] Bisphosphonatverbindungen sind eine andere Verbindungsklasse, die erfindungsgemäß für EL-Schichten verwendet werden können. Die Bisphosphonate werden durch die allgemeine Formel dargestellt:



[0062]  $M^2$  ist ein Metallion. Es ist ein vierbindiges Metallion (zum Beispiel  $Zr^{+4}$ ,  $Ti^{+4}$  und  $Hf^{+4}$ ), wenn x und y beide gleich 1 sind. Wenn  $x = 3$  und  $y = 2$  ist, dann ist das Metallion  $M^2$  im zweibindigen Zustand und umfasst zum Beispiel  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  und  $Cd^{+2}$ . Der Ausdruck „organisch“, der in der oben genannten Formel benutzt wird, steht für jede aromatische oder heterozyklische fluoreszierende Verbindung, die mit Phosphonatgruppen bifunktionalisiert werden kann.

[0063] Die bevorzugten Biphosphonate umfassen Phenylenvinylen biphosphonate, wie sie zum Beispiel in den **Fig. 9A** und **9B** gezeigt sind. Insbesondere zeigt **Fig. 9A** ein  $\beta$ -Styrenstilbenbiphosphonat und **Fig. 9B** ein 4-4'-biphenyldi(vinylphosphonat), in denen R die vorstehend genannte Bedeutung hat und  $R^4$  von substituierten und unsubstituierten Alkylgruppen ausgewählt ist, die vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, sowie von Aryl. Die bevorzugten Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl. Die bevorzugte Arylgruppe ist Phenyl. Die bevorzugten Substituenten für die Alkyl und Arylgruppen umfassen wenigstens einen Substituenten aus der Gruppe Aryl, Halogen, Cyano, Alkoxy, die vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält.

[0064] Die divalenten Metallmaleo-nitrilthiolat(„mnt“)-Komplexe haben die Formel, wie sie in **Fig. 10** gezeigt ist. Das zweibindige Metallion  $M^3$  umfasst Metallionen mit einer zweiwertigen, positiven Ladung, vorzugsweise Übergangsmetallionen, wie  $Pt^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  und  $Pd^{+2}$ .  $Y^1$  ist aus Cyan und substituierten oder unsubstituiertem Phenyl ausgewählt. Die bevorzugten Substituenten für Phenyl sind ausgewählt aus Alky, Cyano, Chloro und 1,2,2-Trizyanovinyl.

[0065]  $L^5$  stellt eine Gruppe dar, die keine Ladung trägt. Bevorzugte Gruppen für  $L^5$  umfassen  $P(OR)_3$ , in denen R die oben beschriebene Bedeutung hat oder  $L^5$  auch ein chelatbildender Ligand sein kann, wie 2,2'-Di-pyridyl; phenanthrolin; 1,1-Cyclooctadien oder Bis(diphenylphosphino)methan.

[0066] Veranschaulichende Beispiele für die Wellenlängen der Emission der verschiedenen Kombinationen dieser Verbindung sind in Tabelle 1 gezeigt, wie sie entnommen ist von C. E. Johnson et al., „Luminescent Iridium(I), and Platinum (II) Dithiolate Complexes“, Journal of the American Chemical Society, Vol. 105, pg. 1795 (1983).



Table I

Komplex	Wellenlänge*
[Platin(1,5-cyclooctadien)(mnt)]	560 nm
[Platin(P(OEt) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mnt)]	566 nm
[Platinum(P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mnt)]	605 nm
[Platinum(bis(diphenylphosphino)methan)(mnt)]	610 nm
[Platinum(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mnt)]	652 nm

\* Wellenlängen ergeben sich aus Messungen der Photolumineszenz im festen Zustand

[0067] Molekulare Charge-Transferkomplexe, die erfindungsgemäß für EL-Schichten verwendet werden, sind solche, in denen eine Elektronenakzeptorstruktur mit einer Elektronendonatorstruktur verbunden ist. Die Fig. 11A bis 11E zeigen eine Reihe von geeigneten Elektronenakzeptoren, die einen Charge-Transferkomplex mit einer der Elektronendonatorstrukturen bilden können, die in den Fig. 11F bis 11J gezeigt sind. Die Gruppe R, wie sie in den Fig. 11A bis 11H gezeigt wird, hat dieselbe Bedeutung, wie sie schon oben beschrieben ist.

[0068] Filme von diesen Charge-Transfermaterialien werden entweder hergestellt durch Verdampfen von Donor und Akzeptormolekülen auf dem Substrat oder durch direktes Aufdampfen des vorher hergestellten Charge-Transferkomplexes. Die Wellenlängen der Emission können von rot bis blau reichen und hängen nur davon ab, welcher Akzeptor mit welchem Donor verkuppelt ist.

[0069] Polymere von aromatischen und heterozyklischen Verbindungen, die im festen Zustand fluoreszieren, können erfindungsgemäß für die EL-Schichten eingesetzt werden. Solche Polymere werden genutzt, um eine große Zahl von unterschiedlich gefärbten Emissionen zu erzeugen. Tabelle 2 gibt Beispiele für geeignete Polymere und die Farben der mit ihnen verbundenen Emissionen.

Tabelle II

Polymer	Emissionsfarbe
Poly(para-phenylenvinylen)	blau bis green
Poly(dialkoxyphenylenvinylen)	rot/orange
Poly(thiophen)	rot
Poly(phenylen)	blau
Poly(phenylacetylen)	gelb oder rot
Poly(N-vinylcarbazol)	blau

[0070] Die gemischten Chelate seltener Erden, die erfindungsgemäß benutzt werden, schließen die Lanthaniden ein (zum Beispiel La, Pr, Nd, Sm, Eu und Tb), die an einen zweizähligen, aromatischen oder heterozyklischen Liganden gebunden sind. Der zweizählige Ligand dient dazu, die Träger (zum Beispiel die Elektronen) zu transportieren, aber er absorbiert keine Emissionsenergie. So dienen die zweizähligen Liganden zur Energieübertragung auf das Metall. Beispiele von Liganden in den gemischten Chelaten mit seltenen Erden umfassen Salizylaldehyd und seine Derivate, Salizylsäure, Chinolate, Liganden von Schiffischen Basen, Acetylacetonate, Phenanthrolin, Dipyridin, Chinolin und Pyridin.

[0071] Die Ladungslöcher transportierenden Schichten **20H**, **21H** und **22H** können von einer Porphorin-Verbindung umfasst werden. Zusätzlich können die Ladungslöcher transportierenden Schichten **20H**, **21N** und **22H** wenigstens ein Ladungslöcher transportierendes aromatisches tertiäres Amin enthalten, welches eine Verbindung ist, die wenigstens ein dreibindiges Stickstoffatom enthält, das nur mit Kohlenstoffatomen verbunden ist, von denen wenigstens eines ein Glied eines aromatischen Ringes ist. Zum Beispiel kann das aromatische tertiäre Amin ein Arylamin sein, wie zum Beispiel ein Monoarylamin, ein Diarylamin, ein Triarylamin oder ein polymeres Arylamin. Andere geeignete aromatische tertiäre Amine ebenso wie Porphorin-Verbindungen sind in dem US-Patent 5 294 870 von Tang et al. beschrieben.

[0072] Die Herstellung eines organischen, dreifarbigem LED-Pixels kann nach einem der beiden folgenden Verfahren erreicht werden: Durch ein Lochmasken-Verfahren oder durch ein Trockenätzungsverfahren. Beide im folgenden beschriebenen Verfahren gehen aus Gründen der Anschaulichkeit von einer LED-Konstruktion mit doppelter Heterostruktur aus, d. h., sie verwenden nur eine organische Verbindungsschicht für jede aktive Emissionsschicht, wobei Licht von der Unterseite der Glassubstratoberfläche austritt.

[0073] Es versteht sich von selbst, dass organische LED's mit vielfältigen Heteroübergängen, die viele organische Verbindungsschichten für jede aktive Emissionsschicht umfassen, und/oder umgekehrte Strukturen aufweisen, wobei das Licht aus der obersten Schicht des Stapels austritt, durch einen Fachmann auch unter leichten Abänderungen der genannten Verfahren hergestellt werden können.

[0074] Die Schritte des Lochmaskenverfahrens sind in den **Fig. 12 (A bis E)** dargestellt. Ein Glassubstrat **50**, das mit einer Schicht von ITO **52** beschichtet wird, wird zunächst durch Eintauchen während 5 Minuten in kochendes Trichlorethylen oder einen ähnlich chlorierten Kohlenwasserstoff gereinigt. Danach folgt ein Spülen in Aceton während 5 Minuten und dann in Methylalkohol für noch einmal 5 Minuten. Das Substrat **50** wird dann trocken geblasen mit ultrareinem Stickstoff. Alle zur Reinigung verwendeten Lösungsmittel sollten vorzugsweise den elektronischen Reinheitsgrad aufweisen. Nach dem Reinigen wird die ITO-Schicht **52** auf dem Substrat **50** im Vakuum erzeugt, indem man eine konventionelle Sprüh- oder Elektronenstrahlmethode anwendet.

[0075] Eine blau ausstrahlende LED **55** (siehe **Fig. 12B**) wird dann auf der ITO-Schicht **52** wie folgt hergestellt. Eine Lochmaske **73** wird auf vorherbestimmte äußere Teile der ITO-Schicht **52** gelegt. Die Lochmaske **73** und andere Masken, die während des Lochmaskenverfahrens benutzt werden, sollten zwischen den einzelnen Verfahrensstufen so behandelt werden, dass die Vorrichtung nicht mit Feuchtigkeit, Sauerstoff oder anderen Verunreinigungen in Berührung kommt, welche die Lebensdauer der Vorrichtung verringern. Das kann erreicht werden, indem die Lochmasken in einer Stickstoffatmosphäre oder unter inertem Gas ausgewechselt werden oder indem die Masken im Vakuum unter Fernbedienung auf die Vorrichtung gelegt werden. Durch die Öffnung der Maske **73** werden eine 5 bis 10 nm (50 bis 100 Å) dicke Löcher transportierende Schicht (HTL) **54** und eine 5 bis 20 nm (50 bis 200 Å) dicke blaue Emissionsschicht (EL) **56** (dargestellt in **Fig. 12B**) nacheinander abgeschieden, ohne sie der Luft auszusetzen, d. h. im Vakuum. Eine Elektronen transportierende Schicht (ETL) **58** mit einer Dicke von 5 bis 100 nm (50 bis 1.000 Å) wird dann auf der EL **56** abgeschieden. Die ETL **58** wird dann mit einer halbdurchlässigen Metallschicht **60M** bedeckt, die vorzugsweise aus 10% Ag und 90% Mg besteht oder andere Metalle oder Metalllegierungsschichten mit geringer Austrittsarbeit umfasst. Die Schicht **60M** ist sehr dünn, vorzugsweise als weniger 10 nm (100 Å). Die Schichten **54**, **56**, **58** und **60M** können durch irgendeine der zahlreichen bekannten Abscheidungstechniken wie Dampfphasenabscheidung, Ionenstrahlabscheidung, Elektronenstrahlabscheidung, Aufsprühen und Laser-Abtragung erzeugt werden.

[0076] Eine ITO-Kontaktschicht **60I** von etwa 100 bis 400 nm (1.000 bis 4.000 Å) Dicke wird dann auf der Metallschicht **60M** mittels des üblichen Aufsprühens oder der Elektronenstrahlmethoden erzeugt. Die Schichten **60M** und **60I** werden hier als Einzelschicht **60** dargestellt, die im wesentlichen die Gleiche ist wie die Schicht **26** von **Fig. 2**. Die Metallschicht **60M** mit geringer Austrittsarbeit berührt direkt die unter ihr liegende ETL-Schicht, während die ITO-Schicht **60I** die HTL-Schicht berührt, die unmittelbar über ihr liegt. Es ist zu betonen, dass der gesamte Prozess der Herstellung der Vorrichtung am besten im Vakuum durchgeführt wird, ohne dass das Vakuum zwischen den einzelnen Stufen wieder aufgehoben wird.

[0077] **Fig. 12C** zeigt eine grün strahlende LED **55**, die über der Schicht **60** erzeugt wird, wobei im wesentlichen die gleichen Lochmasken- und Abscheidungstechniken verwendet werden, wie sie zur Herstellung der blau emittierenden LED **55** angewendet wurden. LED **65** umfasst HTL **62**, die grün ausstrahlende Schicht **64** und ETL **66**. Eine zweite dünne Schicht (weniger als 10 nm (100 Å) dick, die dünn genug ist, um halbdurchlässig zu sein, aber nicht so dünn, um die elektrische Kontinuität zu verlieren) ist als Metallschicht **60M** auf der ETL-Schicht **66** abgeschieden, gefolgt von einer weiteren 100 bis 400 nm (1.000 bis 4.000 Å) dicken ITO-Schicht **60I**, um eine Sandwich-Schicht **60** zu erzeugen.

[0078] In der **Fig. 12D** ist eine rot emittierende LED **75** gezeigt, die auf der Schicht **60** erzeugt worden ist (genauer auf der Schicht **60I**), wobei ähnliche Lochmasken- und Metallabscheidungsverfahren benutzt wurden. Die rot emittierende LED **75** besteht aus einer HTL **70**, einer rot ausstrahlenden EL **72** und einer ETL **74**. Eine oben liegende Sandwich-Schicht **60** aus den Schichten **60I** und **60M** wird dann auf dem LED **75** erzeugt. Wie oben beschrieben für die Ausführungsform von **Fig. 2**, kann die oberste durchsichtige ITO-Schicht **60I** in einer alternativen Ausführungsform durch eine geeignete Metallelektrode ersetzt werden, die auch als Spiegel dient, um das nach oben reflektierte Licht zurück durch das Substrat **50** zu leiten, wodurch die Lichtverluste aus der obersten Schicht der Vorrichtung vermindert werden. Jede ETL-Schicht **75**, **66** und **58** hat eine Dicke von 5 bis 20 nm (50 bis 200 Å), jede HTL-Schicht **54**, **62** und **70** ist 50 bis 100 Å dick und EL-Schicht **56**, **64** und **72** ist 5 bis 100 nm (50 bis 100 Å) dick. Um optimale Helligkeit und Wirksamkeit zu erreichen, sollte jede Schicht einschließlich der ITO/Metallschichten so weit als möglich an den unteren Enden der oben genannten Bereiche gehalten werden, jedoch sind diese Bereiche nicht entscheidend.

[0079] Die Bildung der elektrischen Kontakte **51** und **59** auf der ITO-Schicht **52** und die Bildung der elektrischen Kontakte **88**, **89**, **92**, **94** und **96** auf dem Anteil der ITO-Schicht **60I** der ITO/Metallschichten **60** wird dann

vorzugsweise in einem einzigen Schritt durchgeführt. Diese elektrischen Kontakte können aus Indium, Platin, Gold, Silber oder Kombinationen wie Ti, Pt/Au, Cr/Au oder Mg/Ag bestehen. Sie können durch Dampfabcheidung oder andere geeignete Metallabscheidungstechniken nach der Entfernung der Maske vom Rest der Vorrichtung abgeschieden werden.

[0080] Der letzte Schritt beim Lochmaskenverfahren besteht darin, die ganze Schicht mit einer isolierenden Schicht **97** zu überziehen, wie es in der **Fig. 12E** gezeigt wird, mit Ausnahme der Metallkontakte **51**, **59**, **88**, **89**, **92**, **94** und **96**, die mit der Maske bedeckt sind. Die Isolierschicht **97** ist undurchlässig für Feuchtigkeit, Sauerstoff und andere Verunreinigungen und verhindert dadurch die Verunreinigung der LED's. Die isolierende Schicht **97** kann aus  $\text{SiO}_2$  bestehen, einen Silikonnitrid wie  $\text{Si}_2\text{N}_3$  oder anderen Isolatoren, die durch Elektrostahlung, Sprühverfahren oder pyrolytisch oder durch Plasma geförderte CVD-Verfahren erzeugt werden. Die Abscheidung sollte die Temperatur der Vorrichtung nicht über  $120^\circ\text{C}$  erhöhen, weil diese hohen Temperaturen die charakteristischen Eigenschaften des LED verringern. Es ist zu betonen, dass die  $120^\circ\text{C}$  variabel ist und den typischen Erweichungspunkt von typischen organischen Materialien darstellt, die erfindungsgemäß benutzt werden.

[0081] Der Trockenätzprozess zur Herstellung des LED-Stapels wird in den **Fig. 13 (A bis F)** verdeutlicht. Unter Bezugnahme auf **Fig. 13A** ist zu erwähnen, dass ein Glassubstrat **102** zunächst in der gleichen Art gereinigt wird, wie es für den Lochmaskenprozess oben beschrieben worden ist. Eine ITO-Schicht **101** wird dann auf dem Glassubstrat **102** im Vakuum unter Anwendung der üblichen Sprüh oder Elektronenstrahlmethoden abgeschieden. Eine HTL **104**, blaue EL **105**, ETL **106** und eine Sandwich-Schicht, die die Metallschichten **107M** und die ITO-Schicht **107I** umfasst, die alle im wesentlichen die gleiche Dicke wie in dem Lochmaskenverfahren aufweisen, werden dann über die gesamte Oberfläche der ITO-Schicht **101** abgeschieden, wobei entweder die konventionelle Vakuumabscheidung oder bei Polymeren Schleuder- oder Sprühbeschichtungstechniken angewendet werden. Die ITO/Metall-Sandwich-Schicht **107** besteht aus einer weniger als 10 nm (100 Å) dicken Metallschicht mit geringer Austrittsarbeit **107M**, die direkt auf der ETL-Schicht **106** abgeschieden ist und einen 100 bis 400 nm (1.000 bis 4.000 Å) dicken ITO-Schicht **107I** auf der Metallschicht **107M** umfasst. Auf der gesamten oberen Oberfläche der ITO-Schicht **107I** wird eine 100 bis 200 nm (1.000 bis 2.000 Å) dicke Schicht von Silikonnitrid oder Silikondioxyd als Maskenmaterial **108** abgeschieden, wobei eine Plasma-CVD mit niedriger Temperatur verwendet wird. Eine positive photoresiste Schicht **109**, wie HPR 1.400J, wird dann auf die Silikonnitridschicht **108** geschleudert. Wie **Fig. 13B** zeigt, werden dann die äußeren Teile **110** (siehe **Fig. 13A**) der Photoresist-Schicht **109** belichtet und mit üblichen photolithographischen Methoden entfernt. Die belichteten äußeren Anteile **110** entsprechen den Gebieten, in denen die unten liegende ITO-Schicht **101** bestrahlt und elektrisch kontaktiert wird. Unter Bezugnahme auf **Fig. 13C** werden die äußeren Teile **111** (definiert in **Fig. 13B**) der Silikonnitridschicht **108**, die den entfernten Photoresistteilen entsprechen, unter Benutzung eines  $\text{CF}_4 : \text{O}_2$  Plasmas entfernt. Dann werden unter Benutzung des Ionenstrahlfräsens oder einem anderen Plasmaätzverfahren, die exponierten äußeren Anteile der ITO/Metallschichten **107I** und **107M** entfernt. Eine  $\text{O}_2$  Plasma wird dann eingesetzt, um stufenweise den entsprechend belichteten äußeren Teil der ETL-Schicht **106**, ETL-Schicht **105** und HTL-Schicht **104** und ebenso die übrigen Photoresistschichten **109** zu entfernen, die in der **Fig. 13D** gezeigt sind. Schließlich wird noch einmal ein  $\text{CF}_4 : \text{O}_2$ -Plasma eingesetzt, um die Silikonnitridmaske **108** zu entfernen, wobei dann die blaue LED-Konfiguration, wie sie in **Fig. 13D** gezeigt wird, erhalten wird.

[0082] Die gleiche Reihenfolge der Stufen des Trockenätzverfahrens wird auch benutzt, um ein grünes LED **115** auf dem blauen LED zu erzeugen, wobei jedoch  $\text{SiN}_x$  **150**, wie gezeigt, darüber gelegt wird, gefolgt von einer Photoresistmaske **113**, wie es in der **Fig. 13E** dargestellt ist, um den äußeren Teil der ITO-Schicht **101** zu maskieren. Dann wird die Abscheidung der HTL-Schicht **114**, der grünen EL-Schicht **116** usw. durchgeführt (siehe **Fig. 13F**). Die gleichen photolithographischen und Ätztechniken werden auch zur Herstellung der blauen LED's benutzt und werden dann eingesetzt, um die Bildung der grünen LED **115** zu vollenden. Die rote LED **117** wird dann über der grünen LED gebildet, wobei im wesentlichen der gleiche Ätzprozess verwendet wird. Die Passivierungsschicht **119** wird ähnlich wie die Schicht **97** von **Fig. 12E** dann über dem LED-Stapel abgeschieden unter geeigneter Ausbildung der elektrischen Kontakte wie es schon für den Lochmaskenprozess beschrieben worden ist. Eine Photoresistmaske wird benutzt, um das Trockenätzen von Löchern in der Passivierungsschicht **119** zu ermöglichen. Danach wird das Metall **152** in den Löchern abgeschieden. Eine letzte Photoresistschicht und überschüssiges Metall wird dann durch ein Abhebeverfahren entfernt.

[0083] Nach der Herstellung des LED-Stapels, gleichgültig, ob er durch das Lochmaskenverfahren, durch Trockenätzen oder andere Methoden hergestellt worden ist, muss der Stapel in geeigneter Weise verpackt werden, um akzeptable Leistungen und Zuverlässigkeit der Vorrichtung zu erreichen. Die **Fig. 14 (A bis C)** zeigen erfindungsgemäße Ausführungen zur Erleichterung der Verpackung und zur Herstellung luftdichter Verpackungen von bis zu 4 der vielfarbigem erfindungsgemäßen LED-Vorrichtungen. Die gleichen Bezugszahlen, die in den **Fig. 14A bis B** benutzt wurden, zeigen identische Merkmale wie in **Fig. 12E** an. Die Verpackung kann also mit nahezu der gleichen Struktur wie bei **Fig. 13F** verwendet werden. Unter Bezugnahme auf die **Fig. 14A** ist festzustellen, dass nach dem Überziehen der gesamten Vorrichtung mit einer Isolierschicht **97**, wie zum Bei-

spiel SiNx, die Zugangslöcher **120**, **122** und **124** unter Verwendung der bekannten Ätz/Lochmaskentechniken hergestellt werden, um die obersten Metallschichten **60M'**, **60M''** und **60M'''** für blaues, grünes und rotes LED (organisches Licht emittierende Diode) Vorrichtungen zu erzeugen. Danach werden geeignete Metalleiterbahnen **126**, **128** und **130** (typischerweise aus Gold) in einer Bahn aus den bestrahlten Metallschichten **60M'**, **60M''** und **60M'''** zu den am Rand liegenden Lötbeulen aus Indium **132**, **133** und **134** unter Anwendung üblicher Verarbeitungsstufen gebildet. In ähnlicher Weise ist ein Ende der Anodenelektrode durch die Metalleiterbahn **135**, die zum Beispiel aus Gold besteht, vorgesehen, die ein inneres Ende hat, das mit der ITO-Schicht **52** kontaktiert und ein äußeres Ende, das an der am Rand liegenden Lötbeule aus Indium **136** endet, was alles durch konventionelle Verfahren erreicht wird. Die Vorrichtung wird dann mit zusätzlichem Isoliermaterial wie SiNx beschichtet, um eine Isolierschicht für die Lötbeulen **132**, **133**, **134** und **136** zu schaffen, die am Rand liegen. In dieser Art und Weise kann die organische LED-Vorrichtung mit bekannten Methoden verpackt werden oder die Verpackung wird so durchgeführt, wie sie im folgenden beschrieben wird.

[0084] Ein Verfahren zur Herstellung von 4 vielfarbigen LED-Vorrichtungen auf einem gemeinsamen Substrat **50** in einer verpackten Ausführung wird nun unter Bezugnahme auf die **Fig.** 14A, 14B und 14C für eine andere Ausführung der Erfindung beschrieben. Das Ausgangsmaterial umfasst das Glassubstrat **50**, das mit einer Schicht von Indiumzinnoxid (ITO) **52** beschichtet ist. Die folgenden Stufen werden benutzt, um eine verpackte vielfarbige organische LED-Anordnung zu erhalten:

1. Maskiere die ITO-Schicht **52**, um die SiO<sub>2</sub>-Schicht **138** in einem konzentrischen, viereckigen Bandringmuster abzuscheiden unter Anwendung konventioneller Techniken.
2. Bilde vier dreifarbige LED-Stapel, die gemeinsame Schichten in der Region **114** des ITO-Layers **52** aufweisen unter Anwendung von Verfahren, wie sie vorstehend erwähnt sind, beispielsweise für die Strukturen der **Fig.** 12E oder 13F oder 14A.
3. Scheide mittels einer Lochmaske die Metallkontakte **170** bis **182** ab; jeder endet außen auf der SiO<sub>2</sub>-Schicht **138** und bildet äußere elektrische Verbindungen oder Verbindungskanäle **170'** bis **181'**. Beachte, dass die Kontakte **126**, **128** und **130** in **Fig.** 14A die gleichen sind, wie die drei aufeinander folgenden Kontakte **170** bis **181**. Jede Gruppe von drei Kontakten nämlich **170** bis **172**, **173** bis **175**, **176** bis **178** und **179** bis **181** endet im Inneren oder an anderen Stellen, um eine elektrische Verbindung mit den Metallschichten **60M'**, **60M''**, **60M'''** zu erzeugen für jede der vier organischen LED-Vorrichtungen. Ein anderer Metallkontakt **182** wird mittels einer Lochmaske am Rand der ITO-Schicht **52**, die allen vier LED-Vorrichtung gemeinsam ist, abgeschieden und erzeugt eine gemeinsame Anodenverbindung. Es ist zu beachten, dass, falls durch geeignete Maskierung oder Ätzung die vier LED-Vorrichtungen in vollständig unabhängigen Schichten erzeugt werden, vier Anodenkontakte erzeugt werden müssen für die spätere Anordnung, damit es in einer Multiplexanordnung arbeiten kann. Die vielfarbige LED-Anordnung, die in diesem Beispiel beschrieben ist, ist keine Multiplexanordnung.
4. Scheide mittels einer Lochmaske unter Benutzung einer „L“-geformten Maske in zwei Stufen oder auf photolithographischem Weg zum Beispiel eine zweite SiO<sub>2</sub>-Schicht **184** in Form eines kontinuierlichen Bandes oder Ringes ab, das bestrahlte Verbindungskanäle **170'** bis **181'** zurück lässt, indem entweder die Sprühtechnik oder die Plasma unterstützte CVD-Technik oder die Elektronenstrahlabscheidung benutzt wird.
5. Scheide Pb/Sn oder andere bei tiefen Temperaturen schmelzende Lötmassen in einem kontinuierlichen Band oder Ring **186** auf der zweiten SiO<sub>2</sub>-Schicht oder dem Band **184** ab.
6. Scheide auf dem Boden eines Abdeckglases **188** einen Metallring **190** ab, der mit dem Lötring **186** zusammenfällt.
7. Lege die Anordnung in ein inertes Gas wie trockenen Stickstoff, erhitze sie, um den Lötring **186** zu schmelzen und damit eine luftdichte Versiegelung zu erhalten, in der inertes Gas in der inneren Region **192** enthalten ist.
8. Lege ein Deckglas **188** über die Anordnung, wie es in der **Fig.** 14B gezeigt wird, wobei der Metallring **190** an den Lötring **186** stößt.

[0085] In **Fig.** 15 wird ein Display **194** gezeigt, der ein organischer RGB LED-Display ist. Die Pünktchen **195** sind Ellipsen. Ein kompletter Display **194** umfasst eine größere Anzahl von Pixeln **196**. Die Pixel sind als eine XY-Matrix so angeordnet, dass sie die gesamte Oberfläche der mit ITO beschichteten Glasplatte bedecken. Jeder Pixel enthält eine gestapelte LED-Struktur, wie es in **Fig.** 2 gezeigt ist. An Stelle von festen Spannungsgebern wie den Batterien **30**, **31** und **32** (**Fig.** 2) ist jede der in **Fig.** 2 als blau (B), grün (G) und rot (R) bezeichneten Anschlussleitungen mit geeigneten horizontalen und senkrechten Scannern **197** und **198** verbunden, die alle von einem Displaygenerator **199** gesteuert werden, der ein Fernsehgerät sein kann. Dementsprechend hat jede Matrix von LED's wenigstens zwei Achsen (x, y) und jede LED liegt an dem Schnittpunkt von wenigstens zwei dieser Achsen. Die X-Achse kann eine horizontale Achse und die Y-Achse eine senkrechte Achse darstellen. Es ist gut bekannt, wie Fernsehsignale wie die NTSC-Signale in die Farbkomponenten R, G und B für Farbdiskays umgewandelt werden können. Bildschirme für Computer, die rot, grün und blau als Primärfarben

benutzen, sind auch bekannt. Der Antrieb und die Steuerung von solchen Vorrichtungen durch vertikale und horizontale Abtasttechniken sind ebenfalls bekannt. Die gesamte Anordnung der Pixelstrukturen, die sich auf der Oberfläche des Displays befinden, kann mit typischen X/Y-Scanntechniken abgetastet werden. Diese Techniken werden in aktiven Matrix-Displays benutzt.

[0086] Man kann die Impulsdauermodulation verwenden, um die roten, grünen und blauen Eingänge von jedem, der DH LED-Pixel gemäß dem gewünschten Signalgehalt selektiv einzuschalten. So wird jedes LED in jeder Leitung des Displays selektiv angesprochen und durch viele Mittel wie Pulsdauermodulationssignale oder durch stufenweise erzeugte Spannungen beeinflusst, um diese Vorrichtungen zu befähigen, einzelne Farben oder viele Farben auszustrahlen, so dass das Licht, das aus diesen Strukturen ausgestrahlt wird, ein Bild mit vorbestimmter Gestalt und Farbe bildet. Man kann auch fortlaufend jede der X/Y-Achsen scannen und fortlaufend ausgewählte LED's in der Matrix einschalten, um Licht zur Herstellung eines Bildes auszustrahlen, wobei die Farben fortlaufend senkrecht gebildet werden. Ausgewählte LED's können gleichzeitig eingeschaltet werden.

[0087] Wie oben gezeigt, erlaubt die in **Fig. 2** gezeigte senkrechte Lagerungstechnik die Herstellung von dreifarbigem DH LED-Pixeln innerhalb extrem kleiner Flächen. Das ermöglicht, Displays mit hohem Auflösungsvermögen herzustellen, wie Displays, die 300 bis 600 Linien pro Zoll Auflösung oder mehr haben. Solch hohe Auflösung wäre erheblich schwieriger mit den bisher bekannten Techniken zu erhalten, bei denen die organischen Emissionsschichten oder fluoreszierenden Medien, die die verschiedenen Farben erzeugen, seitlich getrennt voneinander angeordnet sind.

[0088] Auf der Grundlage moderner Standards kann man eine LED-Vorrichtung, wie sie in **Fig. 2** gezeigt wird, mit einer genügend kleinen wirksamen Oberfläche herstellen, um hunderte von Pixeldioden vertikal und horizontal auf einem Gebiet eines Quadratzolls zu schichten. Deshalb ermöglichen die Herstellungsverfahren es, eine extrem hohe Auflösung mit hoher Lichtintensität zu erreichen.

[0089] In **Fig. 16** wird eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform für eine vielfarbige LED-Vorrichtung gezeigt, die das Aufeinanderstapeln von bis zu N individuellen LED's umfasst, wobei N eine Zahl 1, 2, 3 ... N ist.

[0090] Abhängig von dem Stand der Technik in der Zukunft wird N eine praktische Grenze haben. Die gestapelten N-Schichten auf LED's können beispielsweise durch ein Lochmaskenverfahren hergestellt werden, wie es bereits für die **Fig. 12 (A bis E)** beschrieben ist oder durch ein Trockenätzungsverfahren, das in den **Fig. 13A bis 13F** dargestellt ist. Die Grundschrift der gestapelten Anordnung von **Fig. 16** ist ein Glassubstrat **102**, wie es in **Fig. 13F** zum Beispiel mit einer ITO-Schicht **101** gezeigt ist, die über dem Substrat **102** ausgebildet wird. Die unmittelbar darüber liegende erste LED-Vorrichtung sowie die folgenden LED-Vorrichtungen in diesem Beispiel können in der Reihenfolge oberhalb der ITO-Schicht **101** eine HTL-Schicht **154**, eine EL-Schicht **156**, eine ETL-Schicht **158**, eine Metallschicht **160** und eine ITO-Schicht **162** umfassen. Die N<sup>th</sup>-Schichten enthaltende LED-Vorrichtung **164** enthält als oberste Schicht eine Metallschicht (siehe Schicht **152** von **Fig. 13F**), die über der höchsten ITO-Schicht **162** gebildet ist. Eine Passivierungsschicht ist über den Stapel gelegt, wie es in dem Farbstapel von **Fig. 13F** gezeigt wird. Das Material für jede EL-Schicht **156** von jeder LED-Vorrichtung wird zur Erzeugung einer besonderen Farbe ausgewählt. Wie in dreifarbigem Vorrichtungen müssen die Vorrichtungen für kürzere Wellenlängen (blau) niedriger im Stapel liegen, als die Vorrichtungen für längere Wellenlängen (rot), um eine optische Absorption durch die rot emittierenden Schichten zu verhindern. Die für jede LED ausgewählte Farbe und die Anzahl der gestapelten LED's hängen von der besonderen Anwendung, sowie von den gewünschten Farben und Schattierungen ab. Solche vielfarbigen Vorrichtungen können auch in optischen Kommunikationsnetzwerken verwendet werden, bei denen jeder der verschiedenen optischen Kanäle eine bestimmte, von einer Vorrichtung in dem Stapel emittierte Wellenlänge benutzt. Die konzentrische Natur des ausgestrahlten Lichts erlaubt das Koppeln verschiedener Wellenlängen in eine einzelne optische Transmissionsfaser. In solchen gestapelten Vorrichtungen werden Löcher bis herunter zur ITO-Schicht **162** gebildet, gefolgt von der Abscheidung einer geeigneten Metallisierung, um das Verpacken und die elektrische Verbindung von jeder LED-Vorrichtung in dem Stapel zu erleichtern, was in ähnlicher Weise geschieht, wie es bei den gestapelten vielfarbigen LED-Vorrichtungen der **Fig. 14A, 14B und 14C** beispielsweise beschrieben worden ist.

[0091] Diese Vorrichtung kann zur Herstellung eines preiswerten, hoch auflösenden, farbkräftigen, flachen Display beliebiger Größe verwendet werden. Das erweitert den Umfang der Erfindung von Displays, die nur einige mm groß sind, bis zu der Größe eines Gebäudes, hat jedoch eine praktische Obergrenze. Die auf dem Display gebildeten Abbildungen können ein Text oder vielfarbige Illustrationen mit jeder Auflösung in Abhängigkeit von der Größe der individuellen LED's.

[0092] Die Erfinder haben erkannt, wenn die vielfarbigen organischen LED's, wie sie oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der **Fig. 1A bis 16** beschrieben worden sind, verbessert werden sollen, um vollständig durchsichtig zu sein, wenn die OLED-Vorrichtungen abgeschaltet werden, direkt für solche durchsichtigen, organischen Licht emittierenden Vorrichtungen, im folgenden TOLED's genannt, in Heads-up Displays und andere Anwendungen eingesetzt werden können. Für die Zwecke dieser Beschreibung sind die Heads-up Displays im Wesentlichen durchsichtig für einen Benutzer, wenn sie abgeschaltet sind, wodurch sie die Eigen-

schaft der Durchsichtigkeit zeigen. Wenn eine oder mehrere der Vorrichtungen eingeschaltet werden, um in diesem Beispiel Licht auszustrahlen, dann würde dieser Teil des Displays einen einzelnen oder vielfarbigen Display mit den oben genannten organischen Displays bestrahlen und den weiter unten beschriebenen Erfindungsgegenstand darstellen. Um das zu erreichen, haben sich die Erfinder Verfahren und Geräte zur Überwindung der Schwierigkeiten ausgedacht, die bisher bei der Ablagerung von durchsichtigen elektrischen Kontakten auf weichen Materialien bestanden, wie sie in organischen Licht emittierenden Vorrichtungen (OLED's) benutzt werden, ohne Schaden an den darunter liegenden Schichten anzurichten, wie sie typischerweise bei den bekannten Verfahren auftreten. Die Erfinder haben erkannt, dass bei der Überwindung dieser Probleme OLED-Vorrichtung in Heads-up Displays benutzt werden können, die eine Anzahl anderer Display-Technologien verwenden, die selbst von den im folgenden beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung zur Herstellung von Kontakten, die im Wesentlichen durchsichtig sind, Nutzen haben würden. So sind beispielsweise Anwendungen, die aus der vorliegenden Erfindung Nutzen ziehen können, Heads-up Displays, die im Mützen-schirm eines Helms für Motorradfahrer oder im Helm eines Jet-Piloten eingesetzt werden, die mit OLED's ausgestattet sind, um einen direkten Blick auf Anzeigeeinstrumente, Landkarten, Straßenkarten usw. ermöglichen. Andere Anwendungen, in denen OLED's in Heads-up Displays eingesetzt werden, umfassen Windschutzscheiben, Teleprompter usw. Dementsprechend wird angenommen, dass die im Folgenden beschriebenen Verkörperungen der Erfindung einen entscheidenden Schritt vorwärts im Stand der Technik darstellen.

[0093] Es sind bereits Verfahren zur Abscheidung von durchsichtigen Kontakten auf harten Materialien bekannt oder auf Materialien, die durch Temperaturen über 50°C nicht beeinträchtigt werden, wie Silicium, das beispielsweise in anorganischen Solarzellen benutzt wird. Es sollte auch festgehalten werden, dass das nachfolgend beschriebene Verfahren und die Vorrichtung auch zur Abscheidung von durchsichtigen Kontakten auf harten Materialien verwendet werden kann, obwohl der entscheidende Vorteil des unten beschriebenen, erfindungsgemäßen Beispiels in der Bildung von durchsichtigen Kontakten auf weichen Materialien wie organischen Schichten besteht.

[0094] Es sollte festgehalten werden, dass die erfindungsgemäßen Beispiele zur Herstellung von OLED's, wie sie oben im Zusammenhang mit der US-Stammanmeldung Serial No. 08/354,674 beschrieben sind, Vorrichtungen ergibt, die ein Luminszenzband aufweisen, das im Wesentlichen um 0,5 eV nach rot vom Absorptionsband verschoben ist. Im Ergebnis sind die vorliegenden OLED's hoch durchsichtig über ihr eigenes Emissionsspektrum und durch den größten Teil des sichtbaren Spektrums und zeigen damit eine Eigenschaft, die in Licht ausstrahlenden anorganischen Halbleitern bisher nicht gefunden worden ist. Durch den Einsatz der nachfolgend beschriebenen, im Wesentlichen durchsichtigen Kontakte haben die Erfinder eine neue Klasse von durch Vakuumabscheidung gewonnenen organischen Lumineszenzvorrichtungen gewonnen, die mehr als 71% durchsichtig sind, wenn sie abgeschaltet sind, und in der Lage sind, Licht von dem oben und unten angeordneten Diodenoberflächen auszustrahlen, das eine hohe Effizienz aufweist, wenn sie eingeschaltet sind (mit 1% oder mehr Quantum-Wirksamkeit).

[0095] Um die vorstehend beschriebenen Ergebnisse zu erreichen bestand das erste Problem für die Erfinder darin, ein Metall zu entdecken, das in der Lage ist, eine gute chemische Bindung mit einer darunter liegenden organischen Schicht zu bilden, um ausreichende mechanische Stabilität zu ergeben. Es wurde erkannt, dass ein solches Metall durch die Verwendung eines Films aus einer Magnesium (Mg) und Silber (Ag) Legierung zur Verfügung gestellt werden kann. Jedoch können auch andere Metalle und/oder Metalllegierungsfilme wie mit Fluor dotierte Zinnoxide, Ca, In, Al, Sm, Y, Yb, MgAl und verschiedene Legierungen, die diese Materialien enthalten, an Stelle von Filmen aus Metalllegierungen Mg : Ag angewendet werden (siehe Tang et al., US 5 294 870). Filme aus Mg : Ag werden derzeit als besonders bevorzugt für die vorliegende Erfindung angesehen. Wenn der Kontakt aus einem einzelnen Metall besteht, muss das Metall eine niedrige Austrittsarbeit zeigen. Wenn der Kontakt aus einer Metalllegierung besteht, dann muss wenigstens eines der Metalle eine niedrige Austrittsarbeit aufweisen. Bei Verwendung von Mg : Ag hat Mg eine niedrige Austrittsarbeit. Außerdem muss das ausgewählte Metall eine gute elektrische Bindung mit der organischen Schicht eingehen, wie es durch Versuche mit verschiedenen Materialien bestimmt werden kann. Eine gute elektrische Bindung stellt sicher, dass der Metallkontakt oder die Elektrode eine genügend große Anzahl von Elektronen in die organische Schicht einträgt.

[0096] Nach Lösung des ersten Problems zur Herausfindung eines Metalls oder einer Metalllegierung, die sowohl eine gute chemische Bindung als auch einen elektrischen Kontakt mit der darunter liegenden organischen Schicht bildet, bestand das nächste Problem für die Erfinder darin, zu entscheiden, wie der Kontakt durchsichtig gemacht werden konnte unter Beibehaltung der anderen Eigenschaften, wie einen geringen elektrischen Widerstand. Es war bekannt, dass durch Herstellung einer sehr dünnen Metallschicht die gewünschte Durchsichtigkeit der Schicht erzeugt werden konnte. Die Erfinder erkannten jedoch, dass die Schicht dick genug sein muss, um die darunter liegende organische Schicht beim nächsten Verfahrensschritt zu schützen, in diesem Fall bei der Abscheidung einer Zinnoxidschicht (ITO) auf die Metallschicht. Auch muss beispielsweise eine dünne Magnesiumschicht, die schnell oxidiert, mit ITO unmittelbar nach seiner Bildung beschichtet werden, um die Magnesiumschicht zu schützen. Die früheren Verfahren hierfür wurden bei hohen Temperaturen durch-

geführt, wodurch die darunter liegende organische Schicht geschädigt werden konnte. Dementsprechend entwickelten die Erfinder ein Verfahren zur Abscheidung der ITO-Schicht auf der Metallschicht bei Raumtemperatur, typischerweise bei 22°C (72F).

[0097] Die ITO-Schicht ist nicht nur durchsichtig, sondern auch elektrisch leitend und vermindert deshalb den elektrischen Widerstand des vielschichtigen Kontaktes, der mit Mg : Ag gebildet ist. Die ITO-Schicht kann selbst nicht benutzt werden, weil sie typischerweise keine gute Bindung mit dem organischen Material eingeht (sie haftet nicht gut auf dem organischen Material) und sie ist typischerweise kein guter Elektroneninjektor in die organische, elektrolumineszierende Schicht. Die Magnesium : Ag-Schicht hingegen zeigt eine gute Bindung zu der organischen Schicht und zu der ITO-Schicht und ist ein guter Elektroneninjektor.

[0098] In **Fig. 17** wird ein Querschnitt durch einen von den Erfindern hergestellten Prototypen gezeigt, der eine durchsichtige organische Licht emittierende Vorrichtung (TOLED) ist. In diesem Beispiel wird die Vorrichtung **300** auf einer Glasschicht **302** erzeugt, die vorher mit einem durchsichtigen dünnen, Indium-Zinn-Oxyd (ITO)-Film **304** beschichtet ist, der typischerweise einen Widerstand von 20  $\Omega$  ( $\Omega$ /Quadrat) in Abhängigkeit von der Dicke des ITO-Films aufweist. Es ist festzuhalten, dass, obwohl das Substrat **302** in diesem Beispiel aus durchsichtigem Glas besteht, es auch aus jedem anderen durchsichtigen harten Material bestehen kann, auf die die ITO-Schicht abgeschieden werden kann, wie zum Beispiel plastischen Materialien. Auch kann der ITO-Film durch irgendein anderes elektrisch leitfähiges Oxyd oder ein leitfähiges durchsichtiges Polymeres ersetzt werden. Vor der Abscheidung des organischen Films wurde das Substrat **302** mit üblichen Verfahren gereinigt. Die Abscheidung erfolgte durch Sublimation in einem Vakuum von  $<0,00013$  Pa ( $< 10^{-6}$  Torr) von einer 20 nm (200 Å) dicken Schicht **306** der Loch bildenden Verbindung N,N' Diphenyl-N,N' bis (3-methylphenyl)1-1'biphenyl-4,4'-diamin (TPD), gefolgt von einer 400 Å dicken Schicht **308** des Elektronen leitenden und hoch elektrolumineszierenden  $Al_3$  (Aluminium-tris-8-hydroxychinolin).

[0099] Eine oberste Schicht **310**, die einen Kontakt zur Elektroneninjektion an die Vorrichtung **302** vorsieht, wurde durch Abscheidung durch eine Lochmaske (nicht gezeigt) einer dünnen 5 bis 40 nm (50 Å bis 400 Å) halbdurchsichtigen, Magnesium-Legierungselektrode (in einem ungefähren Atomverhältnis von 40 Mg : 1 Ag zum Beispiel hergestellt. Andere atomare Verhältnisse wie 50 Mg : 1 Ag können je nach Anwendung auch benutzt werden, aber es sollte festgehalten werden, dass die Erfindung nicht auf irgendein besonderes Verhältnis der Zusammensetzung des Kontaktmetalls ausgerichtet ist. Schließlich ist die TOLED-Vorrichtung **300** durch eine zweite 400 Å dicke ITO-Schicht **312** bedeckt, erzeugt durch Sprühabscheidung auf die Mg-Ag-Oberfläche der Schicht **310**. Diese zweite ITO-Schicht **312** ergibt eine zusammenhängende, durchsichtige, leitfähige Oberfläche, auf der eine zweite TOLED erzeugt werden kann (siehe **Fig. 12, 13** und **16**). Die ITO-Schicht **312** wird so dick als möglich hergestellt, um den Widerstand zu vermindern, solange noch eine akzeptable Durchsichtigkeit bleibt. Die elektrischen Kontakte **314** (negative Polarität) und **316** (positive Polarität) sind mit den ITO-Schichten **312** und **304** mit üblichen Verfahren verbunden.

[0100] Die Leistung der Vorrichtung **300**, gemessen sowohl an der oberen und unteren Substratoberfläche für ein TOLED mit einer 10 nm (100 Å) dicken Mg-Ag-Elektrode **310**, ist in **Fig. 18** gezeigt. Typische Arbeitsbedingungen für solche TOLED-Vorrichtungen, die 1 mm im Durchmesser sind, betragen  $10^{-4}$  A (Ampere) und 10 V (Volt) Spannung, die an den Enden **314** und **316** angelegt werden. Die Emissionsspektren von beiden Oberflächen sind ähnlich wie bei üblichen  $Al_3$  enthaltenden Vorrichtungen, die früher beschrieben worden sind (C. W. Tang und S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913 (1987); und P. E. Burrows und S. R. Forrest, Apl. Phys. Lett., Vol 64, 2285 (1993), obwohl es eine kleine Verschiebung (10 nm) der Emission zum roten Teil des Spektrums bei dem Licht ergibt, das von dem oberen Kontakt im Verhältnis zum unteren Kontakt emittiert wird. Das kann von Unterschieden im Absorptionsspektrum des Mg-Ag im Vergleich zu den ITO-Filmen resultieren und/oder durch eine Absorption an den Grenzflächen in der Mg-Ag/ITO-Elektrode entstehen. Die gesamte innere Quantenwirksamkeit der Lichtemission aus dieser Vorrichtung **300** beträgt 0,75%, was vergleichbar zu der Wirksamkeit von konventionellen, auf  $Al_3$  basierenden TOLED's ist. Eine etwa 10% höhere Intensität wird durch das Substrat **302** emittiert, als durch den oberen Kontakt **312**.

[0101] Die Durchsichtigkeit als Funktion der Wellenlänge eines TOLED's 300 mit einem 10 nm (100 Å) dicken Film **310** wird im Einzelnen in **Fig. 19** gezeigt. Im Bereich der kurzen Wellenlängen der graphischen Darstellung wird die Vorrichtung undurchlässig wegen einer Kombination der ITO-Absorption, Mg-Ag-Absorption und den starken molekularen Übergängen zu den  $L_a$  und  $B_o$  Zuständen von  $Al_3$ . Es muss jedoch beachtet werden, dass die Vorrichtung zu 63% durchsichtig ist bei der Wellenlänge der höchsten Emission (530 nm) von  $Al_3$ , und diese Durchsichtigkeit erstreckt sich über den sichtbaren roten Bereich. Ein gewisser Verlust tritt offensichtlich im Infrarotbereich auf, der auch durch die Absorption durch den oberen Mg-Ag-Kontakt entsteht. **Fig. 20** zeigt die Durchlässigkeit des Mg-Ag-Kontakts bei einer Wellenlänge von 530 nm mit einer Dicke des Mg-Ag-Films **310** zwischen 45 nm (50 Å bis 400 Å). Durchsichtigkeiten von 92% wurden bei den dünnsten Mg-Ag-Filmen beobachtet. Die dünnste, noch arbeitende TOLED-Vorrichtung, die bisher von den Erfindern hergestellt wurde, hatte eine Dicke von 7,5 nm (75 Å) beim Mg-Ag-Kontakt **310**, entsprechend einer Kontaktdurchsichtigkeit von 81% und einer Durchsichtigkeit der gesamten Vorrichtung von 71%. Das Abfallen der geraden Linie passt zu den Daten der **Fig. 20** und ergibt einen optischen Absorptionskoeffizienten des Mg-Ag

von  $1,1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , der mit einer berechneten Schichtdicke von 18 nm (180 Å) in Übereinstimmung steht.

[0102] Es ist zu betonen, dass die als Prototyp hergestellten TOLED-Vorrichtungen, die oben beschrieben wurden, im grünen Spektralbereich emittieren, dass sie aber genauso gut auch für organische Vorrichtungen eingesetzt werden können, die in irgendeiner anderen Region des sichtbaren Spektrums emittieren, weil die große Franck-Condon Rotverschiebung von der Absorption zur Emission für viele organische Materialien charakteristisch ist. Benutzt man einfache Herstellungsverfahren, dann ist es möglich, unabhängig voneinander ansprechbare Stapel von vielfarbig emittierenden Elementen herzustellen. Außerdem kann diese Struktur auch für Polymer-basierende OLED's eingesetzt werden, wie weiter oben bereits betont worden ist. Zum Beispiel sind dünne Filmschichten aus Mg : Ag-Legierungen mit einer darüber liegenden ITO-Schicht in ähnlicher Weise oben zur Herstellung der Schichten **26M** und **26I** für die O-LED-Vorrichtungen der **Fig. 2A, 2B** und **2C** beschrieben, um verbesserte durchsichtige Kontakte **26** herzustellen. Und für die Schichten **60M** und **60I** der **Fig. 12B, 12C, 12D** und **12E** und die Schichten **107M** und **107I** der **Fig. 13A, 13B, 13C, 13D, 13E** und **13F** zur Herstellung von verbesserten durchsichtigen Kontakten **60** und **107** können sie auch eingesetzt werden. In ähnlicher Weise können die Mg : Ag-Schichten **310** mit den darüber liegenden ITO-Schichten **312** an Stelle von Metallschichten **60M'**, **60M''** und **60M'''** der OLED-Vorrichtungen von **14A** eingesetzt und an Stelle von Metallschichten **160** der OLED-Vorrichtung von **Fig. 16**. Auf diese Weise sind vielfarbige TOLED-Vorrichtungen erhältlich.

[0103] Jetzt wird das Verfahren und die Vorrichtung zum Anbringen durchsichtiger Kontakte auf einer organischen Materialschicht beschrieben, und zwar sowohl für organische Licht emittierende Vorrichtungen als auch für andere Vorrichtungen. Bei diesem Beispiel besteht die erste Stufe darin, einen dünnen Film der Mg : Ag-Legierung in einem bevorzugten Mengenverhältnis wie 40 : 1 auf einer organischen Schicht abzuschneiden, wobei eine gemeinsame thermische Verdampfung der genannten Metallatome erfolgt. Wie früher unter Bezugnahme auf **Fig. 20** gezeigt wurde, ist die Dicke des Films der Metalllegierung entscheidend für die Durchsichtigkeit des entstehenden Kontakts. Ein System oder ein Gerät, um dieses zu erreichen, ist schematisch in **Fig. 21** gezeigt. Es ist zu betonen, dass in der folgenden Beschreibung des Verdampfungssystems und anderen erfindungsgemäßen Systemen die aktuellen, von den Erfindern in diesem Beispiel benutzten Komponenten in einer Stückliste zusammen mit den Namen und Adressen der Hersteller, die diese Komponenten liefern, angegeben sind.

[0104] Das Verdampfungssystem zum Abschneiden des Mg : Ag-Films auf einem organischen Substrat, wie es in **Fig. 21** gezeigt ist, wird nun im Einzelnen beschrieben:

Die Mg : Ag-Filmverdampfung wird in einer Vakuumkammer E1 durchgeführt, mit einem Druck von etwa 0,000013 Pa ( $10^{-7}$ Torr), der durch eine Alcatel 1501/sec. Turbopumpe (E2) zusammen mit einer Alcatel Grobpumpe (E3) und einer Kältefalle (E4) erzeugt wird. Die Silber und Magnesium Ausgangsmetalle werden in Molybdänschiffchen (E5) gelegt, die durch Widerstandsheizung mit 10 KW (E6) und 1 KW (E7) erhitzt werden, um das Mg : Ag zu verdampfen. Das Substrat (E8) wird 30 cm ( $D_1$ ) über den Mo-Schiffchen (E5) positioniert und auf diesem Platz durch einen Wasser gekühlten, nicht rotierenden Substrathalter (E9) gehalten. Den Schieber (E10), der in dem Weg zwischen den Mo-Schiffchen (E5) und dem Substrat (E8) positioniert ist, kann ferngesteuert in die offene oder geschlossene Position gesteuert werden und so die Abscheidung des Mg : Ag-Films auf dem Substrat (E8) durch den Mg : Ag-Dampf ermöglichen oder blockieren. Es ist zu bemerken, dass in einem bevorzugten Abscheidungssystem der einzelne Schieber (E10) durch zwei Schieber (E10A, E10B, nicht gezeigt) ersetzt werden kann, um unabhängig voneinander die Abscheidung des Magnesiums und Silbers auf dem Substrat zu steuern. Die Dicke des niedergeschlagenen Films wird durch einen Filmdickenprüfer (E11) bestimmt, der neben dem Substrat angebracht ist. Zwei weitere Dickenmesser (E12, E13) sind über jedem Molybdänschiffchen (E5) angeordnet, um unabhängige Messungen für die Verdampfungsgeschwindigkeiten aus den beiden Schiffchen durchzuführen.

[0105] Das System von **Fig. 21** arbeitet in den folgenden Schritten, um den Mg : Ag-Film auf dem Substrat (E8) niederzuschlagen:

Die Lage des Schiebers (E10) ist in der geschlossenen Stellung.

[0106] Die Abscheidungskammer (E1) wird evakuiert, bis ein Druck von 0,000013 Pa ( $1 \times 10^{-6}$ Torr) (vorzugsweise kann der Bereich zwischen 0,73 bis 0,000000013 Pa ( $10^{-3}$ Torr bis  $10^{-10}$ Torr) liegen.

[0107] Schalte die 10 KW Stromversorgung (E6) an und erhöhe die Temperatur langsam, bis das Ag zu schmelzen beginnt.

[0108] Stelle die Ag-Dichte und akustische Impedanz auf dem Monitor (E11) für die Dichte des Substratfilms ein.

[0109] Stelle die Leistung der 10 KW Stromversorgung (E6) so ein, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit von Ag, wie sie durch die Substratdicke des Monitors (E11) gemessen wird 0,01 nm/s (0,1 Å/s) beträgt. Sie kann jedoch auch bis zu 5 Å/s sein. Es ist zu betonen, dass die Geschwindigkeit (R1) durch den Monitor für die Silberdicke registriert wird.

[0110] Halte R1 während des gesamten Abscheidungsprozesses konstant, indem die Leistung 10 KW Stromversorgung (E6) entsprechend angepasst wird.

[0111] Gebe die Mg-Parameter für die Dicke des Substratfilms in den Monitor (E11) ein.



- [0112] Stelle die Leistung der 1 KW Stromversorgung (E7) so ein, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit von Mg, wie sie durch den Monitor (E11) für die Substratdicke registriert wird 0,5 nm/s (5 Å/s) beträgt, die in diesem Beispiel bevorzugt ist, jedoch auch in dem Bereich von 0,01 bis 1 nm/s (0,1 Å/s bis 10 Å/s) liegen kann. Es ist zu betonen, dass die Geschwindigkeit (R2) durch den Monitor (E13) für die Mg-Dicke gemessen wird.
- [0113] Halte R2 während des ganzen Abscheideprozesses konstant, indem Leistung der 1 KW Stromversorgung (E7) angepasst wird wie es erforderlich ist.
- [0114] Befestige das Substrat (E8) an dem Substrathalter (E9).
- [0115] Befestige den Schieber (E10) in der offenen Stellung.
- [0116] Scheide etwa 10 nm (etwa 100 Å) der Mg : Ag-Liegierung ab, welches in diesem Beispiel bevorzugt ist, jedoch kann die Abscheidung auch im Bereich zwischen 5 und 50 nm (50 Å bis 500 Å) liegen.
- [0117] Wenn der Mg : Ag-Legierungsfilm auf dem Substrat (E8) niedergeschlagen ist, wird das Substrat von der thermischen Evaporationskammer (E3) mittels der verschlossenen Ladungskammer (S4) (siehe **Fig. 22**) zu einer Bedampfungskammer (S1) eines RF Bedampfungssystems transportiert. Während dieses Transports wird die Probe im Vakuum gehalten oder in einer inerten Gasatmosphäre wie Stickstoff oder Argon durch Anwendung der verschlossenen Ladungskammer (S4).
- [0118] Danach wird ein Indium-Zinn-Oxyd (ITO) auf der Mg : Metallaluminium-Legierungsschicht durch RF-Bedampfung in der Kammer (S1) abgeschieden. Der Widerstand dieses ITO-Films beträgt  $1,5 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$ . In diesem Beispiel ist der ITO-Film 40 nm (400 Å) dick.
- [0119] Das Bedampfungssystem, wie es in **Fig. 23** in diesem Beispiel gezeigt ist, befindet sich in einer Hochvakuumkammer (S1) mit einem Druck zwischen 0,13 und 0,00000013 Pa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr bis  $1 \times 10^{-10}$  Torr). Ein geringerer Druck ist bevorzugt, um eine Wechselwirkung mit den umgebenden Gasen zu vermindern, der durch eine CTI Cryogenic Cryo Torr-8-cryopumpe (S2) aufrecht erhalten wird. Mittels eines Schiebeverschlusses (S3) ist diese Kammer mit der verschlossenen Ladungskammer (S4) verbunden mit einem Druck zwischen atmosphärischen Druck und 0,00000013 Pa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) (ein niedrigerer Druck ist bevorzugt), der durch eine Leybold Turbovac **50** Turbopumpe (S5) aufrecht erhalten wird. Durch die Lastverriegelungskammer (S4) werden Proben in das Bedampfungssystem eingeführt und nach Vollendung der Abscheidung herausgenommen. In diesem Beispiel besteht das zu bedampfende Werkstück (S6) aus 10% SnO<sub>2</sub> und 90% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 99%-iger Reinheit. Das Werkstück (S6) hat einen Durchmesser von 2 Zoll mit einer Dicke von einem Achtel Zoll. Eine Stützplatte aus Kupfer (S17), ein Achtel Zoll dick, stützt die hintere Seite des Werkstückes, um ein Überhitzen oder Brechen des Werkstückes (S6) zu verhindern. Das Werkstück (S6) wird in eine AJA International Magneton Bedampfungsvorrichtung (S7) eingeführt, die mit einer hoch entwickelten Energy RF-Stromversorgung (S8) angetrieben (mit einer Maximalleistung von 600 W und einer Frequenz von 13,56 MHz) in Verbindung mit einem sich selbst einstellenden Anpassungsnetzwerk (S9) betrieben wird. Jede RF-Stromversorgung, die wenigstens 20 W liefert, ist ausreichend. Ein Schieber (S10), der über der Bedampfungsvorrichtung (S7) und dem Werkstück (S6) positioniert ist, kann in eine offene oder geschlossene Position eingestellt werden, um entweder die Abscheidung eines Bedampfungsfilms auf dem Substrat zu ermöglichen oder zu verhindern. Das Substrat (S11) befindet sich 15 cm (D<sub>2</sub>) über dem zu bedampfenden Werkstück (S6) und wird durch einen Wasser gekühlten, nicht rotierenden Substrathalter (S12) festgehalten. Es ist zu betonen, dass D<sub>2</sub> vorzugsweise im Bereich zwischen 5 und 30 cm liegt, aber auch größer sein kann. Die Dicke des abgeschiedenen Films wird durch einen Monitor zur Dickenmessung (S13) gemessen, der neben dem Substrat (S11) angebracht ist. Das Bedampfungsgas ist eine Mischung von Argon (Ar) (99,9990% rein) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) (99,998% rein). Der Gasfluss in die Bedampfungskammer (S1) wird durch einzelne MKS Massenflussregler (S14) gesteuert.
- [0120] Der Gasdruck innerhalb der Bedampfungskammer (S1) wird durch einen MKS Baratron Typ **121A** Druckwandler (S15) überwacht und durch ein Schmetterlingsventil (S16), das vor der Cryopumpe (S2) angebracht ist, kontrolliert.
- [0121] Das Bedampfungssystem von **Fig. 23** wird betrieben, um die Ablagerung einer ITO-Schicht auf der Mg : Ag-Schicht zu erreichen und besteht aus den folgenden Verfahrensschritten:  
Nimm die Probe aus der Vakuumkammer (E1).
- [0122] Führe die Probe in die Lastverriegelungskammer (S4) ein.
- [0123] Evakuere die Lastverriegelungskammer, bis sie ihren niedrigsten Druck erreicht.
- [0124] Überführe die Probe in die Sprühkammer (S1) und positioniere sie über den zu beschichtenden Werkstück (S6).
- [0125] Bringe den Schieber (S10) in die verschlossenen Position.
- [0126] Stelle den Argon (Ar)-Gasfluss in die Sprühkammer (S1) auf eine bevorzugte Geschwindigkeit von 200 sccm ein (die Geschwindigkeit kann zwischen 20 und 1.000 sccm liegen in Abhängigkeit von der Pumpgeschwindigkeit des Systems). Und der Sauerstoff O<sub>2</sub> soll eingestellt werden auf vorzugsweise 0,1 sccm (der Bereich kann zwischen 0,0 sccm bis 100 sccm liegen in Abhängigkeit von der Gasflussgeschwindigkeit des Argons und der Bedampfungsstärke, wobei ein größerer Fluss von O<sub>2</sub> für eine höhere Bedampfungsstärke erforderlich ist).
- [0127] Stelle das Schmetterlingsventil (S16) auf einen Gaskammerdruck von 2,6 Pa (20 m Torr) ein, der in

diesem Beispiel bevorzugt ist, oder auch auf einen niedrigeren Druck von 1 m Torr, aber der Druck muss ausreichend sein, um die Zündung des Plasmas zu ermöglichen und das Plasma aufrecht zu erhalten.

[0128] Stelle die Stromversorgung (S8) auf eine Leistung zwischen 15 W bis 30 W ein. Sobald das selbstzündende Anpassungsnetzwerk (S9) seine optimale Einstellung findet, sollte das Plasma zünden.

[0129] Vermindere den Druck innerhalb der Sprühkammer (S1) auf 0,65 Pa (5 m Torr) durch Einstellen des Schmetterlingsventils (S16), um das Plasma aufrecht zu erhalten, sobald die Stromstärke im nächsten Verfahrensschritt abnimmt.

[0130] Vermindere langsam die Leistung der RF-Stromversorgung (S8) bis auf 5 W oder weniger und stelle dadurch sicher, dass das Anpassungsnetzwerk (S9) genug Zeit hat, um auf den Wechsel zu reagieren.

[0131] Bringe den Schieber (S10) in die offene Stellung.

[0132] Scheide zwischen 5 bis 60 nm (50 Å bis 600 Å) von ITO ab, in Abhängigkeit von dem gewünschten Gleichgewicht zwischen der Durchsichtigkeit der ITO-Schicht und seiner elektrischen Leitfähigkeit.

[0133] Es ist zu beachten, dass ein wichtiges erfindungsgemäßes Merkmal die Verwendung einer niedrigen RF-Stromstärke (5 W oder weniger) beim Bedampfen des ITO zur Abscheidung eines dünnen ITO-Films auf der Mg : Ag-Schicht ist, um eine Beschädigung der darunter liegenden organischen Schicht zu vermeiden. Die RF-Stromstärke kann unter 5 W durch Anwendung verschiedener Gasmischungen in der Sprühkammer vermindert werden, wie 1 Xe : 10 Ar oder 1 CH<sub>3</sub> : 20 Ar, um eine Beschädigung der organischen Schicht während der Wachstumsgeschwindigkeit des ITO-Films zu vermeiden. Vorzugsweise sollte die RF-Stromstärke in der Sprühkammer langsam reduziert werden, bis auf die minimale Wattleistung, um die Zündung des Plasmas aufrecht zu erhalten.

[0134] Eine Stückliste, wie sie unten in der Tabelle 1 gezeigt wird mit den Bezeichnungen (E1) bis (E13) für das Abscheidungssystem von Fig. 21 und (S1) bis (S17) für das Sprühsystem von Fig. 23, enthält die Beschreibung, die Teile und die Modellnummern und die dazu gehörigen Hersteller. Der Tabelle 1 folgt eine Liste der Hersteller, die die vollen Namen der genannten Hersteller zusammen mit ihrer letzten bekannten Adresse und Telefonnummern angibt. Es sollte beachtet werden, dass die Erfindung nicht auf die genannten Komponenten Teile und Hersteller beschränkt ist, sondern nur die von den Erfindern benutzten Vorrichtungen vollständig beschreiben soll, die sie benutzt haben, um ihre Erfindung zu entwickeln.

Vorrichtung	Beschreibung der Vorrichtung	Modell #	Hersteller
E1	Vakuumkammer	DV-502A	Denton
E2	150 1/s Turbo Pumpe	CFF-450 Turbo	Alcatel
E3	Mechanische Grobpumpe	20008A	Alcatel
E4	Kältefalle mit flüssigen Stickstoff	Standard	Denton
E5	Molybdänschiffchen	Standard	Mathis
E6	10 kW Stromversorgung	Standard	Denton
E7	1 kW Stromversorgung	Standard	Denton
E8	Substrat	---	---
E9	Wasser gekühlter Substrathalter	Custom	Denton
E10	Schieber	Standard	Denton
E11	Monitor für die Filmdicke	STM-100/MF	Sycon
E12	Monitor für die Filmdicke	STM-100/MF	Sycon
E13	Monitor für die Filmdicke	STM-100/MF	Sycon
S1	Vakuumkammer	---	DCA Inst.
S2	Kältepumpe	Cryo-Torr 8	CTI
S3	Absperrhahn (6 Zoll Ø)	GC-4000M	MDC
S4	Lastverriegelungskammer	Custom	MDC
S5	Turbopumpe	Turbovac 50	Leybold
S6	10% SnO <sub>2</sub> , 90% InO <sub>3</sub> Ziel	mit Cu back-plate (S17)	Pure Tech
S7	RF Magnetron Sputterin Gun	---	AJA Intern.
S8	600W 13,56 MHz RF Stromversorgung	RFX-600 ATX-600	Adv. Energy
S9	Anpassungsnetzwerk	---	Adv. Energy

S10	Teil von S7	Custom	AJA Intern.
S11	Substrat	Custom	---
S12	Wasser gekühlter Substrathalter	STM-100/MF	DCA Inst.
S13	Monitor für die Filmdicke	1259C	Sycon
S14	Steuergerät für den Massenfluss	Baratron #121A	MKS
S15	Druckumwandler	L6691-301	MKS
S16	Schmetterlingsventil	Epoxied zu (S6)	Varian
S17	Stützplatte aus Kupfer		Pure Tech

## Liste der Hersteller:

[0135] Adv. Energy:

Advanced Energy Industries, Inc.  
1600 Prospect Parkway, Fort Collins, CO 80525  
(303) 221-4670

[0136] AJA Intern.:

AJA International  
North Scituate, MA 02060  
(800) 767-3698

[0137] Alcatel:

Alcatel Vacuum Products, Inc.  
Hingham, MA 02043  
(617) 331-4200

[0138] CTI:

CTI-Cryogenics  
Mansfield, MA 02048  
(508) 337-5000

[0139] DCA Inst.:

DCA Instruments, Inc.  
400 West Cummings Park, Suite 3900, Woburn, MA 01801  
(617) 937-6550

[0140] Denton:

Denton Vacuum, Inc.  
Moorestown, NJ 08057  
(609) 439-9100

[0141] Leybold:

Leybold Vacuum Products, Inc.  
Export, PA 15632  
(800) 443-4021

[0142] Mathis:

R. D. Mathis Co.  
[0143] 2840 Gundry Ave., P.O. Box 6187, Long Beach, CA 90806  
(310) 426-7049

[0144] MDC:

MDC Vacuum Products Corp.  
Hayward, CA 94545  
(510) 887-6100

[0145] MKS:

MKS  
6 Shattuck Rd., Andover, MA 01810  
(508) 975-2350

[0146] Pure Tech:

Pure Tech, Inc.  
Carmel, NY 10512  
(914) 878-4499

[0147] Sycon:

Sycon Instruments  
6757 Kinne St., East Syracuse, NY 13057  
(315) 463-5297

[0148] Varian:  
 Varian Vacuum Products  
 Lexington, MA 02173  
 (800) 8-VARIAN

[0149] Bei einer anderen Ausgestaltung der Erfindung zur Abscheidung der ITO-Schicht **312** auf dem Mg : Ag-Film **310** (siehe **Fig. 17**) wurde kürzlich gefunden, dass die Geschwindigkeit des ITO-Wachstums erhöht werden kann, indem die ersten 5 bis 10 nm (50 bis 100 Å) durch die nicht zerstörende (langsame) oben angegebene Methode erfolgt, gefolgt durch stufenweises Erhöhen der Geschwindigkeit, um den Kontakt **312** dicker zu machen (400 bis 1.000 Å), wobei höhere Stromstärkeneinstellungen für die RF-Stromversorgung (S8) (20 W bis 40 W zum Beispiel) verwendet wurden. Da es schon eine Schutzkappe von 5 bis 10 nm (50 bis 100 Å) gibt, die bei niedrigeren Stromstärkeneinstellungen für (S8) entstanden sind (zum Beispiel 1W bis 7W) muss diese zweite schnell gewachsene ITO-Schicht nicht die Fähigkeit haben, die erste, langsam gewachsene ITO-Schicht zu durchdringen und die darunter liegenden Mg : Ag und organischen Schichten **310** und **308** zu zerstören. Es wurde auch entdeckt, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und verwandte Verbindungen, die als organische Schichten eingesetzt werden, sehr unempfindlich für diese Schädigung sind, während die blauen Verbindungen empfindlich sind. Als Ergebnis übergeben die Erfinder nun eine "doppelte Heterostruktur" (siehe **Fig. 1A**), d. h., sie besteht zuerst aus der TPD **306**, dann eine blau emittierende Materialschicht einer Dicke zwischen 5 nm (50 Å) bis 100 nm (1.000 Å), gefolgt von einer Schicht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Dicke von 30 bis 100 nm (300 bis 1.000 Å). Die entstehende TOLED-Vorrichtung luminesziert immer noch blau.

[0150] Die Fachleute werden die verschiedenen Abwandlungen der Beispiele der Erfindung, wie hier beschrieben worden ist, erkennen. Zum Beispiel kann eine vielfarbige gestaltete LED-Vorrichtung, wie die oben beschriebene dreifarbige Vorrichtung von **Fig. 2** durch Herstellung der LED **20** aus einer Polymervorrichtung, wie sie in **Fig. 1C** gezeigt ist, oder aus einem abgeschiedenen Metallphosphonatfilm eher hergestellt werden, als alle drei Schichten im Vakuum abzuschneiden. Die beiden übrigen gestapelten LED's könnten auch durch Dampfabscheidung oder andere Techniken hergestellt werden. Auch die Mg : Ag-Legierung kann von 1 Mg : Ag zu 40 Mg zu 1 Ag bis 100 Mg reichen. In einer weiteren Verkörperung können die ITO-Schichten für die TOLED-Vorrichtung durch Bedampfen, Besprühen oder Eintauchen hergestellt werden.

### Patentansprüche

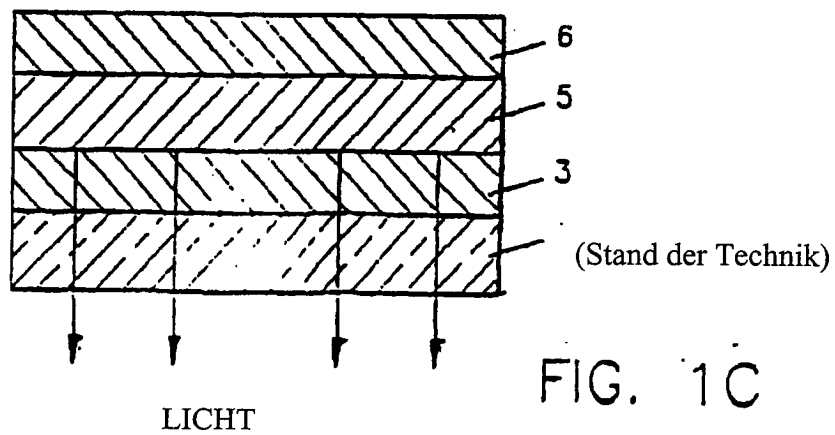
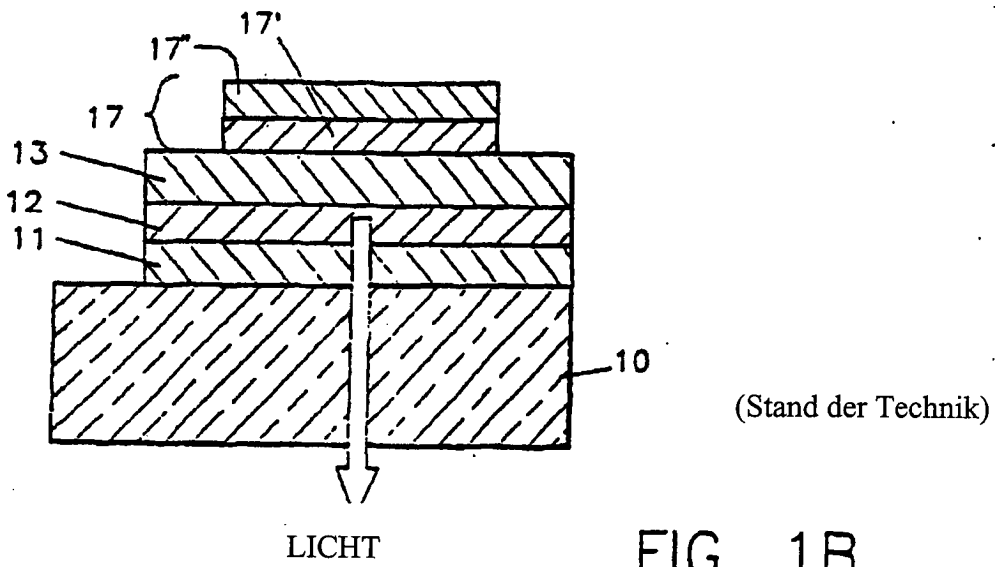
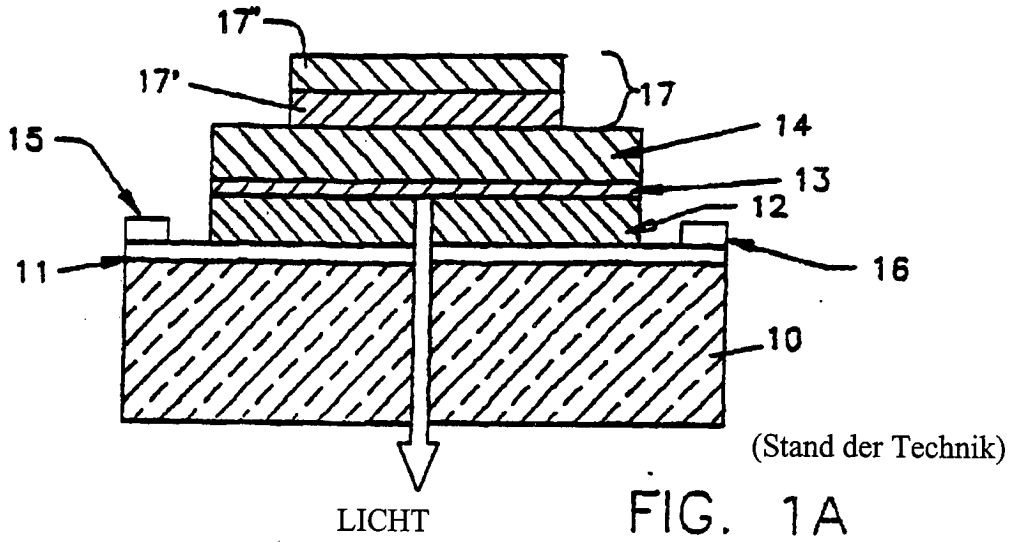
1. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur umfassend.  
 ein Substrat;  
 eine erste elektrisch leitende Schicht, die über dem Substrat liegt, wobei die erste elektrisch leitende Schicht eine positive Polarität besitzt;  
 eine transparente, organische, Licht emittierende Schicht, die über der ersten elektrisch leitenden Schicht liegt;  
 eine transparente, elektrisch leitende Metallschicht mit einer Dicke zwischen 5 bis 40 nm (50 bis 100 Å), die über der transparenten, organischen, Licht emittierenden Schicht liegt; und  
 eine zweite elektrisch leitende Schicht, die über der transparenten, elektrisch leitenden Metallschicht liegt, wobei die zweite elektrisch leitende Schicht eine negative Polarität aufweist und ein transparentes, elektrisch leitendes Oxyd, nicht jedoch Indium Zinn Oxyd umfasst.
2. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach Anspruch 1, in der die transparente, elektrisch leitende Metallschicht eine Dicke von weniger als 10 nm (100 Å) hat.
3. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach Anspruch 1, wobei die transparente, elektrisch leitende Metallschicht ein Metall mit einer Austrittsarbeit von weniger als 4 eV aufweist.
4. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die transparente, elektrisch leitende Metallschicht Magnesium enthält.
5. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach Anspruch 4, wobei die transparente, elektrisch leitende Metallschicht außerdem Silber enthält.
6. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das Substrat transparent ist.
7. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei das Substrat hart ist.
8. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die erste elek-

trisch leitende Schicht transparent ist.

9. Organische, Licht emittierende Vorrichtungsstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 7, in der die erste elektrisch leitende Schicht eine reflektierende Metallschicht ist.

Es folgen 25 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



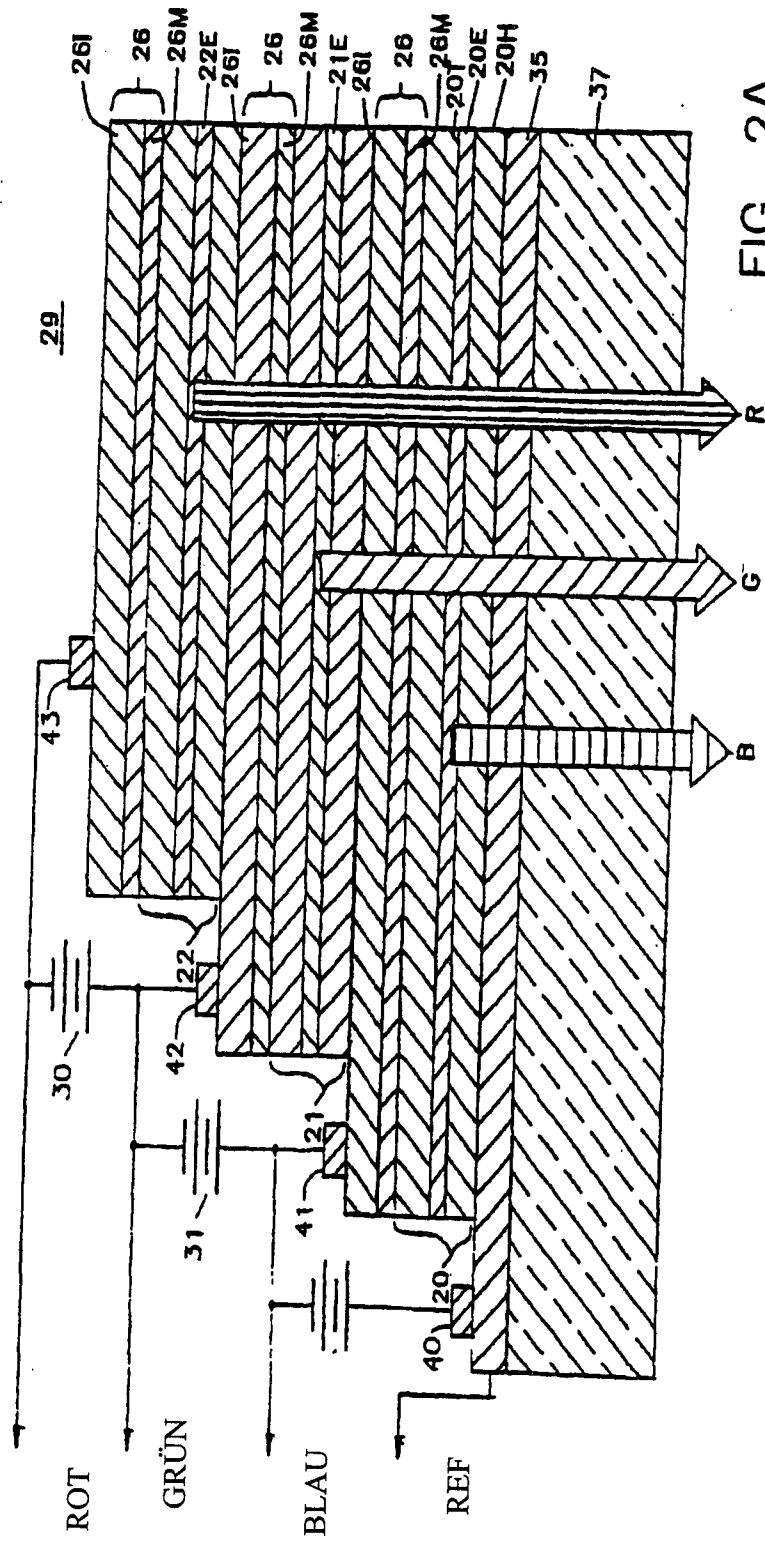


FIG. 2A





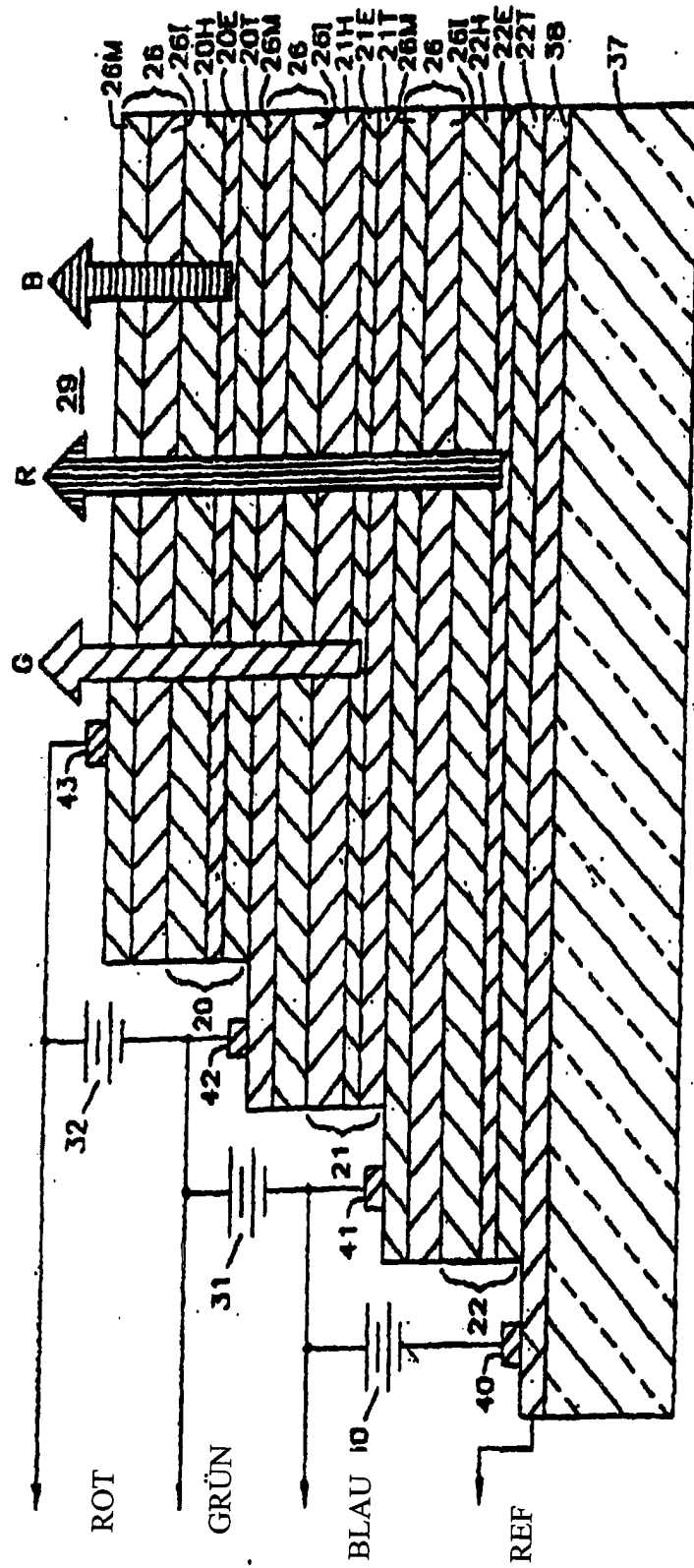


FIG. 2C

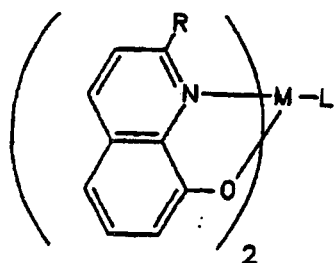


FIG. 3

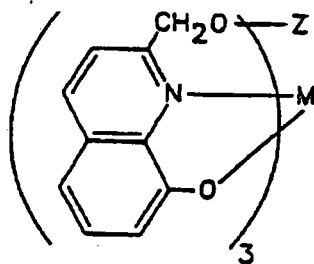


FIG. 4A

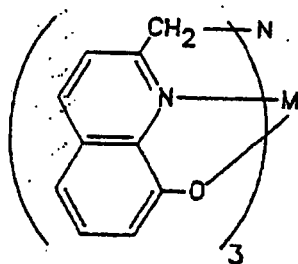


FIG. 4B

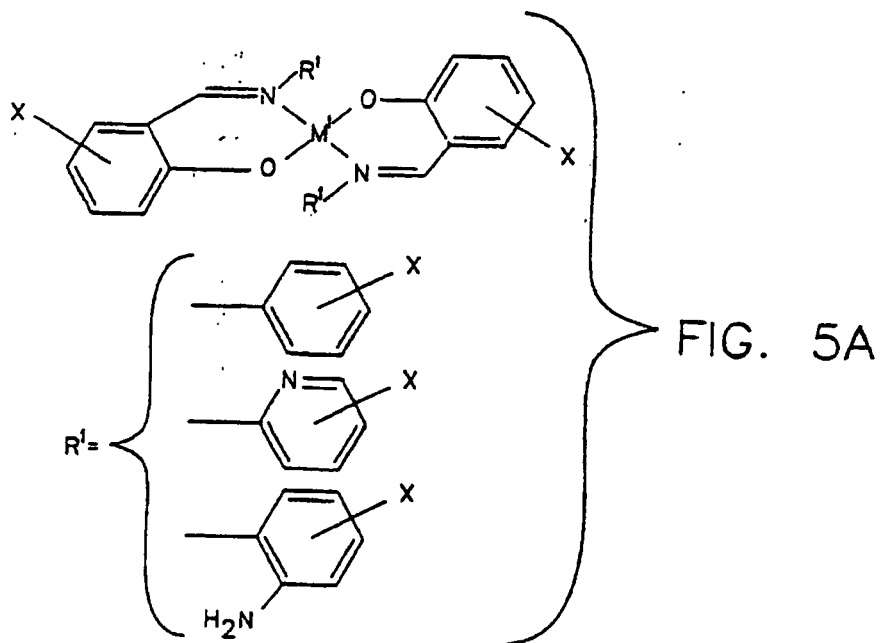


FIG. 5A

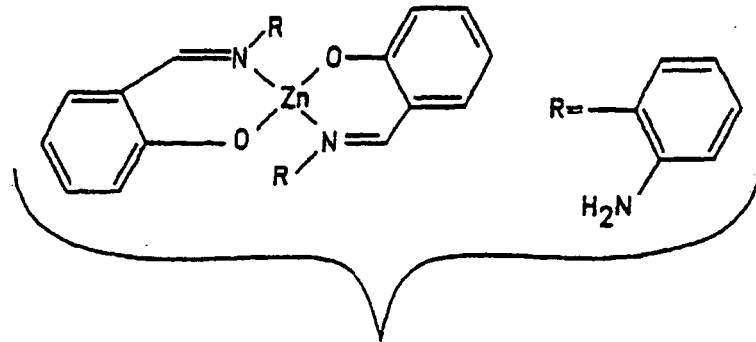


FIG. 5B

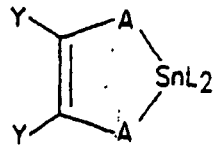


FIG. 6

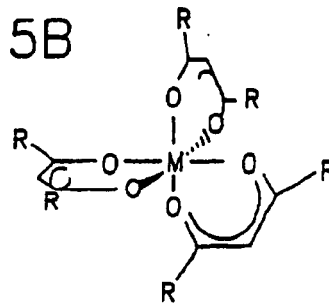


FIG. 7

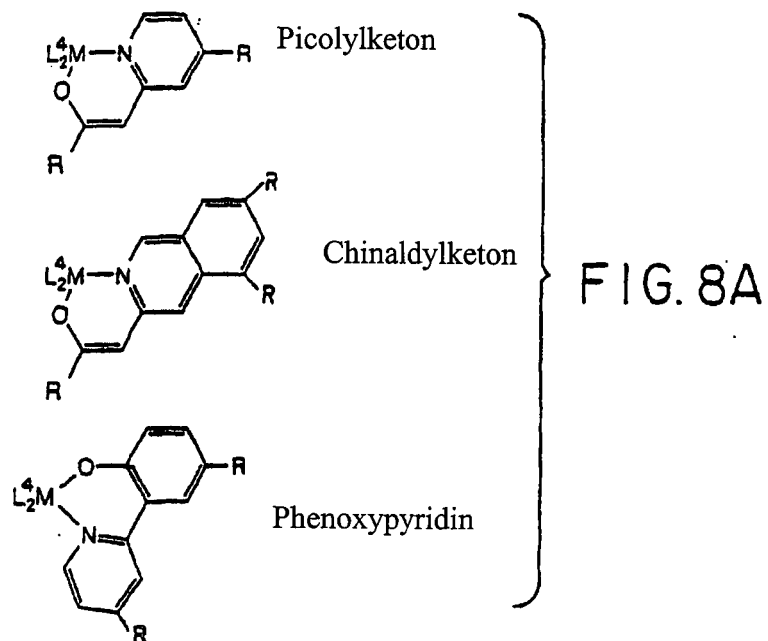
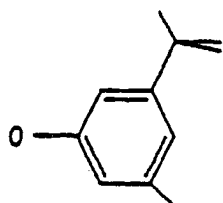
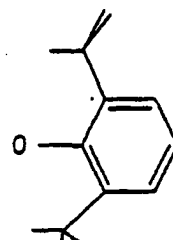


FIG. 8A



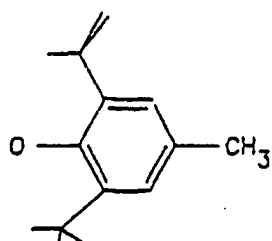
3,5 Di(t-bu)phenol

FIG. 8B



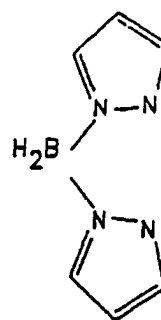
2,6 Di(t-bu)phenol

FIG. 8C



2,6 Di(t-bu)cresol

FIG. 8D



Dihydro-bis(1-pyrazolato)boret

FIG. 8E

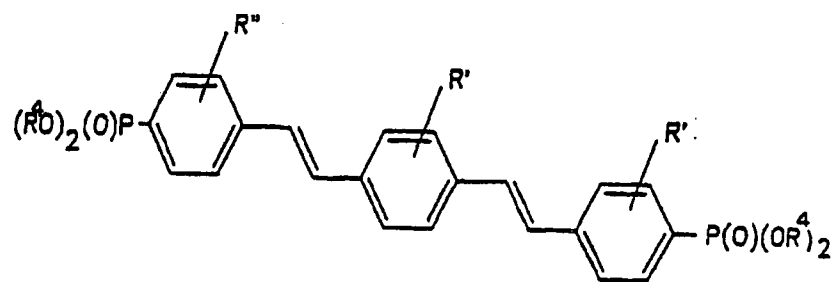


FIG. 9A

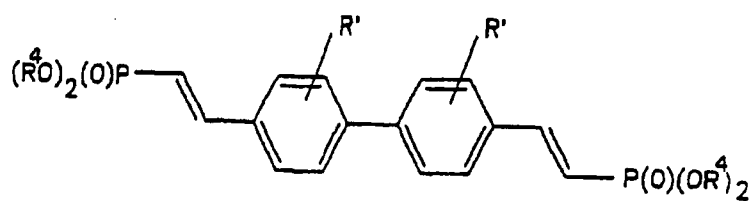


FIG. 9B

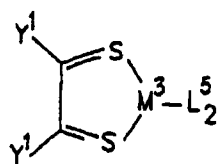


FIG. 10



FIG. 11A

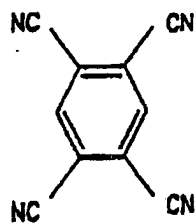


FIG. 11B

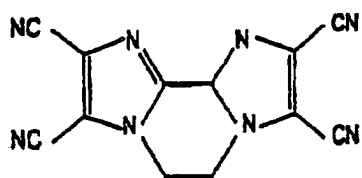


FIG. 11C

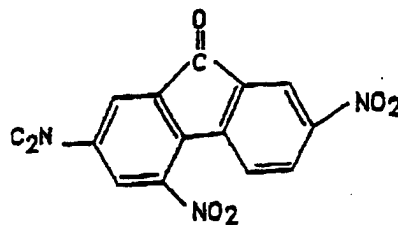


FIG. 11D

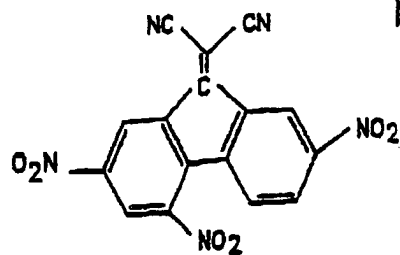


FIG. 11E

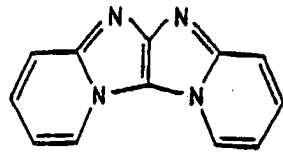


FIG. 11F

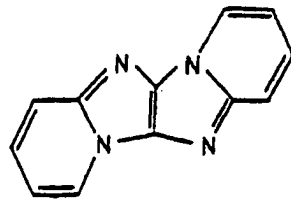


FIG. 11G

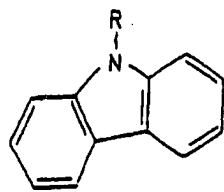


FIG. 11H

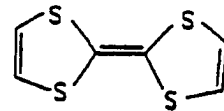


FIG. 11I

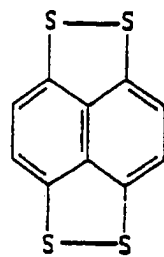


FIG. 11J

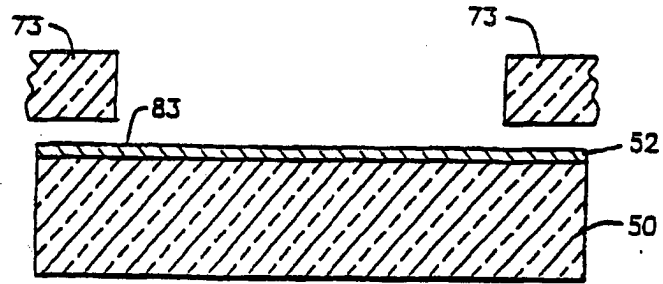


FIG. 12A

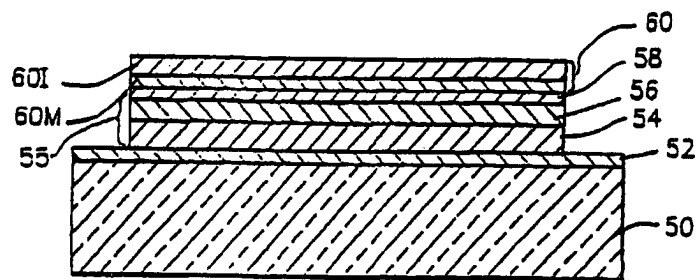


FIG. 12B

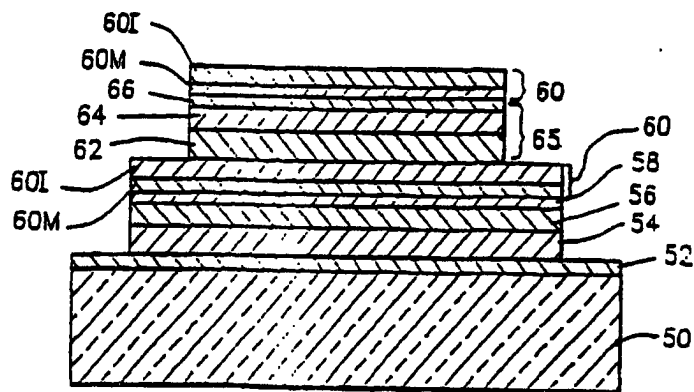


FIG. 12C



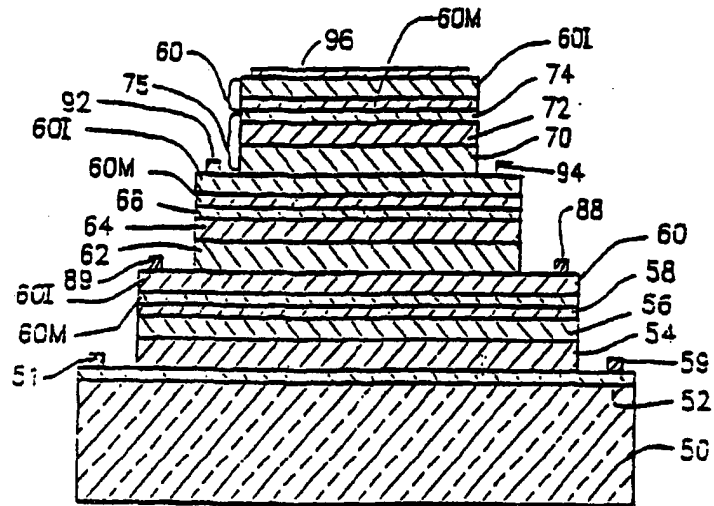


FIG. 12D

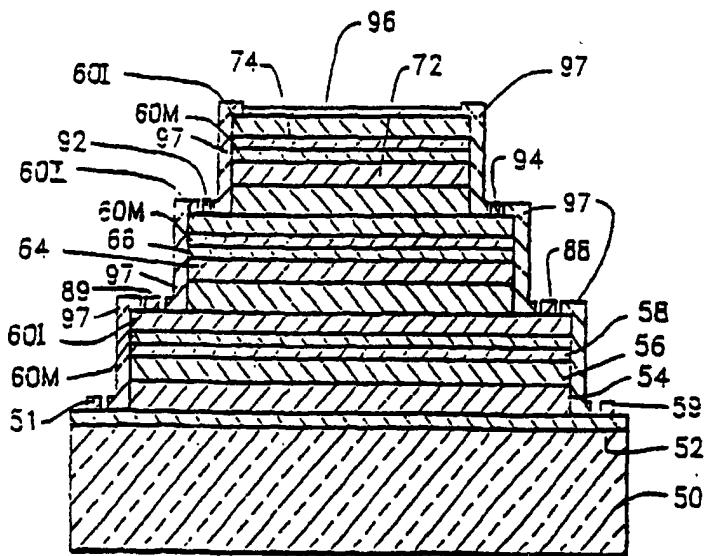


FIG. 12E

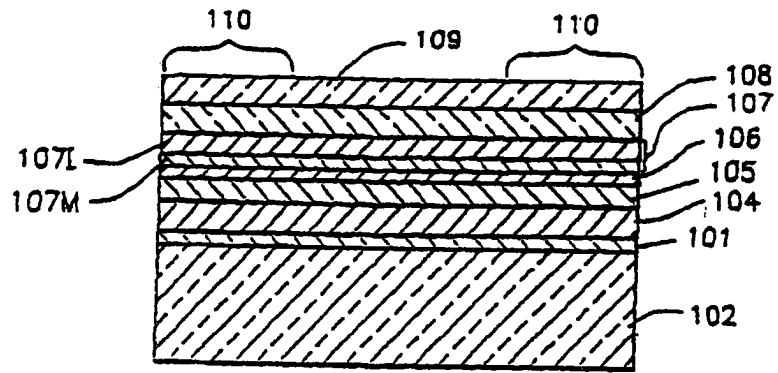


FIG. 13A

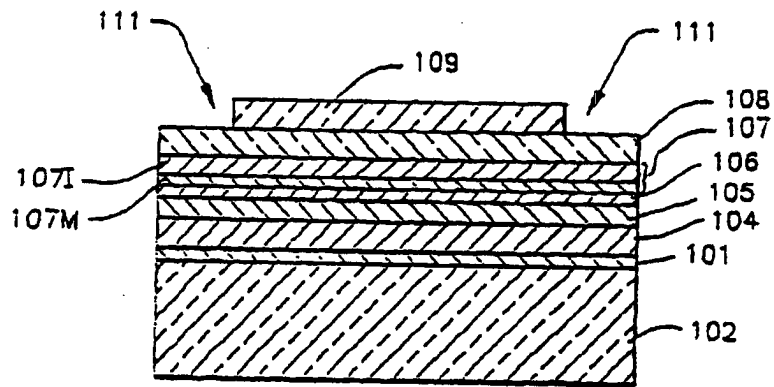


FIG. 13B

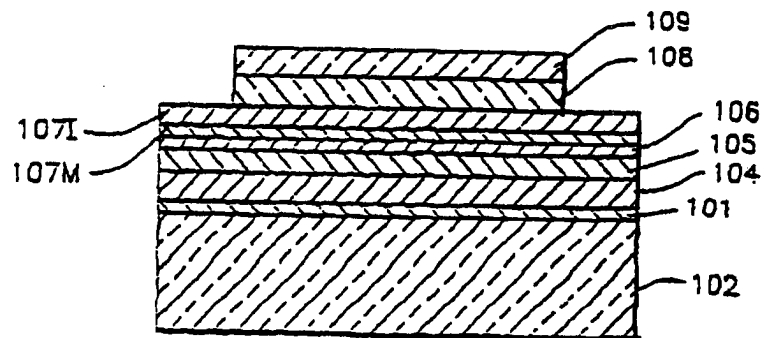


FIG. 13C

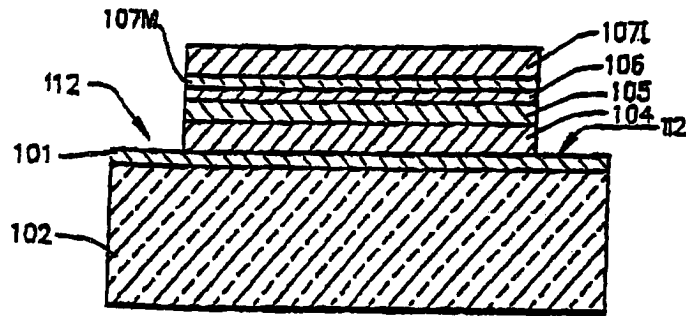


FIG. 13D

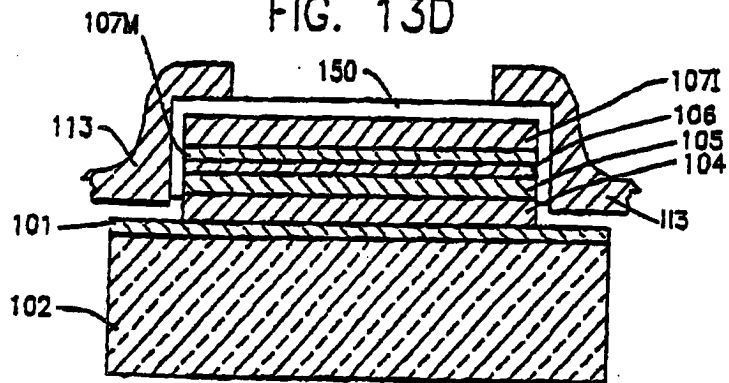


FIG. 13E

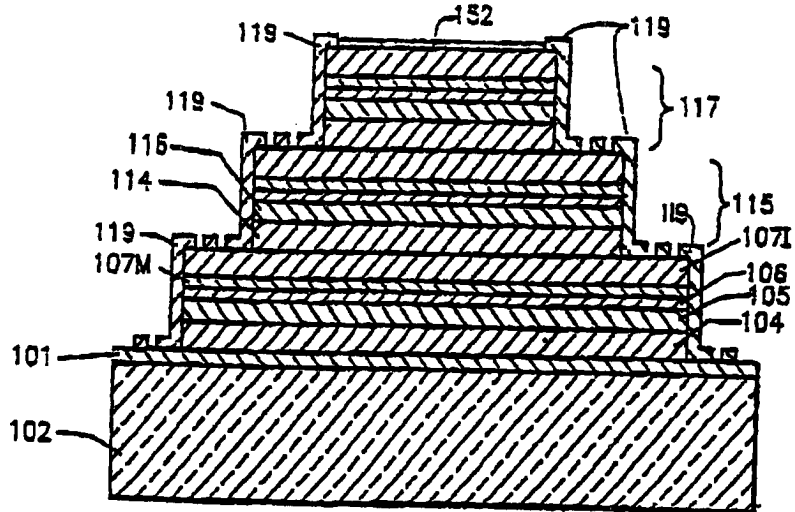


FIG. 13F

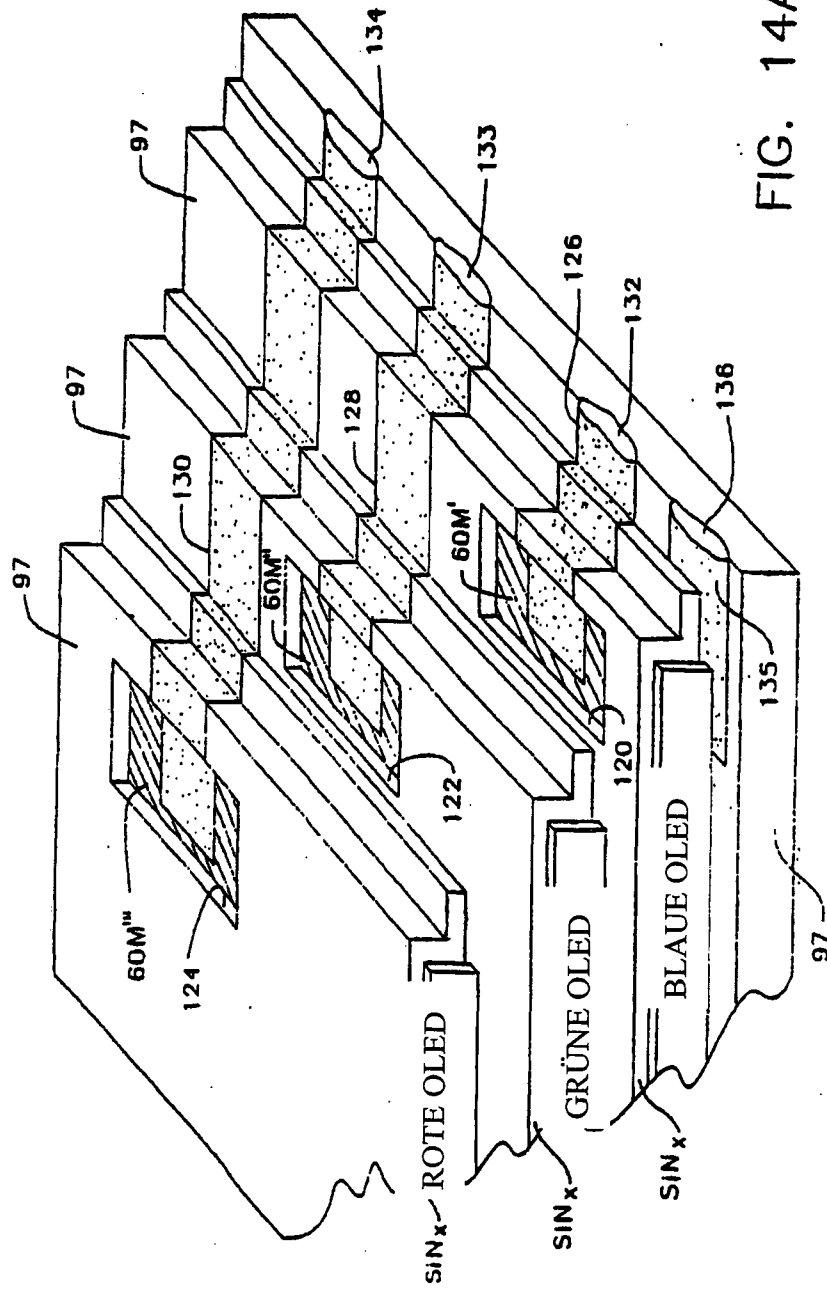


FIG. 14A

UMGEBENDES INERTGAS

LÖTMITTEL

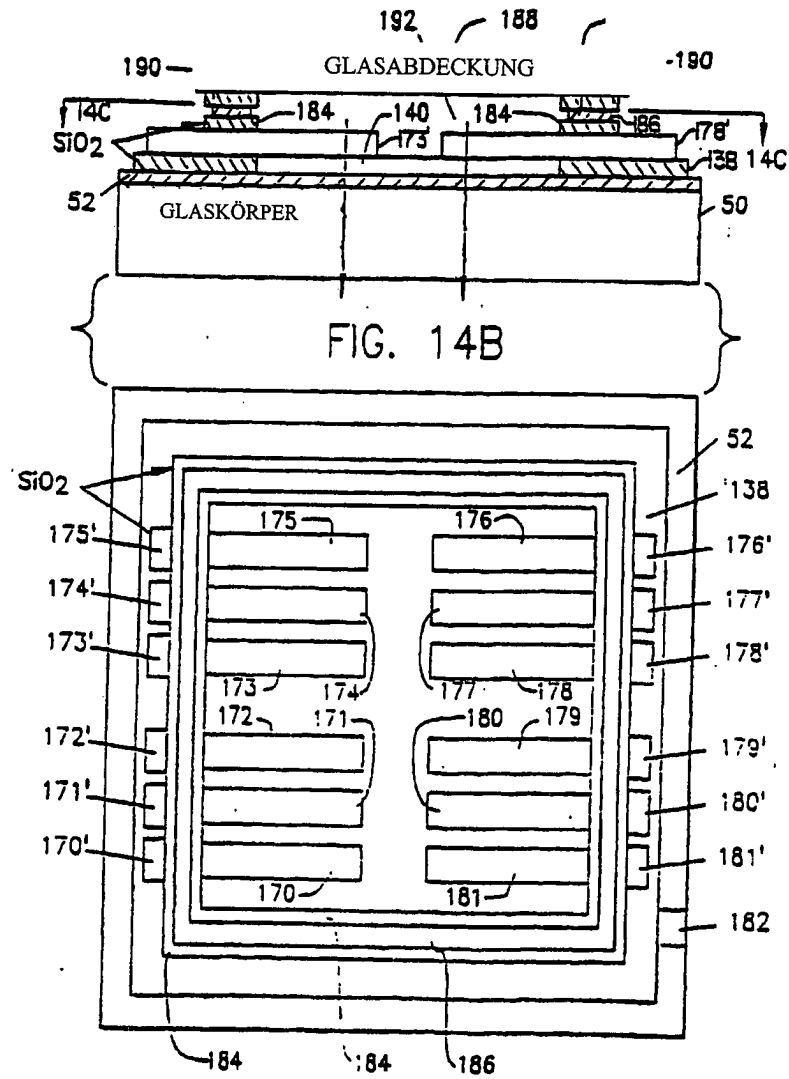
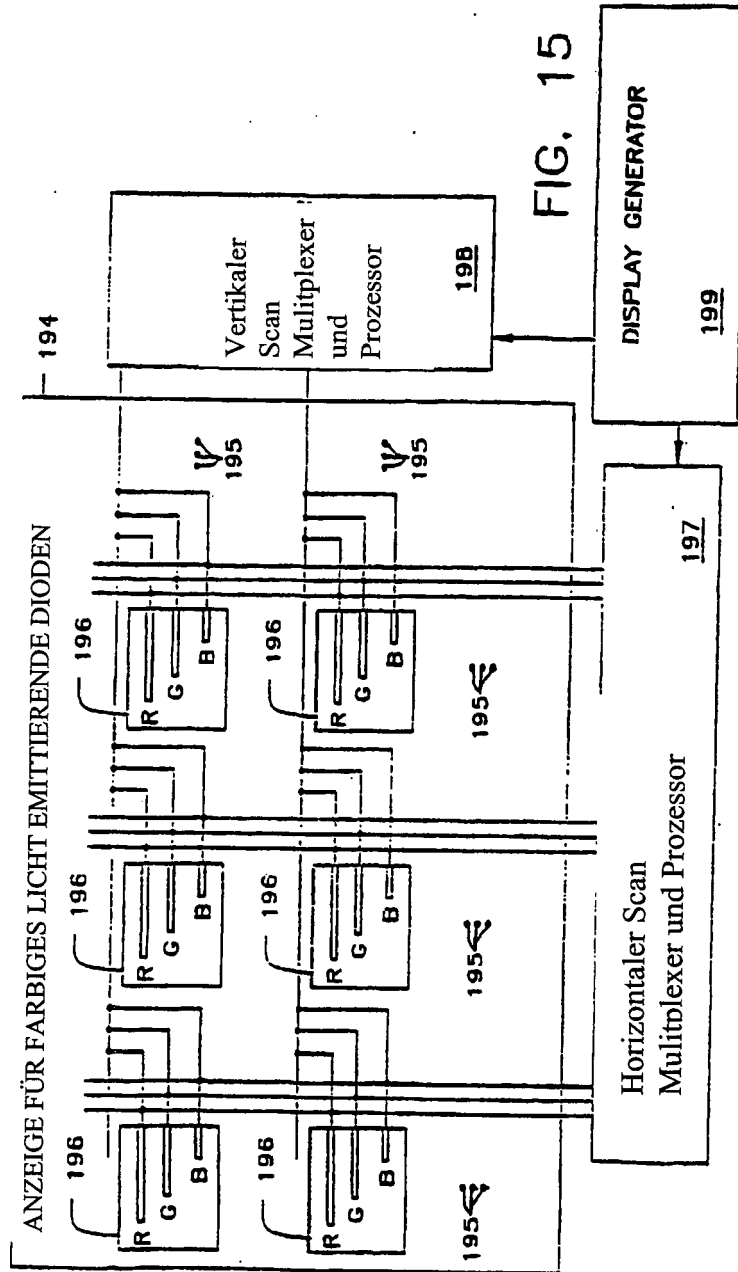


FIG. 14C



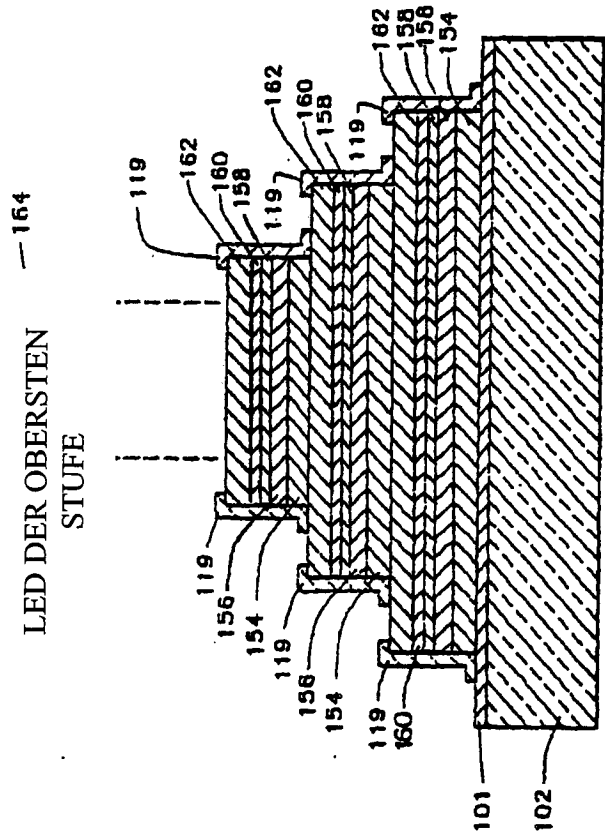


FIG. 16

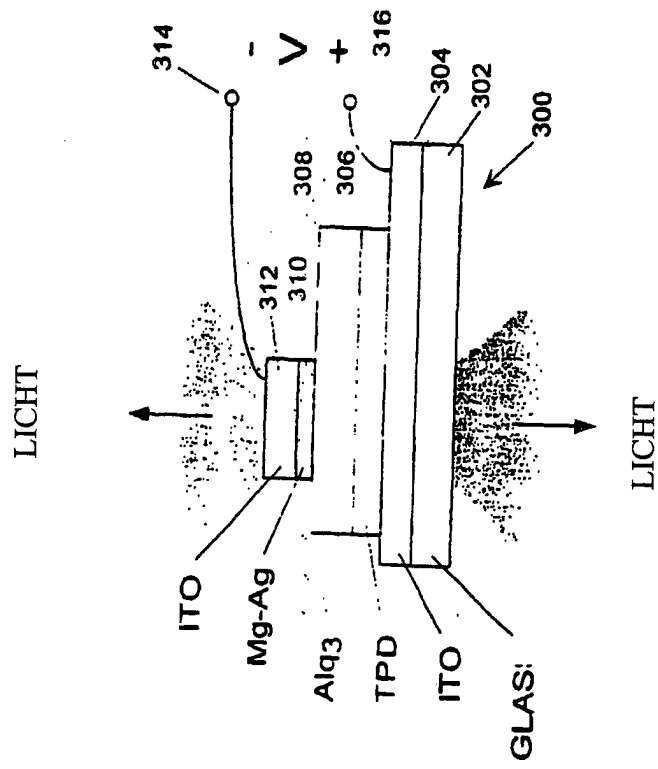


FIG. 17



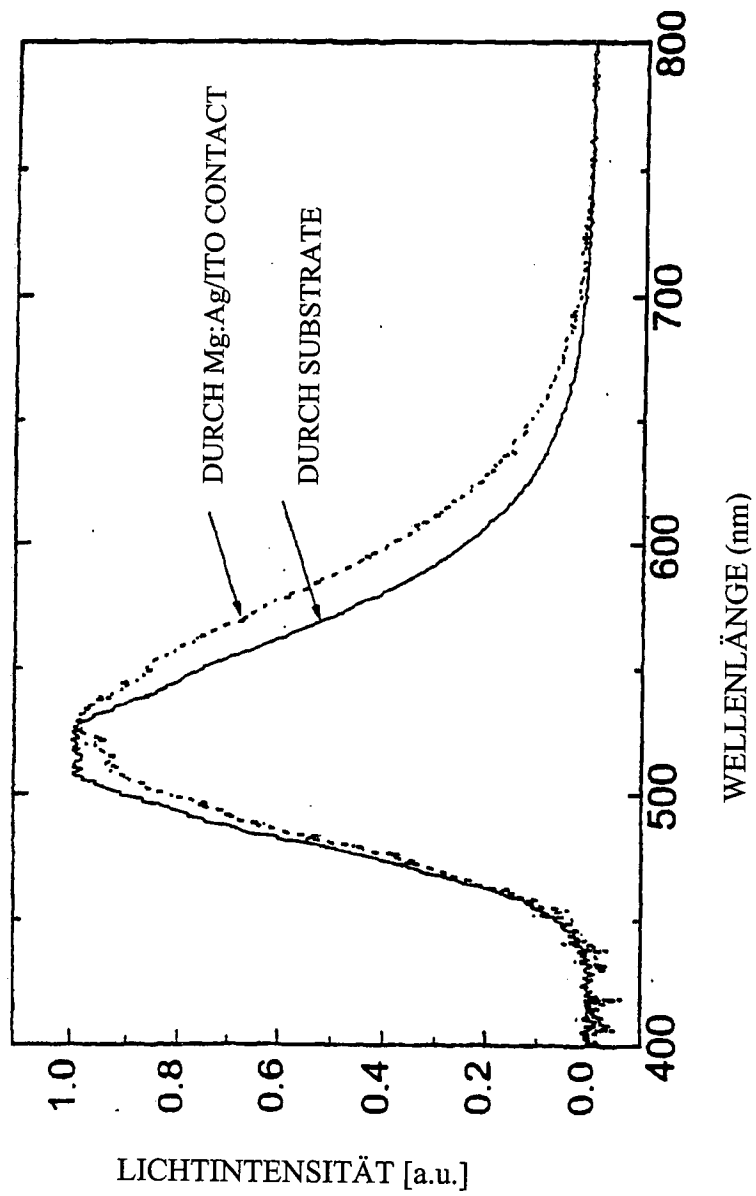


FIG. 18

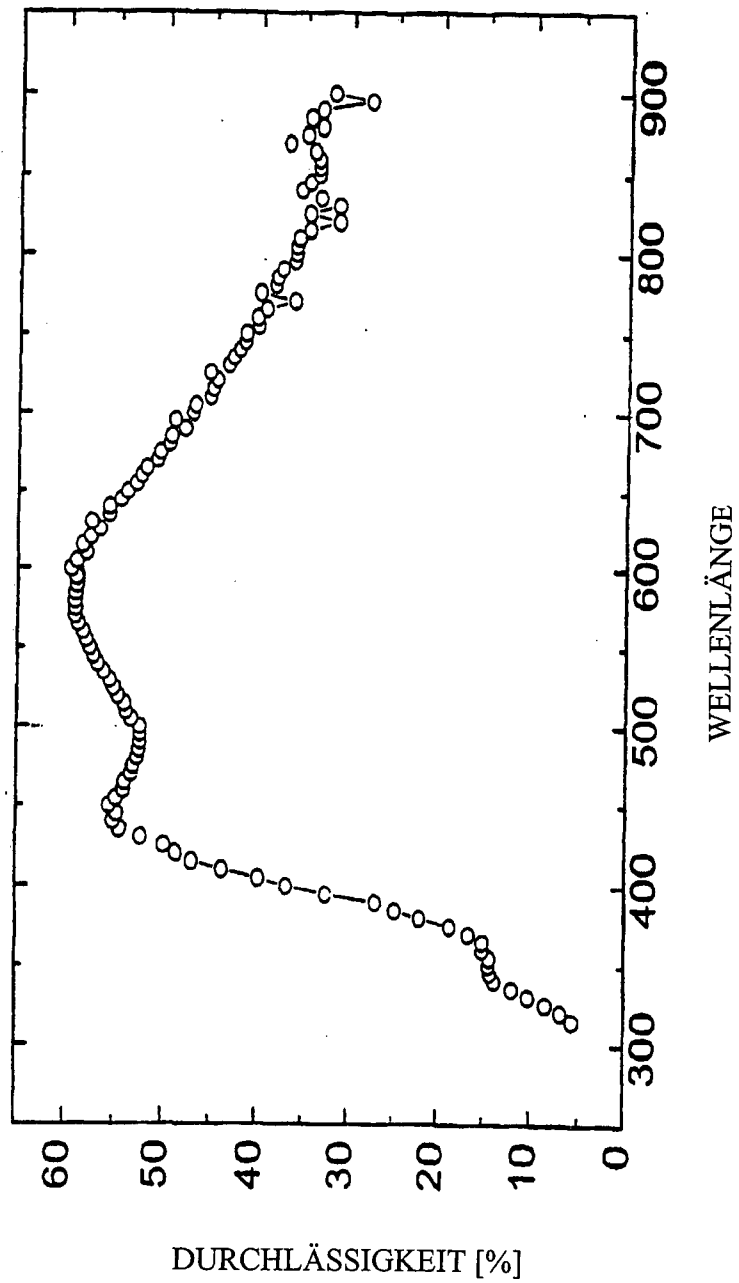


FIG. 19

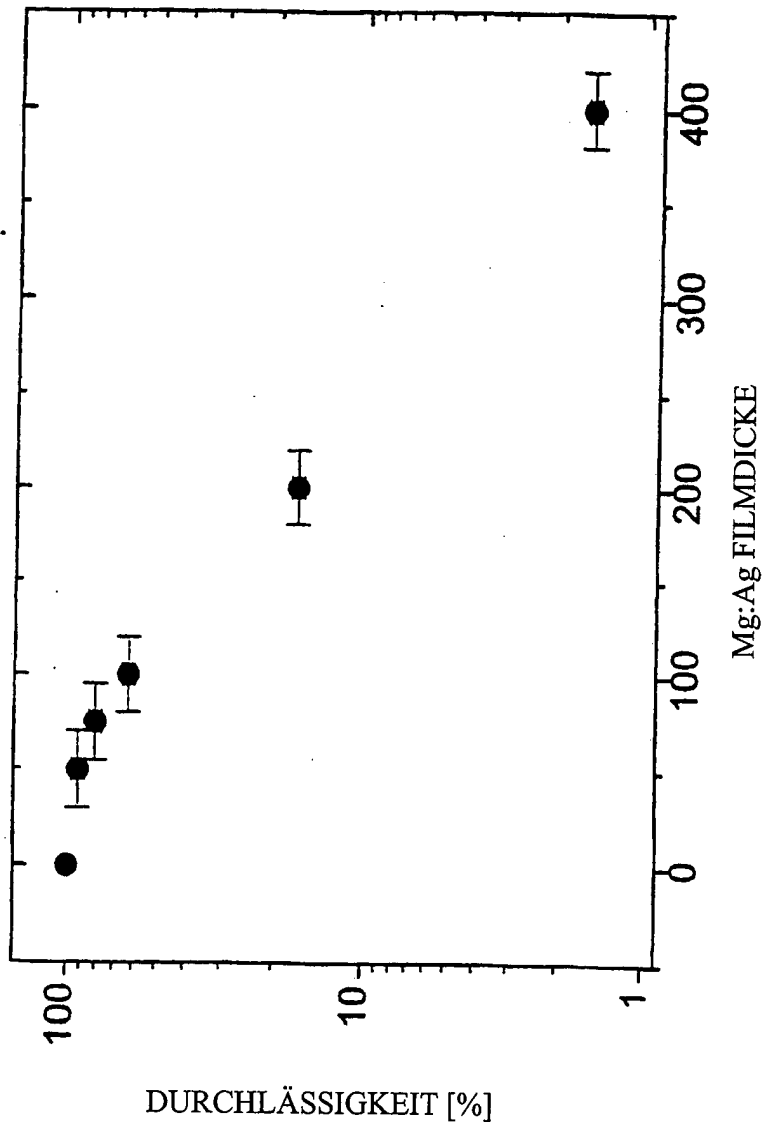


FIG. 20

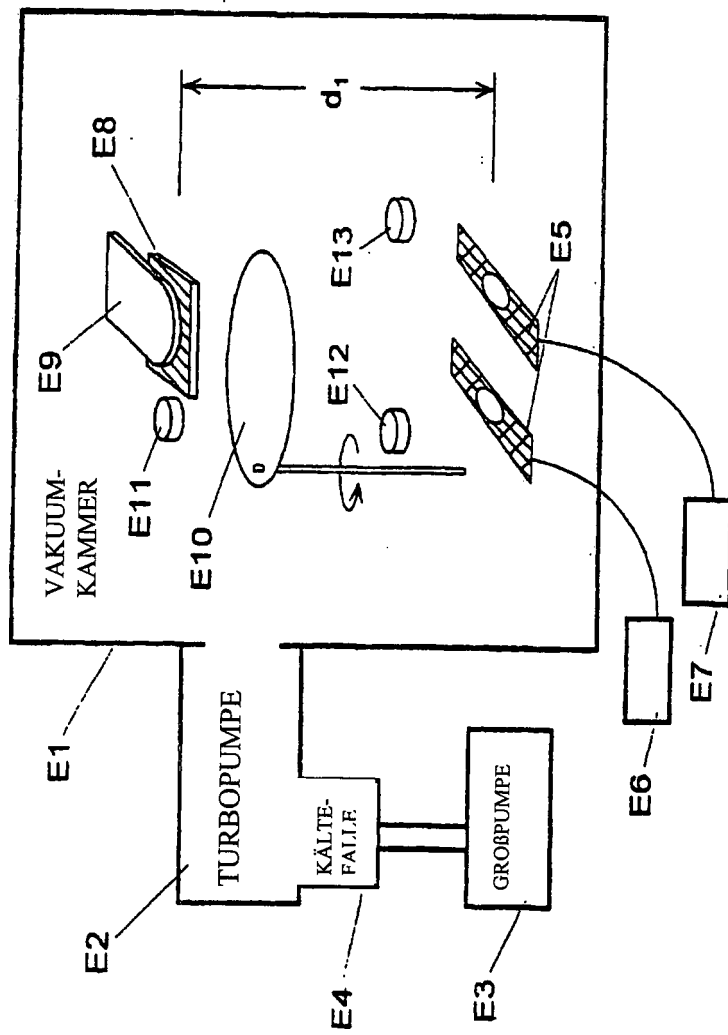


FIG. 21

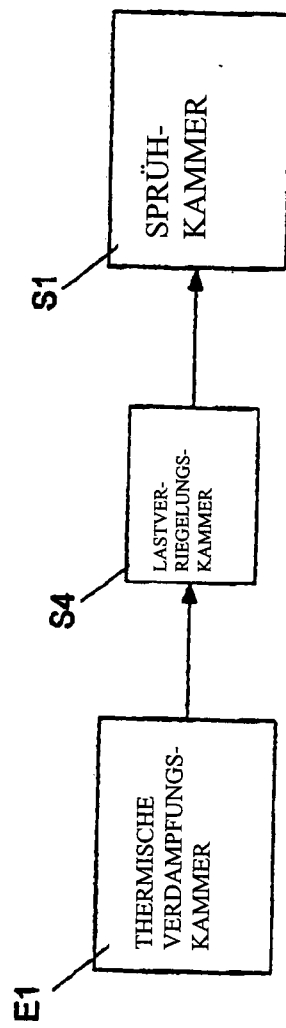


FIG. 22

