

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/100880 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 51/20**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01659

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Mai 2003 (22.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 24 021.3 24. Mai 2002 (24.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **NOVALED GMBH** [DE/DE]; Zellescher Weg 17,
01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DASHAN, Qin**

[CA/CA]; Institute for Microstructural Sciences, M50-263,
1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario K1A 0R6 (CA).
ZHOU, Xiang [CN/CN]; State Key Lab of Optoelectronic
Materials and Technologies, Zhongshan (Sun Yat-Sen)
University, Zhongshan 510275 (CN). **BLOCHWITZ-NI-
MOTH, Jan** [DE/DE]; Louisenstrasse 8, 01099 Dresden
(DE). **PFEIFFER, Martin** [DE/DE]; Scharfenberger
Strasse 1, 01139 Dresden (DE).

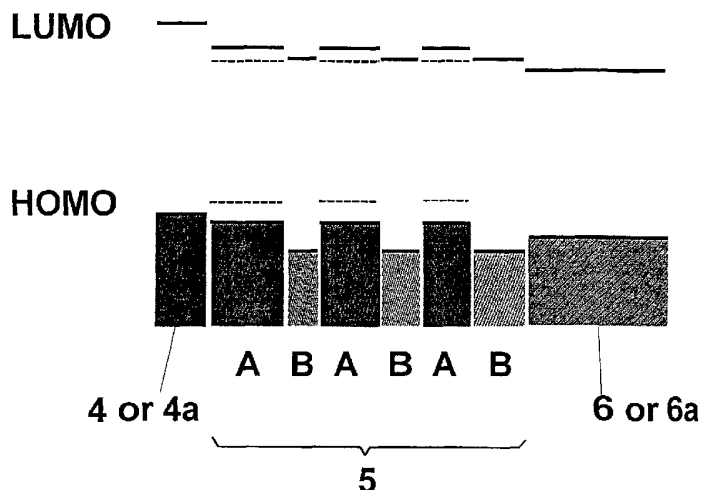
(74) **Anwalt: ADLER, Peter**; Lippert, Stachow, Schmidt &
Partner, Krenkelstrasse 3, 01309 Dresden (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PHOSPHORESCENT LIGHT-EMITTING COMPONENT COMPRISING ORGANIC LAYERS

(54) **Bezeichnung:** PHOSPHORESZENTES LICHTEMITTIERENDES BAUELEMENT MIT ORGANISCHEN SCHICHTEN



(57) **Abstract:** The invention relates to a light-emitting component comprising organic layers and emitting triplet excitonic states (phosphorescent light) with increased efficiency. Said component comprises a layer sequence having a hole-injecting contact (anode), at least one hole-injecting and transporting layer, a layer system in the light emission zone, at least one electron-transporting and injecting layer, and an electron-injecting contact (cathode). The inventive component is characterised in that the light-emitting zone consists of a row of heterojunctions with materials A and B (ABAB...) which form interfaces of type "staggered type II". One material (A) exhibits hole-transporting or bipolar transport characteristics and the other material (B) exhibits electron-transporting or bipolar transport characteristics. At least one of the two materials A or B is mixed with a triplet-emitter-dopant which is able to efficiently convert its triplet excitonic energy into light.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/100880 A2



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf ein Licht emittierendes Bauelement mit organischen Schichten und Emission von Triplet-Exzitonen Zuständen (phosphoreszentes Licht) mit erhöhter Effizienz, aufweisend eine Schichtreihenfolge mit einem löcherinjizierendem Kontakt (Anode), einer oder mehrerer löcherinjizierender- und transportierender Schichten, einem System von Schichten in der Lichtemissionszone, einer oder mehrere Elektronentransport- und Injektionsschichten und einem Elektronen injizierendem Kontakt (Kathode), dadurch gekennzeichnet, dass die lichtemittierende Zone aus einer Reihe von Heterojunctions mit den Materialien A und B (ABAB...) besteht, welche Grenzflächen vom Typ "staggered Typ II" bilden, wobei ein Material (A) löchertransportierende oder bipolare Transporteigenschaften aufweist und das andere (B) elektronentransportierende oder bipolare Transporteigenschaften aufweist, und wobei mindestens eines der beiden Materialien A oder B mit einem Triplet-Emitter-Dotanden gemischt ist, der in der Lage ist, effizient seine Triplet-Exzitonen-Energie in Licht umzuwandeln.

Phosphoreszendes lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten

Die Erfindung bezieht sich auf ein phosphoreszendes lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere eine organische Leuchtdiode (OLED) mit erhöhter Strom und Quanteneffizienz durch eine neuartige Struktur der Emissionszone nach den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 2.

Organische Leuchtdioden sind seit der Demonstration niedriger Arbeitsspannungen von Tang et al. 1987 (C.W. Tang et al. Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 913) aussichtsreiche Kandidaten für die Realisierung großflächiger Displays. Sie bestehen aus einer Folge dünner (typischerweise 1 nm bis 1 μ m) Schichten aus organischen Materialien, welche bevorzugt im Vakuum aufgedampft (kleine Moleküle OLEDs) oder aus der Lösung z.B. durch Schleudern aufgebracht (polymere OLEDs = PLEDs) werden. Nach elektrischer Kontaktierung durch Metallschichten bilden organische Dünnschichten vielfältige elektronische oder optoelektronische Bauelemente, wie z.B. Dioden, Leuchtdioden, Photodioden und Transistoren, die mit ihren Eigenschaften den etablierten Bauelementen auf der Basis anorganischer Schichten Konkurrenz machen. Die Kontakte lichtemittierender Bauelemente sind typischerweise ein transparenter Kontakt (z.B. Indium-Zinn-Oxid – ITO als Anode) und ein metallischer Kontakt mit einer niedrigen Austrittsarbeit als Kathode. Andere OLEDs sind semitransparent (dünner Metall Kontakt – ITO Struktur) andere voll transparent (beide Kontakte ITO). Damit Licht von der aktiven Zone im Bauelement emittiert werden kann (die Emissionszone bzw. die Emissionsschicht bzw. -schichtreihenfolge) müssen Ladungsträger in das Bauelement injiziert werden und innerhalb der organischen Schichten transportiert werden. Mittels einer angelegten Spannung werden Löcher von der Anode in ein organisches Material mit besserer Löcherleitfähigkeit (Löchertransportmaterial) und Elektronen von der Kathode in ein elektronenleitendes Material injiziert. Die Ladungsträger treffen sich in der Emissionszone, dort rekombinieren sie und bilden Exzitonen. Diese zerfallen später unter Lichtaussendung oder Abgabe ihrer Energie an die Moleküle.

Die Vorteile einer solchen LED auf Basis organischer Moleküle verglichen mit den seit langem bekannten anorganischen LEDs sind die Möglichkeiten, organische Materialien auf große, potentiell flexible Flächen aufzutragen. Dadurch können sehr große Displays hergestellt werden. Ausserdem sind die org. Materialien relativ preiswert in ihrer Produktion und der Herstellung der organischen Schichten. Weil sie außerdem einen niedrigen

Brechungsindex aufweisen, kann das erzeugte Licht einfach (mit hoher Effizienz) ausgekoppelt werden.

Die normale Struktur einer OLED enthält einige oder alle der folgenden organischen Schichten (vgl. Bild 1):

1. Substrat,
2. Grundelektrode, z.B. löcherinjizierend (Anode), typischerweise transparent,
3. Löcher injizierende Schicht,
4. Löcher transportierende Schicht (HTL),
 - 4a. evtl. Blockschicht, löcherseitig,
5. Licht emittierende Schicht (EL),
 - 6a. evtl. Blockschicht, elektronenseitig,
6. Elektronen-Transportschicht (ETL),
7. Elektronen injizierende Schicht,
8. Deckelektrode, meist ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit, Elektronen injizierende (Kathode),
9. Kapselung, um Umwelteinflüsse (Luft, Wasser) auszuschließen.

Dies ist der allgemeinste Fall, meistens werden einige Schichten weggelassen (außer 2., 5. und 8.), oder aber eine Schicht kombiniert in sich mehrere Eigenschaften. Im oben beschriebenen Bauelement verläßt das Licht die OLED durch die transparente Basiselektrode. Andere Strukturen wurden demonstriert, bei denen die Schichtstruktur invertiert ist (Anode oben, Lichtemission durch Kathode und Substrat) (G. Gu, V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett., **68**, 2606 (1996), US Patent Nr. 5,703,436 (S.R. Forrest et al.), eingereicht am 6.3.1996; US Patent Nr. 5,757,026 (S.R. Forrest et al.), eingereicht am 15.4.1996; US Patent Nr. 5,969,474 (M. Arai), eingereicht am 24.10.1997) oder durch Anode und Kathode.

Wie bei Egusa et al. (US Patent No. 5,093,698, eingereicht am 12.2.1991) und Pfeiffer et al. (Patentanmeldung DE 100 58 578.7, eingereicht am 25.11.2000) beschrieben, können die Ladungstransportschichten (3 und 4, bzw. 6 und 7) dotiert sein, um ihre Leitfähigkeit zu erhöhen. Um dann die Strom und Quanteneffizienz (Stromeffizienz = Lichtemission pro Strom – cd/A – Quanteneffizienz = emittierte Photonen pro injizierten Ladungsträger) hoch zu halten werden Blockschichten (4a, 6a) benötigt. Diese verhindern eine Bildung von Exzitonen (Patentanmeldung Nr. DE 100 58 578.7). Diese Blockschichten haben zwei wichtige Aufgaben zu erfüllen:

1. Sie müssen die Injektion von Minoritätsladungsträgern von der Emissionszone (5) in die

Ladungsträgertransportschichten (Elektronen in 4, Löcher in 6) verhindern. In den meisten Fällen erfüllen die Ladungsträgertransportschichten (4,6) bereits diese Forderung. Dann ist die zweite Eigenschaft der Blockschichten wichtig:

2. Sie müssen Exziplexbildung zwischen Majoritätsladungsträgern in den Ladungsträgertransportschichten (Löcher in 4, bzw. Elektronen in 6) und Ladungsträger mit unterschiedlichem Vorzeichen in der Emissionszone (5) an der Grenzfläche zwischen der Emissionschicht und der jeweiligen Ladungsträgertransportschicht verhindern. Diese Exziplexe, welche nichtstrahlend rekombinieren und somit die Effizienz der OLED verringern, werden gebildet, wenn die Exziplexenergie geringer ist, als die Energie eines Exzitons in der Emissionszone. In diesem Fall kann der Exziplex nicht in ein Exziton in der Emissionszone umgewandelt werden. Die Ursache dieses Verhaltens ist eine zu hohe Barriere für die Majoritätsladungsträger aus den Transportschichten (4, bzw. 6) in die Emissionszone (5). Diese Barriere wird bestimmt durch die HOMO (Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals) Differenz für Löcherinjektion von ihrer Transportschicht (4) in die Emissionszone (5) und die LUMO (Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals) Differenz von 6 in Schicht/en 5. Dieser Prozess kann durch die Wahl geeigneter Blockschichten (4a, 6a) verhindert werden. Diese müssen hinsichtlich ihrer HOMO/LUMO Lagen so angepasst werden, dass sie Minoritätsladungsträger am Verlassen der Emissionszone behindern können. Das heisst, dass unter angelegter Spannung die Majoritätsladungsträger in den Transportschichten (4, 6) nicht zu sehr an der Injektion in die Blockschichten (4a, 6a) gehindert werden – mittlere Barriere. Gleichzeitig müssen die Minoritätsladungsträger aus der Emissionszone (5) an der Grenzfläche zu den Blockschichten (Elektronen an 4a, Löcher an 6a)) effizient geblockt werden – hohe Barriere. Zusätzlich muss die Barrierenhöhe für Majoritätsladungsträgerinjektion von den Blockschichten (4a, 6a) in die Emissionzonenschichten (5) klein genug sein, um Exziplexbildung zu verhindern – kleine Barriere.

Im einfachsten Fall besteht die Emissionszone (5) nur aus einer Schicht (Tang et al. US 4356429, 1982, C.W. Tang et al. Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 913). Diese Schicht kombiniert dann Elektronen- und Löchertransport, Exiztonenbildung und Zerfall. Diese vielfältigen Anforderungen machen es schwer, geeignete Materialien zu finden, um die Effizienz zu optimieren. Beispielsweise ist das Standard-Emitter-Material Alq3 (aluminium-tris-quinolate,

HOMO=-5,7eV, LUMO=-2,9eV) ein relativ guter Elektronentransporter. Es hat eine große Stokesverschiebung (Emission rotverschoben gegenüber der Absorption, daher keine Re-Absorption), aber eine schlechte Löcherleitfähigkeit. Daher findet die Exzitonenbildung in einem Bauelement mit Alq3 als Emittiermaterial nahe der Grenzfläche zur Löchertransportschicht (4 oder 4a) statt. Die Auswahl dieser Grenzfläche ist dann extrem wichtig für die Effizienz der OLED. Das ist die Ursache, warum für OLEDs der Effekt der Grenzflächenrekombination wichtiger ist als für anorganische LEDs: Weil der Ladungsträgertransport in organischen Schichten oft auf eine Ladungsträgersorte limitiert ist und die Ladungsträger auf den organischen Molekülen stärker lokalisiert sind als im anorganischen Fall ist die Rekombinationszone (wo ein großer Überlapp zwischen den Ladungsträgerdichten beider Ladungsträgersorten besteht) meist nahe einer internen Grenzfläche, wo Ladungsträger geblockt werden.

Die Photolumineszenzquantenausbeute (der Anteil der strahlend rekombinierenden Exzitonen) ist bei allen organischen Materialien limitiert durch das sog. „aggregate quenching“, der verringerten Effizienz der Lichtaussendung wenn die Moleküle eng gepackt vorliegen. Die Photolumineszenzquantenausbeute einer reinen Alq3 Schicht liegt daher zwischen 10 und 25% (C.W. Tang et al. J. Appl. Phys. **65** (1989) 3610; H. Mattoussi et al. J. Appl. Phys. **86** (1999) 2642), niedriger als für Alq3 in der Lösung (>50%).

Daher wird der Emissionszone oft ein zusätzliches Emitter-Molekül beigemischt (in der Literatur auch oft als Dotierung bezeichnet, aber von der oben erwähnten Dotierung zur Erhöhung der Leitfähigkeit zu unterscheiden) (Tang et al. US 4769292, 1988, C.W. Tang et al. J. Appl. Phys. **65** (1989) 3610). Das hat den Vorteil, dass der Emitter nicht mehr konzentriert vorliegt und eine höhere Quantenausbeute der Lichtemission aufweist. Photolumineszenzquantenausbeuten bis zu 100% werden beobachtet (H. Mattoussi et al. J. Appl. Phys. **86** (1999) 2642). Die Emitter-Dotanden nehmen nicht am Ladungsträgertransport teil. Die Exzitonenbildung auf den Emitter-Dotanden kann auf zwei Wegen erfolgen:

1. Entweder direkt auf dem Emitter-Molekül, wenn dieses als Ladungsträgerfalle (-trap) wirkt,
2. oder via Energieübertrag von den Wirtsmolekülen.

Auf diese Weise kann die Strom- und Quanteneffizienz einer OLED erhöht werden, von z.B. typischerweise 5 cd/A für OLEDs mit reinem Alq3 als Emitter bis auf 10 cd/A (J. Blochwitz et al. Synth. Met. **127** (2002) 169) mit einem Emitterdotanden, der von Singlet-Exzitonen-

Zuständen emittiert. (z.B. einem Quinacridon oder einem Laser-Farbstoff, wie Coumarin, z.B. Coumarin6 HOMO=-5,4eV, LUMO=-2,7eV). Die Konzentration liegt typischerweise bei 1 mol-%. Für oben erwähnte Singlet-Exzitonen, die einen Spin von 0 aufweisen und bei bipolarer Ladungsträgerinjektion nur zu ca. 25% gebildet werden, findet der Energieübertrag über einen sog. Förster-Prozess statt. Die Reichweite dieses Prozesses entspricht ungefähr der Dotierungskonzentration von 1%.

Ein weiterer Weg, um die Effizienz der OLEDs zu erhöhen, ist die Beimischung von Molekülen, welche in der Lage sind von Triplet-Zuständen (Exzitonenspin=1) zu emittieren (Moleküle mit starker Spin-Bahn Kopplung) (Thompson et al. US 6303238B1, 1997). Diese werden mit ca. 75% Wahrscheinlichkeit gebildet. Für spezielle Materialien die Singlet und Triplet Zustände mischen sind daher theoretisch 100% interne Effizienz der OLED möglich (T. Tsutsui et al. Jpn.J.Appl.PhysB **38** (1999) L1502; C. Adachi et al. Appl. Phys. Lett. **77** (2000), 904). Jedoch haben Triplet-Exzitonen auf org. Molekülen einige Nachteile gegenüber Singlet-Exzitonen:

1. Die Triplet-Exzitonen Lebensdauer ist lang und daher auch ihre Diffusionslänge. Daher könne Triplet-Exzitonen leichter Plätze im Bauelement (wie Störstellen, Fremdstoffe, Kontakte) erreichen, wo sie nicht-strahlend rekombinieren. Wegen ihrer langen Lebensdauer (typischerweise über 100mal länger als Singlett-Exzitonen) erreicht die Exzitonendichte Werte, wo Exziton-Exziton-Vernichtung ein Rolle spielt. Dieser Prozess limitiert die Effizienz vor allem bei hohen Stromdichten (M.A. Baldo et al. Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 4, C. Adachi et al. Appl. Phys. Lett. **77** (2000), 904).
2. Der Energietransfer ist langsamer und hat eine kürzere Reichweite (Dexter Prozess). Daher müssen die Dotierkonzentrationen bei Beimischung von Emittiermolekülen bei ca. 8 mol.-% liegen. Diese hohe Dichte an elektrischen Traps behindert denn Stromtransport und „Aggregate Quenching“ ist ein stärkeres Problem als bei Singlet-Exzitonen-Emittern.
3. Aufgrund der langen Triplet-Exzitonen-Lebensdauer kann die Dichte an Triplet-Exzitonen an Grenzflächen einen hohen Wert annehmen. Daher kann es zu Triplet-Exzitonen-Sättigung kommen. Dieser „Grenzflächen-Exzitonen Sättigungs-Prozess“ verringert die Bildung weiterer Exzitonen aus ankommenden Ladungsträgern, weshalb diese die Überlapp-Zone verlassen können. Deshalb hat die Grenzflächenzone nur eine limitierte Kapazität für Exzitonen, obwohl die Bildung von Exzitonen dort am effizientesten erfolgen kann. Die Effizienz der OLED ist daher verringert.

4. Die Triplet-Exziton Bindungsenergie ist größer als die für Singlet-Exzitonen (bis 1.5eV verglichen zu ungefähr 0.5eV). Daher ist ein Energieübertrag von einem Grenzflächen-Ladungsträgerpaar mit Spin=1 („Triplet Exziplex“, eine Ladungsträger auf dem Material der Emissionszone (5), das andere auf der angrenzenden Schicht z.B. 4, bzw. 4a für ein Loch, 6, bzw. 6a für ein Elektron) zu einem Schicht-Exziton auf beiden Schichten, entweder auf dem Material der Emissionzone (5) oder auf dem Material der jeweils angrenzenden Transportschichten (4, bzw. 4a, 6, bzw. 6a) möglich. Das auf den Transportschichten erzeugte Triplet-Exziton wird nichtstrahlend rekombinieren, verringert also die OLED-Effizienz. Im Gegensatz zu Singlet-Exzitonen ist dieser Prozess für Triplet-Exzitonen möglich, auch wenn eine hohe Barriere für Ladungsträgerinjektion (in die Schichten 4, 4a, 6, 6a) existiert.

Die Bedeutung von Blockschichten für die Effizienz von Triplet-OLEDs wurde von Adachi et al. und Ikai et al. gezeigt (C. Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 77 (2000), 904) und M. Ikai et al. (M. Ikai et al. Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 156). Ersterer zeigte, daß Exziton „confinement“ (Eingrenzung) der Exzitonen in der Emissionszone (durch größere Bandlücken der umgebenden Schichten) zu einer sehr hohen Quanteneffizienz auch bei geringer Dicke der Emissionszone führen kann (bis 2.5nm dünn). Ohne Exziton Blockierung verringerte sich die Effizienz drastisch bei so niedrigen Dicken. Bei einer geringen Dicke der Emissionsschicht spielt aber Triplet-Triplet-Vernichtung eine größere Rolle und minimiert die Effizienz bei hohen Stromdichten. Der Zweite (Ikai et al.) verwendete ein Löchertransportierendes Wirtsmaterial für den Triplet-Emitter-Dotanden Ir(ppy)₃ als Gastmolekül (Ir(ppy)₃ – fac-tris(2-phenylpyridine, HOMO=-5,2..-5,6eV, LUMO=-2,8..-3,0eV – bester bekannter Triplet Emitter für den grünen Spektralbereich). Ausserdem setzte er einen sehr effizienten Exzitonen- und Löcherblocker (hohe Bandlücke und niedriges HOMO) ein. Das erlaubte extrem hohe Quanteneffizienzen bis nahe an das theoretische Limit von 20% (Limit abgeschätzt aus einfachen Strahlenoptikberechnungen über das Auskoppelverhalten des Lichtes, vernachlässigt sind Wellenleitungseffekte). Intern scheint also eine 100%-ige Quanteneffizienz vorzuliegen, allerdings nur für kleine Stromdichten. Für dieses Bauelement ist die Auswahl des geeigneten Blockschichtmaterials entscheidend. Aufgrund dieser Komplexität wird es schwer sein, ein ebenso passendes Blockschicht-Material für andere Emittersysteme als Ir(ppy)₃ und andere Wirtsmaterialien als TCTA (tris(N-carbazolyl)triphenylamine, HOMO=-5,9eV, LUMO=-2,7eV) zu finden. Das verwendete

Blockschichtmaterial (ein „Starburst“-artiges Perfluorinated-Phenylen) kombiniert eine extrem niedrige HOMO-Lage mit einer extrem großen Bandlücke (über 4eV). Diese große Bandlücke hat auch den Nachteil, dass Elektronen nicht mehr so gut von der Elektronentransportschicht (LUMO ca. -3eV) in die Blockschicht (LUMO -2.6eV, Barriere 0.4eV) injiziert werden können. Eine schrittweise Injektion von Elektronen in die lichtemittierende Schicht (5) wäre besser für eine niedrige Betriebsspannung der OLED. Das ist für die Löcherinjektion von ITO in das Löchertransportmaterial gezeigt worden (z.B. in MTDATA, ein Starburst-Ableger, HOMO=-5,1eV, LUMO=-1,9eV via Injektionsschicht, z.B. einem Phthalocyanin ZnPc, HOMO=-5,0eV, LUMO=-3,4eV, e.g. D. Ammermann et al. Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1, **34** (1995) 1293). Allerdings wird für eine schrittweise Elektroneninjektion von der Elektronentransportschicht (6) in die Emitterschicht (5) über die Blockschicht (6a) die Grenzfläche 6a/5 bedeutsamer, weil dann dort eine erhöhte Dichte an Elektronen und Löchern zu verzeichnen ist.

Ein Ansatz, um das Problem der Triplet-Emitter bei hohen Stromdichten zu umgehen, ist die Verwendung von „sensitized fluorescence“ mit einem phosphoreszenten Sensibilisator (M.A. Baldo et al. Nature **403** (2000), 750; B.W. D'Andrade et al. Appl.Phys.Lett. **79** (2001) 1045, Forrest et al. US 6310360B1, 1999). Hierbei kommt die Lichtemission von der Fluoreszenz der Singlet Exzitonen eines geeigneten Singlet Emitter Dotanden. Allerdings werden die Triplet Zustände auf dem Wirtsmaterial über einen zusätzlichen phosphoreszenten Sensibilisator-Dotanden (dort Mischung von Triplet und Singlet Zuständen) auf den Singlet Emitter-Dotanden übertragen. Im Prinzip ist mit diesem Ansatz auch eine 100%-ige interne Quanten-Effizienz möglich. Man kann dann die Vorteile der Singlet Emission bei höheren Stromdichten nutzen. Die Umsetzung dieses Ansatzes hat noch nicht zu herausragenden Resultaten geführt, wahrscheinlich wegen dem komplizierten Zusammenspiel der drei beteiligten Moleküle.

Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der Effizienz von Triplet OLEDs ist bekannt von Hu et al. (W. Hu et al. Appl.Phys.Lett. **77** (2000) 4271). Er verwendet für eine rot emittierende OLED mit einer reinen Schicht als Emitterschicht (5, Europium-Komplex Eu(DBM)3TPPO) eine Löcherblockschicht für „Exzitonenconfinement“, wie oben beschrieben. Wegen der langen Lebensdauer der Triplet Exzitonen ist die Vernichtung dieser durch freie Löcher ein wichtiger Prozess. Deshalb haben Wu et al. eine OLED mit einer Mehrschichtstruktur der

Emissionszone (5) vorgestellt. Die Emissionszone besteht aus mehreren (n mal) kleinen Einheiten aus dem Emitter selber und dem Blockschichtmaterial BCP (bathocuproine): {BCP 2.5nm / Eu(DBM)3TPPO 2.5nm}_n. Eine verdoppelte Effizienz konnte festgestellt werden, allerdings bei gleichzeitig erhöhter Betriebsspannung. Die Grenzflächen zwischen den beiden Halbleitern in diesem Fall ist vom Typ I („Typ I heterojunction“, siehe Bild 2 links). Diese Anordnung entsteht, wenn HOMO und LUMO-Niveaus der Materialien A (hier der Eu-complex, HOMO = 6,4eV, LUMO = 3,6eV) und B (hier BCP, HOMO = 6,7eV, LUMO = 3,2eV) so angeordnet sind, dass beide Ladungsträgertypen an den Grenzflächen zum Material B geblockt werden (beide Ladungsträgersorten befinden sich also bevorzugt auf Material A). In dem Multi-heterojunction Bauelement von Hu et al. ist die Löcherdichte hoch an der rechten Seite des Materials A (Löcher werden an der Grenzfläche Eu-Komplex zu BCP in Richtung der Kathode geblockt) und die Elektronendichte ist hoch an der linken Seite des Materials A. Daher ist der Überlapp von Löcher- und Elektronendichte nicht optimal, da beide um die Dicke der Schicht A getrennt sind. Das Argument von Hu et al. ist, dass die BCP Zwischenschichten die Löcherdichte in der Emissionsschicht minimiert. Dies ist allerdings nicht wünschenswert, da dies die Betriebsspannung der OLED erhöht. Ausserdem benötigt man für Triplet-OLEDs den Ansatz der Emitter-Dotierung („aggregate quenching“), um hohe Effizienzen zu erreichen. Für diese ist die Multiheterojunction vom Typ I nicht mehr leicht realisierbar, da dies den Einsatz eines Blockschichtmaterials mit einer extrem hohen Bandlücke voraussetzen würde.

In einer typischen OLED, wie in Bild 1 dargestellt, hat die Löcherblockschicht (6a) die Funktion Löcher effizient am Verlassen der Emitterzone (5) zu behindern. Für Triplet-Emitter OLEDs besteht die Emissionszone typischerweise aus einem Wirtsmaterial mit hoher Bandlücke (wie CBP – dicarbazole-biphenyl einem bipolaren Transport Material, HOMO=-6,3eV, LUMO=-3,0eV; BCP, OXD7 – bis(butylphenyl)oxadiazole, HOMO=-6,4eV, LUMO=-2,9eV, TAZ – phenyl(naphtyl)phenyl-triazole = typische Elektronen Transporter, TCTA – tri(carbazolyl)triphenylamine einem Löchertransportmaterial). Die Bandlücken sind zwischen 3.2 und 3.5eV (diese Materialien würden unter Photoanregung blaues Licht emittieren). Diese Wirtsmaterialien werden gemischt mit Triplet-Emitter-Dotanden mit geringerer Bandlücke (ca. 2.4eV für grüne Emission, z.B Ir(ppy)₃). Diese große Differenz zwischen den Bandlücken der Materialien hängt mit der Natur der Triplet Exzitonen zusammen: die Exzitonen-Bindungsenergie für Triplet Exzitonen auf organischen Materialien

ist hoch. Daher hat ein Triplet-Exziton auf dem Wirtsmolekül eine niedrigere Energie als der Bandlücke entspricht. Damit noch ein effizienter Energieübertrag des Triplet Exzitons von dem Wirt zum Dotanden stattfinden kann, muss dieser auch eine niedrigere Bandlücke aufweisen. Daher ist das typische Wirtsmaterial für grüne Singlet-Emitter-Dotanden, Alq₃, auch nicht mehr als Wirt für Triplet-Emitter-Dotanden geeignet. Wegen der hohen Bandlücke der Emissionszonen- Wirtsmoleküle müssen für die Blockschichten auch Materialien mit hoher Bandlücke eingesetzt werden. Ein Beispiel für ein Löcher blockendes Material (von Schicht 5 zu 6a) ist BCP oder BPhen (Bphen – bathophenanthroline, Bandlücke ca. 3.5eV, HOMO=-6,4eV, LUMO=-3,0eV). Die Bandlücke von BPhen ist nur wenig größer als die eines typischen Wirtsmaterials (z.B. TCTA: 3.4eV zu 3.2eV), es muss aber effizient Löcher blocken können, daher muss sein HOMO tief liegen. Bei dieser, für Triplet emittierende OLEDs typischen Anordnung, bildet die Grenzfläche zwischen den Materialien A und B (A= emitting layer material in 5, B= blocking layer material in 6a) eine sog. „Staggered Typ II heterojunction“ (siehe Bild 2, rechte Seite). Die wesentliche Eigenschaft dieser Grenzfläche ist, dass beide Ladungsträgersorten an derselben Grenzfläche (nur auf unterschiedlichen Seiten) geblockt werden, also Löcher auf ihrem Weg von der Anode zur Kathode und Elektronen auf dem Weg von der Kathode zur Anode. Weil die erhöhte Dichte an Ladungsträgern beider Sorte nur durch eine Monolage Moleküle getrennt ist, ist Grenzflächenrekombination möglich. Diese Rekombination ist nur dann effizient hinsichtlich Lichterzeugung, falls diese Grenzflächen-Exzitonen in Exzitonen auf A und später auf dem Triplet Dotand in A (z.B. Ir(ppy)₃ in TCTA) transferiert werden können. Hier muss beachtet werden, dass ein Elektronenübertrag von B zu A (welcher zu Triplet Emission von A aus führt) in den meisten Fällen energetisch bevorzugt ist (auch wenn eine hohe LUMO-Barriere vorhanden ist), da das Elektron auf ein bereits positiv geladenes Molekül in A übergeht. Das LUMO Niveau in A muss nicht erreicht werden, da der energetisch stabilisierte Triplet-Zustand auf A direkt erreicht werden kann. Mit den gleichen Argumenten ist natürlich auch eine Bildung eines Exzitons auf B möglich. B ist allerdings das Blockschichtmaterial und daher nicht in der Lage, von seinem Triplet-Zustand strahlend zu rekombinieren. Dies verringert die Effizienz der OLED. Wegen der hohen Bindungsenergie des Triplet Exzitons (bis 1.5eV) ist es also nicht ohne weiteres möglich, in einer OLED eine „staggered Typ II heterojunction“ zu bilden, welche in der Lage ist, Triplet Exzitonen nur auf dem Material (im bisherigen Beispiel A) zu erzeugen, wo effiziente Lichterzeugung von Tripletzuständen aus möglich ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es also, eine Bauelementestruktur vorzuschlagen, in der alle erzeugten Tripletexzitonen zur Lichtaussendung in der Lage sind, bzw. vorher alle Ladungsträger im Bauelement zu Triplet-Exzitonen rekombinieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Gemäß der Erfindung findet die Generation von Triplet Exzitonen an mindestens einer internen Grenzfläche vom Typ „staggered Typ II heterojunction“ zwischen zwei Materialien A (Löchertransportmaterial oder bipolares Transportmaterial) und B (Elektronentransportmaterial oder bipolares Transportmaterial) statt. Die energetische Anordnung zwischen A und B ist derart, dass ein Grenzflächen Ladungsträgerpaar mit Gesamtspin 1 (Triplet) bestehend aus einem Loch auf A und einem Elektron auf einem direkt benachbarten Molekül vom Typ B eine Energie besitzt die hoch genug ist, dass es effizient in Triplet Exzitonen entweder auf A oder/und auf B umgewandelt werden kann. In Folge der Bauelementstruktur können alle auf A oder/und B generierten Triplet Exzitonen effizient in sichtbares Licht transformiert werden.

Für die Emissionszone (5) sind Multiheterojunctions vom Typ II („staggered Typ II“) vorgesehen. Die Struktur der Emissionszone (5) entspricht folgender Anordnung: Material A – Material B – Material A – Material B.... ($[AB]_n$), wobei die folgenden Ausführungen und Eigenschaften möglich sind:

- Das Material A ist ein Löchertransportmaterial (und Wirt für Triplet Emitter Dotanden). Material B ist ein Elektronentransportmaterial (und Wirt für Triplet Emitter Dotanden).
- Material A kann ein bipolares Transportmaterial sein (und Wirt für Triplet Emitter Dotanden) und Material B ist ein Elektronentransportmaterial (und Wirt für Triplet Emitter Dotanden).
- Material A kann ein Löchertransportmaterial sein (und Wirt für Triplet Emitter Dotanden) und Material B ist ein bipolares Transportmaterial (und Wirt für Triplet Emitter Dotanden).

Es ist auch im Sinne der Erfindung wenn nur ein Material A oder B mit einem Triplet-Emitter Dotanden dotiert ist. Die energetische Anordnung der HOMO und LUMO Niveaus zwischen A und B muß vom Typ: „staggered Typ II heterojunction“ (Bild 2 rechte Seite, Bild 3) sein. Löcher werden also auf ihrem Weg von der Anode zur Kathode und Elektronen auf ihrem Weg von der Kathode zur Anode an jeder Grenzfläche AB aufgehalten. Die Block-Effizienz (hauptsächlich bestimmt durch die Barrierenhöhe) kann unterschiedlich für Elektronen und Löcher sein. In einem Spezialfall der vorliegenden Erfindung wird eine Sorte von Ladungsträgern nicht geblockt. Die Grenzfläche soll in diesem Fall auch als vom Typ „staggered Typ II heterojunction“ angesehen werden. Die Nummer n der Grenzflächen in der Emissionszone kann 1 oder größer als 1 sein. (z.B. $n=3$ in Bild 3). Wenn $n=1$ ist, müssen beide Materialien A und B mit einem Triplet-Emitter-Dotanden dotiert sein, damit der Aufbau im Sinne der vorliegenden Erfindung ist. Die Schichtdicken der Schichten ABABAB... müssen nicht gleich sein, vielmehr sollten sie so gewählt werden, dass eine gleichmäßige Verteilung der Ladungsträger in der Emissionszone möglich ist und die Dichte der Ladungsträger an jeder internen Grenzfläche hoch ist. Diese Nichtgleichverteilung ist besonders dann wichtig, wenn eines der Materialien A und B ein stärkerer Blocker für eine der beiden Ladungsträgersorten ist (z.B. Löcher bei der Energieniveauanordnung dargestellt in Bild 3). Dann sollte die entsprechende Schichtdicke (im Beispiel von Material B) dünn genug sein, dass genug Ladungsträger hindurch tunneln können.

Im Falle, dass nur eine der beteiligten Schichten mit einem Triplet-Emitter-Dotanden dotiert ist (wie in Bild 3, nur das Material A), dient die andere Schicht dazu, die Dichte der Elektronen und Löcher an den Heterojunction-Grenzflächen hoch zu halten. Das bedeutet, dass dieses Material effizient Löcher blocken muss falls es ein Elektronentransportmaterial ist, bzw. effizient Elektronen blocken muss, falls es ein Löchertransportmaterial ist. Das heisst auch, dass das undotierte Material eine höher Bandlücke aufweisen muss als das mit dem Triplet Emitter dotierte Material. Darüberhinaus muss die Energie der Triplet Exzitonen im undotierten Material größer oder gleich der Energie der Triplet Exzitonen in dem dotierten Material sein. Dann ist gewährleistet, dass in dem Falle, dass ein Exziton auf dem undotierten Material (z.B. B) gebildet wurde, dieses zur nächsten Grenzfläche AB diffundieren kann und dort seine Energie an ein Triplet-Exziton auf dem dotierten Material (hier dann A) abgeben kann, bzw. ein effizienter direkter Transfer der Triplet-Exzitonen Energie auf den Triplet-Emitter-Dotanden (hier in A) möglich ist. Wegen der langen Lebensdauer der Triplet Exzitonen auf B wird dieser Energieübertrag mit nahezu 100% Wahrscheinlichkeit

stattfinden.

Im Falle, dass die Exzitonendichte an den internen Grenzflächen AB so hoch ist, dass der Effekt der „Grenzflächen-Exzitonen-Sättigung“ dominant wird, erlaubt die hier vorliegende Struktur ebenso, dass Ladungsträger, welche die erste Grenzflächenzone AB verlassen haben, bei der nächsten Grenzfläche AB zu Triplet-Exzitonen rekombinieren können.

Der Aufbau der Emissionszone (5) aus mehreren Grenzflächen vom Typ „staggered Typ II heterojunction“ erlaubt es parallel:

- dass alle Löcher und Elektronen rekombinieren können ohne den gegenüberliegenden Kontakt zu erreichen,
- dass alle Löcher und Elektronen nahe einer aktiven Grenzfläche in der Emissionzone rekombinieren,
- dass alle Exzitonen die Emissionszone nicht verlassen können
- und dass alle Exzitonen in Bereichen der Emissionszone erzeugt werden, wo diese in der Lage sind, ihre Energie auf die in der gesamten Emissionzone oder Teilen der Emissionszone befindlichen Triplet-Emitter-Dotanden zu übertragen.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht, alle genannten Probleme herkömmlicher Triplet-OLEDs zu vermeiden und die höchste mögliche Effizienz einer solchen OLED zu erzielen, ohne weitere Einschränkungen bei der Auswahl der Materialien, welche man benötigt, um weitere Eigenschaften (wie niedrige Betriebsspannung) zu optimieren.

Zur Beschreibung der vorliegenden Erfindung an Ausführungsbeispielen, zeigen die folgenden Bilder:

Bild 1 ein schematisches Energiediagramm einer eingangs beschriebenen bekannten OLED Struktur, ohne angelegte Spannung, Bandverbiegungs- oder Grenzflächeneffekteinflüsse auf die Energieniveaus

Bild 2 links: ein schematisches Energiediagramm zwischen Material A und B mit einer Energieniveau-Anordnung entsprechend einer „Typ I heterojunction“ rechts: das Gleiche für eine „staggered Typ II heterojunction“ Anordnung der Grenzfläche zwischen A und B, in diesem Beispiel ist der Löcherblockeffekt größer dargestellt (höhere Barriere)

Bild 3 ein schematisches Energiediagramm einer Multi-Heterojunction-Struktur vom Typ „staggered Typ II heterojunction“ mit $n=3$ (ABABAB), hier ist nur Material A mit einem Triplet-Emitter-Dotanden dotiert, zur Vollständigkeit sind die Energielagen der umgebenden Schichten ebenso dargestellt (4, bzw. 4a; 6 bzw. 6a)

Bild 4 eine schematische Situation in einer Anordnung wie sie im BEISPIEL 2 (unten) beschrieben, ABABAB Struktur

Bild 5 eine schematische Situation in einer Anordnung wie sie im BEISPIEL 3 (unten) beschrieben, AB Struktur (A und B sind dotiert)

Bild 6 Stromeffizienz (current efficiency) vs. Stromdichte-Kennlinien für eine STANDARD OLED, eine OLED wie in BEISPIEL 4 ($n=2$) und einer OLED wie in BEISPIEL 3 ($n=1$ mit dotierter Löchertransportschicht und dotierter Elektronentransportschicht).

Eine bevorzugte Ausführung der vorliegenden Erfindung wird jetzt vorgestellt. Es zeigt den allgemeinen Fall der Multi-Heterojunction innerhalb der Emissionsszone (5).

Die OLED mit Emission von den Triplet Exzitonen besteht aus folgenden Schichten:

BEISPIEL 1

1. Substrat,
2. Grundlektrode, z.B. Löcherinjektion (Anode),
3. Löcherinjektionsschicht,
4. Löchertransportschicht (HTL),
- 4a. evtl. Blockschicht, löcherseitig,

Lichtemissionszone = Multi-Heterojunction ($n=3$)

5A1d. Löchertransportmaterial (oder bipolares Transportmaterial), dotiert mit Emitter-Dotand,

5B1d or 5B1u. Elektronentransportschicht (oder bipolare Transportschicht), evtl. dotiert mit Emitter-Dotand,

5A2d. Löchertransportmaterial (oder bipolares Transportmaterial), dotiert mit Emitter-Dotand,

5B2d or 5B2u. Elektronentransportschicht (oder bipolare Transportschicht), evtl. dotiert mit Emitter-Dotand,

5A3d. Löchertransportmaterial (oder bipolares Transportmaterial), dotiert mit Emitter-Dotand,

5B3d or 5B3u. Elektronentransportschicht (oder bipolare Transportschicht), evtl. dotiert mit Emitter-Dotand,

6. Elektronentransportschicht (ETL),

7. Elektroneninjektionsschicht,

8. Deckelektrode (Kathode),

9. Kapselung,

wobei die Grenzfläche ABAB... vom Typ „staggered Typ II heterojunction“ sind.

Eine typische Realisierung der soeben beschriebenen Ausführung ist die folgende Materialsequenz (vgl. Bild 4). Diese Materialien sind Beispiele, welche eine Schichtsequenz in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung demonstrieren sollen:

BEISPIEL 2

1. Glassubstrat,

2. ITO-Anode,

4. Starburst (MTDATA) dotiert mit F4-TCNQ 100nm (Leitfähigkeitserhöhung),

4a. TPD (triphenyldiamine) 5nm, HOMO=-5,4eV, LUMO=-2,4eV,

Lichtemissionszone = Multi-Heterojunction (n=3)

5A1d. TCTA dotiert mit Ir(ppy)₃ als Triplet Emitter 10nm,

5B1u. Bphen 5nm

5A2d. TCTA:Ir(ppy)₃ 15nm,

5B2u. BPhen 5nm

5A3d. TCTA:Ir(ppy)₃ 2nm,

5B3u. Bphen 10nm

6. Alq₃ 40nm,

7. LiF (lithium-fluoride) 1nm,

8. Aluminium (cathode).

In diesem Fall ist die Grenzfläche AB so ausgeführt, dass Löcher effizienter an der Grenzfläche AB geblockt werden. Das ist notwendig, da nur Material A mit dem Emitter Dotanden dotiert ist, und daher die höhere Ladungsträgerdichte im Material A sein sollte. Noch wichtiger aber ist die Tatsache, dass die Triplet Exzitonen in B eine größere Energie als die in A besitzen. Daher können die auf B erzeugten Exzitonen später in Exzitonen auf A (oder dem Emitter Dotand in A) umgewandelt werden.

Aus der Energieniveauanordnung in Bild 4 sieht man, dass

- Exzitonen, welche in der inneren Triplet-Emitter dotierten Schicht TCTA erzeugt werden (5A2, dieselben Argumente gelten auch für die Schichten 5A1 und 5A3), können diese nicht verlassen, weil der Triplet Zustand auf BPhen einen höhere Energie aufweist.
- Exzitonen, welche in den Schichten 5B1 und 5B2 erzeugt werden, können in beide Richtungen zu einer Grenzfläche mit TCTA:Ir(ppy)₃ diffundieren, wo sie in Triplet Exzitonen auf TCTA oder auf Ir(ppy)₃ umgewandelt werden können (kleinere Energie dieser Triplet-Exzitonen). Diese rekombinieren unter Lichtaussendung.
- Löcher, welche durch die Emissionszone gelangen, können später an der Grenzfläche zwischen 5A3 und 5B3 zu Triplet Exzitonen rekombinieren, hauptsächlich zu solchen auf 5A3 (hier TCTA:Ir(ppy)₃).
- Elektronen, welche durch die Emissionzone gelangen, können später an der Grenzfläche zwischen 5A1 und 4a mit Löchern an dieser Grenzfläche rekombinieren (diese werden an der Grenzfläche 4a zu 5A1 schwach geblockt). Dort können Sie Exzitonen auf TCTA oder Ir(ppy)₃ bilden (in 5A1).

Die Dicken der verschiedenen Schichten sind so gewählt, dass eine gute Balance zwischen Löchern und Elektronen innerhalb der Emissionszone erreicht wird (Balance zwischen Blockeffekten und Ladungsträgertransport). Deshalb ist die Dicke der letzten TCTA:Ir(ppy)₃ Schicht (5A3) geringer als die der Schichten 5A1 und 5A2. Das erlaubt eine gute Elektroneninjektion in die anderen Emitterdotierten Schichten (5A1 und 5A2), weil TCTA eine relativ geringe Barriere für Elektroneninjektion, aber eine niedrige Elektronenbeweglichkeit aufweist. Die Dicke der Schicht 5A3 ist aber groß genug, damit die restlichen Löcher, welche diese Schicht erreichen, mit den dort vorhandenen Elektronen rekombinieren können. Alle injizierten Löcher und Elektronen werden innerhalb der Emissionszone rekombinieren und später strahlend zerfallen, weil alle gebildeten Exzitonen in der Lage sind einen Teil der Emissionszone zu erreichen, in dem sie über Triplet-Emitter-Dotanden zerfallen können. Die OLED würde ebenso gut funktionieren, wenn das Blockschicht- und Elektronentransportmaterial (BPhen) innerhalb der Emissionzone ebenso mit dem gleichen oder einem anderen Triplet-Emitter-Dotanden dotiert wäre.

Die Anzahl der Heterojunctions, welche $n=3$ in den beiden vorigen Beispielen war, kann

höher oder niedriger sein. Im Fall von $n=1$, müssen beide Materialien A und B der Heterojunction mit einem Triplet-Emitter-Dotanden dotiert sein, um eine Struktur in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung zu erhalten. Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel mit Beispiel-Materialien ist (vgl. Bild 5):

BEISPIEL 3

1. Substrat,
2. Grundlektrode, z.B. ITO-Anode,
3. Löcherinjektionsschicht, z.B. ein Phthalocyanin,
4. Löchertransportschicht, z.B. MTDATA:F4-TCNQ,
- 4a. Blockschicht auf der Löcherseite, z.B. TPD

Lichtemissionszone = Multi-Heterojunction ($n=1$)

- 5A1d. Löchertransportschicht, dotiert mit Emitter Dotanden, z.B. TCTA:Ir(ppy)₃,
- 5B1d. Elektronentransportschicht und Löcherblockschicht, dotiert mit Emitter Dotanden, z.B. BPhen:Ir(ppy)₃,
- 6a. Blockschicht auf Elektronenseite, z.B. BCP,
6. Elektronentransportschicht, z.B. Alq₃,
7. Elektroneninjektionsschicht, z.B. LiF,
8. Deckelektrode (Kathode), z.B. Aluminium.

Die Exzitonenbildung findet in dieser OLED Struktur wiederum nahe der Grenzfläche 5A1 und 5B1 statt (weil diese ein „stagered Typ II heterojunction“ bildet). Grenzflächen-Exzitonen können ihre Energie entweder auf ein Triplet Exziton in der Schicht 5A1 oder 5B1 übertragen. Beide Schichten sind mit einem Triplet-Emitter Dotanden dotiert. Dort können Sie diffundieren, werden aber an den Grenzflächen zu 4a und 6a aufgehalten und zerfallen daher strahlend in den dotierten Schichten. Die Verwendung von Löchertransportmaterialien und Elektronentransportmaterialien, beide dotiert mit einem Triplet-Emitter, erlaubt es, dass alle Exzitonen strahlend rekombinieren können.

In Bild 6 ist die Stromeffizienz-Stromdichte Kennlinie einer Probe in Übereinstimmung mit Ausführungsbeispiel BEISPIEL 3 gezeigt. Die exakte OLED Struktur ist: ITO / 100nm p-dotiertes MTDATA (4) / 10nm Ir(ppy)₃ dotiertes TCTA (5A1d) / 10nm Ir(ppy)₃ dotiertes Bphen (5B1d) / 40nm Bphen (6) / 1nm LiF (7) / Al (8). In dieser Ausführung vereint die Schicht (4) Löchertransport- und Blockschichteigenschaften.

Im Folgenden wird ein weiteres Ausführungsbeispiel mit Beispielmaterialien präsentiert und deren optoelektronische Eigenschaften werden mit einer Standard-Probe (ohne Heterojunction in der Emissionszone) verglichen:

BEISPIEL 4

1. Substrat,
2. ITO-Anode,
4. MTDATA:F4-TCNQ 100nm,
- Lichtemissionszone = Multi-Heterojunction (n=2)
- 5A1d. TCTA:Ir(ppy)₃ 20nm,
- 5B1u. BPhen 10nm,
- 5A2d. TCTA:Ir(ppy)₃ 1.5nm,
- 5B2u. BPhen 20nm,
6. Alq₃ 30nm
7. LiF 1nm
8. Aluminium.

In dieser Struktur wurden die Blockschichten weggelassen, weil (i) MTDATA bereits effizient Elektronen blockt, und (ii) die letzte Schicht der Multi-Heterojunction (5B2) ebenso bereits als Blockschicht für Löcher fungiert.

Die Standard-Struktur besteht aus:

STANDARD STRUKTUR

- 2: ITO
- 4: MTDATA:F4TCNQ 100 nm
- 5: TCTA: Irppy 20 nm
- 6a: BPhen 20 nm
- 6: Alq₃ 30 nm
- 7: LiF 1nm
- 8: Al.

In Bild 6 wird die Effizienz dieser beiden OLEDs verglichen (in Abhängigkeit von der Stromdichte). Die Effizienz ohne Multi-Heterojunction ist maximal 20cd/A, die mit Multi-Heterojunction (n=2) über 40cd/A. Die OLED Effizienz konnte um den Faktor 2 erhöht werden ohne andere Materialien in der OLED zu verwenden. Bild 6 zeigt ausserdem die

Effizienz-Kurve der OLED aus BEISPIEL 3. Auch diese zeigt eine Verdopplung der Effizienz.

Die Erhöhung der Stromeffizienz kann nicht auf Mikrokavitätsseffekte zurückgeführt werden, weil die absoluten Schichtdicken der Proben ungefähr gleich sind und sich die Brechungsindizes der organischen Schichten nur marginal unterscheiden. Also kann keine Leuchtdichteerhöhung in Vorwärtsrichtung erwartet werden.

Heterojunctions in der Emissionszone von OLEDs sind bekannt von OLEDs mit Emission von Singlet-Exzitonenzuständen. Im Unterschied zur vorliegenden Erfindung werden dort meist undotierte Schichten in sog. Multiplen Quantentopfstrukturen „multiple quantum well structures“ verwendet (Y. Ohmori et al. Appl. Phys. Lett. **62** (1993), 3250; Y. Ohmori et al. Appl. Phys. Lett. **63** (1993), 1871). Diese Quantentopfstrukturen (manchmal auch Supergitter „superlattices“ oder Multischichtstruktur genannt) sind so ausgelegt, dass das Emissionsspektrum der OLED beeinflusst werden kann. Es wurde aber festgestellt, dass solche Strukturen (z.B. Alq₃ im Wechsel mit TPD, diese Grenzfläche ist auch eine vom Typ II) zu keiner wesentlichen Erhöhung der Effizienz der OLED führt. Mori et al. (T. Mori et al. J. Phys. D - Appl. Phys. **32** (1999), 1198) haben den Effekt einer „stacked structure“ auf OLEDs mit Singlet-Emitter-Dotanden in der Emissionszone untersucht und sogar eine Verringerung der Effizienz der OLED festgestellt. Daher ist anzumerken, dass die Mehrfachsicht-Emissionszone vom Typ II im Fall der Singlet Emission anders arbeitet als im Falle der oben beschriebenen Triplet Emission. Dies hängt, wie ausgeführt, mit der längeren Triplet-Exzitonen Lebensdauer und der erhöhten Exzitonen Bindungsenergie zusammen. Der Grund dafür ist die Möglichkeit für Singlet Exzitonen relativ leicht eine Grenzfläche vom Typ II aufzubauen, an der Exzitonen nur auf einer Seite der Grenzfläche gebildet werden, nämlich bevorzugt der mit der höheren Ausbeute an strahlender Rekombination von den Singlet-Exzitonen-Zuständen. Wegen der höheren Bindungsenergie der Triplet Exzitonen werden allerdings diese Triplet-Exzitonen auf beiden Materialien der Grenzfläche gebildet. Der Vorteil von Bauelementen auf der Basis der in diesem Patent vorgeschlagenen Struktur ist, dass sie effizient Löcher und Elektronen „einsammeln“ und in Licht umwandeln kann.

In einer Arbeit von Huang et al. (J.S. Huang Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 6630) wurde eine Multiquantentopfstruktur vorgestellt, welche mit Spiro-TAD (eine stabiler Version des

Materials TPD) und Alq3 (also Typ II Grenzflächen) eine Emissionszone (5) in einem Standard-Aufbau aufbaut. Auch dort konnte keine nennenswerte Erhöhung der Effizienz festgestellt werden (von 4 zu 4.5cd/A bei 4.5V Betriebsspannung). Andererseits fand Huang et al. (J.S. Huang et al. Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3348) einen nennenswerten Anstieg der Effizienz für eine Multischichtstruktur mit Alq3 und Rubrene (ein oranger Singlet-Emitter-Farbstoff) dotiert in Alq3 in der Emissionszone (5). Diese Struktur bildet Typ I Heterojunctions, wo nur die Exzitonen in der Rubrene dotierten Schichten „gefangen“ werden und ist somit nicht in Übereinstimmung mit diesem Patent. Ein weiterer Ansatz in Singlet-Emitter OLEDs ist der von Sakamoto et al. (G. Sakamoto et al. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 766). Er stellte eine OLED Struktur mit der Schichtfolge: Anode / Löcherinjektionsschicht / Löchertransportschicht dotiert mit Rubrene / Elektronentransportschicht und Emitterschicht (Alq3) dotiert mit Rubrene / Kathode vor. Die Effizienz dieses Bauelementes konnte nur wenig erhöht werden, verglichen mit dem Bauelement bei dem nur die Emissionsschicht mit Rubrene dotiert war. Der hauptsächliche Effekt war eine Erhöhung der Lebensdauer der OLED. Die Ursache der höheren Stabilität liegt in der Verringerung der Dichte an freien Löchern in der Emissionschicht Alq3, was zu einer verringerten irreversiblen Oxidation von Alq3 führt. Der geringe Anstieg der Effizienz in der doppelt dotierten OLED kann auf eine verbesserte Balance von Löchern und Elektronen in der Emissionschicht zurückgeführt werden.

Die oben ausgeführten Beispiele beschreiben das hier vorgestellte Konzept. Der Spezialist auf dem Gebiet kann viele weitere Ausführungsbeispiele in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung vorschlagen, welche hier nicht alle im Einzelnen diskutiert werden können. Zum Beispiel ist es klar, dass die Bauelemente-Struktur ABAB... auch vom Typ ABCD... sein kann, wenn Material C ähnliche Eigenschaften wie Material A hat (Löchertransport oder bipolarer Transport) und Material D ähnliche Eigenschaften wie Material B aufweist (Elektronentransport oder bipolarer Transport) und die Grenzflächen vom Typ II sind.

Bezugszeichenliste

- 1 Substrat
- 2 Anode bzw. Kathode
- 3 Löcherinjektionsschicht (evtl. dotiert um die Leitfähigkeit zu erhöhen)
- 4 Löchertransportschicht (evtl. dotiert um die Leitfähigkeit zu erhöhen)
- 4a Blockschicht auf der Löcherseite
- 5 Licht emittierende Schicht, kann aus verschiedenen Schichten bestehen:
 - 5A1d, 5A2d, 5A3d Multi-Heterojunction Material vom Typ A (Löchertransport), dotiert mit Emitter Dotanden
 - 5B1d, 5B2d, 5B3d Multi-Heterojunction Material vom Typ B (Elektronentransport und Löcherblocker), dotiert mit Emitter Dotanden
 - 5B1u, 5B2u, 5B3u Multi-Heterojunction Material of Typ B (Elektronentransport und Löcherblocker), nicht dotiert mit Emitter Dotanden
- 6a Blockschicht Elektronenseite
- 6 Elektronentransportschicht (evtl. dotiert um die Leitfähigkeit zu erhöhen)
- 7 Elektroneninjectionsschicht (evtl. dotiert um die Leitfähigkeit zu erhöhen)
- 8 Kathode
- 9 Kapselung

- A erster Teil der Heterojunction
- B zweiter Teil der Heterojunction

Patentansprüche

1. Lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten und Emission von Triplet-Exzitonen Zuständen (phosphoreszentes Licht) mit erhöhter Effizienz, aufweisend eine Schichtreihenfolge mit einem löcherinjizierendem Kontakt (Anode), einer oder mehrerer löcherinjizierender- und transportierender Schichten, einem System von Schichten in der Lichtemissionszone, einer oder mehrere Elektronentransport- und Injektionsschichten und einem Elektronen injizierendem Kontakt (Kathode), **dadurch gekennzeichnet**, dass die lichtemittierende Zone aus einer Reihe von Heterojunctions mit den Materialien A und B (ABAB...) besteht, welche Grenzflächen vom Typ „staggered Typ II“ bilden, wobei ein Material (A) löchertransportierende oder bipolare Transporteigenschaften aufweist und das andere (B) elektronentransportierende oder bipolare Transporteigenschaften aufweist, und wobei mindestens eines der beiden Materialien A oder B mit einem Triplet-Emitter-Dotanden gemischt ist, der in der Lage ist, effizient seine Triplet-Exzitonen-Energie in Licht umzuwandeln.
2. Lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten und Emission von Triplet-Exzitonen Zuständen (phosphoreszentes Licht) mit erhöhter Effizienz, aufweisend eine Schichtreihenfolge mit einem löcherinjizierendem Kontakt (Anode), einer oder mehrerer löcherinjizierender- und transportierender Schichten, einem System von Schichten in der Lichtemissionszone, einer oder mehrere Elektronentransport- und Injektionsschichten und einem Elektronen injizierendem Kontakt (Kathode), **dadurch gekennzeichnet**, die lichtemittierende Zone aus einer Heterojunction mit den Materialien A und B (AB) besteht, wobei die Grenzfläche vom Typ „staggered Typ II“ ist, wobei Material (A) löchertransportierende oder bipolare Transporteigenschaften aufweist und das andere (B) elektronentransportierende oder bipolare Transporteigenschaften aufweist, und wobei beide Materialien A oder B mit einem Triplet-Emitter-Dotanden gemischt sind, der in der Lage ist, effizient seine Triplet-Exzitonen-Energie in Licht umzuwandeln.
3. Lichtemittierendes Bauelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass beide Materialien der Multi-Heterostruktur in der Lichtemissionszone mit dem gleichen Triplet-Emitter-Dotanden dotiert gemischt sind.

4. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Material A der Multi-Heterostruktur mit einem Triplet-Emitter-Dotanden gemischt ist und Material B mit einem anderen Triplet-Emitter-Dotanden.
5. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Material A (bzw. Material B) mit einem Triplet-Emitter-Dotanden gemischt ist und Material B (bzw. A) nicht mit einem solchen Dotanden gemischt ist, wobei die Energie des niedrigsten Triplet Zustandes auf B (bzw. A) mindestens so groß ist, wie die des Triplet-Zustandes auf Material A (bzw. B), so dass ein effizienter Energieübertrag der Triplet Exzitonen auf B zu denen auf A stattfinden kann.
6. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Material A (bzw. Material B) mit einem Triplet-Emitter-Dotanden gemischt ist und Material B (bzw. A) mit einem Emitter-Dotanden, welcher in der Lage ist effizient von Singlet Zuständen Licht zu emittieren, gemischt ist, wobei die Energie des niedrigsten Triplet Zustandes auf B (bzw. A) mindestens so groß ist, wie die des Triplet-Zustandes auf Material A (bzw. B), so dass ein effizienter Energieübertrag der Triplet Exzitonen auf B zu denen auf A stattfinden kann.
7. Lichtemittierendes Bauelement nach den Ansprüchen 1,2, 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Heterojunction in der Lichtemissionszone zwischen 2 mal ($A_1B_1A_2B_2$) und 10 mal ($[AB]_{10}$) vorkommt.
8. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Grenzflächen zwischen A und B in der Lage sind, Löcher an der Grenzfläche von A zu B zu blocken und Elektronen an der Grenzfläche von B zu A (Definition der „staggered Typ II heterojunction“).
9. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Grenzflächen zwischen A und B in der Lage sind, Löcher (bzw. Elektronen) an der Grenzfläche von A zu B (bzw. von B zu A) zu blocken und Elektronen (bzw. Löcher) an der Grenzfläche von B zu A (bzw. von A zu B) nur schwach zu behindern (Barriere für Ladungsträgerinjektion $<0.2\text{eV}$), und das Material B (bzw. A) eine

größere Bandlücke als Material A (bzw. B) besitzt.

10. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Materialien A und B und die Emitter-Dotanden so gewählt sind, dass ein effizienter Energieübertrag von Singlet und Triplet Exzitonen auf A und B auf die Emitterdotanden möglich ist.
11. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicken der einzelnen Schichten (A1, B1, A2, B2,...) innerhalb der Emissionszone so gewählt sind, dass eine maximale Effizienz und niedrigste Betriebsspannung der OLED erreicht wird.
12. Lichtemittierendes Bauelement nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die OLED eine Blockschicht zwischen der innersten Löchertransportschicht und der ersten Lichtemissionsschicht (A1) enthält, wobei eine Barriere für Elektroneninjektion von A1 in die Löchertransportschichten existiert.
13. Lichtemittierendes Bauelement nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtreihenfolge der OLED weiterhin eine Blockschicht zwischen der innersten Elektronentransportschicht und der letzten Lichtemissionsschicht (Bn) enthält, wobei eine Barriere für Löcherinjektion von der Lichtemissionsschicht in die Elektronentransportschicht existiert.
14. Ein lichtemittierendes Bauelement nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur vom Typ ABAB... auch vom Typ ABCD.. sein kann, wobei Material C ähnliche Eigenschaften wie Material A (Löchertransport oder bipolare Transport) besitzt, und Material D ähnliche Eigenschaften wie Material B (Elektronentransport oder bipolarer Transport) besitzt, sowie Grenzflächen vom Typ „staggered Typ II“ zwischen den Materialien entstehen.
15. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicken der organischen Schichten im Bereich 0.1nm bis 50µm liegt.

16. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten aus im Vakuum aufgedampften kleinen Molekülen bestehen oder ganz oder teilweise aus Polymeren.
17. Lichtemittierendes Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die gemischten Schichten durch Mischverdampfung im Vakuum hergestellt werden, oder durch Aufbringen einer gemischten Schicht aus einer Lösung oder durch Hintereinanderaufbringen der Materialien mit anschließender Diffusion der Dotanden in die Schichten.

Hierzu 6 Blatt Zeichnungen

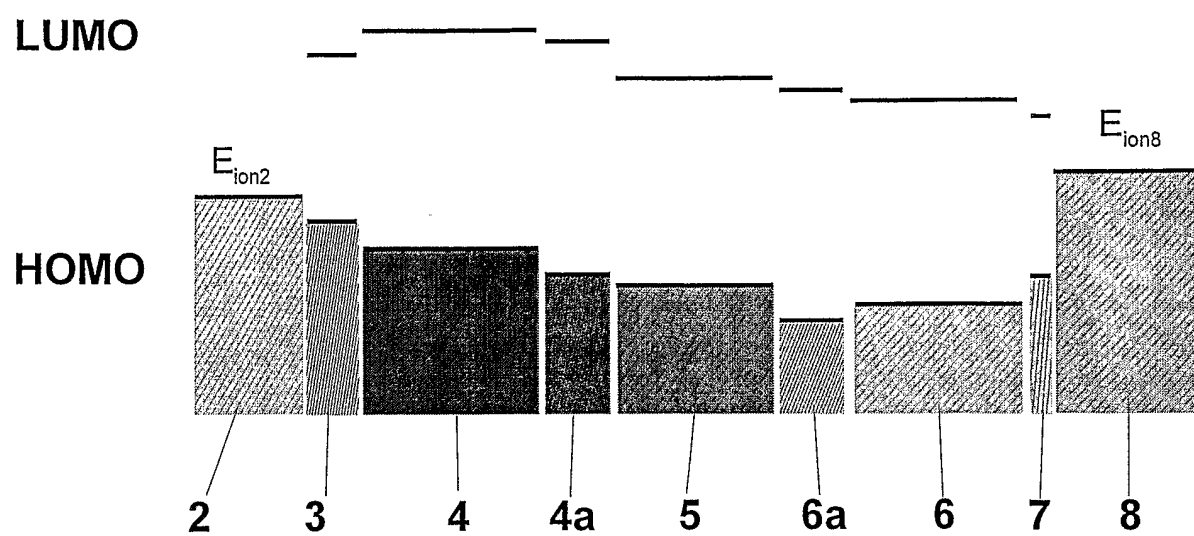


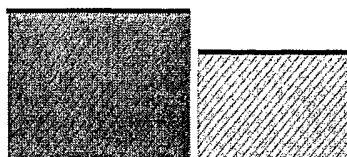
Bild 1

2/6

LUMO



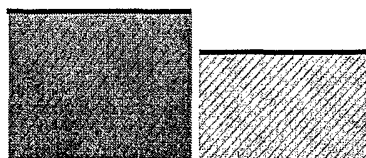
HOMO



A

B

TYP I



A

B

staggered TYP II

Bild 2

3/6

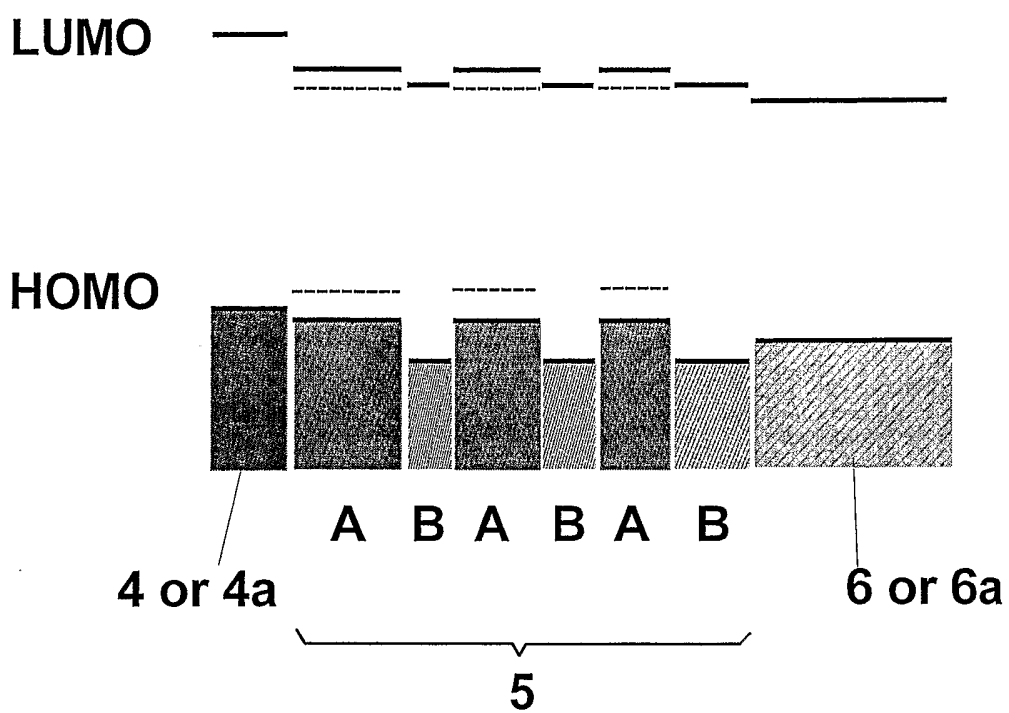


Bild 3

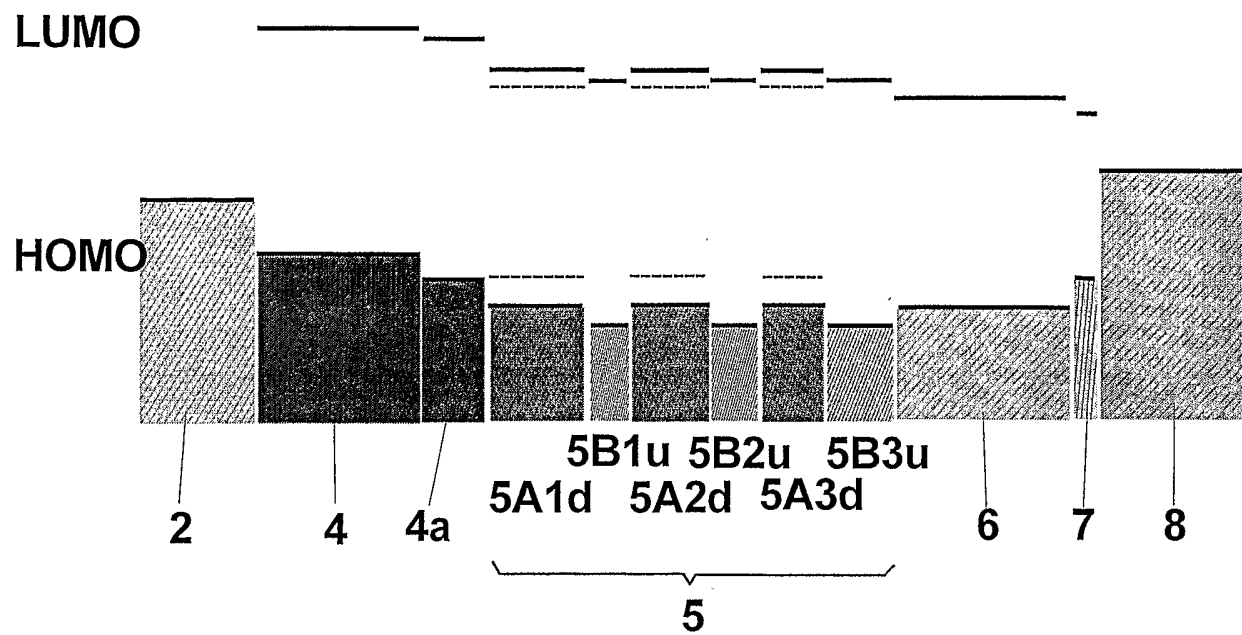


Bild 4

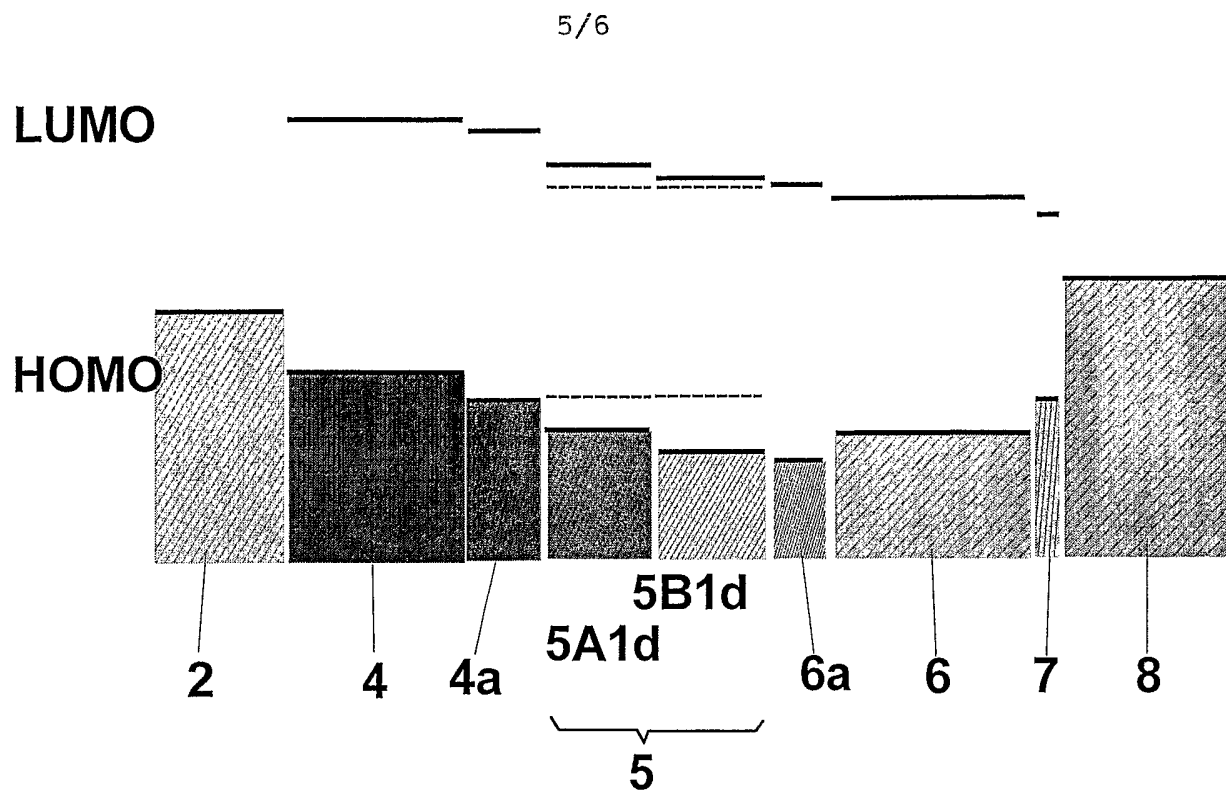


Bild 5

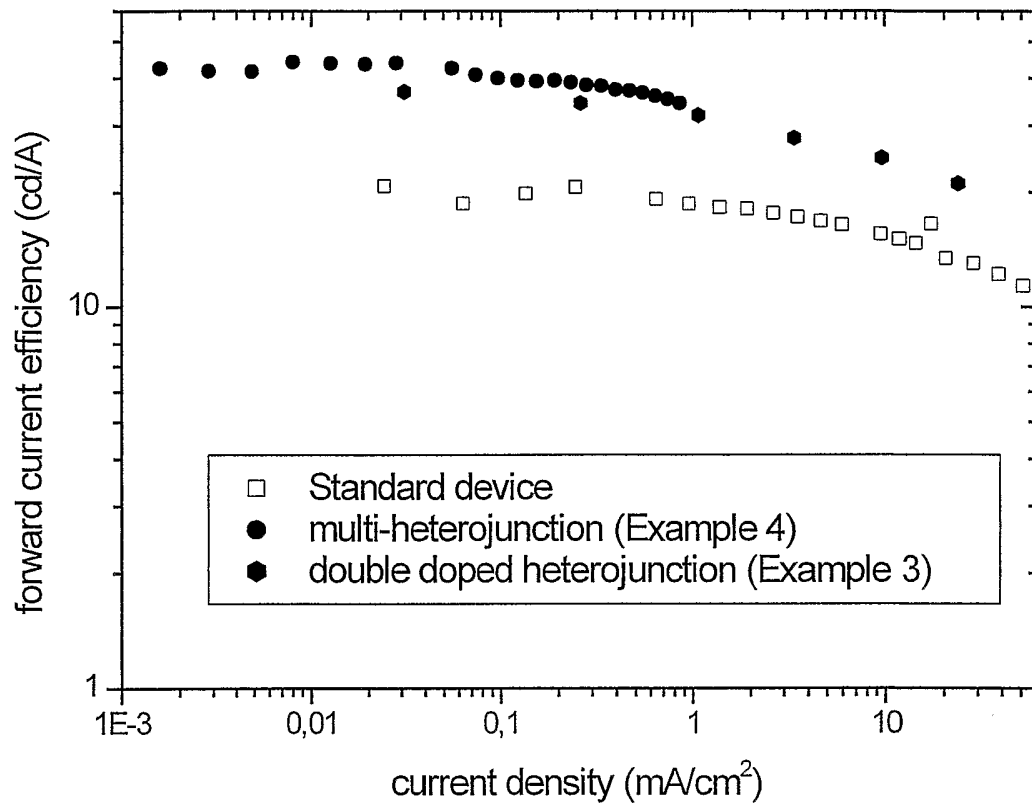


Bild 6