

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 827/2002 (51) Int. Cl.⁷: H05B 33/14
(22) Anmeldetag: 2002-05-29
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-10-15
(45) Ausgabetag: 2006-07-15

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2001/78162A2
WO 2002/11209A2
EP 0903965A1

(73) Patentinhaber:
KERN WOLFGANG DR.
A-8055 NEUSEIERSBERG,
STEIERMARK (AT).
ZOJER EGBERT DR.
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:
KERN WOLFGANG DR.
SEIERSBERG, STEIERMARK (AT).
ZOJER EGBERT DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
LANGER GREGOR DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
POGANTSCH ALEXANDER DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
TRATTNIG GERNOT DIPL.ING.
AFRITZ AM SEE, KÄRNTEN (AT).

(54) LICHEMITTIERENDES BAUELEMENT

(57) Bei einem lichtemittierenden Bauelement (LED), umfassend einen Träger (1), Elektroden (2, 5), eine lichtemittierende Schicht (4) und gegebenenfalls eine oder mehrere zusätzliche Schichten (3), enthält die Schicht (4) mindestens zwei in unterschiedlichen Farben emittierende organische Komponenten, wobei eine der Komponenten im Überschuss vorhanden ist, und ist die Emission der nicht im Überschuss vorhandenen Komponente oder Komponenten gegenüber der übrigen Schicht in örtlich definierten Bereichen aufgrund eines strahlungsschemischen Prozesses verringert oder gänzlich unterdrückt. Dieses rasch und kostengünstig erzeugbare Bauelement ist bei Vorrichtungen, die eine strukturierte vielfarbige Lichtemission erfordern, vorteilhaft einsetzbar.

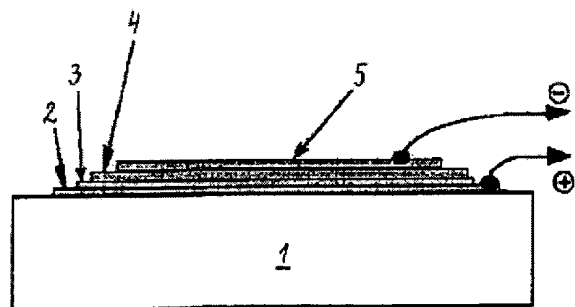


FIG.1

Die Erfindung betrifft ein lichtemittierendes Bauelement (LED), insbesondere ein mehrfarbiges bzw. in seiner Emissionsfarbe variables organisches lichtemittierendes Bauelement, umfassend einen Träger, Elektroden, eine lichtemittierende Schicht und gegebenenfalls eine oder mehrere zusätzliche Schichten, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Es ist bekannt, dass lichtemittierende Bauelemente mit niedrigen elektrischen Betriebsspannungen, sogenannte light emitting devices (LED), aus organischen Materialien hergestellt werden können (C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)). Derartige Bauelemente werden in der Literatur auch als lichtemittierende Dioden bezeichnet. Für auf organischen Materialien basierenden LED wird in der Literatur auch die Abkürzung OLED verwendet, für auf Polymeren basierende LED wird auch die Abkürzung PLED verwendet. Das Bauprinzip solcher LED ist in dem oben genannten Artikel von C.W. Tang et al. ausführlich beschrieben. Weiters werden organische LED auch in den folgenden Artikeln beschrieben: J. Kalinowski, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, R179 (1999), R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, Nature (London) 397, 121 (1999) und H. Sixl, H. Schenk, N. Yu, Physikalische Blätter 54/3, 225 (1998).

Als organische Materialien sind konjugierte Polymere (z.B. US Patent 5,247,190) und Oligomere sowie niedermolekulare organische Komponenten einsetzbar.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden organische Komponenten, die aus mehr als 20 Wiederholungseinheiten aufgebaut sind, als Polymere bezeichnet. Organische Komponenten, die aus 6 bis 20 Wiederholungseinheiten bestehen, werden im folgenden als Oligomere bezeichnet.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung umfasst der in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendete Begriff Polymer (Poly-) jedoch auch immer die entsprechenden Oligomere, ohne dass dies jeweils ausdrücklich erwähnt wird.

Organische Komponenten, die aus 2 bis 5 Wiederholungseinheiten bestehen, werden im folgenden zu den niedermolekularen Verbindungen gezählt. Zahlreiche Beispiele für niedermolekulare Verbindungen, welche zum Aufbau von LED eingesetzt werden können, sind im Übersichtsartikel von J. Kalinowski (J. Phys. D: Appl. Phys. 32, R179 (1999)) enthalten, darunter aromatische Verbindungen, wie Derivate von Anthracen, Perylen und Stilben, heterocyclische Verbindungen, wie Derivate von Oxazol und Oxadiazol, sowie Metall-Komplex-Verbindungen, wie Tris(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq3) und Porphyrin-Komplexe.

Im Allgemeinen kann mit einer einzigen lichtemittierenden Dünnschicht bei einer bestimmten Betriebsspannung nur eine bestimmte Leuchtfarbe erzeugt werden, wobei die Leuchtfarbe in erster Linie durch die verwendeten organischen Materialien bestimmt wird. Insbesondere für Anwendungen in Farbbildschirmen und Anzeigeelementen ist jedoch eine vielfarbige Leuchtdiode sowie eine Strukturierung der vielfarbigen Lichtemission interessant. Verfahren zur Herstellung derartiger strukturierter Leuchtdioden sind im Stand der Technik bekannt.

So wird von J. Kido, M. Kimura und K. Nagai (Science 267, 1332 (1995)) die Kombination eines weißen Lichtemitters mit strukturierten roten, grünen und blauen Filterelementen beschrieben. Im US Patent 5,294,870 werden für diesen Zweck Farbkonversionsmaterialien eingesetzt, die auf der Eigenschaft basieren, dass in organischen Molekülen die Emission im Vergleich zur Absorption zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Bekannt ist auch eine Leuchtdiode mit einer Multi-Heteroschichtstruktur, bestehend aus roten, grünen und blauen Emittlern (Z. Shen, P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Science 276, 2009 (1997); G. Parthasarathy, G. Gu, S.R. Forrest, Adv. Mater. 11, 907 (1999)). Eine kombinierte rote, grüne und blaue Emission wurde auch durch orts aufgelöste Ätzprozesse realisiert (C.C. Wu, J.C. Sturm, R.A. Register, M.E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 69, 2959 (1996)).

In den letzten Jahren wurden verstärkt Druckprozesse eingesetzt, die zum Ziel haben, verschiedene Farbstoffe ortsaufgelöst aufzubringen, um hierdurch eine strukturierte Emission zu gewährleisten (T.R. Hebner, C.C. Wu, D. Marcy, M.H. Lu, J.C. Sturm, Appl. Phys. Lett. 72, 519 (1998); S.-C. Chang, J. Bharathan, Y. Yang, R. Helgeson, F. Wudl, M.B. Ramey, R. Reynolds, Appl. Phys. Lett. 73, 2561 (1998); D.A. Pardo, G.E. Jabbour, N. Peyghambarian, Adv. Mater. 12, 1249 (2000)).

Die bisher genannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie technologisch höchst komplex sind und damit einen hohen Kostenaufwand verursachen.

S. Shirei und J. Kido (J. Photopolymer Science and Technology 14(2), 317 (2001)) beschreiben ein Verfahren zur Erzeugung von in Pixel aufgelöster Emission, bei dem Farbstoffmoleküle, die in einer Poly(N-vinylcarbazol)-Matrix dispergiert sind, oxidativ gebleicht werden. Hierbei können herkömmliche Prozesse zur Schichtbildung verwendet werden.

Ein bekanntes Verfahren zur Erzeugung von Emissionsmustern in einfarbigen LED (K. Tada, M. Onoda, Thin Solid Films 363, 195 (2000); C. Kocher, A. Montali, P. Smith, C. Weder, Adv. Funct. Mater. 11, 31 (2001)) besteht darin, die organische lichtemittierende Schicht in Gegenwart von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht lateral aufgelöst zu bestrahlen. Hierdurch werden Bestandteile der organischen lichtemittierenden Schicht photooxidiert und ändern dabei ihr Emissionsverhalten.

Dokument EP 0 903 965 A1 beschreibt ein mehrfarbiges lichtemittierendes Bauelement, welches eine Polymerschicht mit mindestens zwei organischen Farbstoffen umfasst, wobei einer davon ortsaufgelöst durch Photooxidation gebleicht wurde.

In ähnlicher Weise werden die optischen Eigenschaften bestimmter organischer lichtemittierender Materialien durch Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von Hydrazin verändert. Die Photoreaktionen von aromatischen Polymeren, wie Polystyrol und Poly(vinylnaphthalin), wurden von W. Kern et al. in RadTech Europe 2002, Conference Proceedings, Seiten 699-704, RadTech Europe Association (Den Haag) und Vincentz Verlag (Hannover), 2001, beschrieben.

Mittels der obengenannten Verfahren wird, örtlich strukturiert, die Emission der organischen Materialien gelöscht. Die dabei erzielbare Verschiebung des Emissionsspektrums ist allerdings sehr gering. Nachteilig ist auch, dass durch die photochemische Veränderung der gesamten bestrahlten Zonen der aktiven Schicht des LED-Bauelements der für die Wirkung als LED nötige Ladungstransport massiv in Mitleidenschaft gezogen wird.

Die Erfindung bezweckt die Überwindung der genannten Nachteile und stellt sich die Aufgabe, ein lichtemittierendes Bauelement bereitzustellen, das rasch und kostengünstig erzeugt werden kann und weder einen mehrschichtigen Aufbau noch aufwändige Drucktechniken benötigt, um örtlich strukturierte Farbunterschiede in der Emission zu erzielen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die lichtemittierende Schicht des Bauelements mindestens zwei in unterschiedlichen Farben emittierende organische Komponenten aus konjugierten Polymeren oder konjugierten Oligomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly(para-phenylenvinyl)-Derivaten, Poly(paraphenyl)-Derivaten und Poly(thiophen)-Derivaten, enthält, wobei eine der Komponenten im Überschuss vorhanden ist (Host), und dass die Emission der nicht im Überschuss vorhandenen Komponente oder Komponenten (Guest) gegenüber der übrigen Schicht in örtlich definierten Bereichen aufgrund einer strahlungsschemischen Reduktion, Addition oder Substitution verringert oder gänzlich unterdrückt ist.

Bei der Lichtentstehung einer mindestens zwei Komponenten enthaltenden lichtemittierenden Schicht, wobei der Transport der Ladungsträger bevorzugt über die im Überschuss vorhandene

Komponente (Host) erfolgt, spielen folgende Prozesse eine Rolle:

- (i) Elektronen und Löcher treffen sich im Host-Material und bilden dort einen angeregten Zustand. Dieser angeregte Zustand kann nun im Host-Material strahlend rekombinieren. Die spektrale Verteilung des dabei entstehenden Lichts wird durch den chemischen Aufbau und die Morphologie des Host-Materials bestimmt.
- (ii) Die Anregungsenergie kann vom Host zur (zu den) nicht im Überschuss vorhandenen Komponente(n) (Guest) übertragen werden und es kann danach im Guest-System zur strahlenden Rekombination kommen. Bei Verwendung mehrerer Guest-Systeme mit entsprechenden optischen/elektronischen Eigenschaften ist auch ein Energietransfer zwischen den einzelnen Guest-Materialien möglich.
- (iii) Bei geeigneter Wahl des Guest-Materials (der Guest-Materialien), d.h. bei entsprechend kleinem Ionisationspotential und bei entsprechend großer Elektronenaffinität, ist es auch möglich, dass die angeregten Zustände zu einem signifikanten Anteil direkt auf den Guest-Molekülen entstehen und dort dann strahlend rekombinieren.

In den Fällen (ii) und (iii) wird die spektrale Verteilung des entstehenden Lichts durch den chemischen Aufbau und die Morphologie des Guest-Materials (der Guest-Materialien) bestimmt. Der Gesamtfarbeindruck wird dadurch bestimmt, wie groß die relativen Anteile der Emission aus dem Host - infolge Prozess (i) - und aus dem Guest (den Guests) - infolge der Prozesse (ii) und (iii) - sind.

Derartige Energietransferprozesse sind dem Fachmann wohl bekannt und werden auch zur Einstellung einer bestimmten Leuchtfarbe eines lichtemittierenden Bauelements genutzt (S. Tasch, E.J.W. List, O. Ekström, W. Graupner, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, Appl. Phys. Lett. 71, 2883 (1997)).

Erfindungsgemäß ist das Guest-Material (die Guest-Materialien oder eines der Guest-Materialien) in wohl definierten Bereichen der lichtemittierenden Schicht durch strahlungsschemische Prozesse derart verändert, dass Prozess (ii) und/oder Prozess (iii) reduziert oder vollständig unterbunden werden, wodurch sich der relative Anteil der Emission aus dem Guest bzw. den Guests verringert, was zu einer Veränderung des Gesamtfarbeindrucks führt.

Der Anteil der Emission des Guest-Materials (der Guest-Materialien) kann aber auch dann verringert oder unterdrückt sein, wenn die Prozesse (ii) und (iii) nicht reduziert oder unterbunden werden, d.h. wenn es nach der strahlungsschemischen Umsetzung noch zu Energietransferprozessen vom Host zum Guest (zu den Guests) kommen kann und auch eine direkte Entstehung der angeregten Zustände auf den Guest-Molekülen noch möglich ist. In diesem Fall ist jedoch das Verhältnis zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen erfindungsgemäß durch eine strahlungsschemische Reaktion verändert.

Überraschenderweise und für den Fachmann nicht naheliegend war, dass es bestimmte strahlungsschemische Prozesse erlauben, in den Guest-Host-Systemen die Guest-Komponente(n) selektiv oder bevorzugt umzuwandeln und hierdurch die Emissionsfarbe des Bauelements zu verändern. Gänzlich unerwartet war, dass es durch derartige Prozesse, bei geeigneter Wahl des chemischen Aufbaus, der Konzentration des Guest-Materials und bei entsprechender Einstellung der strahlungsschemischen Reaktionsbedingungen möglich ist, Bauelemente herzustellen, bei denen die Emission der unbestrahlten Bereiche durch das Guest-Molekül bestimmt wird, wohingegen die strahlungsschemisch umgesetzten Bereiche im wesentlichen die Emissionsfarbe des Hosts zeigen.

Erfindungsgemäß enthält die lichtemittierende Schicht des Bauelements als organische Komponenten konjugierte Polymere oder konjugierte Oligomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly(para-phenylenvinyl)-Derivaten, Poly(para-phenyl)-Derivaten und Poly(thiophen)-Derivaten. Ein Überblick zu konjugierten Polymeren und deren Strukturen und

Eigenschaften findet sich im Handbook of Conducting Polymers, Herausgeber T.A. Skotheim, R.L. Eisenbaumer und J.R. Reynolds, Verlag Marcel Dekker Inc., Ney York 1998.

5 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die lichtemittierende Schicht als die im Überschuss vorhandene Komponente (Host-Material) ein Derivat von Poly(paraphenylen). Hierzu zählen unter anderem die Derivate des Poly(paraphenylen), Poly(flouren) und seine Derivate sowie verbrückte Poly(phenylene). Als Beispiele für verbrückte Poly(phenylene)-Typen seien leiterartiges (ladder-type) Poly(paraphenylen) (LPPP) (A. Haugeneder et al., Applied Physics B 66, 389-392 (1998)) und Spiro-6-paraphenylen (H. Sixl et al., Phys. Bl. 54/3, 10 225-230, (1998)) genannt.

Als Guest-Molekül(e) werden in dieser bevorzugten Ausführungsform Derivate des Poly(paraphenylenvinylens) verwendet. Durch die strahlungsschemische Reaktion werden dabei die Phenylenvinyl-Derivate wesentlich effizienter umgewandelt als die Poly(para-phenylene)-Derivate. 15 Daraus resultiert, dass die Konjugation in den Phenylenvinyl-Derivaten reduziert ist, was zu einer signifikanten Vergrößerung der Energielücke führt. Als Folge dieses Effekts werden die Prozesse (ii) und (iii) unterdrückt.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist die im Überschuss vorhandene Komponente ein Derivat von Poly(paraphenylen) und sind die weitere organische Komponente oder die 20 weiteren organischen Komponenten konjugierte Polymere oder konjugierte Oligomere, die Vinyl-Einheiten in der Hauptkette enthalten.

Vorzugsweise ist das Derivat von Poly(paraphenylen) ein Poly(flouren)-Derivat oder ein 25 verbrücktes Poly(paraphenylen)-Derivat.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lichtemittierenden Bauelemente, wobei auf einem Träger eine erste Elektrode, eine lichtemittierende Schicht und eine zweite Elektrode sowie gegebenenfalls eine oder mehrere zusätzliche dazwischenliegende Schichten übereinander 30 aufgebracht werden, ist dadurch gekennzeichnet, dass die lichtemittierende Schicht vor dem Aufbringen der zweiten Elektrode in örtlich definierten Bereichen in Gegenwart eines reduzierenden Reagens oder eines Additions- oder Substitutionsreagens bestrahlt und strahlungsschemisch umgesetzt wird.

35 Vorzugsweise erfolgt die strahlungsschemische Umsetzung in Gegenwart eines gasförmigen Reagens. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als gasförmiges Reagens Hydrazin oder ein Hydrazin-Derivat eingesetzt. Hierbei wird die lichtemittierende Schicht beispielsweise mit ultraviolettem Licht in einem Wellenlängenbereich zwischen 180 nm und 280 nm bestrahlt. Derartige Reagenzien führen unter Lichteinwirkung zu einer bevorzugten 40 reduktiven Umsetzung der oben genannten Guest-Moleküle.

Die Umsetzung in Gegenwart eines gasförmigen Reagens kann so erfolgen, dass das Guest-Host-System, also die lichtemittierende Schicht, in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht und das gasförmige Reagens während der Bestrahlung über die Oberfläche des Films 45 strömen gelassen wird. Ein derartiger Film kann aber auch in einer ruhenden Gasatmosphäre bestrahlt werden. Bevorzugt wird das Reagens vor Beginn der Bestrahlung in das umzusetzende Material durch einen Diffusionsprozess eingebracht.

Die Bestrahlung kann entweder flächig oder lateral strukturiert, z.B. nach Verfahren der Projektionslithographie, erfolgen. 50

Andere bevorzugte Ausführungsformen umfassen strahlungsschemische Prozesse in Gegenwart von anderen reduzierenden Reagenzien, oder in Gegenwart von Reagenzien, welche durch Additions- oder Substitutionsreaktionen die gewünschten chemischen Umsetzungen in den 55 Guest-Molekülen einleiten.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das strahlungsschemisch umzusetzende Reagens schon bei der Herstellung der lichtemittierenden Schicht in das Guest-Host-System eingebracht.

5 Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mittels UV-Licht. Es sind aber auch, in Abhängigkeit der Zusammensetzung der lichtemittierenden Schicht und des verwendeten Reagens, Gammastrahlen, Röntgenstrahlen und Teilchenstrahlung, wie Elektronen- oder Ionenstrahlen, verwendbar.

10 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden verschiedene örtlich definierte Bereiche der lichtemittierenden Schicht unterschiedlich lang bestrahlt. Durch unterschiedlich lange Zeitdauer der strahlungsschemischen Umsetzungen, z.B. durch Variation der UV-Belichtungszeit, können Guest-Host-Systeme derart verändert werden, dass eine breite Palette von Emissionsfarben (Mischfarben) erzielbar ist.

15 Zur Erzielung mehrerer Emissionsfarben können auch mehrere unterschiedliche Guest-Moleküle in der lichtemittierenden Schicht enthalten sein, deren Emissionseigenschaften - je nach Art und Grad der strahlungsschemischen Umsetzung - orts aufgelöst in unterschiedlicher Weise verändert werden.

20 Eine weitere Variation wird zum Beispiel dadurch erreicht, dass Guest-Moleküle mit ähnlicher chemischer Reaktivität, aber verschiedener Emissionsfarbe, in unterschiedlicher Konzentration im Guest-Host-System enthalten sind. Durch geeignete Wahl der einzelnen Konzentrationen der Guest-Moleküle ist es möglich, die Lichtemission des in geringerer Konzentration vorliegenden Guest-Moleküls - bei geeigneter Ausführung des strahlungsschemischen Prozesses - weitgehend zu unterdrücken, während die Emission der in höherer Konzentration vorliegenden Guest-Komponente noch signifikant zum Farbeindruck des LED-Elements beiträgt.

25 In einer weiteren Ausführungsform unterscheiden sich die einzelnen Guest-Komponenten auch in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung während des strahlungsschemischen Prozesses. Auch in diesem Fall kann der Farbeindruck der Emission des Bauelements durch eine Variation der Zeitdauer des strahlungsschemischen Prozesses innerhalb bestimmter Grenzen verändert werden.

30 Durch die genannten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind mehrfarbige Anzeigeelemente (LED) sowie Anzeigeelemente mit Mischfarben realisierbar. Insbesondere ist es mit den beschriebenen Ausführungsformen möglich, die durch eine geeignete Zusammenstellung der organischen Komponenten des Bauelements bestimmte Emissionsfarbe mittels des strahlungsschemischen Prozesses gezielt zu verändern und für den jeweiligen Verwendungszweck anzupassen.

35 Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau eines organischen lichtemittierenden Bauelements, das mit elektrischer Gleichspannung betreibbar ist. Auf einem Träger 1, beispielsweise einem Glassubstrat, ist eine Indium/Zinnoxid (ITO)-Elektrode 2 aufgebracht, welche die Anode der externen Spannungsversorgung bildet. Über der Elektrodenschicht 2 befindet sich eine Poly(dioxyethylene thienylene) (PEDOT)-Schicht 3, die gegebenenfalls mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) dotiert sein kann. Die PEDOT-Schicht 3 ist optional und kann im Aufbau auch fehlen. Die nächste Stufe im Aufbau bildet eine lichtemittierende Polymer-Schicht 4, auf welcher eine Elektrode 5 aus Kalzium und Aluminium aufgebracht ist, die als Kathode der externen Spannungsversorgung fungiert. In derartigen lichtemittierenden Bauelementen können gegebenenfalls zusätzliche Schichten übereinander aufgebracht werden, zum Beispiel Ladungstransportschichten oder Schichten, die eine gerichtete Abstrahlung des Lichtes bewirken.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Poly(fluoren) (Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl), synthetisiert nach H.G. Nothofer, Dissertation an der Universität Potsdam 2001, Logos Verlag, Berlin 2001, ISBN 3-89722-668-5, und MEH-PPV [Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen)], synthetisiert nach H.-H. Hörhold, H. Tillmann, C. Bader, R. Stockmann, J. Nowotny, E. Klemm, W. Holzer, A. Penzkofer, Synth. Met. 119, 199 (2001), wurden 3 Stunden im Hochvakuum (10^{-5} mbar) bei 70°C getrocknet. Von den getrockneten Polymeren wurden unter Argonatmosphäre Lösungen in Toluol hergestellt. Die Konzentration von Polyfluoren betrug 10 g pro Liter Toluol, die Konzentration von MEH-PPV betrug 1 g pro Liter Toluol.

Aus diesen beiden Lösungen wurde eine Mischung hergestellt, so dass Polyfluoren und MEH-PPV in einem Gewichtsverhältnis von 99,5 : 0,5 enthalten waren. Die Gesamtkonzentration der Polymere war 9,6 g pro Liter Toluol. Entsprechend der oben beschriebenen Erfindung kommt dabei dem Polyfluoren die Rolle der im Überschuss vorliegenden Komponente (Host-Material) und dem MEH-PPV die Rolle der nicht im Überschuss vorliegenden Komponente (Guest-Material) zu.

Ein Glassubstrat (1,5 cm x 1,5 cm), das an der Oberfläche einen 9 mm breiten Indiumzinnoxid (ITO) - Streifen aufwies, wurde im Sauerstoffplasma geätzt. Zur Plasmaätzung wurde nach dem von J.S. Kim et al. (Journal of Applied Physics 84, 6860 (1998)) beschriebenen Verfahren vorgegangen. Anschließend wurde unter Luftatmosphäre eine Schicht Poly(dioxyethylene thienylene) (PEDOT), dotiert mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) in einer Schichtdicke < 100 nm durch Spincoating (= Schleuderbeschichtung) unter Verwendung einer handelsüblichen Lackschleuder aufgebracht. Das mit PSS dotierte PEDOT wurde unter dem Handelsnamen Baytron P von Bayer AG (Deutschland) bezogen. Nach Trocknung (120°C, 20 min, unter Argonatmosphäre) und anschließender Vakuumtrocknung (120°C, 3 Stunden, 10^{-5} mbar) wurde auf diese Schicht unter Argonatmosphäre ein dünner Film der zuvor beschriebenen Polymermischung (enthaltend Polyfluoren und MEH-PPV) durch Spincoating aufgebracht. Danach wurde die Probe 3 Stunden bei 70°C in Argonatmosphäre (bei einem Druck von 1 bar) getrocknet.

Die Probe wurde in ein Stahlgefäß, gefertigt aus korrosionsbeständigem Stahl, eingebracht, das eine UV-Belichtung der Probe durch ein Quarzfenster ermöglichte. Der prinzipielle Aufbau des Stahlgefäßes (im Querschnitt) ist in Fig. 2 dargestellt.

Das Stahlgefäß ist aus einer Grundfläche 6, welche optional thermostatisiert werden kann, Seitenwänden 7 sowie einem verschraubbaren Deckel 8 mit darin eingelassenem Quarzfenster 9 und einer umlaufenden Dichtung 10 aufgebaut. Im Probenraum 11, der über einen Einlass-Stutzen 12 und einen Auslass-Stutzen 13 mit Gas gespült wird, wird die zu bestrahlende Probe 14 mit Hilfe einer Montagevorrichtung 15 so positioniert, dass sie durch das Quarzfenster 9 hindurch bestrahlt werden kann. Optional verwendbare Schatten- oder Lochmasken 16 können beispielsweise in den eingezeichneten Positionen geeignet angebracht werden.

Das Stahlgefäß wurde zunächst für etwa 15 min mit reinem Stickstoff gespült, um die im Stahlgefäß vorhandene atmosphärische Luft zu verdrängen. Dann wurde gasförmiger Stickstoff durch ein auf 70°C thermostatisiertes Glasgefäß, in dem sich entwässertes Hydrazin befand, geleitet. Das entwässerte Hydrazin war zuvor nach der Vorschrift von H. Bock und G. Rudolph (Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 117 (1962)) aus handelsüblichem Hydrazinhydrat hergestellt worden. Der solcherart mit Hydrazin beladene Stickstoffstrom wurde für 15 min durch das zuvor mit reinem Stickstoff gespülte Stahlgefäß geleitet. Schließlich wurde die in dem Stahlgefäß nun unter Stickstoff/Hydrazin-Atmosphäre ruhende Probe mit einer ungefilterten Quecksilber-Hochdrucklampe (Heraeus Q1023) für 20 sec bei einer Temperatur von 25°C polychromatisch belichtet. Der Abstand zwischen der Lampe und der Probenoberfläche betrug 12 cm. Die UV-Belichtung wurde so ausgeführt, dass ein Teil der Probenoberfläche durch eine Schattenmaske abgedeckt war. Während der Belichtung wurde die Bepflung mit dem Stickstoff/Hydrazin-

Gemisch fortgesetzt. Das Stahlgefäß wurde nach Beendigung der Belichtung noch für 15 min mit reinem Stickstoff gespült. Danach wurde die Probe aus dem Stahlgefäß entnommen und für 5 Stunden bei 70°C im Hochvakuum (10^{-5} mbar) getrocknet.

- 5 In einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage (Balzers MED010) wurde auf die Oberseite der Probe bei einem Basisdruck von 3×10^{-6} mbar zuerst aus einer metallisches Kalzium enthaltenden Quelle eine flächige, Kalzium enthaltende Dünnschicht aufgedampft. In einem weiteren Schritt wurde auf die Kalzium enthaltende Dünnschicht Aluminium flächig aufgedampft. Die aufgedampfte Kontaktfläche wurde mit Leitsilber so kontaktiert, dass keine leitende Verbindung zur ITO-Schicht auftrat. Weiters wurde an beiden Enden der Probe der ITO-Streifen mechanisch freigelegt und ebenfalls mit Leitsilber kontaktiert. Die kontaktierte Probe wurde dann in eine Argonatmosphäre eingebracht, um den Zutritt von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zu verhindern.
- 10
- 15 Beim Anlegen einer elektrischen Gleichspannung oberhalb der sogenannten Onset-Spannung an die einzelnen Anschlüsse leuchtete der zuvor UV-belichtete Teil der Probe hellblau, wohingegen der unbelichtete Teil der Probe mit gelb-oranger Farbe leuchtete. Dabei wurde die ITO-Schicht als Anode und die Kalzium/Aluminium-Elektrode als Kathode gepolt.
- 20 Unter der Onset-Spannung wird diejenige elektrische Gleichspannung verstanden, oberhalb welcher mit einer geeigneten, handelsüblichen Photodiode Lichtemission feststellbar ist.

Beispiel 2:

- 25 Poly(fluoren) (Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl), synthetisiert nach H.G. Nothofer, Dissertation an der Universität Potsdam 2001, Logos Verlag, Berlin 2001, ISBN 3-89722-668-5, und MEH-PPV [Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen)], synthetisiert nach H.-H. Hörhold, H. Tillmann, C. Bader, R. Stockmann, J. Nowotny, E. Klemm, W. Holzer, A. Penzkofer, Synth. Met. 119, 199 (2001), wurden 3 Stunden im Hochvakuum (10^{-5} mbar) bei
- 30 70°C getrocknet. Von den getrockneten Polymeren wurden unter Argonatmosphäre Lösungen in Toluol hergestellt. Die Konzentration von Polyfluoren betrug 10 g pro Liter Toluol, die Konzentration von MEH-PPV betrug 1 g pro Liter Toluol.

- Aus diesen beiden Lösungen wurde eine Mischung hergestellt, so dass Polyfluoren und MEH-PPV in einem Gewichtsverhältnis von 99,5 : 0,5 enthalten waren. Die Gesamtkonzentration der Polymere war 9,6 g pro Liter Toluol. Entsprechend der oben beschriebenen Erfindung kommt dabei dem Polyfluoren die Rolle der im Überschuss vorliegenden Komponente (Host-Material) und dem MEH-PPV die Rolle der nicht im Überschuss vorliegenden Komponente (Guest-Material) zu.
- 35
- 40

- Ein Glassubstrat (1,5 cm x 1,5 cm), das an der Oberfläche einen 9 mm breiten Indiumzinnoxid (ITO) - Streifen aufwies, wurde im Sauerstoffplasma geätzt. Zur Plasmaätzung wurde nach dem von J.S. Kim et al. (Journal of Applied Physics 84, 6860 (1998)) beschriebenen Verfahren vorgegangen. Anschließend wurde unter Luftatmosphäre eine Schicht Poly(dioxyethylene thienylene) (PEDOT), dotiert mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS), in einer Schichtdicke < 100 nm durch Spincoating (= Schleuderbeschichtung) unter Verwendung einer handelsüblichen Lackschleuder aufgebracht. Das mit PSS dotierte PEDOT wurde unter dem Handelsnamen Baytron P von Bayer AG (Deutschland) bezogen.
- 45

- 50 Nach Trocknung (120°C, 20 min, unter Argonatmosphäre) und anschließender Vakuumtrocknung (120°C, 3 Stunden, 10^{-5} mbar) wurde auf diese Schicht unter Argonatmosphäre ein dünner Film der zuvor beschriebenen Polymermischung (enthaltend Polyfluoren und MEH-PPV) durch Spincoating aufgebracht. Danach wurde die Probe 3 Stunden bei 70°C in Argonatmosphäre (bei einem Druck von 1 bar) getrocknet.
- 55

Die Probe wurde in ein Stahlgefäß, gefertigt aus korrosionsbeständigem Stahl, eingebracht, das eine UV-Belichtung der Probe durch ein Quarzfenster ermöglichte (siehe Fig. 2). Das Stahlgefäß wurde zunächst für etwa 15 min mit reinem Stickstoff gespült, um die im Stahlgefäß vorhandene atmosphärische Luft zu verdrängen. Dann wurde gasförmiger Stickstoff durch ein auf 70°C thermostatisiertes Glasgefäß, in dem sich entwässertes Hydrazin befand, geleitet. Das entwässerte Hydrazin war zuvor nach der Vorschrift von H. Bock und G. Rudolph (Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 117 (1962)) aus handelsüblichem Hydrazinhydrat hergestellt worden. Der solcherart mit Hydrazin beladene Stickstoffstrom wurde für 15 min durch das zuvor mit reinem Stickstoff gespülte Stahlgefäß geleitet. Schließlich wurde die in dem Stahlgefäß nun unter Stickstoff/Hydrazin-Atmosphäre ruhende Probe mit einer ungefilterten Quecksilber-Hochdrucklampe (Heraeus Q1023) für 20 sec bei einer Temperatur von 25°C polychromatisch belichtet. Der Abstand zwischen der Lampe und der Probenoberfläche betrug 12 cm, die Temperatur der Probe war ca. 25°C.

Die UV-Belichtung wurde unter Zuhilfenahme von Schattenmasken so ausgeführt, dass ein Bereich der Probenoberfläche 5 sec lang belichtet wurde, ein weiterer Bereich 20 sec belichtet wurde und ein weiterer Bereich 40 sec der UV-Belichtung ausgesetzt war. Ein anderer Bereich der Probenoberfläche war durch eine Blende abgedeckt und verblieb gänzlich unbelichtet. Während der UV-Belichtung wurde die Bespülung mit dem Stickstoff/Hydrazin-Gemisch fortgesetzt. Das Stahlgefäß wurde nach Beendigung der Belichtung noch für 15 min mit reinem Stickstoff gespült. Danach wurde die Probe aus dem Stahlgefäß entnommen und für 5 Stunden bei 70°C im Hochvakuum (10^{-5} mbar) getrocknet.

In einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage (Balzers MED010) wurde auf die Oberseite der Probe bei einem Basisdruck von 3×10^{-6} mbar zuerst aus einer metallisches Kalzium enthaltenden Quelle eine flächige, Kalzium enthaltende Dünnschicht aufgedampft. In einem weiteren Schritt wurde auf die Kalzium enthaltende Dünnschicht Aluminium aufgedampft.

Die Bedampfung erfolgte dabei durch Lochmasken hindurch, die so strukturiert waren, dass auf der Probenoberfläche mehrere voneinander getrennte, ca. 7 mm x 5 mm große Kontaktflächen entstanden. Die Positionen der Kontaktflächen wurden so gewählt, dass für jeden der unterschiedlich lang UV-belichteten Bereiche der Probe eine eigene Kontaktfläche zur Verfügung stand.

Die aufgedampften Kontaktflächen wurden mit Leitsilber so kontaktiert, dass keine leitende Verbindung zur ITO-Schicht auftrat. Weiters wurde an beiden Enden der Probe der ITO-Streifen mechanisch freigelegt und ebenfalls mit Leitsilber kontaktiert. Die kontaktierte Probe wurde dann in eine Argonatmosphäre eingebracht, um den Zutritt von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zu verhindern.

Beim Anlegen einer elektrischen Gleichspannung oberhalb der sogenannten Onsetspannung an die einzelnen Kontaktflächen emittierte der nicht UV-belichtete Bereich gelb-oranges Licht, der 5 sec lang belichtete Bereich gelb-grünes Licht, der 20 sec lang belichtete Bereich blassblaues Licht und der 40 sec lang belichtete Bereich blaues Licht.

Beispiel 3:

Die für dieses Beispiel verwendeten folgenden Materialien wurden von der Firma American Dye Source, Inc., Quebec, Kanada bezogen:

ADSBE129 [Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7'-diyl)], ADSGE108 [Poly{(9,9-dioctyl-2,7-divinylene)fluorenylene)-alt-co-(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)}] und ADSRE111 [Poly{(9,9-dihexyl-2,7-bis(1-cyanovinylene)fluorenylene)-alt-co-(2,5-bis(N,N-diphenylamino)-1,4-phenylene)}].

Die Polymere wurden 3 Stunden im Hochvakuum (10^{-5} mbar) bei 70°C getrocknet. Von den getrockneten Polymeren wurden unter Argonatmosphäre Lösungen in Toluol hergestellt. Die Konzentration von ADSBE129 betrug 10 g pro Liter Toluol, die Konzentration von ADSGE108 betrug 5 g pro Liter Toluol und die Konzentration von ADSRE111 betrug 4 g pro Liter Toluol.

5

Aus diesen Lösungen wurde eine Mischung hergestellt, so dass ADSBE129 zu ADSGE108 zu ADSRE111 in einem Gewichtsverhältnis von 80 zu 15 zu 5 enthalten waren. Die Gesamtkonzentration der Polymere war nach zusätzlicher Verdünnung mit Toluol 7 g pro Liter Toluol. Diese Mischung wurde eine Stunde auf 70°C erhitzt und gleichzeitig mit einem mit Poly(tetrafluorethylen) beschichteten Rührmagneten und einem Magnetrührer bei 150 Umdrehungen pro Minute gerührt. Entsprechend der oben beschriebenen Erfindung kommt dabei dem ADSBE129 die Rolle des Host-Materials und ADSGE108 und ADSRE111 die Rolle der Guest-Materialien zu.

10

15

Ein Glassubstrat (1,5 cm x 1,5 cm), das an der Oberfläche einen 9 mm breiten Indiumzinnoxid (ITO) - Streifen aufwies, wurde im Sauerstoffplasma geätzt. Zur Plasmaätzung wurde nach dem von J.S. Kim et al. (Journal of Applied Physics 84, 6860 (1998)) beschriebenen Verfahren vorgegangen. Anschließend wurde unter Luftatmosphäre eine Schicht Poly(dioxyethylene thienylene) (PEDOT), dotiert mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS), in einer Schichtdicke < 100 nm durch Spincoating (= Schleuderbeschichtung) unter Verwendung einer handelsüblichen Lackschleuder aufgebracht. Das mit PSS dotierte PEDOT wurde unter dem Handelsnamen Baytron P von Bayer AG (Deutschland) bezogen. Nach Trocknung (120°C , 20 min, unter Argonatmosphäre) und anschließender Vakuumtrocknung (120°C , 3 Stunden, 10^{-5} mbar) wurde auf diese Schicht unter Argonatmosphäre ein dünner Film der zuvor beschriebenen Polymermischung (enthaltend ADSBE120, ADSGE108 und ADSRE111) durch Spincoating aufgebracht. Danach wurde die Probe 3 Stunden bei 70°C unter Argonatmosphäre (bei einem Druck von 1 bar) getrocknet.

20

25

30

Die Probe wurde in ein Stahlgefäß, gefertigt aus korrosionsbeständigem Stahl, eingebracht, das eine UV-Belichtung der Probe durch ein Quarzfenster ermöglichte (siehe Fig. 2). Das Stahlgefäß wurde zunächst für 15 min mit reinem Stickstoff gespült, um die im Stahlgefäß vorhandene atmosphärische Luft zu verdrängen. Dann wurde gasförmiger Stickstoff durch ein auf 70°C thermostatisiertes Glasgefäß, in dem sich entwässertes Hydrazin befand, geleitet. Das entwässerte Hydrazin war zuvor nach der Vorschrift von H. Bock und G. Rudolph (Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 117 (1962)) aus handelsüblichem Hydrazinhydrat hergestellt worden.

35

Schließlich wurde die in dem Stahlgefäß unter Stickstoff/Hydrazin-Atmosphäre ruhende Probe mit einer ungefilterten Quecksilber-Hochdrucklampe (Heraeus Q1023) belichtet. Einzelne Bereiche der Oberfläche wurden dabei für 20 Sekunden, einzelne Bereiche für 90 Sekunden durch Schattenmasken belichtet. Der restliche Teil der Probe wurde nicht belichtet. Der Abstand zwischen der Lampe und der Probenoberfläche betrug 12 cm. Während der Belichtung wurde die Bespülung mit dem Stickstoff/Hydrazin-Gemisch fortgesetzt. Die Temperatur in der Stahlkammer lag bei 25°C .

40

45

Das Stahlgefäß wurde nach Beendigung der Belichtung noch für weitere 15 min mit reinem Stickstoff gespült. Danach wurde die Probe aus dem Stahlgefäß entnommen und für 5 Stunden bei 70°C im Hochvakuum bei 10^{-5} mbar getrocknet.

50

In einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage (Balzers MED010) wurde auf die Oberseite der Probe bei einem Basisdruck von 3×10^{-6} mbar zuerst aus einer metallischen Kalzium enthaltenden Quelle eine flächige, Kalzium enthaltende Dünnschicht aufgedampft. In einem weiteren Schritt wurde auf die Kalzium enthaltende Dünnschicht Aluminium flächig aufgedampft.

55

Die Bedampfung erfolgte dabei durch Lochmasken hindurch, die so strukturiert waren, dass auf der Probenoberfläche mehrere voneinander getrennte, ca. 7 mm x 5 mm große Kontaktflächen entstanden. Die Positionen der Kontaktflächen wurden so gewählt, dass für jeden der unter-

schiedlich lang UV-belichteten Bereiche der Probe eine eigene Kontaktfläche zur Verfügung stand.

Die aufgedampften Kontaktflächen wurden mit Leitsilber so kontaktiert, dass keine leitende Verbindung zur ITO-Schicht auftrat. Weiters wurde an beiden Enden der Probe der ITO-Streifen mechanisch freigelegt und ebenfalls mit Leitsilber kontaktiert. Die kontaktierte Probe wurde dann in eine Argonatmosphäre eingebracht, um den Zutritt von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zu verhindern.

Beim Anlegen einer elektrischen Gleichspannung (oberhalb der sogenannten Onsetspannung) an die einzelnen Kontaktflächen leuchtete der 20 sec lang belichtete Teil der Probe blaugrün, der 90 sec belichtete Teil der Probe leuchtete blau und der unbelichtete Teil der Probe leuchtete orange-rot.

Patentansprüche:

1. Lichtemittierendes Bauelement (LED), umfassend einen Träger (1), Elektroden (2, 5), eine lichtemittierende Schicht (4) und gegebenenfalls eine oder mehrere zusätzliche Schichten (3), *dadurch gekennzeichnet*, dass die lichtemittierende Schicht (4) mindestens zwei in unterschiedlichen Farben emittierende organische Komponenten aus konjugierten Polymeren oder konjugierten Oligomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly(paraphenylenvinyl)-Derivaten, Poly(paraphenyl)-Derivaten und Poly(thiophen)-Derivaten, enthält, wobei eine der Komponenten im Überschuss vorhanden ist (Host), und dass die Emission der nicht im Überschuss vorhandenen Komponente oder Komponenten (Guest) gegenüber der übrigen Schicht in örtlich definierten Bereichen aufgrund einer strahlungschemischen Reduktion, Addition oder Substitution verringert oder gänzlich unterdrückt ist.
2. Lichtemittierendes Bauelement (LED) nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die im Überschuss vorhandene organische Komponente ein Derivat von Poly(para-phenyl) ist und die weitere organische Komponente oder die weiteren organischen Komponenten Derivate von Poly(para-phenylvinyl) sind.
3. Lichtemittierendes Bauelement (LED) nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die im Überschuss vorhandene organische Komponente ein Derivat von Poly(para-phenyl) ist und die weitere organische Komponente oder die weiteren organischen Komponenten konjugierte Polymere oder konjugierte Oligomere sind, die Vinyl-Einheiten in der Hauptkette enthalten.
4. Lichtemittierendes Bauelement (LED) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Derivat von Poly(paraphenyl) ein Poly(flouren)-Derivat oder ein verbrücktes Poly(paraphenyl)-Derivat ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines lichtemittierenden Bauelements (LED) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei auf einem Träger (1) eine erste Elektrode (2), eine lichtemittierende Schicht (4) und eine zweite Elektrode (5) sowie gegebenenfalls eine oder mehrere zusätzliche dazwischenliegende Schichten (3) übereinander aufgebracht werden, *dadurch gekennzeichnet*, dass die lichtemittierende Schicht (4) vor dem Aufbringen der zweiten Elektrode (5) in örtlich definierten Bereichen in Gegenwart eines reduzierenden Reagens oder eines Additions- oder Substitutionreagens bestrahlt und strahlungschemisch umgesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass Bestrahlung und Umsetzung in Gegenwart eines gasförmigen Reagens durchgeführt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass das gasförmige Reagens Hydrazin oder ein Hydrazin-Derivat ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass das gasförmige Reagens ein Thiol, vorzugsweise 2-Propanthiol, ist.
9. Verfahren nach Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Reagens vor Beginn der Bestrahlung durch einen Diffusionsprozess in die lichtemittierende Schicht oder bei der Herstellung der lichtemittierenden Schicht eingebracht wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Reagens ein flüssiges Alkanthiol, vorzugsweise Dodekanthiol, verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass verschiedene örtlich definierte Bereiche der lichtemittierenden Schicht unterschiedlich lang bestrahlt werden.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

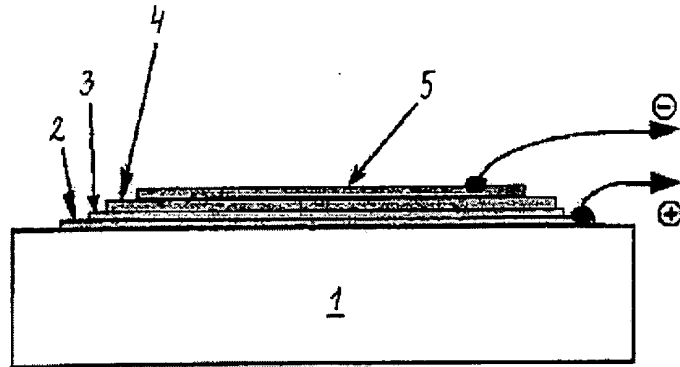


FIG. 1

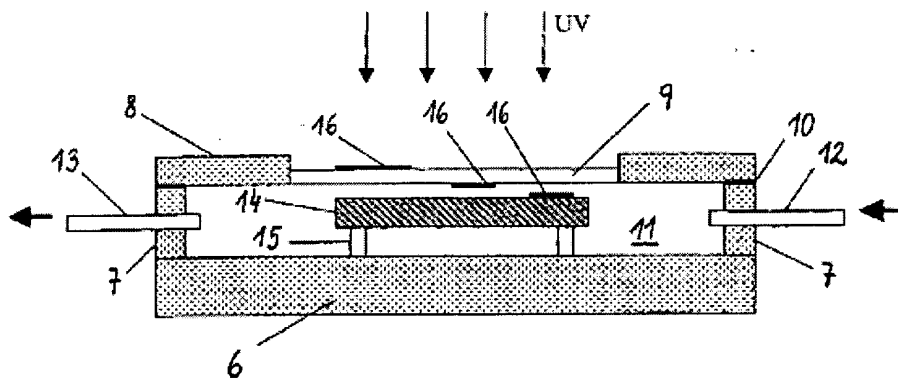


FIG. 2