

(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  
9. August 2007 (09.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/088006 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C09K 11/06* (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)

(74) **Anwalt:** PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;  
Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/000641

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

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Januar 2007 (25.01.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2006 004 435.5 31. Januar 2006 (31.01.2006) DE

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

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): JANIEZ, Silvia [DE/DE]; Am Schlosspark 13, 14532 Stahnsdorf (DE). WEDEL, Armin [DE/DE]; G.-Hauptmann-Strasse 10, 14513 Teltow (DE). KRÜGER, Hartmut [DE/DE]; Weissdornweg 8, 14469 Potsdam (DE). THESEN, Manuel [DE/DE]; Stuttgarter Platz 16, 10627 Berlin (DE).

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

*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.*

(54) **Title:** MODIFIED POLYVINYL CARBAZOLE MATRIX MATERIALS FOR USE IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES WITH PHOSPHORESCENCE EMITTERS

(54) **Bezeichnung:** MODIFIZIERTE POLYVINYL CARBAZOL-MATRIXMATERIALIEN FÜR DEN EINSATZ IN ORGANISCHEN LEUCHTDIODEN MIT PHOSPHORESZENZ-EMITTERN

(57) **Abstract:** The invention relates to new polymeric light-emitting diodes (PLED) which are able to generate light in the different spectral ranges with high efficiency. The structure of such a PLED includes a transparent electrode as the anode, a metal electrode as the cathode, an organic light-emitting layer system, and, if desired, electron and hole injection layers.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft neue polymere Licht emittierende Dioden (PLED), welche Licht in den unterschiedlichen Spektralbereichen mit hoher Effizienz erzeugen können. Der Aufbau einer solchen PLED schließt eine transparente Elektrode als Anode, eine Metallelektrode als Kathode, ein organisches Licht emittierendes Schichtsystem und gegebenenfalls Elektronen- und Lochinjektionsschichten ein.

WO 2007/088006 A1

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.  
069PCT 1859

Modifizierte Polyvinylcarbazol-Matrixmaterialien für  
den Einsatz in organischen Leuchtdioden mit Phospho-  
reszenz-Emittern

5 Die Erfindung betrifft neue polymere Licht emittie-  
rende Dioden (PLED), welche Licht in den unterschied-  
lichen Spektralbereichen mit hoher Effizienz erzeugen  
können. Der Aufbau einer solchen PLED schließt eine  
transparente Elektrode als Anode, eine Metallelektro-  
10 de als Kathode, ein organisches Licht emittierendes  
Schichtsystem und gegebenenfalls Elektronen- und  
Lochinjektionsschichten ein.

Es ist bekannt, dass PLEDs auf der Basis von Phospho-  
15 reszenz-Emittern, sog. Triplettemitern, aufgebaut  
werden können. Die Effizienz wird dabei durch den Zu-  
satz geeigneter, sog. Loch- und Elektronentransport-  
materialien verbessert (S. Lamansky et al, J Appl  
Phys, 2002: 92(3), 1570; X. Gong, S.H. Lim, J.C. Ost-  
20 rowski, D. Moses, C.J. Bardeen, G.C. Bazan, J Appl

Phys, 2004: 95(3), 948).

Als Triplettemitter-Systeme werden zum einen organische Moleküle durch Aufdampfprozesse im Hochvakuum zu dünnen Schichten verarbeitet (M. Pfeiffer, S.R. Forrest, K. Leo, M.E. Thomson, Adv Materials, 2002: 14, 22, 1633). Zum zweiten ist aber auch eine Verarbeitung zu dünnen Filmen auf der Basis von Lösungen möglich (K.M. Vaeth, C.W. Tang, J Appl Phys, 2002: 92(7), 3447). Für letztere werden vorzugsweise höhermolekulare organische Materialien (Polymere (X. Yang, D. Neher, D. Hertel, K. Däubler, Adv Materials, 16, 2, 2004, 161), Dendrimere (S.-C. Lo, A.H. Male, J.P.J. Markham, S.W. Magennis, P.L. Burn, O.V. Salata, I. D.W. Samuel, Adv Materials, 2002: 14, 975) oder zumindest Oligomere) eingesetzt. Hierbei lassen sich Druckprozesse zur strukturierten Auftragung der organischen Schicht einsetzen. Das Lösemittel wird anschließend verdampft.

Als am häufigsten eingesetzte Matrix für lösemittelbasierende Triplettemitter ist das Polyvinylcarbazol (PVK) bekannt. Durch den Zusatz des Triplettemitters (z. B. Übergangsmetallkomplexe auf der Basis von Ir, Pt u.a.) lassen sich organische Leuchtelemente aufbauen. Die Effizienz solcher Elemente lässt sich durch die Zugabe von Elektronentransportmaterialien, wie 2-(4-Biphenylyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (TBPO), wesentlich verbessern. Das PVK übernimmt neben der Matrixfunktion auch den Lochtransport, weist jedoch mit einem HOMO-Energieniveau von -5,9 eV einen schlecht an die Austrittsarbeit der Indium-Zinn-Oxid/Polyethylenedioxythiophen-Elektrode (ITO/PEDOT-Elektrode) angepassten Wert auf. Die große Energiebarriere für die Injektion von Löchern in das PVK führt zu höheren Einsatzspannungen. Zur Verbesse-

5            rung der Lochinjektion werden daher häufig verschie-  
denste Triarylamine, z. B. N,N,N',N'-tetrakis(4-  
methylphenyl)-benzidin (TPD), zugegeben. Für dieses  
System wurden Effizienzen von bis zu 38 cd/A bestimmt  
(X.H. Yang, D. Neher, Appl Phys Lett, 2004: 84,  
2476).

10           Diese sehr komplexen, phosphoreszenten Systeme beste-  
hend aus PVK, niedermolekularem Elektronen- und Loch-  
transportmaterialien, sowie dem Übergangsmetallkom-  
plex, werden dann gemeinsam aus der Lösung abgeschie-  
den. Bei der Verarbeitung machen sich Mischbarkeits-  
und Löslichkeitsgrenzen dieser Vielstoffgemische  
deutlich negativ bemerkbar. Weiterhin weisen die PVK-  
15           basierenden Triplettemitter-Systeme bisher nur unzu-  
reichende Langzeitstabilitäten auf, so dass ihr tech-  
nischer Einsatz bisher nicht sinnvoll erscheint.

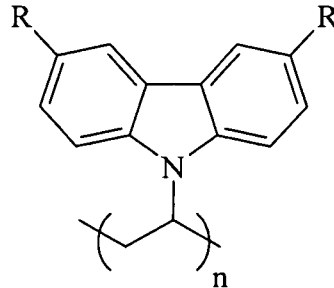
20           Daher war es Aufgabe vorliegender Erfindung, die Zahl  
der für hocheffiziente Systeme auf Basis PVK notwen-  
digen Komponenten (Elektronen- und Lochtransport-  
materialien) zu reduzieren, die Lochinjektion von der  
ITO/PEDOT-Elektrode in die PVK-Matrix zu verbessern  
und die Langzeitstabilität der PVK-basierenden Systeme  
25           zu erhöhen.

30           Die Aufgabe wird durch die gattungsgemäße polymere  
Licht emittierende Diode enthaltend ein organisches,  
Licht emittierendes Schichtsystem, eine transparente  
Elektrode als Anode sowie eine Metallelektrode als  
Kathode mit den kennzeichnenden Merkmalen des An-  
spruchs 1 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche  
zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

35           Erfindungsgemäß wird eine polymere Licht emittierende  
Diode bereitgestellt, bei der das organische Licht

emittierende Schichtsystem 3,6-dialkylsubstituiertes Polyvinylcarbazol (PVK) der allgemeinen Formel I

5



10

Formel I

15

mit  $R = C_1-C_{18}$  linear oder verzweigtes Alkyl und/oder  $C_3-C_{18}$  Cycloalkyl enthält. Dabei werden die 3- und 6-Positionen des Carbazolrings, die für die mangelnde chemische und elektrochemische Stabilität des PVK verantwortlich sind, blockiert.

20

Vorteilhafterweise enthält das polymere Licht emittierende System Poly-(3,6-Di-tert.-butyl-N-vinylcarbazol) (DTB-PVK). Dessen Synthese kann vorzugsweise gemäß Fig. 1 erfolgen. Ausgehend von Carbazol wird eine Friedel-Crafts-Alkylierung mit tert-Butylchlorid durchgeführt. Das erhaltene 3,6-Di-tert-butylcarbazol wird mit  $\beta$ -Chlorethyl-p-toluensulfonat N-alkyliert. Das isolierte N-Chlorethyl-3,6-di-tert-butylcarbazol wird einer Dehydrohalogenierung unterzogen, wobei das gewünschte 3,6-Di-tert-butyl-N-vinylcarbazol zugänglich ist. Die Polymerisation des substituierten N-Vinylcarbazols kann wahlweise kationisch (mit  $BF_3$ -Etherat) oder radikalisch (AIBN) erfolgen.

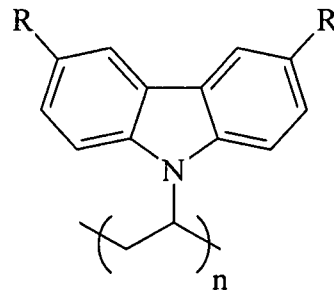
30

35

Die transparente Elektrode als Anode enthält dabei vorteilhafterweise zumindest ein leitfähiges Polymer.

Das leitfähige Polymer der Anode enthält dabei vorzugsweise Polyethylendioxythiophen/Polystyrensulfonsäure (PEDOT/PSS, Baytron®).

5 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die transparente Elektrode der Anode Indium-Zinn-Oxid (ITO). Durch den deutlich erhöhten HOMO-Energieniveauwert (ca. -5.0 bis -5.6 eV) des 3,6-disubstituierten Polyvinylcarbazols der allgemeinen Formel 1



Formel I

20 mit R = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> linear oder verzweigtes Alkyl und/oder C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> Cycloalkyl ist somit eine wesentlich bessere Anpassung an die ITO/PEDOT-PSS-Elektrode (-5,3 eV) gestattet, so dass die Injektion von Löchern wesentlich erleichtert ist.

25 Die in der erfindungsgemäß bereitgestellten polymeren Licht emittierenden Diode enthaltene Kathode enthält vorteilhafterweise mindestens einzelne Metalle, Legierungen aus mindestens zwei Metallen und/oder keramische Materialien.

30 Des Weiteren ist es vorteilhaft, wenn weitere Zusatzstoffe, ausgewählt aus der Gruppe der Elektronentransportmaterialien, Lochinjektionsmaterialien und/oder Phosphoreszenzemittern im organischen, Licht emittierenden Schichtsystem enthalten sein können.

Besonders geeignete Elektronentransportmaterialien stellen dabei Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Oxadiazole, Triazole, Chinoxaline, Chinole, Phenantrene und/oder Bathocuproine dar; ganz besonders bevorzugt ist 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (TBPO). Die zusätzliche Verwendung von Lochinduktionsmaterialien ist möglich, aber nicht erforderlich.

Als Phosphoreszenzemitter sind in einer bevorzugten Ausführungsform organische Metallkomplexe enthalten. Die Zentralatome können dabei aus den Elementen Re, Ir, Pt, Eu und/oder Ru ausgewählt sein. Die Wahl eines geeigneten Liganden ermöglicht dabei eine selektive Einstellung der emittierten Farbe. Es werden bevorzugt die aus dem Stand der Technik bekannten Liganden eingesetzt (S. Lamansky et al, J Appl Phys, 2002: 92(3), 1570; X. Gong, S.H. Lim, J.C. Ostrowski, D. Moses, C.J. Bardeen, G.C. Bazan, J Appl Phys, 2004: 95(3), 948; M. Pfeiffer, S.R. Forrest, K. Leo, M.E. Thomson, Adv Materials, 2002: 14, 22, 1633). Von den angeführten Metallzentralatomen gestatten insbesondere die Komplexe des Iridiums wegen ihrer geringeren Triplett-Lebensdauer im Bereich weniger  $\mu\text{s}$  im Vergleich zu Platinkomplexen (50  $\mu\text{s}$ ) sehr hohe Phosphoreszenzausbeuten.

Durch die verbesserte Anpassung des 3,6-disubstituierten Polyvinylcarbazols der allgemeinen Formel I an die ITO/PEDOT-PSS-Elektrode konnte überraschenderweise auf zusätzliche Lochtransportmaterialien, wie beim PVK-System erforderlich, verzichtet und der Aufbau des phosphoreszenten PLED Systems vereinfacht werden.

Anhand der folgenden Beispiele und Figuren soll der

erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten speziellen Ausführungsformen zu beschränken.

5 Fig. 1 zeigt das Syntheschema zur Herstellung von DTB-PVK ausgehend von Carbazol

Fig. 2 zeigt das Cyclovoltammogramm von PVK

10 Fig. 3 zeigt das Cyclovoltammogramm von DTB-PVK

Fig. 4 zeigt die Helligkeits-Spannungs-Charakteristik der Diodensysteme basierend auf PVK und DTB-PVK

15 Fig. 5 zeigt die Effizienz der Diodensysteme basierend auf PVK und DTB-PVK

Fig. 6 zeigt die Effizienz des DTB-PVK-Diodensystems in Abhängigkeit von zusätzlichem Lochmaterial

20

Fig. 7 zeigt den Helligkeitsabfall eines PVK und DTB-PVK-Diodensystems.

25 **Verwendete Abkürzungen**

mpy	5-Methyl-2-phenylpyridinyl
TBPO	2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)- 1,3,4-oxadiazole

30

Das DTB-PVK wurde vergleichend mit unmodifiziertem PVK elektrochemisch untersucht. Überraschenderweise ergab die cyclovoltametrische Untersuchung, dass

35 sich der HOMO-Energieniveauwert des Poly-(3,6-di-tert.-butyl-N-vinylcarbazols (-5,4 eV) deutlich zum

unsubstituierten PVK (-5.9 eV) unterscheidet (Fig. 2 und 3).

5 Eine polymere Licht emittierende Diode, basierend auf DTB-PVK, zeigt auch ohne zusätzliches Lochtransportmaterial eine geringere Einsatzspannung als das PVK System. Dies wird bei einem direkten Vergleich zweier auf DTB-PVK und PVK basierenden polymeren Licht emittierenden Dioden deutlich, die unter gleichen Bedingungen (konstanter Elektronentransportmaterialanteil) präpariert wurden. Diese Eigenschaften wurden mit zwei Konzentrationen sowohl von Elektronenleiter als auch vom Triplettemitter nachgewiesen. In Fig. 4 und 10 5 ist das Elektrolumineszenzverhalten des PVK- und des DTB-PVK-Systems dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die bis zu 4 Volt geringere Einsatzspannung des DTB-PVK Systems bei einer maximalen Effizienz von 33 cd/A @ 12 V.

20 Die Konzentration des Triplettemitters ( $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ) wurde dabei mit 3 Gew. % gewählt, der Anteil des Elektronentransportmaterials (TBPO) betrug 14 Gew. %. Einen weiteren Anstieg der Helligkeit und die Reduzierung der Einsatzspannung kann man bei höheren Konzentrationen des Elektronentransportmaterials und des Triplettemitters feststellen. Bei 20 Gew. % Elektronentransportmaterial und 8 Gew. % Triplettemitter 25 ( $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ) sinkt die Einsatzspannung des DTB-PVK weiter auf 3,5 V und es werden maximale Helligkeiten von 5800 cd/m<sup>2</sup> bei 14 V erreicht. Die maximale Effizienz wurde an diesem System bei 9 V mit 34 cd/A be- 30 stimmt.

35 Das PVK System ohne Lochtransportmaterial hat eine Einsatzspannung von ca. 8-9 Volt und eine Effizienz von ca. 17 cd/A bei 18 V. Hier erreichte das Ver-

gleichssystem mit 20 Gew. % Elektronenleiter und 8 Gew. % Triplettemitter ( $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ) nicht mehr als 19 cd/A bei 6 V bzw. 3300 cd/m<sup>2</sup> bei 10 V. Höhere Spannungen führen beim PVK zu einem schnellerem Abbau der Elektrolumineszenz.

5

Es wurde nachgewiesen, dass zusätzliches Lochtransportmaterial die Effizienz weiter absinken lässt, da jetzt ein Überschuss an Löchern vorhanden ist, welches das Ladungsträgergleichgewicht stört (Fig. 6).

10

Alle DTB-PVK Systeme zeigen einen deutlich langsameren Abfall der Helligkeit als Funktion der Zeit bei einer vorgegebenen Starthelligkeit (Fig. 7).

15

**Beispiel 1****Synthese von 3,6-Di-tert-butyl-carbazol**

5 In einem 500ml-Dreihalskolben werden 20,02 g Carbazol  
und 17,65 g AlCl<sub>3</sub> unter Stickstoffatmosphäre in 200  
ml Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wird auf  
0 °C abgekühlt und innerhalb von 90 min 26 ml tert-  
10 Butylchlorid zugetropft. Danach wird auf Raumtempera-  
tur erwärmt und über Nacht gerührt. Danach wird das  
Reaktionsgemisch mit 400 ml Dichlormethan verdünnt  
und nacheinander je zweimal mit je 100 ml 1molarer  
HCl und 3molarer NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Danach  
15 wird das Lösemittel abrotiert und 32,32 g Rohprodukt  
isoliert. Das Isomerengemisch wird durch Umkristalli-  
sation aus Methanol gereinigt. Es werden 7,69 g rei-  
nes 3,6-Di-tert-butyl-carbazol erhalten.

**20 Beispiel 2****Synthese von N-2-Chlorethyl-3,6-di-tert-butyl-  
carbazol**

25 7 g 3,6-Di-tert-butyl-carbazol werden unter Stick-  
stoffatmosphäre in 400 ml Aceton gelöst. Anschließend  
werden 20 g β-Chlorethyl-p-toluolsulfonat und eine  
Lösung von 10 g NaOH in 7,5 ml Wasser zugegeben und  
auf 60 °C unter Rühren erwärmt. Nach 10 h werden wei-  
30 tere 10 g β-Chlorethyl-p-toluolsulfonat und 4 g NaOH  
in 2,5 ml Wasser zugegeben. Nach weiteren 10 h wird  
abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Die Lö-  
sung wird eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Säu-  
lenchromatographie über Kieselgel mit He-  
35 xan/Essigsäureethylester gereinigt. Dabei wird unumge-  
setztes Edukt zurückgewonnen. Es werden 2,88 g reines

Produkt isoliert.

### Beispiel 3

5

#### Synthese von N-Vinyl-3,6-di-tert-butylcarbazols

10

4 g N-2-Chlorethyl-3,6-di-tert-butylcarbazol werden unter Stickstoffatmosphäre in 125 ml getrocknetem Ethanol gelöst und dazu 35 ml einer 25%igen methanolischen KOH-Lösung getropft und unter Rückfluss erwärmt. Nach 20 h wird abgebrochen und das Reaktionsprodukt auf 800 ml Wasser gegeben. Die organischen Bestandteile werden mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Anschließend wird die reine Substanz (2,37 g) durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Hexan/Toluol isoliert.

15

20

### Beispiel 4

#### Polymerisation von N-Vinyl-3,6-di-tert-butyl-carbazol

25

2,18 g N-Vinyl-3,6-di-tert-butylcarbazol werden unter Inertgasatmosphäre in 71 ml Dichlormethan gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Danach wird die kationische Polymerisation durch Zugabe von 9  $\mu\text{l}$  Bortrifluorid-etherat initiiert. Nach 30 min wird durch Zugabe von 1 ml Methanol abgebrochen. Die Polymerlösung wird eingeeengt und das Polymer in Methanol gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus THF/Methanol und Extraktion mit Methanol. Es werden 1,6 g Poly-(N-Vinyl-3,6-di-tert-butylcarbazol) mit  $M_n = 282.000$  g/mol und  $M_w = 737.000$  g/mol erhalten.

30

35

**Beispiel 5****Präparation einer PhPLED Struktur 1**

5 Die ITO Substrate wurden gereinigt und mit einem Sauerstoffplasma für 10 min behandelt. Unmittelbar danach wurden die Substrate in eine Glove-Box eingeschleust. Dort erfolgte das Auftragen der PEDOT/PSS Schicht (Baytron®) und einer Temperung bei 110 °C,  
10 die eine Trockenschichtdicke von ca. 60 nm zur Folge hat. Es wurde 3 Gew. % Triplettmitterkomplex Ir(mppy)<sub>3</sub> (ADS066GE, American Dye Source) und 14 Gew. % Elektronentransportmaterial (TBPO) (Aldrich) in die entsprechende Chlorbenzollösung des DTB-PVK (1,5 Gew. %)  
15 zugegeben. Zusätzlich wurde bei einem Device dem DTB-PVK Lochtransportmaterial (TPD) (ST16.3, Sensient) hinzugegeben. Der spin-coating Prozess der fertigen Lösungen wurde so optimiert, dass sich Schichtdicken von ca. 80 nm einstellen. Das Lösungsmittel wurde bei 110 °C für 60 min abgedampft. Anschließend erfolgte das Aufdampfen der Kathodenstruktur. Hier wurde zunächst eine dünne LiF Schicht (3 nm) und anschließend Calcium (30 nm) und Silber (100 nm) aufgedampft.

25

**Beispiel 6****Präparation einer PhPLED Struktur 2**

30

Die ITO Substrate wurden gereinigt und mit einem Sauerstoffplasma für 10 min behandelt. Unmittelbar danach wurden die Substrate in eine Glove-Box eingeschleust. Dort erfolgte das Auftragen der PEDOT:PSS Schicht (Baytron®) und einer Temperung bei 110 °C,  
35 die eine Trockenschichtdicke von ca. 60 nm zur Folge

hat. Es wurde 8 Gew. % Triplettemitterkomplex  
Ir(mppy)<sub>3</sub> (ADS066GE, American Dye Source) und 20 Gew.  
% Elektronentransportmaterial (TBPO) (Aldrich) in die  
entsprechende Chlorbenzollösung des DTB-PVK (1,7 Gew.  
5 %) zugegeben. Der spin-coating Prozess der fertigen  
Lösungen wurde so optimiert, dass sich Schichtdicken  
von ca. 80 nm einstellen. Das Lösungsmittel wurde bei  
110 °C für 60 min abgedampft. Anschließend erfolgte  
das Aufdampfen der Kathodenstruktur. Hier wurde zu-  
10 nächst eine dünne CsF Schicht (4 nm) und anschließend  
Calcium (30 nm) und Silber (100 nm) aufgedampft.

#### Beispiel 7

#### Vergleichsbeispiel zur PhLED Struktur 1

Die ITO Substrate wurden gereinigt und mit einem Sau-  
erstoffplasma für 10 min behandelt. Unmittelbar da-  
20 nach wurden die Substrate in eine Glove-Box einge-  
schleust. Dort erfolgte das Auftragen der PEDOT:PSS  
Schicht (Baytron®) und einer Temperung bei 110 °C,  
die eine Trockenschichtdicke von ca. 60 nm zur Folge  
hat. Es wurde 3 Gew. % Triplettemitterkomplex  
25 Ir(mppy)<sub>3</sub> (ADS066GE, American Dye Source) und 14 Gew.  
% Elektronentransportmaterial (TBPO) (Aldrich) in die  
entsprechende Chlorbenzollösung des PVK (2,2 Gew. %)  
zugegeben. Der spin-coating Prozess der fertigen Lö-  
sungen wurde so optimiert, dass sich Schichtdicken  
30 von ca. 80 nm einstellen. Das Lösungsmittel wurde bei  
110 °C für 60 min abgedampft. Anschließend erfolgte  
das Aufdampfen der Kathodenstruktur. Hier wurde zu-  
nächst eine dünne LiF Schicht (3 nm) und anschließend  
Calcium (30 nm) und Silber (100 nm) aufgedampft.

**Beispiel 8****Vergleichsbeispiel der PhPLED Struktur 2**

5 Die ITO Substrate wurden gereinigt und mit einem Sauerstoffplasma für 10 min behandelt. Unmittelbar danach wurden die Substrate in eine Glove-Box eingeschleust. Dort erfolgte das Auftragen der PEDOT:PSS Schicht (Baytron®) und einer Temperung bei 110 °C,  
10 die eine Trockenschichtdicke von ca. 60 nm zur Folge hat. Es wurde 8 Gew. % Triplettemitterkomplex Ir(mppy)<sub>3</sub> (ADS066GE, American Dye Source) und 20 Gew. % Elektronentransportmaterial (TBPO) (Aldrich) in die entsprechende Chlorbenzollösung des PVK (2,2 Gew. %) zugegeben. Der spin-coating Prozess der fertigen Lösungen wurde so optimiert, dass sich Schichtdicken  
15 von ca. 80 nm einstellen. Das Lösungsmittel wurde bei 110 °C für 60 min abgedampft. Anschließend erfolgte das Aufdampfen der Kathodenstruktur. Hier wurde zunächst eine dünne CsF Schicht (4 nm) und anschließend  
20 Calcium (30 nm) und Silber (100 nm) aufgedampft.

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.

069PCT 1859

## Patentansprüche

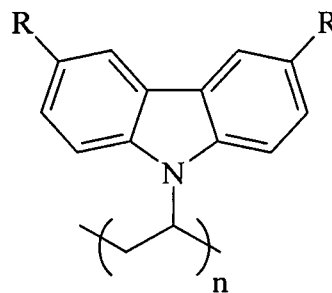
5

1. Polymere lichtemittierende Diode, enthaltend ein organisches, lichtemittierendes Schichtsystem, eine transparente Elektrode als Anode sowie eine Metallelektrode als Kathode,

10

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das organische lichtemittierende Schichtsystem 3,6-disubstituiertes Polyvinylcarbazol der allgemeinen Formel I

15



20

Formel I

mit R = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> linear oder verzweigtes Alkyl und/oder C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> Cycloalkyl enthält.

25

2. Polymere lichtemittierende Diode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische lichtemittierende Schichtsystem Poly-(3,6-di-tert.-butyl-N-vinylcarbazol) enthält.

30

3. Polymere lichtemittierende Diode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die transparente Anode zumindest

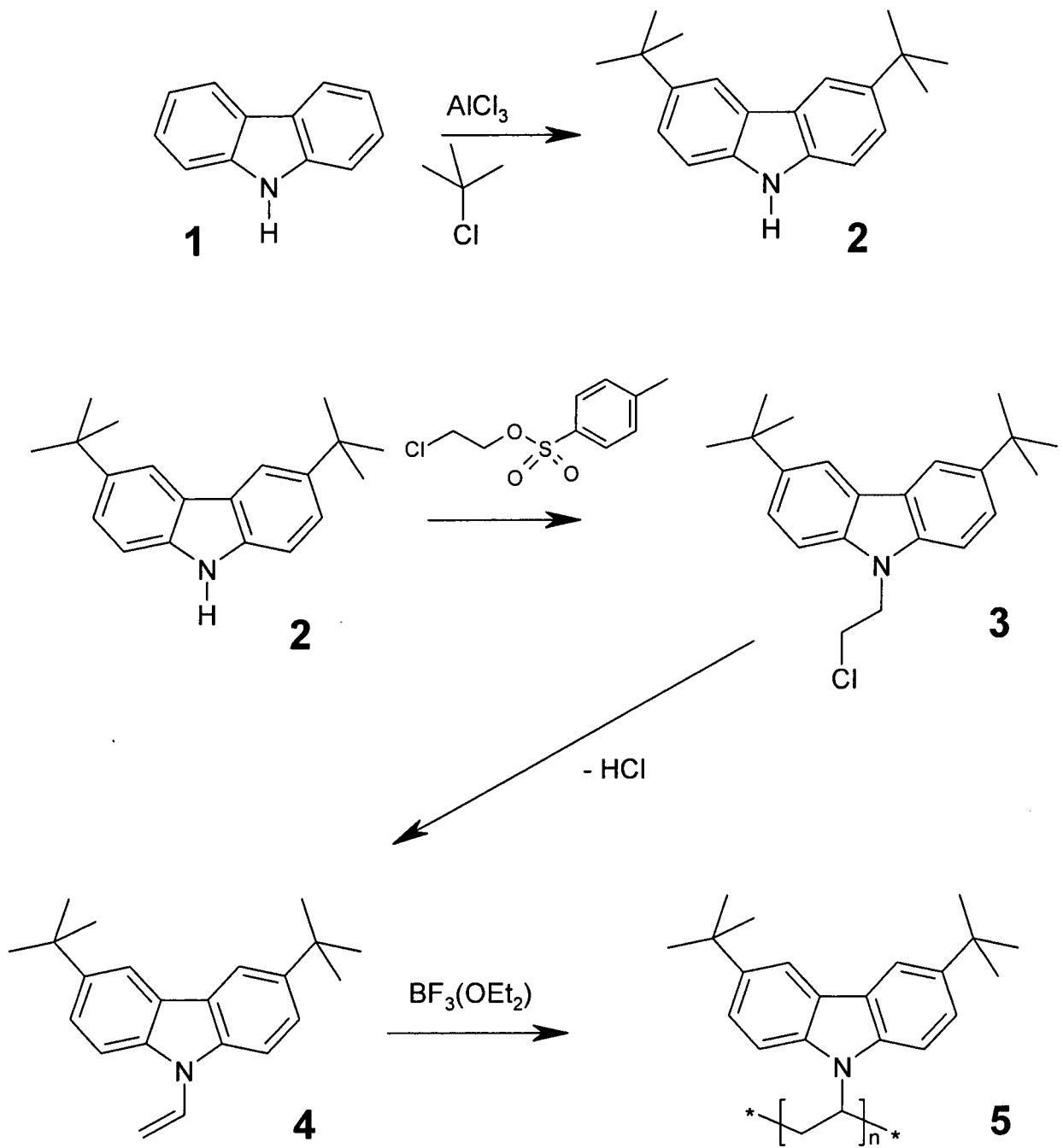
ein leitfähiges Polymer enthält.

4. Polymere lichtemittierende Diode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die transparente Anode Polyethylendioxythiophen/Polystyrensulfonsäure (PEDOT/PSS) enthält.  
5
5. Polymere lichtemittierende Diode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die transparente Anode Indium-Zinn-Oxid (ITO) enthält.  
10
6. Polymere lichtemittierende Diode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode einzelne Metalle und/oder Legierungen aus mindestens zwei Metallen enthält.  
15
7. Polymere lichtemittierende Diode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Zusatzstoffe, ausgewählt aus der Gruppe der Elektronentransportmaterialien, Lochinjektionsmaterialien und/oder Phosphoreszenzemittern im organischen, lichtemittierenden Schichtsystem enthalten sein können.  
20  
25
8. Polymere lichtemittierende Diode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronentransportmaterialien Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Oxadiazole, Triazole, Chinoxaline, Chinoline, Phenanthrene und/oder Batho-  
30

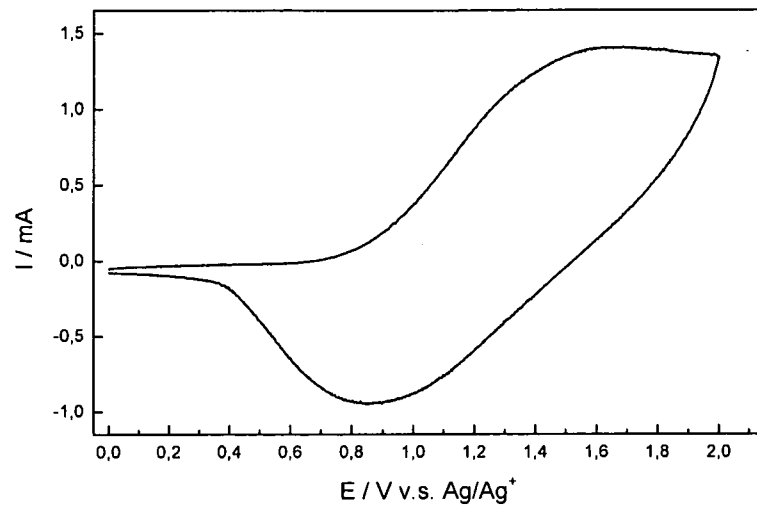
cuproine enthalten.

- 5 9. Polymere lichtemittierende Diode nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronentransportmaterialien 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol enthalten.
- 10 10. Polymere lichtemittierende Diode nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphoreszenzemitter organische Metallkomplexe mit Zentralatomen ausgewählt aus den Elementen Re, Ir, Pt, Eu und/oder Ru enthalten sein können.
- 15 11. Polymere lichtemittierende Diode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Energieniveau des verwendeten organischen lichtemittierenden Schichtsystems zwischen -5.0 und -5.6 eV, bevorzugt zwischen  
20 -5.3 und -5.5 eV liegt.

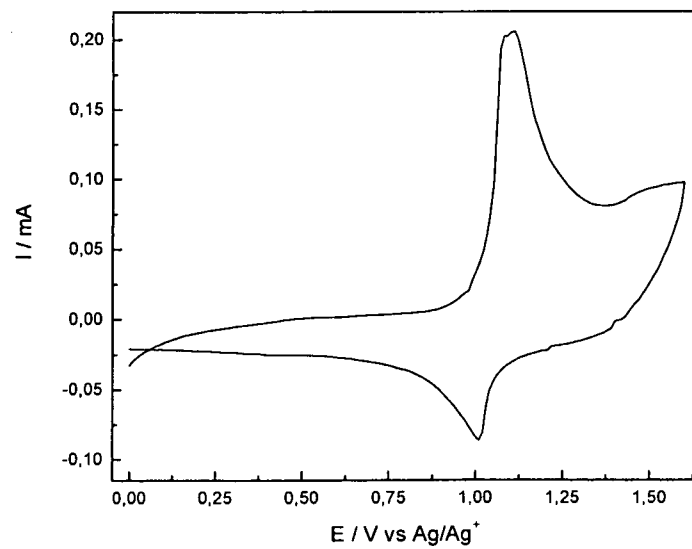
Figur 1



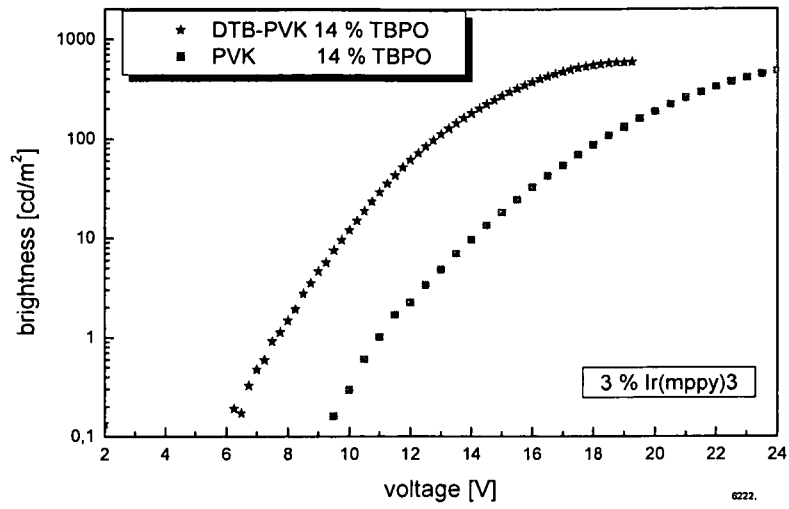
Figur 2



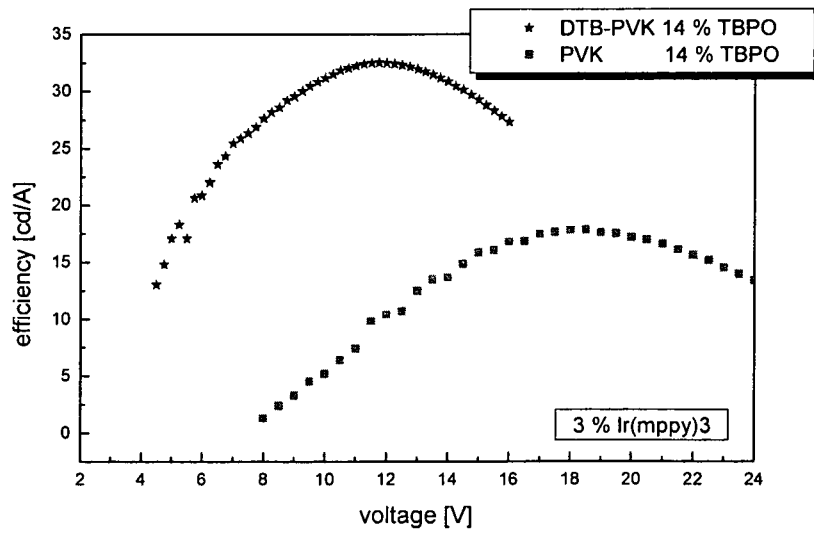
Figur 3



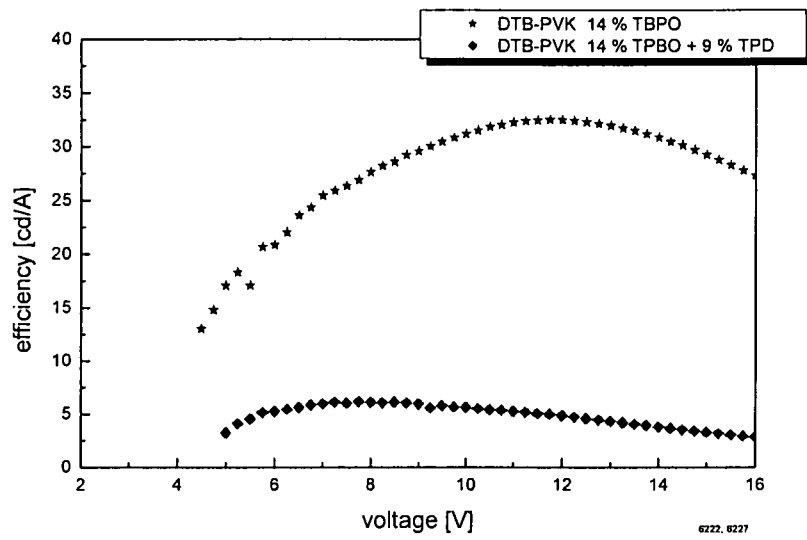
Figur 4



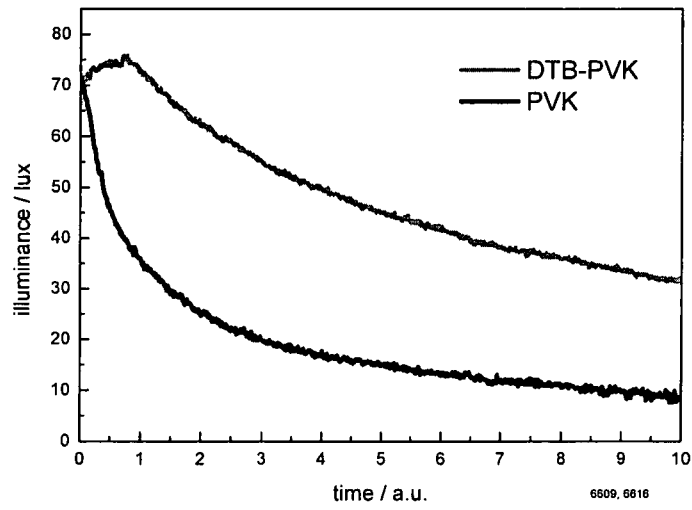
Figur 5



Figur 6



Figur 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/000641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C09K11/06 H05B33/14

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C09K H05B

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 477 544 A (HIROSE ENGINEERING CO LTD [JP]) 17 November 2004 (2004-11-17) paragraphs [0251] - [0267]; claims 1,2; examples 9-12	1-11
X	JP 2002 363227 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 18 December 2002 (2002-12-18) abstract Verbindung Q-4	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2007

Date of mailing of the international search report

13/04/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, Andreas

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/000641

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1477544	A	17-11-2004	US 2004234814 A1	25-11-2004
JP 2002363227	A	18-12-2002	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/000641

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C09K11/06 H05B33/14

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09K H05B

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 477 544 A (HIROSE ENGINEERING CO LTD [JP]) 17. November 2004 (2004-11-17) Absätze [0251] - [0267]; Ansprüche 1,2; Beispiele 9-12	1-11
X	JP 2002 363227 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 18. Dezember 2002 (2002-12-18) Zusammenfassung Verbindung Q-4	1-11

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. April 2007	13/04/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Lehnert, Andreas

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/000641

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1477544      A	17-11-2004	US 2004234814 A1	25-11-2004
JP 2002363227      A	18-12-2002	KEINE	

专利名称(译)	改性聚乙烯吡唑基质材料，用于具有磷光发光体的有机发光二极管		
公开(公告)号	<a href="#">EP1979436A1</a>	公开(公告)日	2008-10-15
申请号	EP2007703031	申请日	2007-01-25
[标]申请(专利权)人(译)	弗劳恩霍夫应用研究促进协会		
申请(专利权)人(译)	弗劳恩霍夫协会ZURFÖRDERUNGDER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		
当前申请(专利权)人(译)	弗劳恩霍夫协会ZURFÖRDERUNGDER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		
[标]发明人	JANIETZ SILVIA WEDEL ARMIN KRUGER HARTMUT THESEN MANUEL		
发明人	JANIETZ, SILVIA WEDEL, ARMIN KRÜGER, HARTMUT THESEN, MANUEL		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1466 H05B33/14		
优先权	102006004435 2006-01-31 DE		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及新型聚合物发光二极管 ( PLED )，其能够以高效率产生不同光谱范围的光。这种PLED的结构包括作为阳极的透明电极，作为阴极的金属电极，有机发光层系统，以及如果需要的电子和空穴注入层。