FORM PTO-1390 (REV02-2005) U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE PATENT AND TRADEMARK OFFICE

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371

ATTY. DOCKET #: 5367-667PUS

U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5)

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	INTERNATIONAL FILING DATE	PRIORITY DATE CLAIMED
PCT/DE2009/001359	**25 September 2009**	**26 September 2008, 7 November 2008**

TITLE OF INVENTION

Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

APPLICANT(S) FOR DO/EO/US

Guenter SCHMID; Ralf KRAUSE; Andreas KANITZ; Juergen ADLER; Stefan SEIDEL; Arvid HUNZE

Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information:

1. [x] This is a **FIRST** submission of items concerning a filing under 35 U.S.C. 371.
2. [] This is a **SECOND** or **SUBSEQUENT** submission of items concerning a filing under 35 U.S.C. 371
3. [x] This express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)) at any time rather than delay examination until the expiration of the applicable time limit set in 35 U.S.C. 371(b) and PCT Articles 22 and 39(1).
4. [] A proper Demand for International Preliminary Examination was made by the 19th month from the earliest claimed priority date.
5. [x] A copy of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2))
   a. [] is attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. [x] has been transmitted by the International Bureau.
   c. [] is not required, as the application was filed in the United States Receiving Office (RO/US)
6. [x] An English language translation of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2)).
   a. [x] is attached hereto.
   b. [] has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4).
7. [] Amendments to the claims of the International Application under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3))
   a. [] are attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. [] have been transmitted by the International Bureau.
   c. [] have not been made; however, the time limit for making such amendments has NOT expired.
   d. [] have not been made and will not be made.
8. [] An English language translation of the amendments to the claims under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)).
9. [] An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4)).
10. [] A translation of the annexes to the International Preliminary Examination Report under PCT Article 36 (35 U.S.C. 371(c)(5)).

Items 11. to 18. Below concern other document(s) or information included:

11. [x] An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98.
12. [] An assignment document for recording. A separate cover sheet in compliance with 37 CFR 3.28 and 3.31 is included.
13. [x] A preliminary amendment.
14. [x] An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.
15. [] A substitute specification.
16. [] A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13*ter*.2 and 37 CFR 1.821-1.825
17. [] A change of power of attorney and/or address letter.
18. [x] Other items or information: *(specify):* PCT/IB/304, PCT/IB/308, Cover page of Published PCT application, Int'l Search Report, Request for Publication of Assignment Information

SDC EX. 1002 - 1/1378

U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 C.F.R. 1.5)	INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE2009/001359	ATTORNEY'S DOCKET NUMBER 5367-667PUS

The following fees are submitted:			
21. **[x] Basic National Fee (37 CFR 1.492(a)(1)-(5))**	**$330**	**$**	330
[x] **Examination Fee**			
If International preliminary examination report is prepared by USPTO and all claims satisfy the provisions of PCT article 33(1)-(4)	**$0**	**$**	**220**
All other situations	**$220**		
22. [x] **Search Fee**			
Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the International application to the USPTO as an International Searching Authority	**$100**	**$**	430
International Search Report prepared and provided to the Office	**$430**		
All other situations	**$540**		
ENTER APPROPRIATE BASIC FEE AMOUNT (total of 21, 22 and 23) =		**$**	980

[] Application Fee for specification and drawing filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing or computer program listing filed in electronic medium). The fee is for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof.

Total Sheets	Extra Sheets	Number of additional 50 or fraction thereof (round up to a whole number)	RATE		
-100 =	/50 =		x **$270**	**$**	

Surcharge of **$130.00** for furnishing the oath or declaration later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(h)).				**$**	
Claims	Number Filed	Number Extra	RATE		
Total Claims	15 - 20 =	0	x **$ 52.00**	**$**	
Independent Claims	2 - 3 =	0	x **$220.00**	$	
Multiple dependent claim(s) (if applicable)			+ **$390.00**	**$**	
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =				**$**	980
[] Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by ½.				**$**	
SUBTOTAL =				**$**	980
Processing fee of **$130.00** for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)). +				**$**	
TOTAL NATIONAL FEE =				**$**	980
			Amount to be refunded:		**$**
			Amount to be charged:		**$980**

a. [x] Please charge my Deposit Account No. 03-2412 in the amount of $980 to cover the above fees.

b. [x] The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. 03-2412.

NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the application to pending status.

Correspondence Customer Number: 27799
Edward M. Weisz
COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, New York 10176

/Edward M. Weisz/
Edward M. Weisz
Registration Number: 37,257 March 25, 2011
Tel: (212) 687-2770

SDC EX. 1002 - 2/1378

Attorney Docket # 5367-667PUS Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re National Phase PCT Application of

Guenter SCHMID et al.

Int'l PCT Serial No.: PCT/DE2009/001359

Int'l Filing Date:: September 25, 2009

For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

REQUEST FOR PUBLICATION OF ASSIGNMENT INFORMATION

S I R:

It is requested that the following assignment information be published as part of the 18 month publication of the present application:

OSRAM Opto Semiconductors GmbH
Leibnizstrasse 4
93055 Regensburg, Germany

Respectfully submitted,
COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP

By: /Edward M. Weisz/
Edward M. Weisz
Reg. No. 37,257
551 Fifth Avenue
New York, New York 10176
(212) 687-2770

Dated: 25 March 2011

Application Information

Application number::	
Filing Date::	
Application Type::	*Regular*
Subject Matter::	*Utility*
CD-ROM or CD-R?::	*None*
Title ::	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
Attorney Docket Number::	5367-667PUS
Request for Early Publication?::	*No*
Request for Non-Publication?::	*No*
Total Drawing Sheets::	5
Small Entity?::	*No*

SDC EX. 1002 - 4/1378

Applicant Information

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Guenter
Middle Name::	
Family Name::	SCHMID
City of Residence::	Hemhofen
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Lange Strasse 13
City of mailing address::	Hemhofen
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91334

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Ralf
Middle Name::	
Family Name::	KRAUSE
City of Residence::	Erlangen
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Ratiborerstrasse 10
City of mailing address::	Erlangen
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91058

SDC EX. 1002 - 5/1378

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Andreas
Middle Name::	
Family Name::	KANITZ
City of Residence::	Hoechstadt
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Nackendorf 27
City of mailing address::	Hoechstadt
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91315

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Juergen
Middle Name::	
Family Name::	ADLER
City of Residence::	Kleinseebach
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Kellergasse 7
City of mailing address::	Kleinseebach
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91096

SDC EX. 1002 - 6/1378

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Stefan
Middle Name::	
Family Name::	SEIDEL
City of Residence::	Nittendorf
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Bernsteinstrasse 12
City of mailing address::	Nittendorf
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	93152

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Arvid
Middle Name::	
Family Name::	HUNZE
City of Residence::	Erlangen
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Heinrich-Kirchner-Strasse 32 Appartment 62
City of mailing address::	Erlangen
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91056

SDC EX. 1002 - 7/1378

Correspondence Information

Correspondence Customer Number ::	27799
Name::	Cohen Pontani Lieberman & Pavane LLP
Street of mailing address::	551 Fifth Avenue Suite 1210
City of mailing address::	New York
State or Province of mailing address::	New York
Country of mailing address::	USA
Postal or Zip Code of mailing address::	10176
Phone number::	212-687-2770
Fax Number:	212-972-5487
E-Mail address::	docket@cplplaw.com

Representative Information

Representative Customer Number::	27799

Domestic Priority Information

Application ::	**Continuity Type::**	**Parent Application::** *no more than 20 characters*	**Parent Filing Date::** *8 characters, MM / DD / YY*
This application is	National Stage	PCT/DE2009/001359	25 September 2009

Foreign Priority Information

Country::	**Application number::**	**Filing Date::**	**Priority Claimed::**
Germany	10 2008 049 286.8	26 September 2008	[x] YES
Germany	10 2008 056 391.9	7 November 2008	[x] YES
			[] YES
			[] YES

SDC EX. 1002 - 8/1378

Assignee Information

Assignee name::	OSRAM Opto Semiconductors GmbH
Street of mailing address::	Leibnizstrasse 4
City of mailing address::	Regensburg
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	93055

SDC EX. 1002 - 9/1378

Attorney Docket # 5367-667PUS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re National Phase PCT Application of

Guenter SCHMID et al.

International Appln. No.: PCT/DE2009/001359

International Filing Date: September 25, 2009

For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

PRELIMINARY AMENDMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

S I R:

Prior to examination of the above-identified application please amend the application as follows:

Amendments to the Specification begin on page 2 of this paper.

Amendments to the Claims are reflected in the listing of claims which begins on page 4 of this paper.

Amendments to the Abstract begin on page 14 of this paper.

Remarks/Arguments begin on page 15 of this paper.

SDC EX. 1002 - 10/1378

In the Specification:

On page 1, after the title, insert the following:

RELATED APPLICATIONS

This is a U.S. national stage of application No. PCT/DE2009/001359, filed on September 25, 2009.

On page 1, amend the paragraph beginning on line 5 as follows:

This application claims the priorities of the German applications 10 2008 049 286.8 filed September 26, 2008 and 10 2008 056 391.9 filed November 7, 2008, ~~whose disclosure contents~~ the entire content of both of which are hereby included by reference.

On page 1, before line 9, insert the following heading:

FIELD OF THE INVENTION

On page 1, amend the paragraph beginning on line 9 as follows:

An organic electronic component ~~in accordance with claim 1 is specified~~ comprising a substrate, a first electrode, a second electrode, an electron-conducting layer which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes, wherein the electron-conducting layer can be obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound.

SDC EX. 1002 - 11/1378

On page 2, before line 4, insert the following heading:

SUMMARY OF THE INVENTION

On page 2, amend the paragraph beginning on line 4 as follows:

~~It is an~~ One object of ~~embodiments~~ of the present invention is to provide an electron-conducting layer in an organic electronic component and the electron-conducting layer having a high degree of electron conductivity.

On page 2, delete the paragraph beginning on line 9 through line 12 in its entirety.

On page 25, before line 15, insert the following heading:

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

On page 26, before line 16, insert the following heading:

DETAILED DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

SDC EX. 1002 - 12/1378

Listing of Claims:

1. (Currently amended) An organic electronic component, comprising:

a substrate ~~(1)~~,

a first electrode ~~(2)~~,

a second electrode ~~(4)~~,

an electron-conducting layer ~~(3)~~ which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes,

wherein the electron-conducting layer ~~(3)~~ can be obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound.

2. (Original) The organic electronic component according to claim 1,

wherein the organic compound coordinates to the metal complex due to the joint vaporization.

3. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~, wherein the metal complex comprises more than one central metal atom.

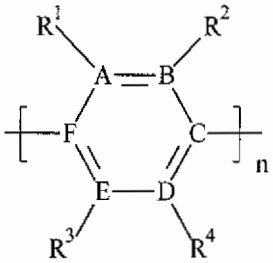
4. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~, wherein the central metal atom or central metal atoms is/are selected from Cr, Mo or W.

SDC EX. 1002 - 13/1378

5. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~,

wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond.

6. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~, wherein the organic compound has the general formula:



wherein

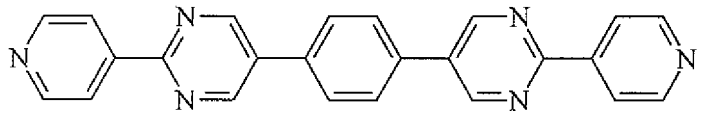
the ring members A to F independently of each other represent C or one or two ring members can be N,

n is 2 to 8, wherein the free valences of the ends can be in each case independently of each other saturated by H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl,

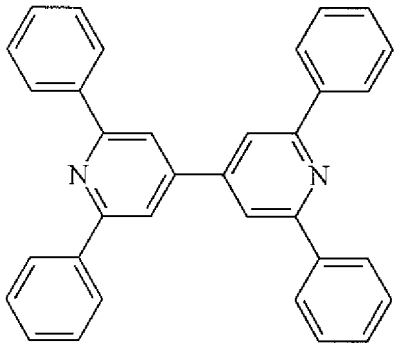
R^1 to R^4 can be in each case independently of each other H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl and/or R^1 and R^2 or R^3 and R^4 can be connected together by butadiene or azabutadiene units, and can be connected between the nth and (n+1)th ring by ethylene or azomethine units, whereupon phenanthrene or aza-phenanthrene units are formed.

SDC EX. 1002 - 14/1378

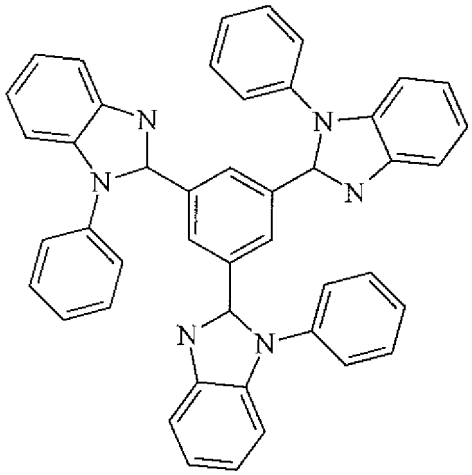
7. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~, wherein the organic compound is selected from:



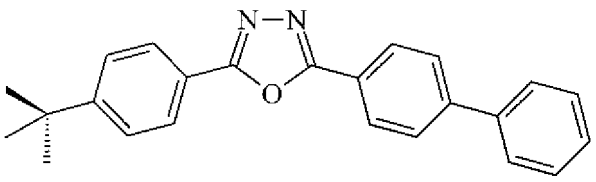
I



II

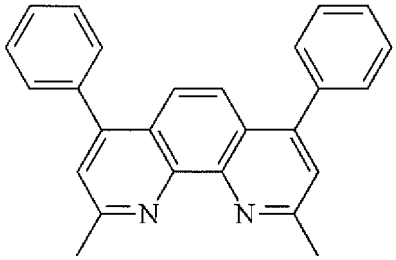


III

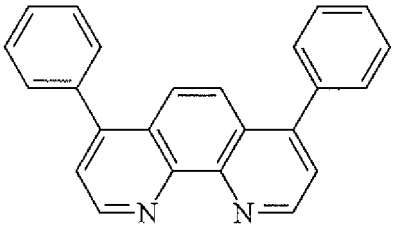


IV

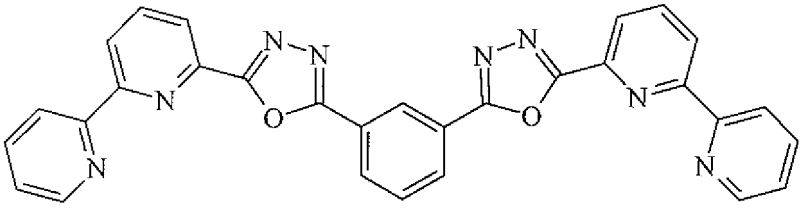
SDC EX. 1002 - 15/1378



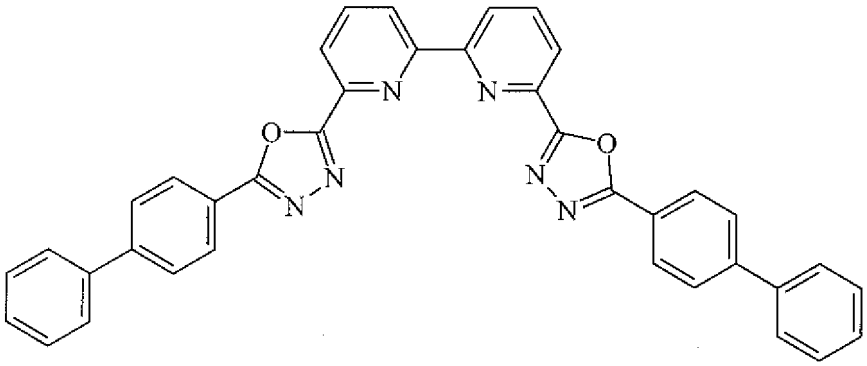
V



VI

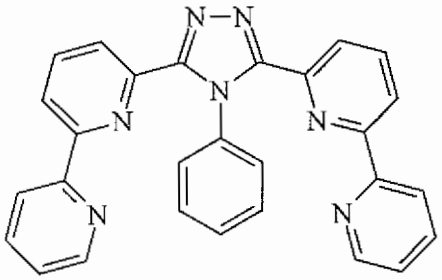


VII

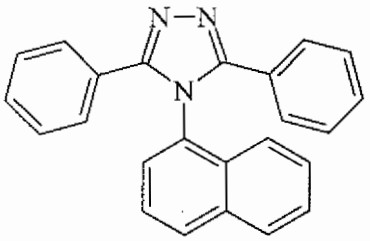


VIII

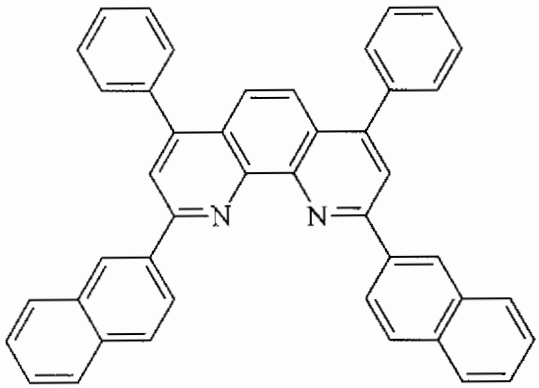
SDC EX. 1002 - 16/1378



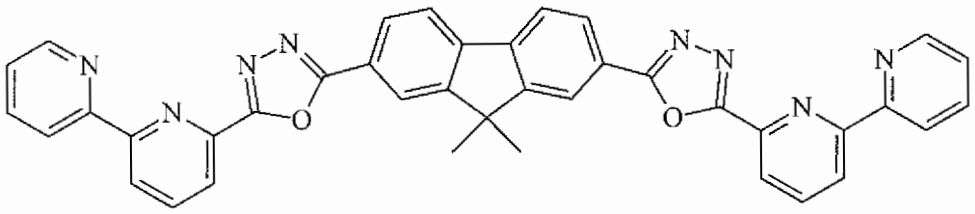
IX



X

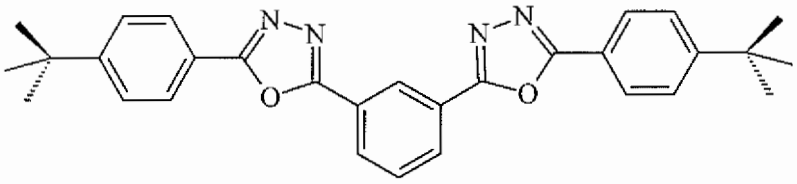


XI



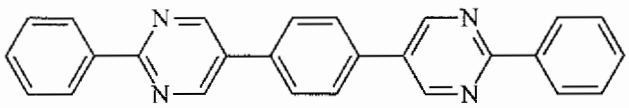
XII

SDC EX. 1002 - 17/1378

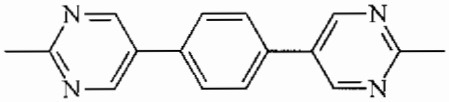


XIII

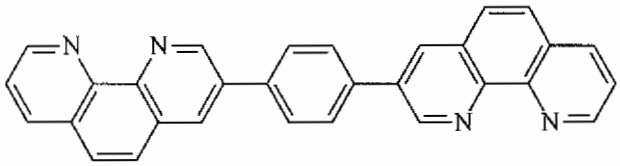
8. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~, wherein the organic compound is selected from:



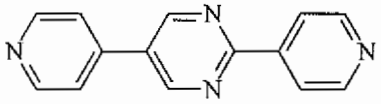
XIV



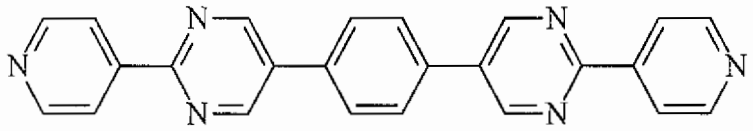
XV



XVI

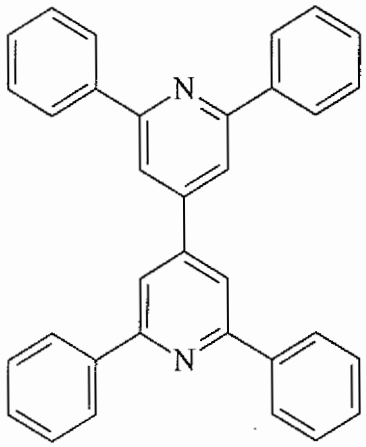


XVII

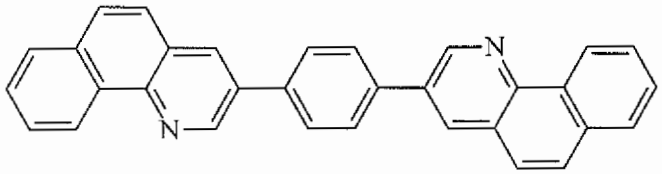


I

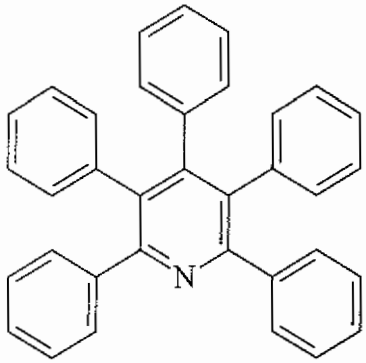
SDC EX. 1002 - 18/1378



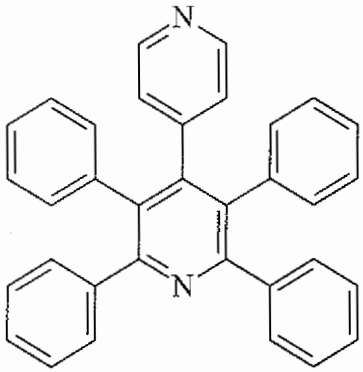
II



XVIII

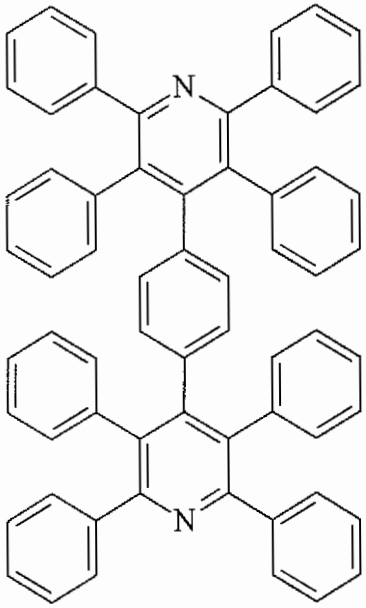


XIX

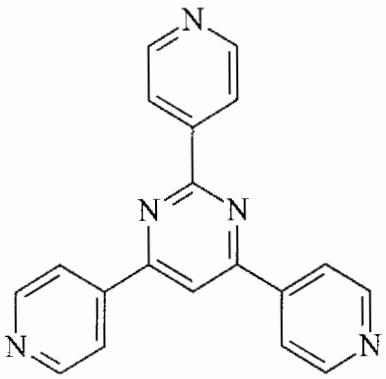


XX

SDC EX. 1002 - 19/1378

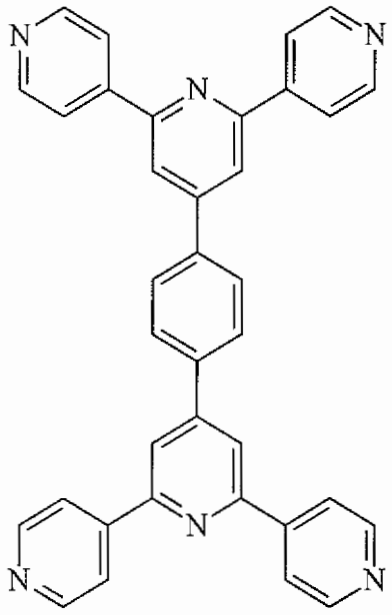


XXI



XXII

SDC EX. 1002 - 20/1378



XXIII

9. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~,

wherein at least parts of the organic compounds bridge two metal complexes together, so that a chain-like structure of the metal complexes is formed and/or at least parts of the organic compounds bridge more than two metal complexes together, so that a network-like structure of the metal complexes is formed.

10. (Currently amended) The organic electronic component according to claim 1 ~~one of the preceding claims~~, which is formed as an organic LED (OLED) which additionally comprises an organic emitting layer ~~(5)~~.

11. (Currently amended) A method for manufacturing an organic electronic component, comprising the method steps of:

A) providing a substrate ~~(1)~~,

SDC EX. 1002 - 21/1378

B) applying a first electrode ~~(2)~~,

C) depositing an electron-conducting layer ~~(3)~~ on the substrate ~~(1)~~,

D) applying a second electrode ~~(4)~~,

wherein the electron-conducting layer ~~(3)~~ is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound.

12. (Original) The method according to claim 11,

wherein during the simultaneous vaporization the organic compound coordinates in the gas phase to the metal complex.

13. (Currently amended) The method according to claim 11 ~~one of the claims 11 or 12~~, wherein the electron-conducting layer ~~(3)~~ is deposited as a chain-like or network-like structure.

14. (Currently amended) The method according to claim 13, wherein the degree of cross-linking of the electron-conducting layer ~~(3)~~ is controlled by the ratio between the metal complex and the organic compound during vaporization.

15. (Currently amended) The method according to claim 11 ~~one of claims 11 to 14~~, wherein the organic compound does not coordinate to the metal complex prior to vaporization.

SDC EX. 1002 - 22/1378

Amendments to the Abstract:

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

~~Organic~~ An organic electronic component, comprising a substrate, a first electrode, a second electrode, an electron-conducting layer which is arranged such that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes, wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex with an organic compound.

~~Significant Figure: Fig. 1~~

SDC EX. 1002 - 23/1378

REMARKS

This preliminary amendment is presented to place the application in better form for examination and to eliminate multiple dependency from the present claims. No new matter has been added. Early examination and favorable consideration of the above-identified application is earnestly solicited.

Any additional fees or charges required at this time in connection with the application may be charged to our Patent and Trademark Office Deposit Account No. 03-2412.

Respectfully submitted,
COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP

By: /Edward M. Weisz/
Edward M. Weisz
Reg. No. 37,257
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, N.Y. 10176
(212) 687-2770

25 March 2011

SDC EX. 1002 - 24/1378

ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR ITS MANUFACTURING

This patent application claims the priorities of the German patent applications 10 2008 049 286.8 and 10 2008 056 391.9, whose disclosure contents are hereby included by reference.

An organic electronic component in accordance with claim 1 is specified.

A common problem in organic electronic components is to provide a layer which has a very high degree of electron conductivity. The electron conductivity in the component is often the decisive variable for the efficiency and serviceable life of the component. In the case of an organic LED (OLED), the recombination of electrons and holes serves to form excitons which can excite substances to emit radiation. In these components, the luminescence also depends directly upon the exciton density which in turn depends upon the recombination of electrons and holes. In some components, purely crystalline layers are used for transportation of electrons. These purely crystalline layers have the disadvantage that they comprise regions of different conductivity. As a consequence, the charge carriers always select the path of least resistance. Therefore, a non-uniform electron flow is obtained in this layer. At the locations where a considerably increased electron flow occurs, the layer can become overheated and thus damaged. In the case of electroluminescent components, this irregular electron flow also leads to inhomogeneous emission. In the regions where a higher electron flow occurs and more excitons are formed, the

component emits more radiation and is thus brighter than in the regions where a lower electron flow is present.

It is an object of embodiments of the invention to provide an electron-conducting layer in an organic electronic component and the electron-conducting layer having a high degree of electron conductivity.

The object is achieved by an organic electronic component in accordance with claim 1. Further embodiments and methods for manufacturing the organic electronic component are the subject matter of further claims.

An embodiment of the organic electronic component comprises a substrate, a first electrode, a second electrode and an electron-conducting layer which is arranged in a way such that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes, wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex with an organic compound.

By virtue of the joint vaporization of the metal complex with an organic compound, these two compounds interact with one another in the gas phase or when they meet one another on the substrate surface. This interaction causes the compounds to be mutually coordinated. The compounds are deposited in the coordinated state, so that a layer is formed, in which a short-range order is provided. The term short-range order is understood to mean that not the entire layer per se is crystalline but the organic compounds are disposed around the metal complex in its immediate environment in accordance with a specific pattern which depends upon the selected metal complex and the organic compound. However, the entire layer

per se is amorphous and thus does not have any long-range order. By virtue of the coordination of the organic compound on the metal complexes, and the associated overlap of the orbitals, additional electrons can be transferred from the metal to the ligand via a metal complex-ligand-electron transfer (metal-ligand-charge-transfer complex). These electrons can be available for electron transportation in the organic electronic component. By increasing the "free" electrons, the electron conductivity in the component is significantly improved. This leads to an increase in efficiency and serviceable life of the organic electronic component.

In an embodiment of the organic electronic component, the organic compound coordinates to the metal atom.

The coordination of the organic compound to the central atom can be effected directly via a further atom or else also via an aromatic system. During or after coordination of the organic compound, preferably none of the previously present ligands of the metal complex is separated, thus, no ligand exchange takes place. So, the metal complex is able to accept further additional ligands and thus comprises at the central atom free coordination sites which can be occupied by further ligands.

In this regard, reference is made to a document by F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Organometallics, 1999, 18, 2724-2726). In the publication by Cotton, it is shown how an aromatic compound, in this case a sixfold methylated benzene ring, coordinates to a rhodium complex. It is described that the coordination of the aromatic system can lead to a chain formation, wherein two metal complexes are linked by an

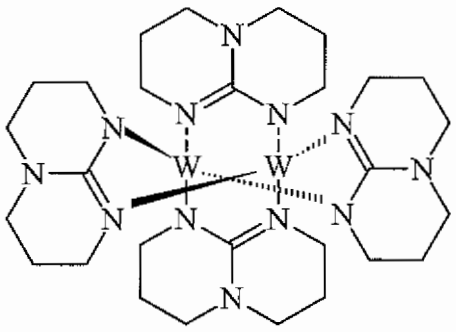
organic compound. In this case, the aromatic compound is positioned perpendicularly or almost perpendicularly between adjacent, bridged metal complexes.

In a further embodiment of the organic electronic component, the metal complex comprises more than one central atom.

The presence of more than one central atom improves the possibility that several organic compounds will coordinate simultaneously to the metal complex. Preferably, the metal complex comprises two central metal atoms. In this case, each of the two central atoms has a coordination site without a steric hindrance being generated. In this case, the two central atoms of the metal complex may or may not interact with one another. Metal complexes having two central atoms are particularly well suited for the formation of chains. In this regard, reference is made once again to the publication by Cotton in Organometallics. Herein, the chain formation of a metal complex with two central rhodium atoms is observed. A chain-like sequence of metal complexes and of aromatic compounds bridging two adjacent complexes is illustrated. The aromatic compound is positioned perpendicularly between the metal complexes and the Rh-Rh axis is positioned perpendicularly on the aromatic compound. In an embodiment in accordance with the invention, metal complexes having two central atoms, which do not have any ligands in the extension of the central atom axis yet, are preferred, so that the central atom still comprises two free, preferably opposite coordination sites. This is the case, for example, for the rhodium complex in the publication by Cotton. For such metal complexes, it is, for steric reasons, particularly easy to coordinate to additional ligands to both opposite sides in the extension of the central atom axis.

In an embodiment of the organic electronic component, the central atom or central atoms is/are selected from: Cr, Mo or W.

In this case, W is a preferred central metal atom. It is particularly preferred if all of the central atoms in the metal complex are W. The elements Cr, Mo and W prove to be particularly advantageous for two reasons. On the one hand, they have the ability to coordinate with additional ligands and on the other hand, with a suitable selection of the ligands, their metal complexes have a very low ionization enthalpy. This means that these metal complexes have a high disposition and ability to provide "free" electrons. These electrons can be transferred for example to the additionally bonded ligands. By virtue of this coordination and the associated metal complex-ligand-electron transfer (charge-transfer-complex), the electron-conducting layer can be provided with additional electrons for charge transport. By virtue of these electrons, the charge transport can be increased in the organic electronic component, which increases the efficiency of the component. In this regard, reference is made to a publication by F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Science, Vol. 298, 2002, page 1971-1974). In this publication by Cotton, a $W_2(TBD\text{-}A)_4$ complex is observed, as shown schematically in the following Figure:



In his publication, Cotton shows that this complex belongs to the compounds whose electron configuration comprises closed, i.e. filled, electron shells and still has an extremely low ionization potential. Cotton also shows that the central atoms in this complex can have very high oxidation numbers. Therefore, many electrons can be donated by the two central W-atoms.

In a further publication by Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, pages 121-126), Cotton shows a synthesis path for the $W_2(TBD\text{-}A)_4$ complex.

In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound comprises a heteroaromatic compound.

Preferably, the organic compound comprises more than one heteroaromatic compound. This enables the organic compound to coordinate to several metal complexes simultaneously. In contrast to an aromatic compound, a heteroaromatic compound has the advantage that it is not only able to coordinate to a metal complex via the aromatic system (π-electrons), as described in the publication by Cotton in Organometallics which is cited above, but furthermore the coordination can also be effected directly via the heteroatom. The greater the number of heteroaromatic compounds in the organic compound, the greater the number of possible coordination sites for a metal complex. Here, N is a preferred heteroatom. Due to the mostly free electron pair, N has very good coordination properties with respect to metal complexes.

In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond.

A C-C bond is understood to be a carbon-carbon single bond; the heteroaromatic compound and the aromatic aromatic compound are thus not condensed. In contrast to the condensed systems, a system of this type, in which the heteroaromatic compound is linked with further aromatic compounds via C-C single bonds, has the advantage that it is not so sterically demanding and voluminous, and therefore can coordinate more easily to a metal complex or can coordinate better to several metal complexes simultaneously. The heteroatom in the heteroaromatic compound is preferably N, O or S, wherein N is particularly preferred.

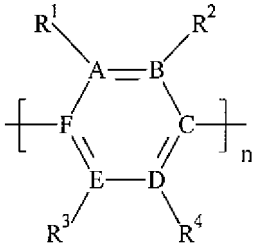
In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound comprises only heteroaromatic compounds which do not form any condensed systems. Therefore, the heteroaromatic compounds are not condensed with other heteroaromatic or aromatic systems. In this case, the sterical advantage of the non-condensed systems over the condensed systems is also apparent. The heteroatom in the heteroaromatic compound is preferably N, O or S, wherein N is particularly preferred.

In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound comprises only heteroaromatic compounds having one or two heteroatoms. A heteroaromatic compound is understood to be an entire condensed system. The heteroatom or heteroatoms in the heteroaromatic compound is/are preferably N, O or S, wherein N is particularly preferred.

In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound comprises only heteroaromatic compounds whose rings are formed from six atoms. By way of these heteroaromatic compounds in conjugation with other

heteroaromatic or aromatic compounds, it is possible in the most effective manner to form a delocalized π-electron system which is able to accept additional charges very easily. The heteroatom in the heteroaromatic is preferably N, O or S, wherein N is particularly preferred.

In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound comprises the general formula:



wherein

- the ring members A to F independently of each other represent C or one or two ring members can be N,
- n is 2 to 8, where the free valences of the ends can be in each case independently of each other saturated by H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl,
- R^1 to R^4 can be in each case independently of each other H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl and/or R^1 and R^2 or R^3 and R^4 can be connected together by butadiene or azabutadiene units, so that a six-membered ring is formed, and can be connected between the nth and (n+1)th ring by ethylene or azomethine units, whereupon phenanthrene or aza-phenanthrene units are formed.

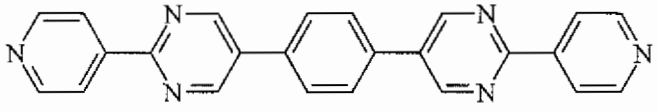
Compounds with this general formula can coordinate to metal complexes. Furthermore, compounds of this general formula are suitable for adjusting the color impression of the organic electronic component in the switched-off state.

By means of a suitable selection of the metal complex and the organic compound, a predetermined color impression for the desired external appearance can be ensured at least in the switched-off electronic operating state. This can be possible by the formation of charge-transfer complexes in the electron-conducting layer. The metal complexes and the organic compounds form electron-donor-acceptor complexes whose absorption bands are preferably in the visible wavelength range. The absorption band of the charge-transfer complexes depends upon the respective energetic level of its HOMOs and LUMOs relative to each other. The charge-transfer complexes can thus enable a predetermined color impression.

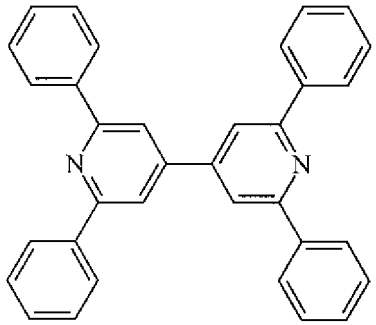
In addition, these compounds exhibit good charge-transporting properties which can be controlled by the number of nitrogen atoms in the ring system.

The absorption band of the complexes formed by co-condensation specifically influences the resulting color impression of the component in the switched-off state. The oligo-pyridyl and/or -pyrimidyl arenes can be freely permuted in their arrangement and may again carry in their periphery phenyl, pyridyl and pyrimidyl as well as hydrogen and methyl as substituents. Oligo is intended to mean a value range of n = 2 to 8.

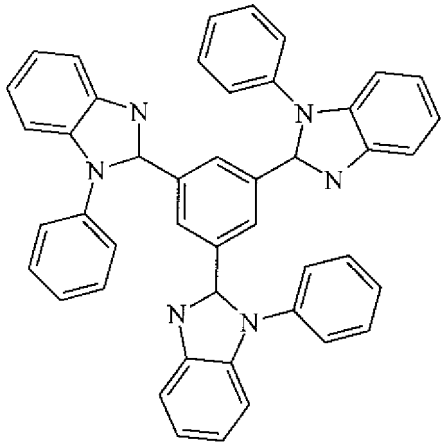
In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound is selected from:



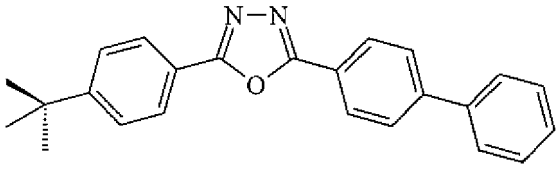
I



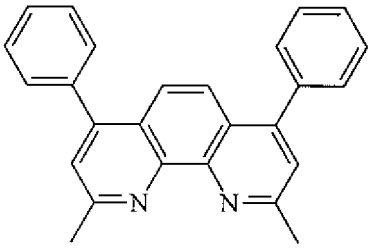
II



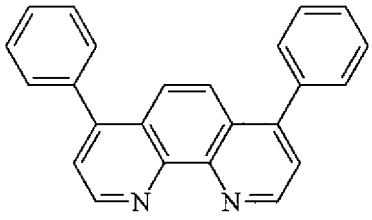
III



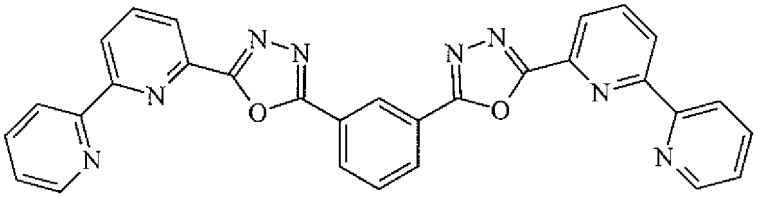
IV



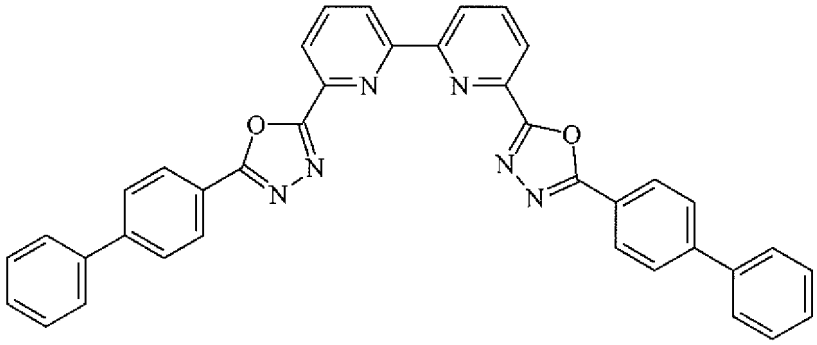
V



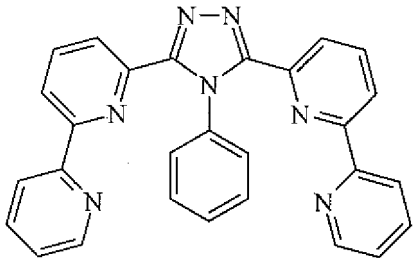
VI



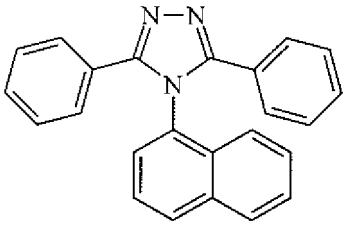
VII



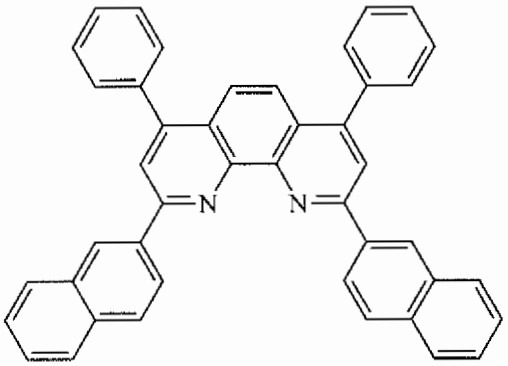
VIII



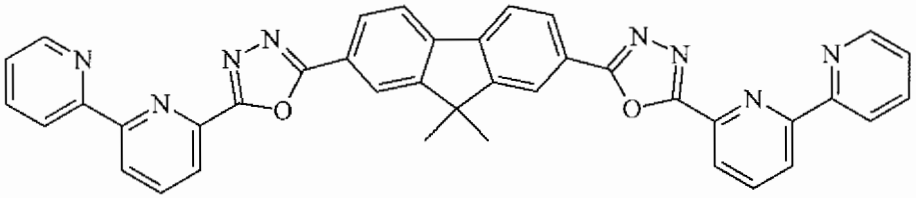
IX



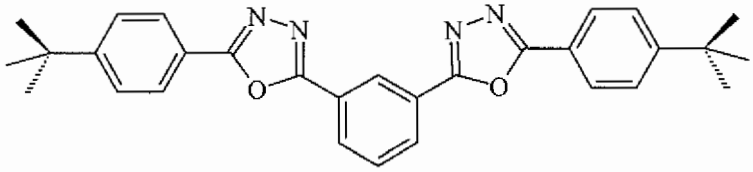
X



XI



XII

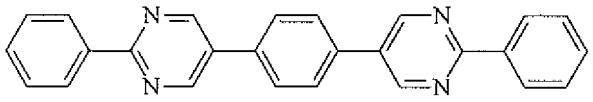


XIII

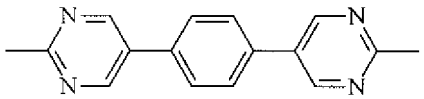
The compounds illustrated in the structures I to XIII are particularly well suited as an organic compound for the electron-conducting layer. Each of these compounds comprises both an aromatic compound and also a nitrogen heterocycle. Each of these compounds thus comprises several coordination sites for metal complexes. These compounds I to XIII allow not only for the formation of two-dimensional chains, but, by virtue of their multiplicity of coordination sites, they also allow for the formation of three-dimensional networks. In this case, an organic compound coordinates to more than two metal complexes. Furthermore, these compounds have large delocalized electron systems, such as for example condensed aromatic compounds or aromatic compounds which are in electronic conjugation with each other. These delocalized

electron systems enable the compounds to accept and transport further negative charges very effectively since this additional charge can be easily distributed onto several atoms in the molecule. Therefore, a coordinated metal complex can effectively transfer a negative charge to the organic compound coordinated thereto. Furthermore, electrons of the organic compounds I to XIII can also be transferred effectively amongst the organic compounds themselves. This is also crucial for good electron conductivity in the electron-conducting layer.

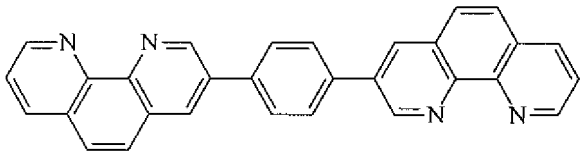
In a further embodiment of the organic electronic component, the organic compound is selected from:



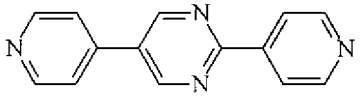
XIV



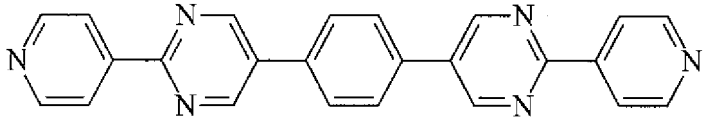
XV



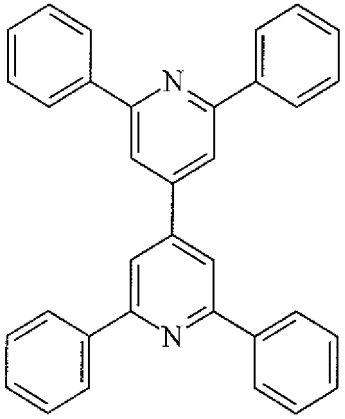
XVI



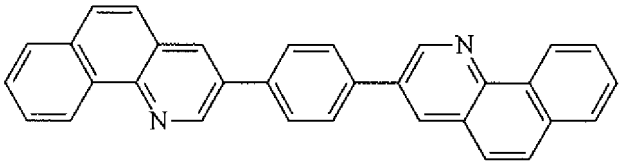
XVII



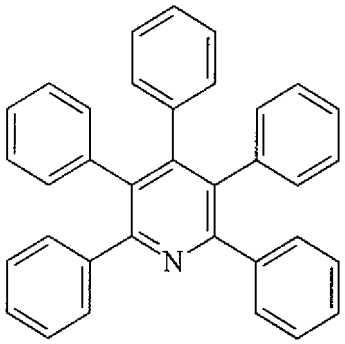
I



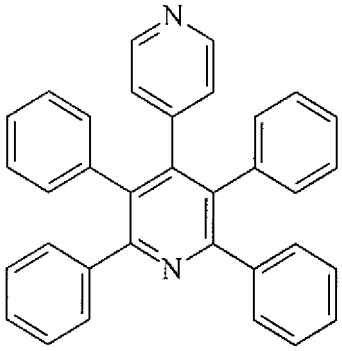
II



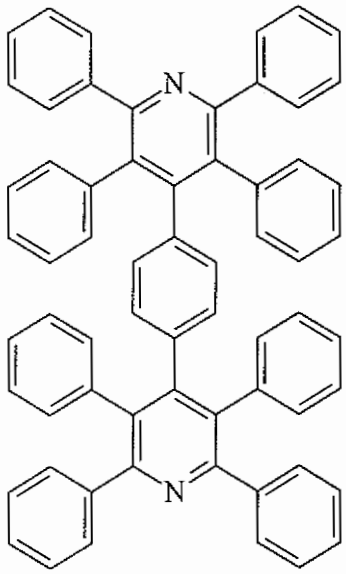
XVIII



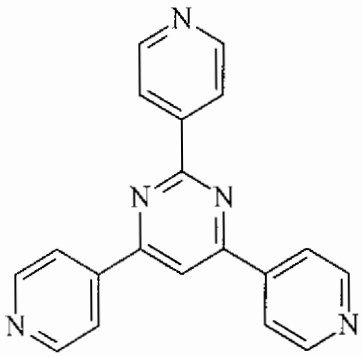
XIX



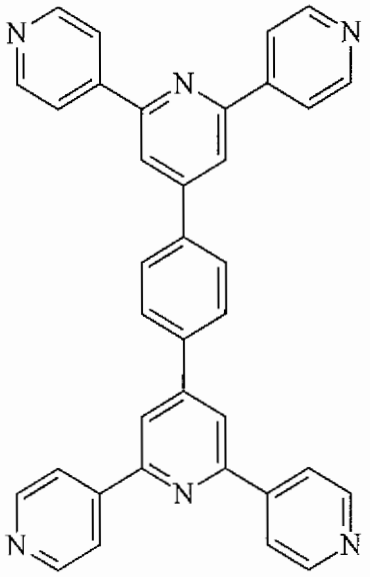
XX



XXI



XXII



XXIII

The compounds illustrated in the structures I, II, XIV to XXIII are particularly well suited as an organic compound for the electron-conducting layer. Each of these compounds comprises a nitrogen heterocycle and in addition a further nitrogen heterocycle or a homoaromatic compound which is formed from C-atoms. Each of these compounds thus has several coordination sites for metal complexes. These compounds I, II, XIV to XXIII allow not only for the formation of two-dimensional chains, but, by virtue of their multiplicity of coordination sites, they also allow for the formation of three-dimensional networks. In this case, the organic compound coordinates to more than two metal complexes. Furthermore, these compounds have large delocalized electron systems, such as for example condensed aromatic compounds or aromatic compounds which are in electronic conjugation with each other. These delocalized electron systems enable the compounds to accept and transport further negative charges very effectively since this additional charge can be distributed easily onto several atoms in the molecule. Therefore, a coordinated metal complex can effectively

transfer a negative charge to the organic compound coordinated thereto. Furthermore, electrons of the organic compounds I, II, XIV to XXIII can also be transferred effectively amongst the organic compounds themselves. This is also crucial for good electron conductivity in the electron-conducting layer.

In an embodiment of the organic electronic component, at least parts of the organic compounds bridge two metal complexes together, so that a chain-like structure is formed and/or at least parts of the organic compounds bridge more than two metal complexes together, so that a network-like structure is formed.

By suitable selection of the metal complexes, for example binuclear metal complexes, and suitable selection of the organic compounds such as for example the compounds I to XXIII, the joint vaporization of the metal complex with the organic compound in the gas phase or on the deposited surface results in interactions, so that the compounds coordinate to each other. The coordination is also retained when forming the electron-conducting layer. This coordination can result in the formation of two-dimensional chains or three-dimensional networks. These chains or networks are deposited as such in the vaporization process and are also present as such in the electron-conducting layer in the organic electronic component. The formation of chain-like or network-like structures enables additional electrons to be able to be transferred from the metal complexes to the organic compounds, said electrons are then available for charge transport in the electron-conducting layer. In this regard, reference is made to a publication by F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002,

page 2903-2908). In this publication, it is inter alia shown on a metal complex having two central rhodium atoms and a silicon-organic compound how chain-like structures can be formed by multiple coordination of several metal complexes to an organic compound. In a further example in the publication by Cotton, the example of a tri-pyridine methanol ($HO-C-(C_5H_4N)_3$) is used to demonstrate that the pyridine can coordinate to two metal complexes simultaneously via the nitrogen heteroatom and the aromatic system. The two further pyridine substituents of the molecule can likewise coordinate to further metal complexes. This example demonstrates clearly that, by means of a suitable selection of the organic compound, it is possible to coordinate to several metal complexes simultaneously. By means of the corresponding selection of the metal complexes, more than one organic compound can coordinate to a metal complex, whereby chain-like and/or network-like structures are formed in the electron-conducting layer.

In an embodiment of the organic electronic component, the electron-conducting layer is amorphous and comprises a microcrystalline to nanocrystalline short-range structure.

If one deposits organic compounds, as used for example for electron-conducting layers, by vaporization, crystallization of the organic compounds may then occur. A purely crystalline electron-conducting layer has proven to be disadvantageous, since this layer comprises regions of different conductivity. The application of a voltage thus results in different current densities in the layer. In regions having very high current densities, the electron-conducting layer can overheat and become damaged. In the case of light-emitting components, the different conductivity would additionally result in

inhomogeneous emission. The problem is mitigated by a macroscopically to nanoscopically amorphous electron-conducting layer. Such a layer can be obtained by the joint vaporization of the organic compound with a metal complex, whereupon the organic compound coordinates to the metal complex and thereby prevents crystallization. However, the metal complex must be used to ensure that the now macroscopically to nanoscopically amorphous structure still has effective electron-conducting properties. This can be effected, for example, by virtue of the fact that the additional compound provides additional charge carriers. An organic compound which coordinates to the metal complex and thus forms microcrystalline structures is able to accept additional charge carriers which are provided by the central atom. Therefore, the mobility of the charge carriers which is reduced in comparison with the crystalline layer is compensated by increasing the number of charge carriers. An organic electronic component, for example an OLED which comprises this type of layer, gives homogeneous light. At the grain boundaries of OLED devices, which comprise macrocrystalline layers, the conductivities change such that inhomogeneous light impressions are obtained or for example an LED is destroyed by over-current at certain locations.

In an embodiment of the organic electronic component, the electron-conducting layer does not comprise any radiation-emitting substances.

Therefore, in the case of this embodiment, no radiation can be emitted from the electron-conducting layer. In this embodiment, neither the organic compound nor the metal complex are able to emit radiation.

An embodiment of the organic electronic component comprises a metal complex whose HOMO (highest occupied molecular orbital) is closer to its ionization energy than the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) of the organic compound which additionally coordinates to the metal complex.

This enables even the metal complexes having a closed electron structure to transfer electrons from the complex to the ligand via complex-ligand-charge transfer. These transferred electrons make a significant contribution to the electron conductivity of the electron-conducting layer. In this regard, reference is made once again to the publication by Cotton in Science which has already been discussed in a previous paragraph. In this publication, Cotton describes the extremely low ionization enthalpy of complexes of the general formula $M_2(TBD\text{-}A)_4$, wherein, in the publication, the central atom M is selected from Cr, Mo or W. TBD-A stands for the anion of 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. In his publication, Cotton provides a more detailed analysis of the orbitals of the metal complex and of the TBD-A ligand. He shows that, inter alia, the level of the HOMO of the metal complex relative to the LUMO of the TBD-A ligand accounts for the low ionization enthalpy.

The organic electronic component is preferably formed as an organic LED (OLED) which comprises an electroluminescent layer. However, the organic electronic component can also be for example an organic field effect transistor, an organic solar cell or an organic photodetector. An organic field effect transistor (OFET) comprises three terminals: source, gate and drain. Here, the substrate can be used as a gate electrode. If this is the case, the substrate is then followed by an insulator layer, on which the source and drain

terminals are arranged. An organic semiconductor layer is arranged both between the source and drain and also over the two of the terminals. In the case of the organic solar cell, two electrodes are arranged one above the other on a substrate and an organic, photo-active layer is located in between said electrodes. The photo-active layer absorbs the light, which leads to charge separation in the layer. The electrons formed this way migrate to the anode and the holes migrate to the cathode, thus generating a current flow.

The electron-conducting layer is particularly well suited for organic electronic components whose efficiency depends inter alia upon a good electron transport. For example in an OLED, the luminescence depends directly on the number of excitons formed. This, in turn, depends on how many electrons and holes recombine. An effective electron and hole transport thus leads to a high recombination rate and thus to good luminescence and efficiency of the OLED.

In addition to the organic electronic component itself, methods for manufacturing the organic electronic component are also claimed.

One variant of the method for manufacturing an organic electronic component comprises the method steps: providing a substrate as method step A), applying a first electrode in method step B), depositing an electron-conducting layer on the substrate as method step C), applying a second electrode in method step D), wherein the electron-conducting layer is deposited by simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound.

For example, an organic electronic component as claimed in claim 1 can be manufactured with such a method. The electron-conducting layer can be deposited directly onto a substrate or other layers, such as for example an electrode layer, can be deposited beforehand on the substrate, so that the electron-conducting layer is then deposited onto the layers which are already arranged on the substrate. Deposition of the electron-conducting layer can be effected by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound. The simultaneous vaporization enables the molecules to interact with each other.

In a further method variant, the organic compound coordinates to the metal complex due to the joint vaporization.

Because of the simultaneous vaporization of metal complexes and organic compounds, both compounds are simultaneously present next to each other in the gas phase. This enables the organic compound to coordinate to the metal complex in the gas phase. The coordination can be effected for example via a heteroaromatic compound in the organic compound. The coordination is also retained during the deposition of the electron-conducting layer.

However, there is also the possibility that the metal complex and the organic compound meet each other first on the surface to be coated or when they impinge on the surface and the organic compound coordinates to the metal complex, whereupon electron-conducting layer is formed.

In a further method variant, the electron-conducting layer is deposited as a chain-like or network-like structure.

Because of the coordination of the organic compound to the metal complex in the gas phase, chain-like or network-like structures can be formed. These chain-like or network-like structures are then also deposited as such and are also present as such in the electron-conducting layer in the organic electronic component.
When the molecules impinge on the surface, they are still flexible to such an extent that the coordination sites meet each other and the corresponding energy is released, which means that coordination can occur.

In one method variant, the degree of cross-linking of the electron-conducting layer is controlled by the ratio between the metal complex and the organic compound during vaporization.

The degree of cross-linking and thus the formation of network-like or chain-like structures can be controlled by the ratio of metal complex to organic compound.
Alternatively, referring to the molar ratio, the organic compound is vaporized in an excess compared to the metal complex.

In this case, the proportion of the metal complex in the layer which comprises the metal complex and the organic compound can be 1 to 50 mol%, a proportion of 5 to 25 mol% is preferred, a proportion of 10 to 15 mol% is particularly preferred.

In a further method variant, the organic compound does not coordinate to the metal complex prior to vaporization.

The metal complex and the organic compound can for example be vaporized from two different vessels which are spatially separated from each other. However, it is also possible to put the two compounds into one vessel without a reaction or coordination taking place amongst the compounds in the solid phase and so that the compounds then being vaporized from the joint vessel.

In the following, a variant of a manufacturing method shall be exemplarily described in more detail by means of an example.

In a vacuum recipient, an electrically heatable silica or ceramic crucible is charged with 200 mg of $W_2(TBD\text{-}A)_4$. A further silica or ceramic crucible is charged with the organic compound of above-mentioned structure I. A glass plate 60 mm x 60 mm having a structured ITO-electrode (indium tin oxide) is attached to a substrate holder approximately 25 cm away from the crucibles. The substrate mask is closed and the two sources are regulated to a deposition rate of 4.5 nm/s. The molar ratio of the metal complex to the organic compound during vaporization was 1 to 9. An electron-conducting layer having a layer thickness of 150 nm is deposited. The electron-conducting layer has a three-dimensional network of the metal complex $W_2(TBD\text{-}A)_4$ and the organic compound I. The organic electronic component is completed with a 150 nm thick aluminum electrode.

In a further variant of the previously described method for manufacturing an organic electronic component which is an OLED, a 10 nm thick layer of the organic compound of the above-mentioned structure I is vapor-deposited before the electron-conducting layer. Due to the small layer thickness,

crystallization of the organic compound does not occur in this case. The previously vapor-deposited layer of organic compound I reduces the emission extinction by the $W_2(TBD\text{-}A)_4$ complex. This means that the fraction of radiation which is absorbed in the component is reduced.

In a further method variant, the organic compound of the above-mentioned structure II is used instead of the organic compound of the above-mentioned structure I.

In the following, Variants of the invention are explained in more detail using Figures and exemplary embodiments, in which:

Figure 1 shows a schematic side view of an embodiment which is formed as an OLED and comprises a separate emitting layer,

Figure 2 shows a schematic side view of an embodiment which is formed as an OLED and comprises nine layers,

Figure 3 shows the structure formulae of three chemical compounds which are used in an OLED,

Figure 4 shows the energy levels in an embodiment of an optoelectronic component,

Figure 5 shows three measurement curves of an embodiment of an OLED, in which current density is plotted against voltage,

Figure 6 shows three measurement curves of an embodiment of an OLED, in which luminescence is plotted against voltage,

Figure 7 shows three measurement curves of an embodiment of an OLED, in which radiation efficiency is plotted against luminescence,

Figure 8 shows three measurement curves of an embodiment of an OLED, in which luminescence is plotted against time,

Figure 9 shows a schematic side view of an embodiment which is formed as an organic field effect transistor.

Figure 1 shows a layer sequence comprising a substrate 1, on which a first electrode 2 and a second electrode 4 are arranged. The electron-conducting layer 3 and the emitting layer 5 are located between the two electrodes. By applying a voltage to the electrodes, electrons are injected by one of the two electrodes, the cathode, into the layers 3 and 5 and holes are injected by the other electrode. Excitons can be formed by the recombination of the electrons and holes. In the embodiment illustrated in Figure 1, the radiation is emitted from the emitting layer 5. Located in this layer are the substances which can be excited to emission by excitons. The substances can be for example phosphorescent or fluorescent substances.

Figure 2 shows an embodiment of the component which is formed as an OLED. In the figure, a schematic side view of a layer stack of nine layers is illustrated. A first electrode 2, which is for example transparent and of ITO (indium tin

oxide), is arranged on a substrate 1, which is made for example of glass. Arranged on this electrode 2 is a hole-injecting layer 13, which in turn has a hole-transporting layer 14 arranged thereon. Located on the hole-transporting layer 14 is an organic active layer, the organic emitting layer 5, on which in turn is arranged a hole-blocking layer 16 which is followed by an electron-transporting layer 17, on which an electron-injecting layer 18 is arranged. A second electrode 4, for example a metal electrode, is located on the electron-injecting layer 18.

When a voltage is applied between the first and the second electrode layer 2, 4, current flows through the component, and, in the emitting layer 5, radiation is emitted which, for example in the form of visible light, can be coupled out of the component for example via the first electrode layer 2 and the substrate 1. Alternatively, the second electrode layer 4 can also be formed additionally or solely in a transparent manner and the light can leave the component through both electrode layers or only through the second electrode layer 4.

The electron-conducting layer in accordance with the present invention may here be any layer, in which electrons are transported. Preferably, the electron-conducting layer in accordance with the invention is the electron-transporting layer 17 or the electron-injecting layer 18. By virtue of the improved electron transport, more electrons and holes can recombine, as a result of which more excitons are formed. Because of the increased number of excitons, the emission and thus the luminous efficiency are increased.

The electron-conducting layer 3 in accordance with the present invention may here also be a charge carrier generation layer (not shown in the Figure). This charge carrier generation layer can adjoin to a hole-transporting layer with or without an intermediate layer. A charge carrier generation layer renders it possible, for example, to stack different OLEDs together. For this purpose, the charge carrier generation layer, arranged as an intermediate layer between two OLED stacks, can be provided with a further voltage supply. In particular, this can mean that the intermediate layer can be adjusted in such a way that the two OLED stacks can be energized with different voltage potentials.

Figure 3 shows the structure of three organic compounds, as can be employed for example in an OLED. The first structural formula shows NPB (N,N'-di(naphthyl-1-yl)-N-N'-diphenyl-benzidine) which is suitable for example as a hole-transporting layer and matrix for emitting substances. The second structural formula shows Ir(ac) (iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxaline)(acetylacetonate)). The Ir-complex can be used for example as a red phosphorescent dye in an OLED. The third structural formula shows TPBI (1,3,5-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole-2-yl)benzene), the organic compound III. This compound can be used inter alia for the hole-blocking layer and for the electron-conducting layer 3.

Figure 4 schematically illustrates the energy levels of the individual layers of an embodiment of a device in accordance with the invention which is formed as an OLED. The LUMOs and HOMOs of the individual layers are each specified, but also the layer thicknesses of the individual layers are specified. The transparent anode which is manufactured from ITO is followed by a 30 nm thick layer of NPB. This first layer of

NPB which assumes the function of hole transport is followed by a further layer in which NPB serves as a matrix material. This second layer of NPB is 7 nm thick and additionally comprises a proportion of 10 mol% iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxaline)(acetylacetonate) (Ir(ac)) whose structural formula is shown in Figure 3. Both the LUMO and also the HOMO of the phosphorescent substance Ir(ac) lie just under the corresponding energy levels of the matrix material NPD. The emitting layer is followed by a 10 nm thick layer of TPBI, the organic compound III. This layer has a hole-blocking function. The energy levels of TPBI lie each under the corresponding energy levels of the phosphorescent substance. The hole-blocking layer is followed by the electron-conducting layer (ETL). This layer has a layer thickness of 30 nm in this embodiment. In the embodiments in accordance with the invention, the electron-conducting layer comprises a metal complex and an organic compound. This electron-conducting layer can be obtained by joint vaporization of the metal complex with the organic compound. In this embodiment, the electron-conducting layer assumes the function of the electron-injecting layer and also of the electron-transporting layer. The energy levels of the electron-conducting layer lie above the corresponding energy levels of the hole-blocking layer. The electron-conducting layer is followed by a cathode of Al. If voltage is applied to the anode and the cathode, then holes are induced by the anode into the hole-transporting layer and electrons are induced by the cathode into the electron-transporting layer. The positive charge carriers, the "holes", and the electrons migrate from there into the NPB-layer which is doped with the phosphorescent substance. When the holes and electrons recombine on the red emitter, excitons are generated which can excite the phosphorescent substance to give emission.

In the following Figures 5 to 8, measurement curves both of embodiments according to the invention with a metal complex in the ETL and also of non-inventive variants without a metal complex in the ETL are shown. Here, the ETL is varied in each case.

Figure 5 shows three measurement curves (21, 22, 23) in which the current density J is plotted against the voltage U. For these measurement curves, three OLED components were each manufactured from a 120 nm thick indium tin oxide electrode followed by a 150 nm thick electron-conducting layer, on which a 150 nm thick Al electrode is arranged. For this measurement, the same organic compound, namely the organic compound of the structure V, was used for the electron-conducting layers 3 of the three components in all three measurements. In case of the measurement curve 21, a proportion of 10 mol% of $W_2(TBD\text{-}A)_4$ is present as metal complex in the organic compound V. In case of the measurement curve 22, the proportion of $W_2(TBD\text{-}A)_4$ as metal complex is only 1 mol%. The measurement curve 23 was produced with the pure organic compound V, which means without a metal complex. The graph illustrated in Figure 5 shows that, even with a proportion of 1 mol% (measurement curve 22) of the metal complex, very good current densities can be achieved at higher voltages. Even at a low voltage, the current densities achieved with 1 mol% of the metal complex (measurement curve 22) are already considerably better than the current densities which are achieved with the pure organic compound (measurement curve 23). The current densities which are achieved in the measurement curve 21 with the 10 mol% content of $W_2(TBD\text{-}A)_4$ are, over the entire measurement range, considerably higher than the corresponding values of the other two measurement curves 22 and 23 at the same voltage.

Figure 5 hereby clearly shows the influence of the metal complex upon the current density. The "free" electrons additionally provided by the metal complex can thus make a decisive contribution to electron transport in the OLED component.

Figure 6 shows three measurement curves (31, 32, 33) in which the luminescence L is plotted against the voltage U. For the three measurement curves, three components were manufactured whose structure corresponds to the structure as described in the remarks to Figure 4. For the three different measurement curves, the material for the electron-conducting layer was varied in each case. For the measurement curve 31, an electron-conducting layer of the organic compound II with a proportion of 10 mol% of $W_2(TBD\text{-}A)_4$ was used. For the measurement curve 32, an electron-conducting layer of the organic compound I with a proportion of 10 mol% of $W_2(TBD\text{-}A)_4$ was used. For the measurement curve 33, a component was used having an electron-conducting layer of the organic compound I and having an additional layer of LiF with a thickness of 0.7 nm between the electron-conducting layer and the Al electrode. Therefore, in the measurement curve 33, there is no metal complex in the electron-conducting layer. It is clearly evident from Figure 6 that in the measurement curves 31 and 32, that is, the measurement curves in which 10 mol% of the metal complex are each present in the electron-conducting layer, better luminescences are achieved than with the electron-conducting layer which consists only of the pure organic compound. In this test arrangement, better values were achieved with the organic compound II than with the organic compound I. It is clearly evident from Figure 6 that the metal complex has a positive effect on the luminescence,

which is apparent from the direct comparison of the measurement curves 32 and 33.

Figure 7 shows three measurement curves (41, 42, 43) in which the radiation efficiency E is plotted against the luminescence L. The structure of the components which were used for these measurement curves corresponds to the structure as described in the remarks to Figure 4. The materials of the electron-conducting layer have been varied from measurement curve to measurement curve. In the measurement curve 41, a component was used having an electron-conducting layer of the organic compound I with a proportion of 10 mol% of $W_2(TBD\text{-}A)_4$. In the measurement curve 42, a component was used having an electron-conducting layer of the organic compound II with a proportion of 10 mol% of $W_2(TBD\text{-}A)_4$. The measurement curve 43 shows the results of the measurement of a component using the organic compound I, but without any metal complex. Between the electron-conducting layer and the Al electrode, the component of the measurement curve 43 additionally comprises a layer of LiF with a thickness of 0.7 nm. As it is clearly apparent form in Figure 7, the measurement curves 41 and 42, in which the electron-conducting layer additionally each comprises a content of 10 mol% of the metal complex along with the organic compound, have a considerably improved level of efficiency compared to the measurement curve 43 with the electron-conducting layer which does not comprise any metal complex. Therefore, it is clearly apparent from the measurement values in Figure 7 that the efficiency of the component can be increased considerably by the metal complex which has been vaporized together with the organic compound.

Figure 8 shows three measurement curves (51, 52, 53) in which the luminescence L is plotted against the time t. The "lifetime" is defined as 50% value of the originally adjusted brightness, in this case 1000 cd/m². If a component deceeds a threshold value of 500 cd/m², then it is considered to be no longer usable, its "lifetime" is considered to be expired. For the measurement curves, components were used in each case whose structure corresponds to the structure as described in the figure description of Figure 4. For the three measurement curves, the electron-conducting layer was varied in each case. In the measurement curve 51, a component was used in which the electron-conducting layer consists only of the organic compound I. Between the electron-conducting layer and the Al electrode, the component additionally comprises a further layer of LiF with a thickness of 0.7 nm. In the measurement curve 52, an electron-conducting layer of the organic compound I with a proportion of 10 mol% of $W_2(TBD\text{-}A)_4$ was used. In the measurement curve 52, a component was used having an electron-conducting layer of the organic compound II with a proportion of 10 mol% of $W_2(TBD\text{-}A)_4$. Figure 8 shows clearly that in the two measurement curves 52 and 53, in which the electron-conducting layer comprises a metal complex, considerably better lifetimes were achieved than in the measurement curve 51, in which the electron-conducting layer does not comprise any metal complex. In the case of this measurement, again, considerably better lifetimes (> 2500 h) could be achieved in the measurement curve 53 with the organic compound II than in the measurement curve 52 with the organic compound I (235 h).

The measurement curves shown in Figures 5 to 8 show each clearly that the presence of the metal complex, which was vaporized together with the organic compound to form an

electron-conducting layer, has a positive influence on the respective electric and optoelectronic parameters that was each measured. In the corresponding organic electronic components, it was possible to achieve a higher current density, higher luminescence, better efficiency and a longer lifetime by the joint vaporization of the metal complex with the organic compound.

Figure 9 shows a schematic side view of an embodiment of a device in accordance with the invention which is formed as an organic field effect transistor (OFET). Arranged on the substrate 1 is the first electrode 2 which is formed as a gate electrode layer. The first electrode 2 is followed by an insulator layer 60 which can comprise for example a dielectric. The second electrode 4 is formed as source-drain contact layers and comprises an electron-conducting layer. Between the source and drain contact layer, a semiconductor 80 is arranged which consists of a hole-conducting material. The organic field effect transistor further comprises a cover layer 70 which can serve for example as encapsulation.

The invention is not restricted by the description on the basis of exemplary embodiments. Rather, the invention encompasses any new feature and also any combination of features, which in particular comprises any combination of features in the patent claims, even if this feature or this combination itself is not explicitly specified in the patent claims or exemplary embodiments.

Claims

1. An organic electronic component, comprising:
- a substrate (1),
- a first electrode (2),
- a second electrode (4),
- an electron-conducting layer (3) which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes,
wherein the electron-conducting layer (3) can be obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound.

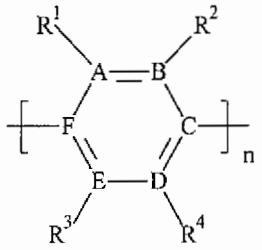
2. The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound coordinates to the metal complex due to the joint vaporization.

3. The organic electronic component according to one of the preceding claims,
wherein the metal complex comprises more than one central metal atom.

4. The organic electronic component according to one of the preceding claims,
wherein the central metal atom or central metal atoms is/are selected from Cr, Mo or W.

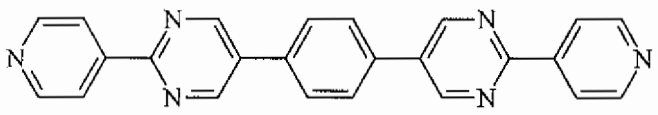
5. The organic electronic component according to one of the preceding claims,
wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond.

6. The organic electronic component according to one of the preceding claims,
wherein the organic compound has the general formula:

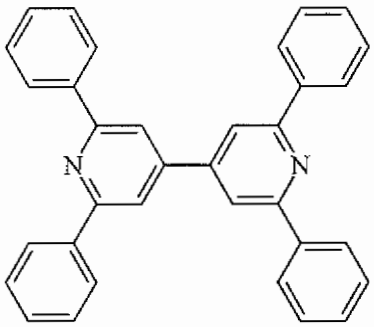


wherein
- the ring members A to F independently of each other represent C or one or two ring members can be N,
- n is 2 to 8, wherein the free valences of the ends can be in each case independently of each other saturated by H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl,
- R^1 to R^4 can be in each case independently of each other H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl and/or R^1 and R^2 or R^3 and R^4 can be connected together by butadiene or azabutadiene units, and can be connected between the nth and (n+1)th ring by ethylene or azomethine units, whereupon phenanthrene or aza-phenanthrene units are formed.

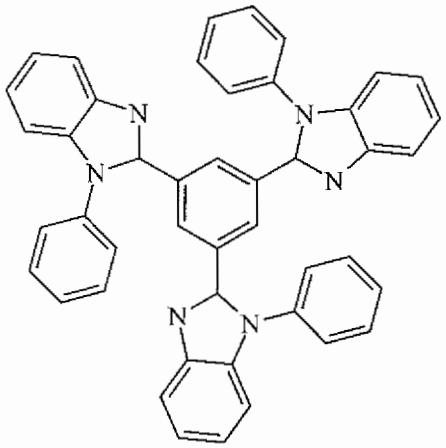
7. The organic electronic component according to one of the preceding claims,
wherein the organic compound is selected from:



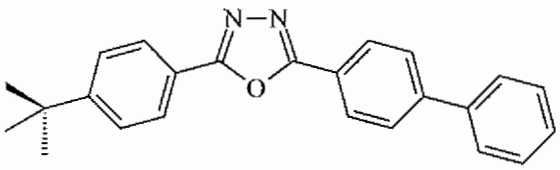
I



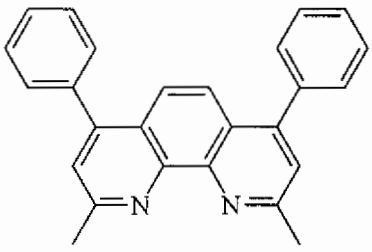
II



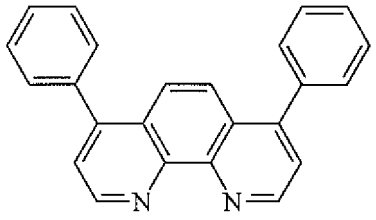
III



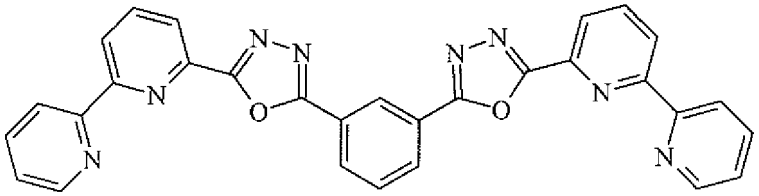
IV



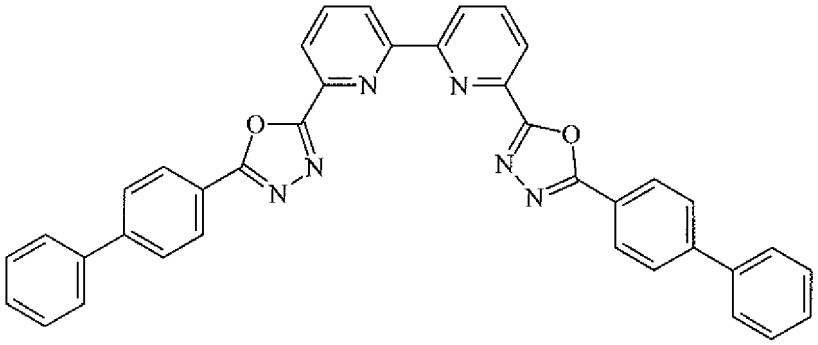
V



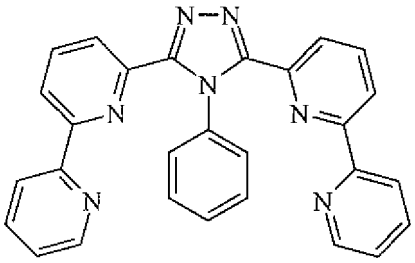
VI



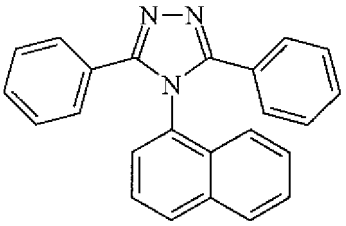
VII



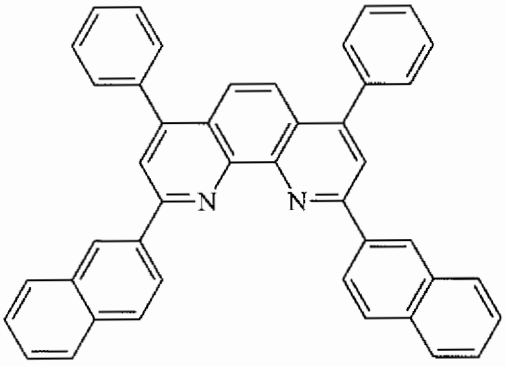
VIII



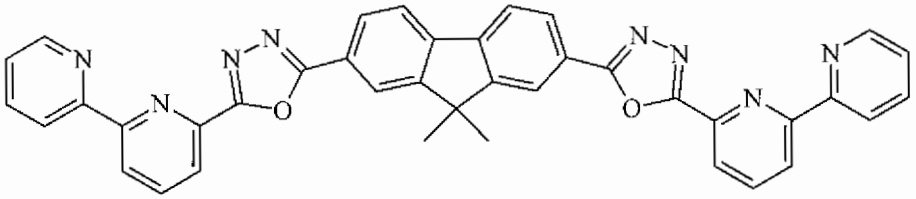
IX



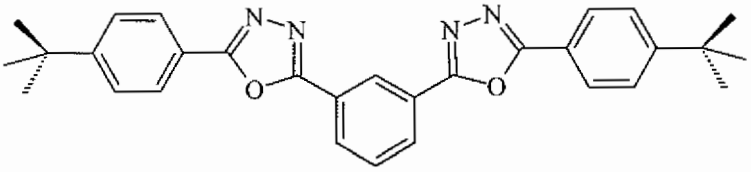
X



XI

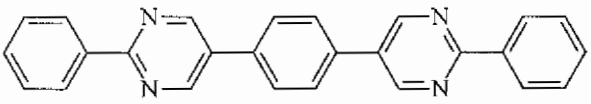


XII

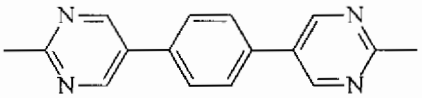


XIII

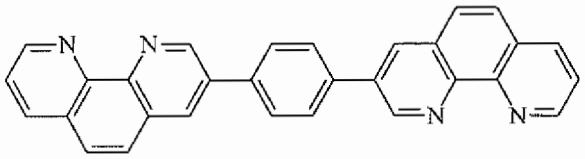
8. The organic electronic component according to one of the preceding claims,
wherein the organic compound is selected from:



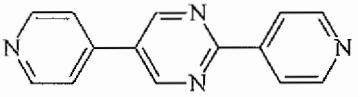
XIV



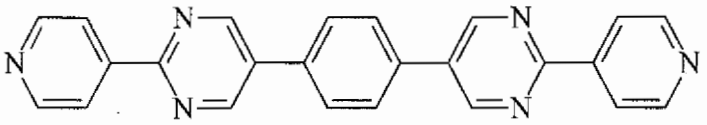
XV



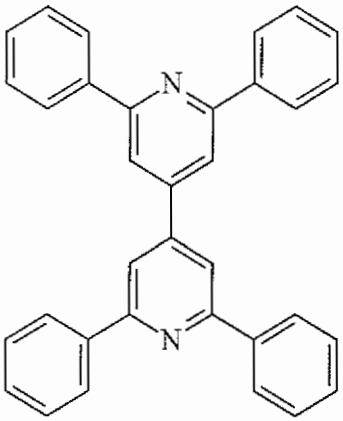
XVI



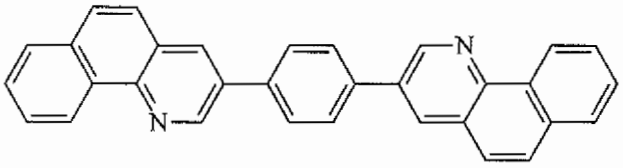
XVII



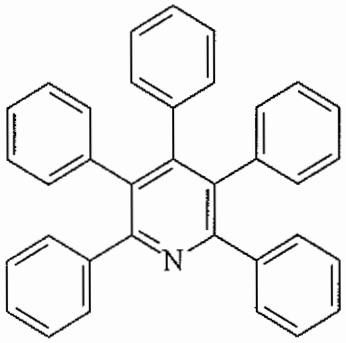
I



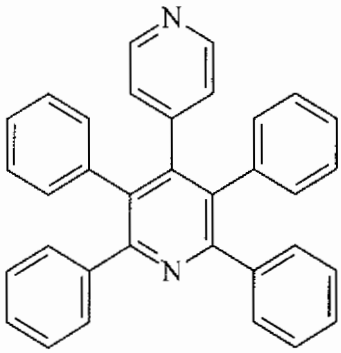
II



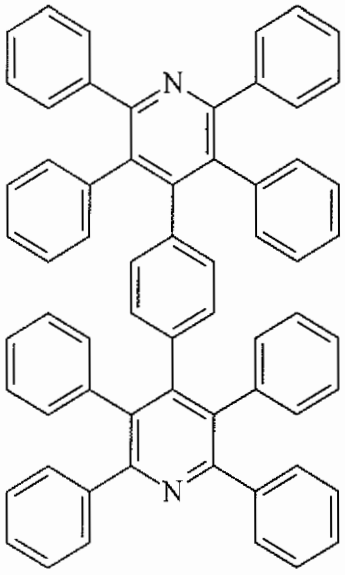
XVIII



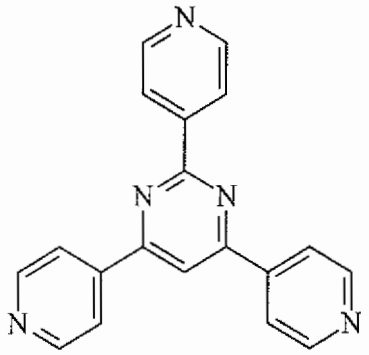
XIX



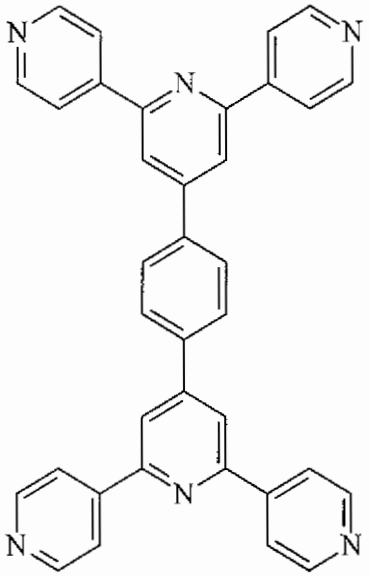
XX



XXI



XXII



XXIII

9. The organic electronic component according to one of the preceding claims,
wherein at least parts of the organic compounds bridge two metal complexes together, so that a chain-like structure of the metal complexes is formed and/or at least parts of the organic compounds bridge more than two metal complexes together, so that a network-like structure of the metal complexes is formed.

10. The organic electronic component according to one of the preceding claims,

which is formed as an organic LED (OLED) which additionally comprises an organic emitting layer (5).

11. A method for manufacturing an organic electronic component, comprising the method steps of:
A) providing a substrate (1),
B) applying a first electrode (2),
C) depositing an electron-conducting layer (3) on the substrate (1),
D) applying a second electrode (4),
wherein the electron-conducting layer (3) is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound.

12. The method according to claim 11,
wherein during the simultaneous vaporization the organic compound coordinates in the gas phase to the metal complex.

13. The method according to one of the claims 11 or 12,
wherein the electron-conducting layer (3) is deposited as a chain-like or network-like structure.

14. The method according to claim 13,
wherein the degree of cross-linking of the electron-conducting layer (3) is controlled by the ratio between the metal complex and the organic compound during vaporization.

15. The method according to one of claims 11 to 14,
wherein the organic compound does not coordinate to the metal complex prior to vaporization.

Abstract

Organic electronic component, comprising a substrate, a first electrode, a second electrode, an electron-conducting layer which is arranged such that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes, wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex with an organic compound.

Significant Figure: Fig. 1

FIG 1

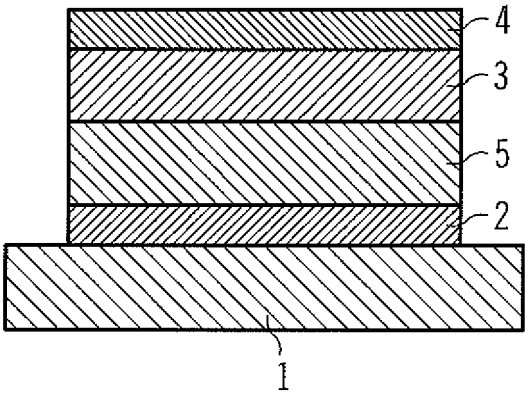


FIG 2

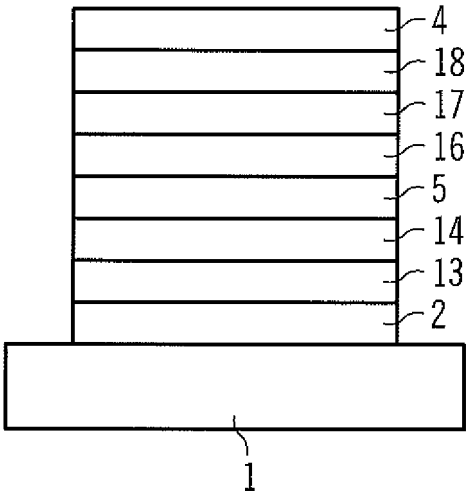
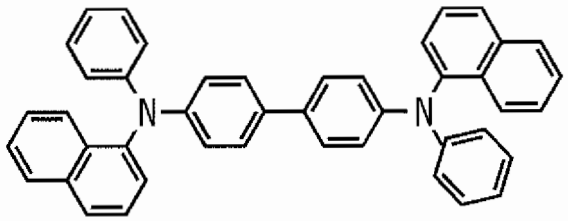
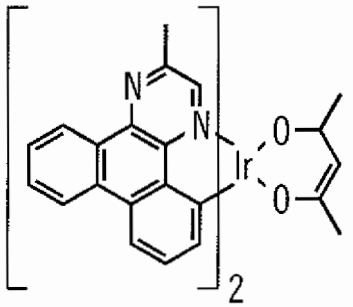


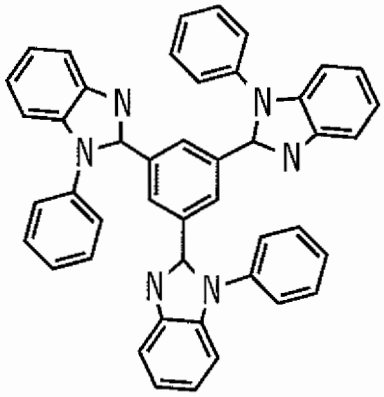
FIG 3



NPB



Ir(ac)



TPBI

FIG 4

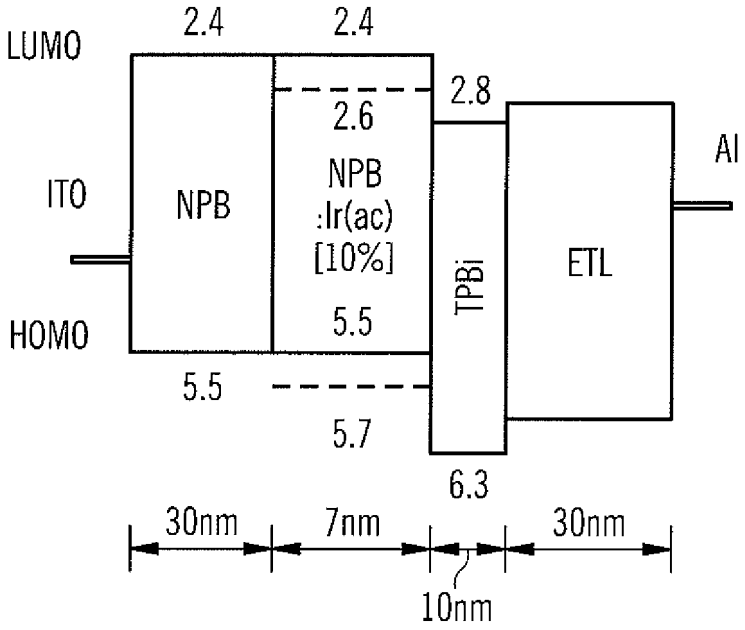

LUMO
2.4
2.4
2.8
2.6
NPB
:Ir(ac)
[10%]
Al
ITO
NPB
TPBi
ETL
HOMO
5.5
5.5
5.7
6.3
30nm
7nm
30nm
10nm

FIG 5

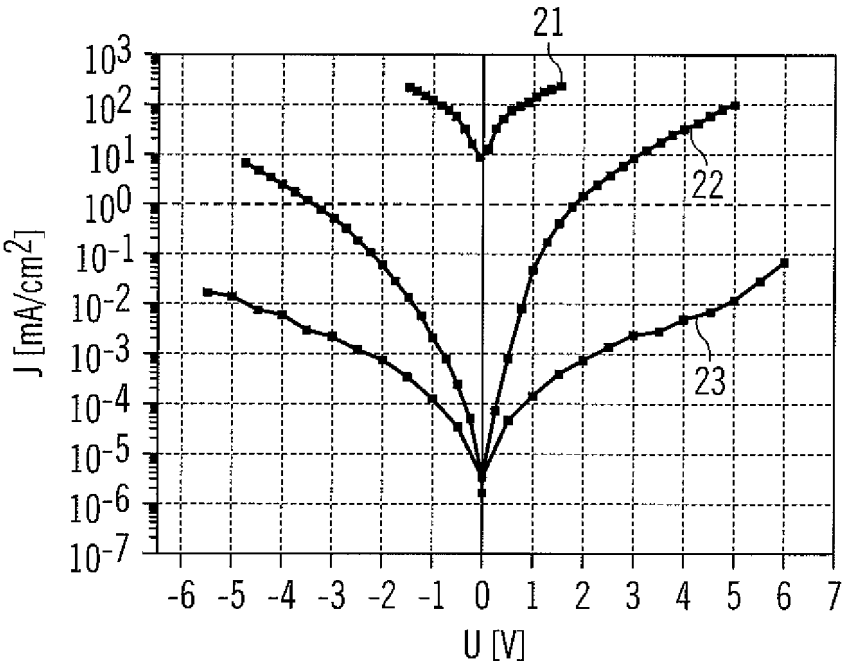

21
22
23
J [mA/cm²]
10³
10²
10¹
10⁰
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
10⁻⁷
-6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
U [V]

FIG 6

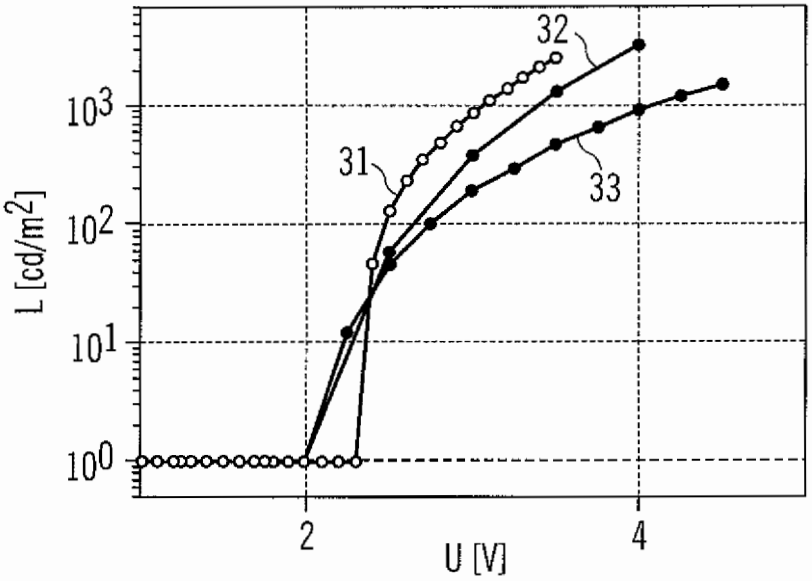

32
31
33
10^3
10^2
10^1
10^0
L [cd/m^2]
2
4
U [V]

FIG 7

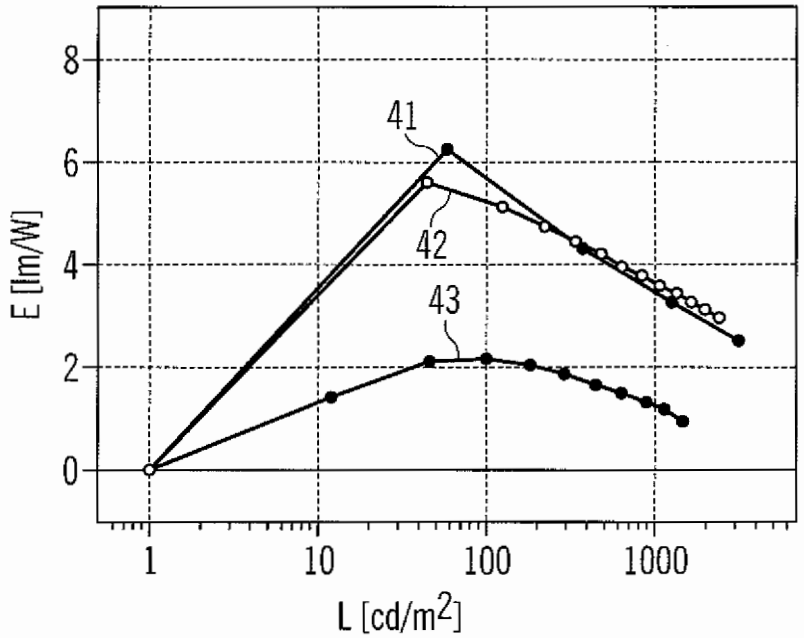

8
6
4
2
0
E [lm/W]
41
42
43
1
10
100
1000
L [cd/m^2]

FIG 8

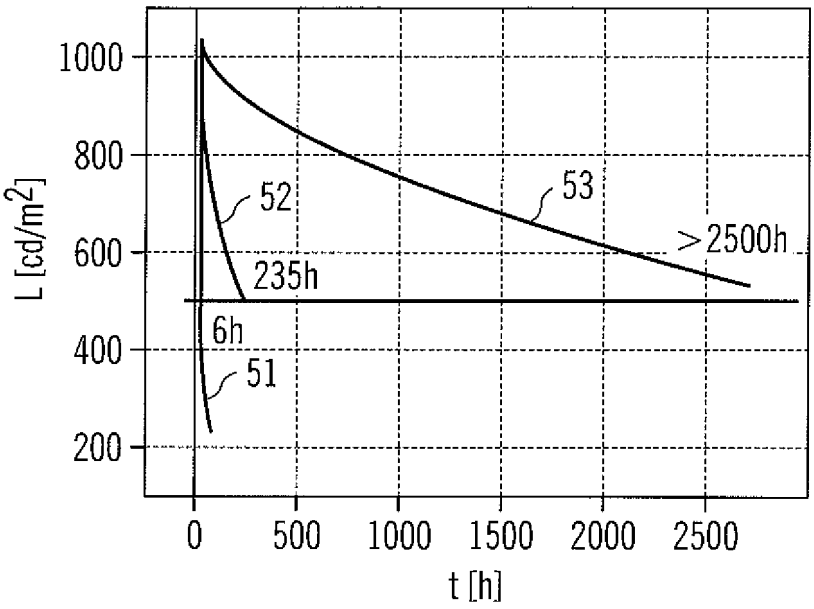
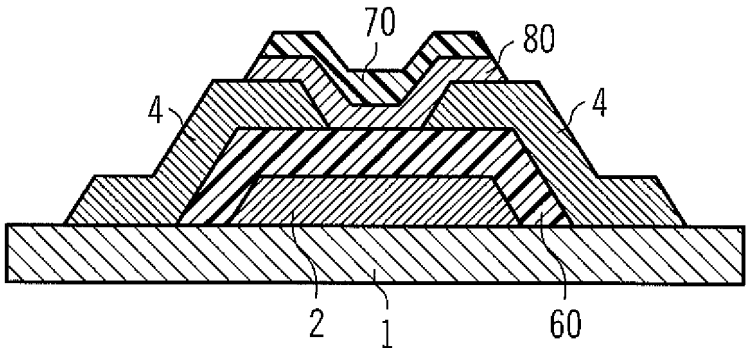

1000
800
600
400
200
L [cd/m²]
52
53
>2500h
235h
6h
51
0
500
1000
1500
2000
2500
t [h]

FIG 9


70
80
4
4
2
1
60

Attorney Docket # 5367-667PUS Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re National Phase PCT Application of

Guenter SCHMID et al.

Int'l PCT Serial No.: PCT/DE2009/001359

Int'l Filing Date:: 25 September 2009

For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

S I R:

In compliance with the duty of disclosure under 37 C.F.R. § 1.56 and in accordance with the practice under 37 C.F.R. §§ 1.97 and 1.98, the Examiner's attention is directed to the documents listed on the enclosed Form PTO SB/08A.

In accordance with 37 C.F.R §§1.97(g) and (h), the filing of this Information Disclosure Statement should not be construed as a representation that a search has been made or that information cited is, or is considered to be, material to patentability as defined in §1.56(b), or that any cited document listed or attached is (or constitutes) prior art. Unless otherwise indicated, the date of publication indicated for an item is taken from the face of the item and Applicant(s) reserve(s) the right to prove that the date of publication is in fact different.

Submitted herewith is a copy of the International Search Report issued in connection with International Application on which the present U.S. National Phase application is based.

Copies of the references cited in the International Search Report have been supplied by WIPO to the USPTO. Therefore, copies of the cited references in the International Search Report are not being provided herewith in accordance with current U.S. practice because they should be on file already at the USPTO.

It is respectfully requested that the Examiner return an initialed copy of the attached Form PTO SB/08A to confirm that the publications supplied by WIPO and listed therein have been considered and made of record.

Respectfully submitted,

COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP

By /Edward M. Weisz/
Edward M. Weisz
Reg. No. 37,257
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, New York 10176
(212) 687-2770

Dated: March 25, 2011

PTO/SB/08A (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO	***Complete if Known***	
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)	Application Number	
	Filing Date	
	First Named Inventor	Guenter SCHMID
	Art Unit	
	Examiner Name	
Sheet 1 of 2	Attorney Docket No.	5367-667PUS

U.S. PATENT DOCUMENTS					
Examiner Initials*	Cite No. [1]	Document Number Number-Kind-Code [2] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
		US-2006/0011908	01/19/2006	Ohsawa et al.	
		US-7,141,313	11/28/2006	Seo	
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

PTO/SB/08A (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO	*Complete if Known*	
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)	Application Number	
	Filing Date	
	First Named Inventor	Guenter SCHMID
	Art Unit	
	Examiner Name	
Sheet 2 of 2	Attorney Docket No.	5367-667PUS

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Foreign Patent Document Country Code[3]- Number[4]- Kind-Code [5] (if known	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[6]
		EP 1 011 155	06/21/2000	Kido et al.		
		WO 2004/015746	02/19/2004	University of Colorado State		
		EP 1 672 714	06/21/2006	Novaled GmbH		

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

(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
1. April 2010 (01.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/034304 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/001359

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2009 (25.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 049 286.8
26. September 2008 (26.09.2008) DE
10 2008 056 391.9
7. November 2008 (07.11.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Leibnizstrasse 4, 93055 Regensburg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHMID, Guenter** [DE/DE]; Lange Strasse 13, 91334 Hemhofen (DE). **KRAUSE, Ralf** [DE/DE]; Ratiborerstrasse 10, 91058 Erlangen (DE). **KANITZ, Andreas** [DE/DE]; Nackendorf 27, 91315 Höchstadt (DE). **ADLER, Juergen** [DE/DE]; Altenseestrasse 1, 91341 Röttenbach (DE). **SEIDEL, Stefan** [DE/DE]; Tulpenstrasse 2, 93098 Mintraching (DE). **HUNZE, Arvid** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Straße 32, Appartment 62, 91056 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH**; Ridlerstrasse 55, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

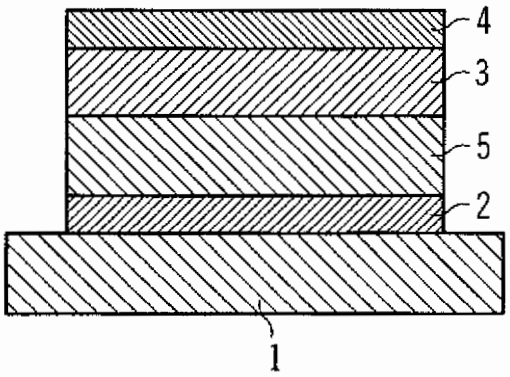
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to an organic electronic component comprising a substrate (1), a first electrode (2), a second electrode (4), and an electron-conducting layer (3) arranged in such a way that it is electroconductively connected to at least one of the electrodes. The electron-conducting layer can be obtained by evaporating a metal complex together with an organic compound.

(57) Zusammenfassung: Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat (1) eine erste Elektrode (2) eine zweite Elektrode (4) eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

WO 2010/034304 A3

SDC EX. 1002 - 78/1378

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)* 10 November 2009 (10.11.2009)	
Applicant's or agent's file reference P20081056WON	**IMPORTANT NOTIFICATION**
International application No. PCT/DE2009/001359	International filing date *(day/month/year)* 25 September 2009 (25.09.2009)
International publication date *(day/month/year)* **Not yet published**	Priority date *(day/month/year)* 26 September 2008 (26.09.2008)
Applicant OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. *(If applicable)* The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote **a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. *(If applicable)***An asterisk (*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes **a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
26 September 2008 (26.09.2008)	10 2008 049 286.8	DE	05 November 2009 (05.11.2009)
07 November 2008 (07.11.2008)	10 2008 056 391.9	DE	05 November 2009 (05.11.2009)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis
e-mail PT06.PCT@WIPO.INT
Telephone No. +41 22 338 74 06

SDC EX. 1002 - 79/1378

WO 2010/034304
PCT/DE2009/001359

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

SECOND AND SUPPLEMENTARY NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES WHICH APPLY THE 30 MONTH TIME LIMIT UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)* 27 January 2011 (27.01.2011)	
Applicant's or agent's file reference P20081056WON	IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/DE2009/001359	International filing date *(day/month/year)* 25 September 2009 (25.09.2009)
Priority date *(day/month/year)* 26 September 2008 (26.09.2008)	
Applicant OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al	

1. **ATTENTION**: For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does not apply**, please see Form PCT/IB/308(First Notice) issued previously.

2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93*bis*.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
01 April 2010 (01.04.2010)

   AU, AZ, BY, CN, CO, DZ, EP, HU, KG, KP, KR, MD, MK, MY, MZ, NA, NG, PG, RU, SY, TM, US

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93*bis*.1 :

   AE, AG, AL, AM, AO, AP, AT, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BZ, CA, CH, CL, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, EA, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KM, KN, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LY, MA, ME, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PE, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, TJ, TN, TR, TT, UA, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. **TIME LIMITS for entry into the national phase**

   For the designated or elected Office(s) listed above, the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph,** be **30 MONTHS** from the priority date.

   In practice, **time limits other than the 30-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated or elected Office(s) listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at http://www.wipo.int/pct/en/index.html.

   It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis

e-mail: pt06.pct@wipo.int

SDC EX. 1002 - 80/1378

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/001359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/54

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19 January 2006 (2006-01-19) paragraph [0078] - paragraph [0080]; figure 1a paragraph [0034]	1,5, 10-11,15 3,9,13
X Y	EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21 June 2000 (2000-06-21) paragraph [0011] - paragraph [0012]	1,10-11, 15 3,9,13
X Y	WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19 February 2004 (2004-02-19) page 6, line 25 - page 7, line 27 page 11, line 1 - page 12, line 18	1,4-7, 10-11,15 3,9,13

-/--

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier 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	Date of mailing of the international search report
22 March 2010	06/04/2010

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/001359

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21 June 2006 (2006-06-21) paragraph [0058] paragraph [0009] paragraph [0004]	3
Y	US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28 November 2006 (2006-11-28) column 6, lines 6-18; figures 1,4	9,13

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2009/001359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006011908 A1	19-01-2006	CN 1700829 A	23-11-2005
EP 1011155 A2	21-06-2000	AT 242548 T	15-06-2003
		CN 1261760 A	02-08-2000
		DE 69908537 D1	10-07-2003
		DE 69908537 T2	29-04-2004
		JP 2000182774 A	30-06-2000
		KR 20000048161 A	25-07-2000
		TW 435052 B	16-05-2001
		US 6396209 B1	28-05-2002
WO 2004015746 A2	19-02-2004	AU 2003255268 A1	25-02-2004
EP 1672714 A2	21-06-2006	EP 1768200 A1	28-03-2007
US 7141313 B2	28-11-2006	US 2005208336 A1	22-09-2005

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	
Filing Date:	
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Guenter SCHMID
Filer:	Thomas Langer/Evelyn Martinez
Attorney Docket Number:	5367-667PUS

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
National Stage Fee	1631	1	330	330
Natl Stage Search Fee - Report provided	1642	1	430	430
National Stage Exam - all other cases	1633	1	220	220
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**980**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	9742670
Application Number:	13121090
International Application Number:	PCT/DE09/01359
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Guenter SCHMID
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/Evelyn Martinez
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS
Receipt Date:	25-MAR-2011
Filing Date:	
Time Stamp:	16:02:41
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	$980
RAM confirmation Number	2628
Deposit Account	032412
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows: Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. 1.492 (National application filing, search, and examination fees)	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal of New Application	20110325144540.pdf	109941 57399041efe4ba9c5f72d7e7daa5807996393ead	no	3
Warnings:					
Information:					
2	Application Data Sheet	20110325144553.pdf	64104 94ebdb24c366edd6ea5441b33037c1f995bff375	no	6
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied ADS fillable form					
3	Preliminary Amendment	20110325144608.pdf	189003 9e3513536ee4823a918113c9cdd489fc79e45796	no	15
Warnings:					
Information:					
4		20110325144631.pdf	1043423 443b1e0b4117426b8f4e2437ea3b11648a85b9e0	yes	49

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Specification	1	34
Claims	35	43
Abstract	44	44
Drawings-only black and white line drawings	45	49

Warnings:					
Information:					
5	Transmittal Letter	20110325144722.pdf	38017 7b1152562b8ffe824edd8b4b88c54a604df25c2d	no	2
Warnings:					
Information:					
6	Information Disclosure Statement (IDS) Filed (SB/08)	20110325144749.pdf	72062 f7fd2625da87cd1d4d088af453ebfff7777bc4f3	no	2
Warnings:					

Information:					
This is not an USPTO supplied IDS fillable form					
7	Documents submitted with 371 Applications	20110325144801.pdf	205062 e9cddb28e0865cbc063c89bccfc99ec4b2d22323	no	6
Warnings:					
Information:					
8	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	33029 130559b497a6eaabdef42d73764490853a069f95	no	2
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	1754641	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

(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
1. April 2010 (01.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/034304 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/001359

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2009 (25.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 049 286.8
26. September 2008 (26.09.2008) DE
10 2008 056 391.9
7. November 2008 (07.11.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Leibnizstrasse 4, 93055 Regensburg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHMID, Guenter** [DE/DE]; Lange Strasse 13, 91334 Hemhofen (DE). **KRAUSE, Ralf** [DE/DE]; Ratiborerstrasse 10, 91058 Erlangen (DE). **KANITZ, Andreas** [DE/DE]; Nackendorf 27, 91315 Höchstadt (DE). **ADLER, Juergen** [DE/DE]; Altenseestrasse 1, 91341 Röttenbach (DE). **SEIDEL, Stefan** [DE/DE]; Tulpenstrasse 2, 93098 Mintraching (DE). **HUNZE, Arvid** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Straße 32, Appartment 62, 91056 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH**; Ridlerstrasse 55, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

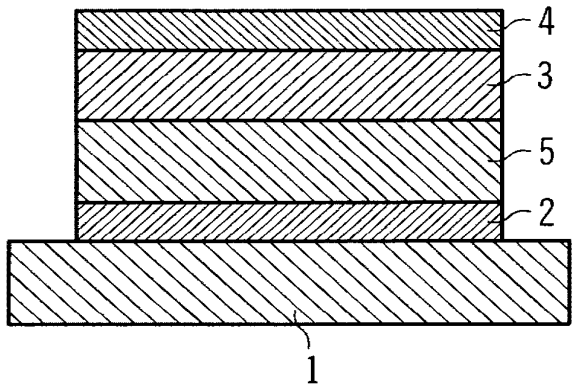
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung** : ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

FIG 1



(57) **Abstract**: The invention relates to an organic electronic component comprising a substrate (1), a first electrode (2), a second electrode (4), and an electron-conducting layer (3) arranged in such a way that it is electroconductively connected to at least one of the electrodes. The electron-conducting layer can be obtained by evaporating a metal complex together with an organic compound.

(57) **Zusammenfassung**: Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat (1) eine erste Elektrode (2) eine zweite Elektrode (4) eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

WO 2010/034304 A3

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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:

3. Juni 2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/001359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/54

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19 January 2006 (2006-01-19) paragraph [0078] - paragraph [0080]; figure 1a paragraph [0034]	1,5, 10-11,15 3,9,13
X Y	EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21 June 2000 (2000-06-21) paragraph [0011] - paragraph [0012]	1,10-11, 15 3,9,13
X Y	WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19 February 2004 (2004-02-19) page 6, line 25 - page 7, line 27 page 11, line 1 - page 12, line 18	1,4-7, 10-11,15 3,9,13

-/--

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier 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	Date of mailing of the international search report
22 March 2010	06/04/2010

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/001359

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21 June 2006 (2006-06-21) paragraph [0058] paragraph [0009] paragraph [0004]	3
Y	US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28 November 2006 (2006-11-28) column 6, lines 6-18; figures 1,4	9,13

SDC EX. 1002 - 92/1378

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2009/001359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006011908 A1	19-01-2006	CN 1700829 A	23-11-2005
EP 1011155 A2	21-06-2000	AT 242548 T	15-06-2003
		CN 1261760 A	02-08-2000
		DE 69908537 D1	10-07-2003
		DE 69908537 T2	29-04-2004
		JP 2000182774 A	30-06-2000
		KR 20000048161 A	25-07-2000
		TW 435052 B	16-05-2001
		US 6396209 B1	28-05-2002
WO 2004015746 A2	19-02-2004	AU 2003255268 A1	25-02-2004
EP 1672714 A2	21-06-2006	EP 1768200 A1	28-03-2007
US 7141313 B2	28-11-2006	US 2005208336 A1	22-09-2005

SDC EX. 1002 - 93/1378

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19. Januar 2006 (2006-01-19) Absatz [0078] - Absatz [0080]; Abbildung 1a Absatz [0034]	1,5, 10-11,15 3,9,13
X Y	EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Absatz [0011] - Absatz [0012]	1,10-11, 15 3,9,13
X Y	WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Seite 6, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 27 Seite 11, Zeile 1 - Seite 12, Zeile 18	1,4-7, 10-11,15 3,9,13

-/--

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. März 2010	06/04/2010

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

SDC EX. 1002 - 94/1378

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21. Juni 2006 (2006-06-21) Absatz [0058] Absatz [0009] Absatz [0004]	3
Y	US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28. November 2006 (2006-11-28) Spalte 6, Zeilen 6-18; Abbildungen 1,4	9,13

SDC EX. 1002 - 95/1378

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006011908 A1	19-01-2006	CN 1700829 A	23-11-2005
EP 1011155 A2	21-06-2000	AT 242548 T	15-06-2003
		CN 1261760 A	02-08-2000
		DE 69908537 D1	10-07-2003
		DE 69908537 T2	29-04-2004
		JP 2000182774 A	30-06-2000
		KR 20000048161 A	25-07-2000
		TW 435052 B	16-05-2001
		US 6396209 B1	28-05-2002
WO 2004015746 A2	19-02-2004	AU 2003255268 A1	25-02-2004
EP 1672714 A2	21-06-2006	EP 1768200 A1	28-03-2007
US 7141313 B2	28-11-2006	US 2005208336 A1	22-09-2005

SDC EX. 1002 - 96/1378

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

Aktenexemplar

0	**Vom Anmeldeamt auszufüllen**	
0-1	Internationales Aktenzeichen	PCT/DE 2009/001359
0-2	Internationales Anmeldedatum	25. Sep. 2009 (25.09.09)
0-3	Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	RO/DE Deutsches Patent- und Markenamt (German Patent and Trade Mark Office) PCT International Application
0-4	**Formular PCT/RO/101 PCT-Antrag**	
0-4-1	erstellt mit	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.041.217 MT/FOP 20090701/0.20.5.17
0-5	**Antragsersuchen** Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird	
0-6	**(Vom Anmelder gewähltes) Anmeldeamt**	Deutsches Patent- und Markenamt (RO/DE)
0-7	**Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts**	P20081056WON
I	**Bezeichnung der Erfindung**	ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
II	**Anmelder**	
II-1	Diese Person ist	nur Anmelder
II-2	Anmelder für	Alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US
II-4	Name	OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH
II-5	Anschrift	Leibnizstrasse 4 93055 Regensburg Deutschland
II-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
II-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-1	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-1-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-1-2	Anmelder für	Nur US
III-1-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	SCHMID, Guenter
III-1-5	Anschrift	Lange Strasse 13 91334 Hemhofen Deutschland
III-1-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-1-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE

III-2	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-2-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-2-2	Anmelder für	Nur US
III-2-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	KRAUSE, Ralf
III-2-5	Anschrift	Ratiborerstrasse 10 91058 Erlangen Deutschland
III-2-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-2-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-3	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-3-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-3-2	Anmelder für	Nur US
III-3-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	KANITZ, Andreas
III-3-5	Anschrift	Nackendorf 27 91315 Höchstadt Deutschland
III-3-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-3-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-4	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-4-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-4-2	Anmelder für	Nur US
III-4-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	ADLER, Juergen
III-4-5	Anschrift	Altenseestrasse 1 91341 Röttenbach Deutschland
III-4-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-4-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-5	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-5-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-5-2	Anmelder für	Nur US
III-5-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	SEIDEL, Stefan
III-5-5	Anschrift	Tulpenstrasse 2 93098 Mintraching Deutschland
III-5-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-5-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

III-6	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-6-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-6-2	Anmelder für	Nur US
III-6-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	HUNZE, Arvid
III-6-5	Anschrift	Heinrich-Kirchner-Straße 32 Appartment 62 91056 Erlangen Deutschland
III-6-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-6-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
IV-1	**Anwalt oder gemeinsamer Vertreter oder besondere Zustellanschrift**	
	Die unten bezeichnete Person ist/wird hiermit bestellt, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden zu handeln, und zwar in folgender Eigenschaft:	Anwalt
IV-1-1	Name	EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
IV-1-2	Anschrift	Ridlerstrasse 55 80339 München Deutschland
IV-1-3	Telefonnr.	+49-89-500329-0
IV-1-4	Telefaxnr.	+49-89-500329-99
IV-1-5	E-Mail	info@ehf-patent.com
V	**BESTIMMUNGEN**	
V-1	**Die Einreichung dieses Antrags umfaßt gemäß Regel 4.9 Absatz a die Bestimmung aller Vertragsstaaten, für die der PCT am internationalen Anmeldedatum verbindlich ist, und, insoweit verfügbar, für jede Art von Schutzrecht und sowohl für ein regionales als auch für ein nationales Patent**	
V-2	**Feld V-2 kann nur dazu benutzt werden, die betreffenden Bestimmungen (unwiderruflich) auszuschließen, falls die internationale Anmeldung, zum Zeitpunkt ihrer Einreichung oder nachträglich gemäß Regel 26bis.1, in Feld Nr. VI die Priorität einer in dem betreffenden Staat eingereichten früheren nationalen Anmeldung beansprucht, um zu vermeiden, daß diese frühere nationale Anmeldung nach nationalem Recht ihre Wirkung verliert.**	DE
VI-1	**Priorität einer früheren nationalen Anmeldung beansprucht**	
VI-1-1	Anmeldedatum	26. September 2008 (26.09.2008)
VI-1-2	Nummer	102008049286.8
VI-1-3	Staat	DE

VI-2	**Priorität einer früheren nationalen Anmeldung beansprucht**		
VI-2-1	Anmeldedatum	07. November 2008 (07.11.2008)	
VI-2-2	Nummer	102008056391.9	
VI-2-3	Staat	DE	
VI-3	**Ersuchen um Erstellung eines Prioritätsbeleges** Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der in der (den) nebenstehend genannten Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem Internationalen Büro zu übermitteln:	VI-1, VI-2	
VI-4	**Einbeziehung durch Verweis :** Ist ein in Artikel 11 Absatz 1 Ziffer iii Buchstabe d oder e genannter Bestandteil der internationalen Anmeldung oder ein in Regel 20.5 Absatz a genannter Teil der Beschreibung, der Ansprüche oder der Zeichnungen nicht anderswo in der internationalen Anmeldung, aber vollständig in einer früheren Anmeldung enthalten, deren Priorität, zu dem Datum, an dem ein oder mehrere in Artikel 11 Absatz 1 Ziffer iii genannte Bestandteile zuerst beim Anmeldeamt eingegangen sind, beansprucht wird, so wird dieser Bestandteil oder Teil, vorbehaltlich der Bestätigung nach Regel 20.6, für die Zwecke der Regel 20.6 in diese internationale Anmeldung einbezogen.		
VII-1	**Gewählte Internationale Recherchenbehörde**	Europäisches Patentamt (EPA) (ISA/EP)	
VIII	**Erklärungen**	Anzahl der Erklärungen	
VIII-1	Erklärung hinsichtlich der Identität des Erfinders	-	
VIII-2	Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, ein Patent zu beantragen und zu erhalten	-	
VIII-3	Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen	-	
VIII-4	Erfindererklärung (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika)	-	
VIII-5	Erklärung hinsichtlich unschädlicher Offenbarungen oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit	-	

P20081056WON

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

IX	Kontrolliste	Anzahl der Blätter	Elektronische Datei(en) beigefügt
IX-1	Antrag (inklusive Erklärungsblätter)	6	✓
IX-2	Beschreibung	37	-
IX-3	Ansprüche	9	-
IX-4	Zusammenfassung	1	✓
IX-5	Zeichnung(en)	5	-
IX-7	INSGESAMT	58	
	Beigefügte Unterlagen	Unterlage(n) in Papierform beigefügt	Elektronische Datei(en) beigefügt
IX-8	Blatt für die Gebührenberechnung	✓	-
IX-18	PCT-SAFE Datenträger	-	✓
IX-19	Sonstige(s)	Abschriften der Voranmeldungen	
IX-20	**Nr. der Abb. der Zeichn., die mit der Zusammenf. veröffentlicht werden soll**	1	
IX-21	**Sprache der int. Anmeldung**	Deutsch	
X-1	**Unterschrift des Anmelders, des Anwalts oder des Gemeinsamen Vertreters**	M. Worbs	
X-1-1	Name	EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH	
X-1-2	Name der unterzeichnenden Person	Dr. Michael Worbs	
X-1-3	Eigenschaft	Patentanwalt (Ang-AV Nr. 747/05)	

VOM ANMELDEAMT AUSZUFÜLLEN

10-1	**Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung**	25. Sep. 2009 (25. 09. 09)
10-2	**Zeichnung(en):**	
10-2-1	Eingegangen	
10-2-2	Nicht eingegangen	
10-3	**Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingeg. Unterlage(n) oder Zeichnung(en) zur Vervollständigung dieser int. Anmeldung**	
10-4	**Datum des fristgerechten Eingangs der Berichtigung nach PCT Artikel 11(2)**	
10-5	**Internationale Recherchenbehörde**	ISA/EP
10-6	**Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben**	

VOM INTERNATIONALEN BÜRO AUSZUFÜLLEN

11-1	**Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro**	

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Prioritätsbescheinigung
DE 10 2008 049 286.8
über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:	10 2008 049 286.8
Anmeldetag:	26. September 2008
Anmelder/Inhaber:	OSRAM Opto Semiconductors GmbH, 93055 Regensburg/DE
Bezeichnung:	Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung
IPC:	H 01 L 51/54, H 01 L 51/56, C 09 K 11/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 26. September 2008 eingereichten Unterlagen dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopierverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 15. Oktober 2009
Deutsches Patent- und Markenamt
Die Präsidentin
Im Auftrag

Wunder

A 9161 (Pr. 1)
5.09

Beschreibung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Es wird ein organisches elektronisches Bauelement nach dem Anspruch 1 angegeben.

Ein weit verbreitetes Problem in organischen elektronischen Bauelementen ist es eine Schicht bereitzustellen, welche eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit besitzt. Die Elektronenleitfähigkeit in dem Bauelement ist oft die ausschlaggebende Größe für die Effizienz und Lebensdauer des Bauelements. Bei einer organischen LED (OLED) werden durch die Rekombination von Elektronen und Löchern Excitonen gebildet, welche Substanzen zur Emission von Strahlung anregen können. Bei solchen Bauelementen hängt auch die Lumineszenz direkt von der Excitonendichte ab und diese wiederum von der Rekombination von Elektronen und Löchern. In manchen Bauelementen werden zum Elektronentransport rein kristalline Schichten verwendet. Diese rein kristallinen Schichten haben den Nachteil, dass sie Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsträger immer den Weg des kleinsten Widerstandes wählen. Somit kommt es zum ungleichmäßigen Elektronenfluss in dieser Schicht. An den Stellen, wo ein deutlich erhöhter Elektronenfluss auftritt, kann es zu Überhitzung in der Schicht kommen und somit zur Schädigung. Im Fall von elektrolumineszierenden Bauelementen führt dieser ungleicher Elektronenfluss des Weiteren zu einer inhomogenen Abstrahlung. In den Bereichen wo ein höherer Elektronenfluss auftritt und mehrere Excitonen gebildet werden, emittiert das

Bauelement mehr Strahlung und ist somit heller als in den Bereichen wo ein niedriger Elektronenfluss vorliegt.

Eine Aufgabe von Ausführungsformen der Erfindung besteht darin, eine elektronenleitende Schicht in einem organischen elektronischen Bauelement bereitzustellen, welche eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements sind Gegenstand weiterer Patentansprüche.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, und eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung wechselwirken in der Gasphase diese beiden Verbindungen untereinander. Diese Wechselwirkung führt zu einer Koordination der Verbindungen untereinander. Die Verbindungen werden im koordinierten Zustand abgeschieden, so dass eine Schicht ausgebildet wird, in der eine Nahordnung vorliegt. Unter Nahordnung ist zu verstehen, dass nicht die gesamte Schicht an sich kristallin ist, aber um den Metallkomplex in seinem direkten Umfeld die organischen Verbindungen nach einem bestimmten Muster angeordnet sind, welches von dem gewählten Metallkomplex und der organischen

Verbindung abhängt. Die gesamte Schicht an sich ist jedoch amorph und weist somit keine Fernordnung auf. Über die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplexe, und der damit verbundenen Überlappung der Orbitale, können über einen Metallkomplex-Liganden-Elektronentransfer zusätzliche Elektronen vom Metall auf den Liganden übertragen werden (Metall-Ligand-Charge-Transfer-Komplex). Diese Elektronen können für den Elektronentransport im organischen elektronischen Bauelement zur Verfügung stehen. Durch die Erhöhung der "freien" Elektronen wird die Elektronenleitfähigkeit im Bauelement deutlich verbessert. Dies führt zu einer Erhöhung der Effizienz und der Lebensdauer des organischen elektronischen Bauelements.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements koordiniert die organische Verbindung an das Metallatom.

Die Koordination der organischen Verbindung an das Zentralatom kann direkt über ein weiteres Atom erfolgen oder aber auch über ein aromatisches System. Bei oder nach der Koordination der organischen Verbindung wird vorzugsweise keiner der zuvor vorhandenen Liganden des Metallkomplexes abgespalten, es findet also kein Ligandenaustausch statt. Der Metallkomplex ist also in der Lage weitere zusätzliche Liganden aufzunehmen und weist damit am Zentralatom freie Koordinationsstellen auf, die durch weitere Liganden belegt werden können.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schrift von F.A. Cotton verwiesen (F.A. Cotton et al., Organometallics, 1999, 18, 2724-2726). In der Publikation von Cotton wird aufgezeigt wie ein Aromat, in diesem Fall einen sechsfach methylierten Benzolring, an einen Rhodiumkomplex koordiniert. Es wird

beschrieben, dass es durch die Koordination des aromatischen Systems zu einer Kettenbildung kommen kann, wobei zwei Metallkomplexe durch eine organische Verbindung verbrückt werden. Der Aromat steht hierbei senkrecht oder fast senkrecht zwischen benachbarten, verbrückten Metallkomplexen.

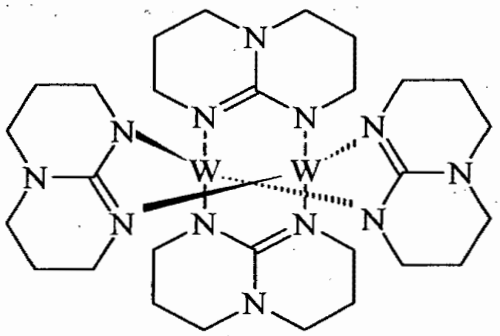
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst der Metallkomplex mehr als ein Zentralatom.

Das Vorhandensein von mehr als einem Zentralatom verbessert die Möglichkeit, dass mehrere organische Verbindungen gleichzeitig an den Metallkomplex koordinieren. Vorzugsweise weist der Metallkomplex zwei Metallzentralatome auf. In diesem Fall weißt jedes der beiden Zentralatome eine Koordinationsstelle auf, ohne dass es zur sterischen Behinderung kommt. Die beiden Zentralatome des Metallkomplexes können hierbei untereinander wechselwirken oder auch nicht. Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen eignen sich besonders gut zur Ausbildung von Ketten. In diesem Zusammenhang ist nochmals auf die Publikation von Cotton in Organometallics verwiesen. Hier wird die Kettenbildung eines Metallkomplexes mit zwei Rhodiumzentralatomen betrachtet. Es ist eine kettenartige Abfolge von Metallkomplexen und von zwei benachbarte Komplexe verbrückenden Aromaten dargestellt. Hierbei steht der Aromat senkrecht zwischen den Metallkomplexen, und die Rh-Rh-Achse senkrecht auf dem Aromaten. Für eine erfindungsgemäße Ausführungsform sind die Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen, die in der Verlängerung der Zentralatomachse noch keine Liganden aufweisen, bevorzugt, so dass das Zentralatom noch zwei freie bevorzugt gegenüberliegende Koordinationsstellen aufweist. Dies ist beispielsweise für den Rhodiumkomplex in der

Publikation von Cotton gegeben. Für solche Metallkomplexe ist es aus sterischen Gründen besonders einfach, in Verlängerung der Zentralatomachse an beiden gegenüberliegenden Seiten zusätzliche Liganden anzulagern.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist das Zentralatom oder sind die Zentralatome ausgewählt aus: Cr, Mo oder W.

Hierbei ist W ein bevorzugtes Metallzentralatom. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Zentralatome im Metallkomplex W sind. Elemente Cr, Mo und W erweisen sich aus zwei Gründen als besonders vorteilhaft. Zum einen verfügen sie über die Möglichkeit mit zusätzlichen Liganden eine Koordination einzugehen, zum anderen haben ihre Metallkomplexe bei geeigneter Wahl der Liganden eine sehr niedrige Ionisationsenthalpie. Dies bedeutet, dass diese Metallkomplexe über eine hohe Bereitschaft und Möglichkeit verfügen, "freie" Elektronen bereitzustellen. Diese Elektronen können beispielsweise auf die zusätzlich gebundenen Liganden übertragen werden. Über diese Koordination und den damit verbundenen Metallkomplex-Ligand-Elektronentransfer (charge-transfer-complex) können der elektronenleitenden Schicht zusätzliche Elektronen zum Ladungstransport zur Verfügung gestellt werden. Über diesen Elektronen kann der Ladungstransport im organischen elektronischen Bauelement gesteigert werden was die Effizienz des Bauelements steigert. In diesem Zusammenhang sei auf eine Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Science, Vol. 298, 2002, Seite 1971-1974) verwiesen. In dieser Publikation von Cotton wird ein $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex betrachtet wie er in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist:



Cotton zeigt in seiner Publikation, dass dieser Komplex zu den Verbindungen gehört, deren Elektronenkonfiguration geschlossene also aufgefüllte Elektronenschalen aufweist und trotzdem über ein extrem niedriges Ionisationspotential verfügt. Cotton zeigt des Weiteren, dass die Zentralatome in diesem Komplex sehr hohe Oxidationsstufen einnehmen können. Somit können von den beiden W-Zentralatomen viele Elektronen abgegeben werden.
In einer weiteren Publikation von Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, Seiten 121-126) wird von Cotton ein Syntheseweg für den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex aufgezeigt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten.

Vorzugsweise umfasst die organische Verbindung mehr als einen Heteroaromaten. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig zu koordinieren. Ein Heteroaromat hat gegenüber einem Aromaten den Vorteil, dass dieser nicht nur über das aromatische System (π-Elektronen) an ein Metallkomplex koordinieren kann, wie es in der Publikation von Cotton in Organometallics beschrieben wird,

welche oben zitiert ist, sondern dass des Weiteren die Koordination auch direkt über das Heteroatom erfolgen kann. Je größer also die Anzahl der Heteroaromaten in der organischen Verbindung ist, desto größer ist die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen für einen Metallkomplex. Hierbei ist N ein bevorzugtes Heteroatom. N weist aufgrund des meist freien Elektronenpaares ein sehr gutes Koordinationsvermögen gegenüber Metallkomplexen auf.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

Unter C-C-Bindung ist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu verstehen, der Heteroaromat und der Aromat sind also nicht kondensiert. Ein derartiges System, bei dem der Heteroaromat mit weiteren Aromaten über C-C-Einfachbindungen verknüpft ist, hat gegenüber den kondensierten Systemen den Vorteil, dass es sterisch nicht so anspruchsvoll und voluminös ist, und somit leichter an einen Metallkomplex koordinieren kann, beziehungsweise besser an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig koordinieren kann. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

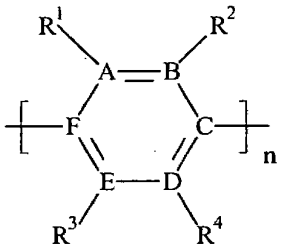
Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten, welche keine kondensierten Systeme ausbilden. Die Heteroaromaten sind also nicht mit anderen heteroaromatischen oder aromatischen Systemen kondensiert. Auch hier ergibt sich wieder der sterische Vorteil der nicht-kondensierten Systeme gegenüber den kondensierten Systemen.

Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten mit einem oder zwei Heteroatomen. Unter Heteroaromat ist ein gesamtes kondensiertes System zu verstehen. Das Heteroatom bzw. die Heteroatome im Heteroaromat sind vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten, deren Ringe aus sechs Atomen gebildet werdern. Über diese Heteroaromaten kann in Konjugation mit anderen Heteroaromaten oder Aromaten am besten ein delokalisiertes π-Elektronensystem aufgebaut werden, welches gut in der Lage ist zusätzliche Ladung aufzunehemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements weist die organische Verbindung die allgemeine Formel auf:



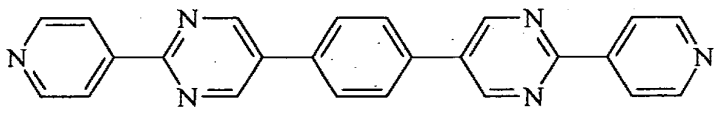
hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,

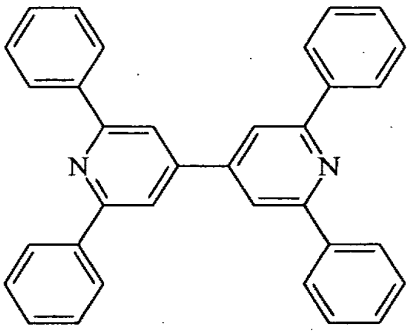
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

Verbindungen mit dieser allgemeinen Formel können an Metallkomplexe koordinieren. Des Weiteren eignen sich Verbindungen dieser allgemeinen Formel zur Einstellung des Farbeindrucks des organischen elektronischen Bauelements im ausgeschalteten Zustand. Diese Verbindungen weisen zusätzlich gute Ladungstransporteigenschaften auf, welche sich über die Anzahl der Stickstoffatome im Ringsystem steuern lassen. Die Absorptionsbande der durch Kokondensation gebildeten Komplexe beeinflusst gezielt den entstehenden Farbeindruck des Bauelements im ausgeschalteten Zustand.
Die Oligo-pyridyl-und/oder-pyrimidyl-arene sind in ihrer Anordnung frei permutierbar und können in ihrer Peripherie wiederum Phenyl, Pyridyl und Pyrimidyl sowie Wasserstoff und Methyl als Substituenten tragen. Unter Oligo soll ein Wertebereich von n = 2 bis 8 verstanden werden.

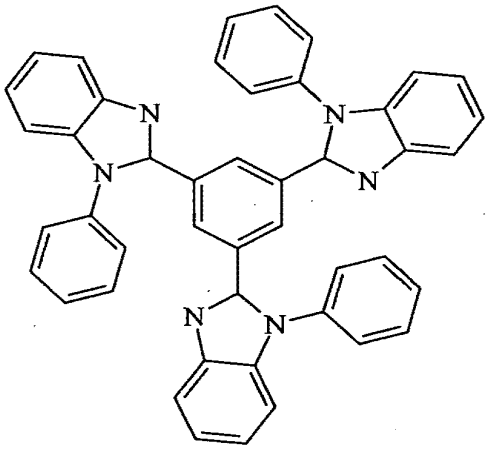
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



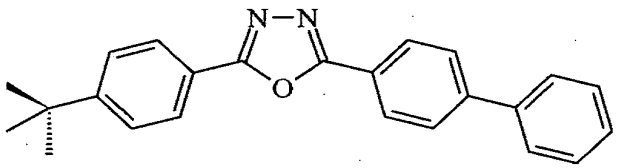
I



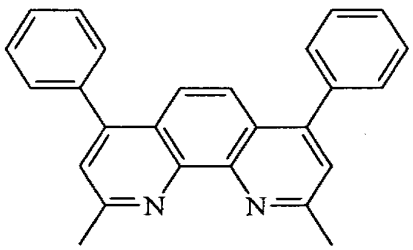
II



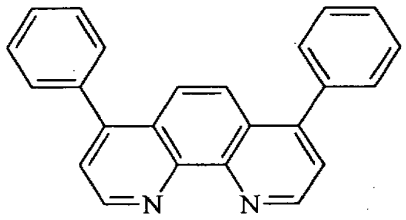
III



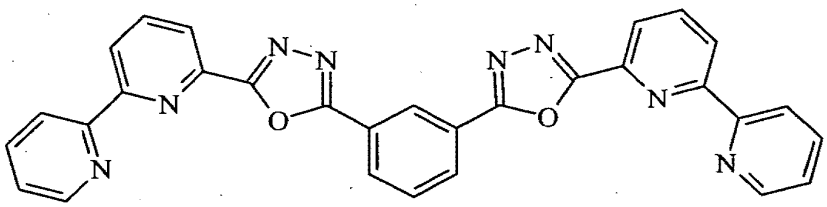
IV



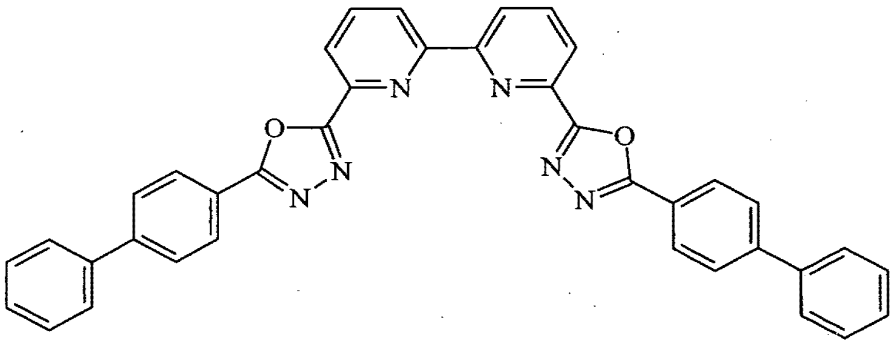
V



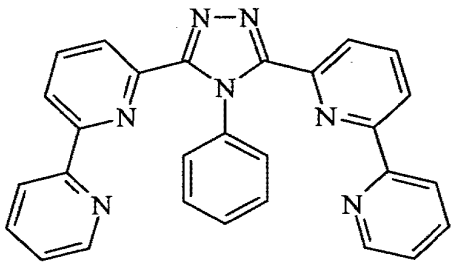
VI



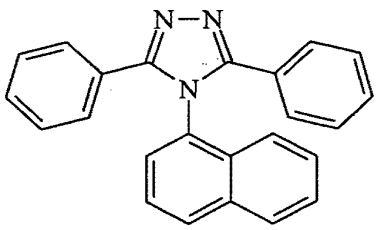
VII



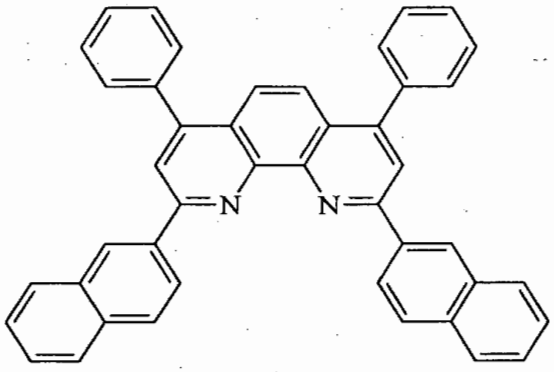
VIII



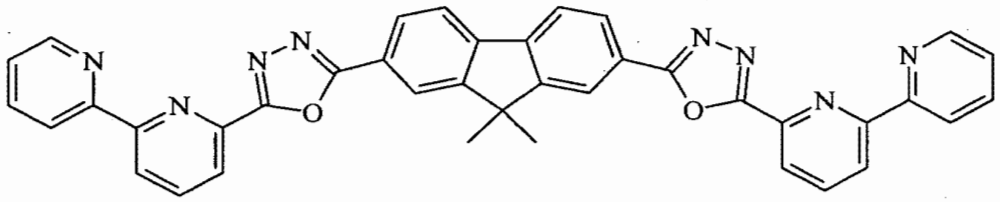
IX



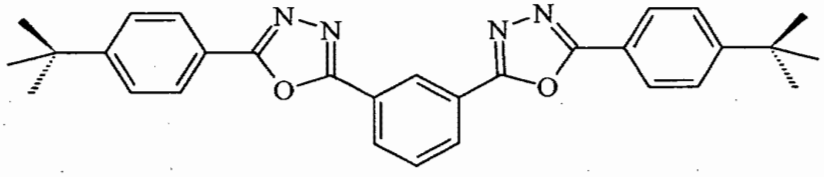
X



XI



XII

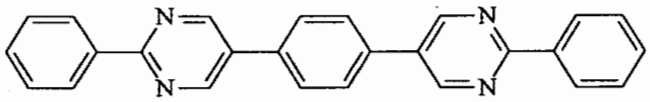


XIII

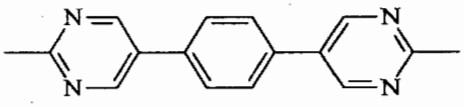
Die in den Strukturen I bis XIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst sowohl einen Aromaten wie auch einen Stickstoffheterozyklus. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I bis XIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert eine organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten

Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I bis XIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

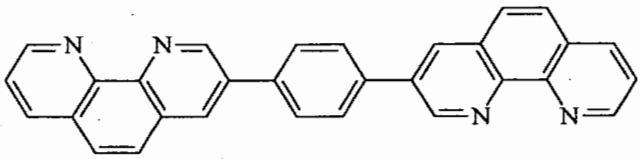
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



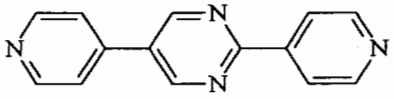
XIV



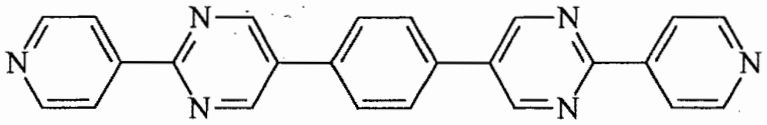
XV



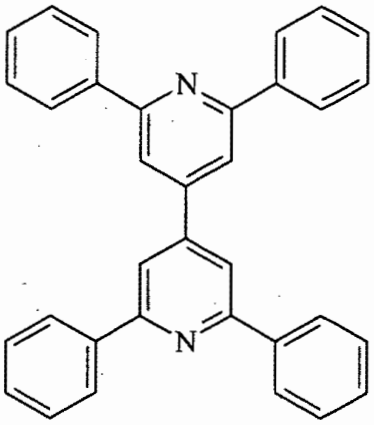
XVI



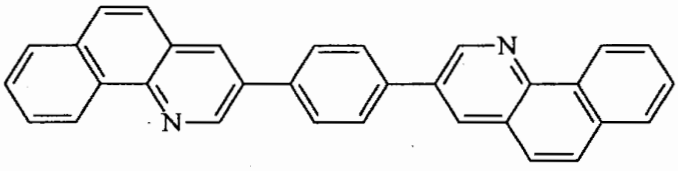
XVII



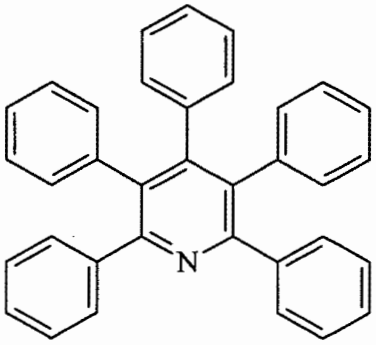
XVIII



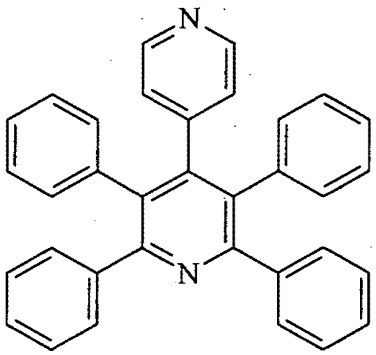
XIX



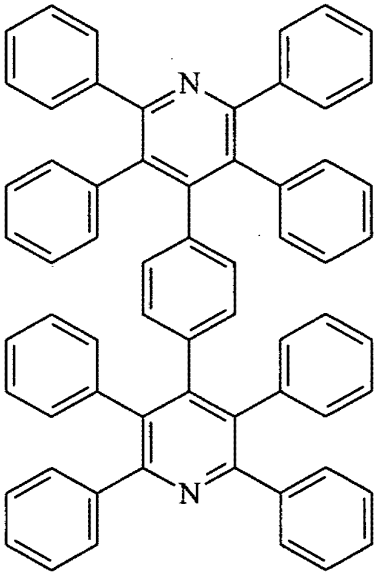
XX



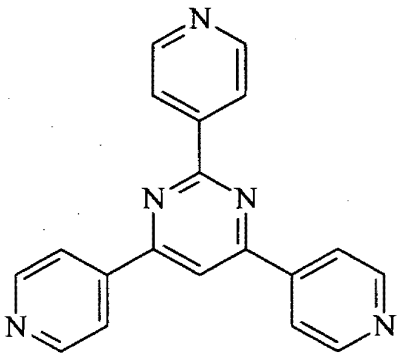
XXI



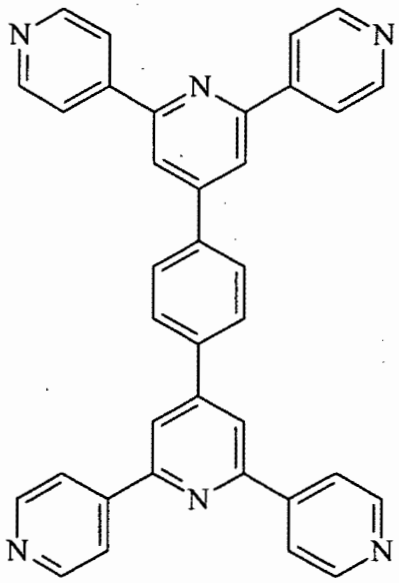
XXII



XXIII



XXIV



XXV

Die in den Strukturen XIV bis XXV dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst einen Stickstoffheterozyklus, sowie zusätzlich einen weiteren Stickstoffheterozyklus oder einen Homoaromaten, welcher aus C-Atomen aufgebaut ist. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen XIV bis XXV ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert die organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter Metallkomplex gut negative

Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen XIV bis XXV auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine kettenartige Struktur ausgebildet wird und/oder verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine netzartige Struktur ausgebildet wird.

Durch geeignete Wahl der Metallkomplexe zum Beispiel zweikernige Metallkomplexe und geeignete Wahl der organischen Verbindungen wie beispielsweise die Verbindungen I bis XXV kommt es durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung in der Gasphase zu Wechselwirkungen so dass die Verbindungen aneinander koordinieren. Die Koordination bleibt auch bei der Ausbildung der elektronenleitenden Schicht erhalten. Diese Koordination kann zur Ausbildung von zweidimensionalen Ketten oder dreidimensionalen Netzen führen. Diese Ketten oder Netze werden als solche im Verdampfungsprozess abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor. Die Ausbildung von ketten- oder netzartigen Strukturen ermöglicht es, das von den Metallkomplexen zusätzliche Elektronen auf die organischen Verbindungen übertragen werden können, welche dann für den Ladungstransport in der elektronenleitenden Schicht zur Verfügung stehen. In diesem Zusammenhang ist auf

eine Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, Seite 2903-2908) verwiesen. In dieser Publikation wird unter anderem an einem Metallkomplex mit zwei Rhodiumzentralatomen und einer siliziumorganischen Verbindung aufgezeigt wie es durch Mehrfachkoordination von mehreren Metallkomplexen an eine organische Verbindung zur Ausbildung von kettenartigen Strukturen kommen kann. In einem weiteren Beispiel in der Publikation von Cotton wird am Beispiel eines Tripyridinmethanols ($HO\text{-}C\text{-}(C_5H_4N)_3$) gezeigt, dass das Pyridin gleichzeitig über das Stickstoffheteroatom und über das aromatische System an zwei Metallkomplexe koordinieren kann. Die beiden weiteren Pyridinsubstituenten des Moleküls können ebenso an weitere Metallkomplexe koordinieren. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es durch geeignete Wahl der organischen Verbindung möglich ist gleichzeitig an mehrere Metallkomplexe zu koordinieren. Durch die entsprechende Wahl der Metallkomplexe können auch mehr als eine organische Verbindung an diesen koordinieren, wodurch es zu kettenartigen und/oder netzartigen Strukturen in der elektronenleitenden Schicht kommt.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die elektronenleitende Schicht amorph und weist eine mikro- bis nanokristalline Nahstruktur auf.

Scheidet man organische Verbindungen, wie sie beispielsweise für elektronenleitende Schichten verwendet werden, über Verdampfung ab, so kann es zur Kristallisation der organischen Verbindungen kommen. Eine rein kristalline elektronenleitende Schicht hat sich als nachteilig erwiesen, da diese Schicht Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist. Durch das Anlegen einer Spannung entstehen somit in

der Schicht unterschiedliche Stromdichten. In Bereichen mit sehr hohen Stromdichten kann es zu Überhitzung und zu Beschädigung der elektronenleitenden Schicht kommen. Im Fall von lichtemittierenden Bauelementen führte die unterschiedliche Leitfähigkeit zusätzlich zu einer inhomogenen Abstrahlung. Das Problem wird durch eine makroskopisch bis nanoskopisch amorphe elektronenleitende Schicht gemindert. Eine solche Schicht ist erhältlich durch das gemeinsame Verdampfen der organischen Verbindung mit einen Metallkomplex, wobei die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert und dadurch die Kristallisation unterbindet. Durch den Metallkomplex muss aber sichergestellt werden, dass die jetzt makroskopisch bis nanoskopisch amorphe Struktur immer noch gute elektronenleitende Eigenschaften besitzt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die zusätzliche Verbindung zusätzliche Ladungsträger bereitstellt. Eine organische Verbindung, welche an den Metallkomplex koordiniert und somit mikrokristalline Strukturen ausbildet, ist in der Lage zusätzliche Ladungsträger, welche vom Zentralatom bereitgestellt werden, aufzunehmen. Somit wird die gegenüber der kristallinen Schicht reduzierte Mobilität der Ladungsträger durch eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger kompensiert. Ein organisches elektronisches Bauelement, beispielsweise eine OLED, welche eine solche Schicht umfasst, leuchtet homogen. An den Korngrenzen von OLED-Vorrichtungen, die makro-kristalline Schichten aufweisen äändern sich die Leitfähigkeiten, so dass es zu einem inhomogenen Leuchtbild kommt bzw. beispielsweise eine LED durch Überstrom an gewissen Stellen zerstört wird.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die elektronenleitende Schicht keine strahlungsemittierenden Substanzen.

Somit kann bei dieser Ausführungsform aus der elektronenleitenden Schicht keine Strahlung emittiert werden. Weder die organische Verbindung noch der Metallkomplex sind bei dieser Ausführungsform in der Lage Strahlung zu emittieren.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst einen Metallkomplex dessen HOMO (highest occupied molecular orbital) näher an seiner Ionisationsenergie liegt, als das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) organischen Verbindung, welche zusätzlich an den Metallkomplex koordiniert.

Dies ermöglicht es, dass auch die Metallkomplexe, die eine abgeschlossene Elektronenstruktur besitzen, Elektronen über Komplex-Liganden-Ladungstransfer vom Komplex auf den Liganden übertragen. Diese übertragenen Elektronen leisten einen wesentlichen Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit der elektronenleitenden Schicht. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Publikation von Cotton in Science, welche bereits in einem vorangehenden Abschnitt diskutiert wurde, verwiesen. In dieser Publikation beschreibt Cotton die extrem niedrige Ionisierungsenthalpie von Komplexen der allgemeinen Formel $M_2(TBD\text{-}A)_4$, wobei in der Publikation das Zentralatom M ausgewählt ist aus Cr, Mo oder W. TBD-A steht für das Anion von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. Cotton führt in seiner Publikation eine genauere Betrachtung der Orbitale des Metallkomplexes sowie des TBD-A-Liganden durch. Hierbei zeigt er, dass die niedrige Ionisationsenthalpie unter anderem in

der Lage des HOMOs des Metallkomplexes relativ zum LUMO des TBD-A-Liganden begründet liegt.

Das organische elektronische Bauelement ist vorzugsweise als organische LED (OLED) ausgebildet, welche eine elektrolumineszierende Schicht umfasst. Bei dem organischen elektronischen Bauelement kann es sich aber beispielsweise aber auch um einen organischen Feldeffekttransistor um eine organische Solarzelle oder eine organischen Fotodetektor handeln. Ein organischer Feldeffekttransisto (OFET) besitzt drei Anschlüsse: Source, Gate und Drain. Das Substrat kann hierbei als Gate-Elektrode genutzt werden. Ist dies der Fall, so folgt aus das Substrat eine Isolatorschicht, auf der der Source und Drain Anschluss angeordnet sind. Sowohl zwischen Source und Drain wie auch über beiden Anschlüssen ist eine organische Halbleiterschicht angeordnet. Bei der organischen Solarzelle sind auf einem Substrat übereinander zwei Elektroden angeordnet, zwischen denen sich eine organische, photoaktive Schicht befindet. Die photoaktive Schicht absorbiert das Licht, wodurch es in der Schicht zur Ladungstrennung kommt. Die so gebildeten Elektronen wandern zur Anode und die Löcher zur Kathode wodurch ein Stromfluss generiert wird.

Die elektronenleitende Schicht eignet sich besonders gut für organische elektronische Bauelemente deren Effizienz unter anderem von einem guten Elektronentransport abhängt. So hängt beispielsweise bei einer OLED die Lumineszenz direkt von der Anzahl der gebildeten Excitonen ab. Diese hängt wiederum davon ab, wie viele Elektronen und Löcher rekombinieren. Ein guter Elektronen- und Lochtransport führen somit zu einer hohen Rekombinationsrate und somit zu einer guten Lumineszenz und Effizienz der OLED.

Neben dem organischen elektronischen Bauelement selbst werden auch Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements beansprucht.

Eine Variante des Verfahrens zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements umfasst die Verfahrensschritte Bereitstellen eines Substrates als Verfahrensschritt A), Aufbringen einer ersten Elektrode im Verfahrensschritt B), Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht auf dem Substrat als Verfahrensschritt C), Aufbringen einer zweiten Elektrode im Verfahrensschritt D), wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

Durch ein solches Verfahren kann beispielsweise ein organisches elektronisches Bauelement gefertigt werden, wie es in Anspruch 1 beansprucht wird. Die elektronenleitende Schicht kann hierbei direkt auf ein Substrat abgeschieden werden oder es können zuvor auf dem Substrat andere Schichten abgeschieden werden, wie beispielsweise eine Elektrodenschicht, wobei dann die elektronenleitende Schicht auf die sich bereits auf dem Substrat befindlichen Schichten abgeschieden wird. Das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht erfolgt durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung. Das gleichzeitige Verdampfen ermöglicht es den Molekülen untereinander wechselzuwirken.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung an den Metallkomplex durch das gemeinsame Verdampfen.

Durch das zeitgleiche Verdampfen von Metallkomplexen und organischer Verbindung liegen beide Verbindungen zeitgleich nebeneinander in der Gasphase vor. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase zu koordinieren. Die Koordination kann beispielsweise über einen Heteroaromaten in der organischen Verbindung erfolgen. Die Koordination bleibt auch beim Abscheiden zur elektronenleitenden Schicht bestehen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass der Metallkomplexen und die organischer Verbindung erst auf der zu beschichtenden Oberfläche oder beim Auftreffen auf die Oberfläche aufeinandertreffen und unter Bildung der elektronenleitende Schicht die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird die elektronenleitende Schicht als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden.

Durch die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase können sich kettenartige oder netzartige Strukturen ausbilden. Diese kettenartigen oder netzartigen Strukturen werden dann auch als solche abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor.
Beim Auftreffen auf die Oberfläche sind die Moleküle noch soweit beweglich, dass sich die Koordinationsstellen finden und der entsprechende Energiebeitrag frei wird, d.h. es zu einer Koordination kommen kann.

In einer Verfahrensvariante wird der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und der organischen Verbindung beim Verdampfen gesteuert.

Je nach Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung kann der Grad der Verknetzung und somit die Ausbildung von netzartigen oder kettenartigen Strukturen gesteuert werden. Bezugsweise wird die organische Verbindung in einen Überschuss bezogen auf das Molverhältnis zum Metallkomplex verdampft.

Hierbei kann der Anteil des Metallkomplexes in der Schicht, welche den Metallkomplex und die organische Verbindung umfasst bei 1 bis 50 mol-% liegen, ein Anteil von 5 bis 25 mol-% ist bevorzug, ein Anteil von 10 bis 15 mol-% besonders bevorzugt.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex.

Der Metallkomplex und die organische Verbindung können beispielsweise aus zwei unterschiedlichen, räumlich voneinander getrennten Vorlagen verdampft werden. Es ist jedoch auch möglich, die beiden Verbindungen in eine Vorlage zu geben, ohne das in der festen Phase eine Reaktion oder Koordination unter den Verbindungen stattfindet und das die Verbindungen dann aus der gemeinsamen Vorlage verdampft werden.

Im Folgenden sollen exemplarisch anhand eines Beispiels eine Variante eines Herstellungsverfahrens näher beschrieben werden.

In einem Vakuumrezipienten werden in einem elektrisch beheizbaren Quarz- oder Keramiktiegel 200 mg $W_2(TBD\text{-}A)_4$ vorgelegt. In einem weiteren Quarz- oder Keramiktiegel wird die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur I vorgelegt. Es wird eine Glasplatte 60 mm x 60 mm mit einer strukturierten ITO-Elektrode (Indiumzinnoxid) auf einem Substrathalter circa 25 cm entfernt von den Tiegeln befestigt. Die Substratblende wird geschlossen und die beiden Quellen auf eine Abscheidungsrate von 0,5 nm/Sek. eingeregelt. Das Mol-Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung beim Verdampfen betrug 1 zu 9. Es wird eine elektronenleitende Schicht mit einer Schichtdicke von 150 nm abgeschieden. Die elektronenleitende Schicht weist ein dreidimensionales Netzwerk aus dem Metallkomplex $W_2(TBD\text{-}A)_4$ und der organischen Verbindung I auf. Das organisch elektronische Bauelement wird mit einer 150 nm dicken Aluminiumelektrode vervollständigt.

In einer weiteren Variante des zuvor beschriebenen Herstellungsverfahrens für ein organisches elektronisches Bauelement, das eine OLED ist, wird vor der elektronenleitenden Schicht eine 10 nm dicke Schicht der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I aufgedampft. Aufgrund der geringen Schichtdicke kommt es hier nicht zur Kristallisation der organischen Verbindung. Die zuvor aufgedampfte Schicht aus der organischen Verbindung I reduziert die Emissionslöschung durch den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex. Das bedeutet, dass der Anteil der Strahlung, die im Bauelement wieder absorbiert wird, reduziert wird.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird anstelle der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur II verwendet.

Im Folgenden sollen Varianten der Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist und eine separate emittierende Schicht aufweist,

Figur 2 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist, und neun Schichten umfasst,

Figur 3 die Strukturformeln von drei chemischen Verbindungen, die in einer OLED Verwendung finden,

Figur 4 die Energieniveaus in einer Ausführungsform eines optoelektronischen Bauelements,

Figur 5 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 6 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 7 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Strahlungseffizienz gegen die Lumineszenz aufgetragen ist,

Figur 8 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Zeit aufgetragen ist.

Figur 1 zeigt eine Schichtenfolge umfassend ein Substrat 1, darauf angeordnet eine erste Elektrode 2 und eine zweite Elektrode 4. Zwischen den beiden Elektroden liegen die elektronenleitende Schicht 3, sowie die emittierende Schicht 5. Durch das Anlegen von Spannung an die Elektroden wird von einer der beiden Elektroden, der Kathode, Elektronen in die Schichten 3 und 5 injiziert und von der anderen Elektrode Löcher. Durch die Rekombination der Elektronen und Löcher können sich Excitonen bilden. In der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform wird die Strahlung aus der emittierenden Schicht 5 emittiert. In dieser befinden sich die Substanzen, welche durch Excitonen zur Emission angeregt werden können. Hierbei kann es sich beispielsweise um phosphoreszierende oder fluoreszierende Substanzen handeln.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform des Bauelements, welches als OLED ausgebildet ist. In der Abbildung ist eine schematische Seitenansicht eines Schichtstapels aus neun Schichten dargestellt. Dabei ist auf einem Substrat 1, das beispielsweise aus Glas ist, eine erste Elektrode 2, die beispielsweise transparent und aus ITO (Indium-Zinn-Oxid) ist angeordnet. Auf dieser Elektrode 2 ist eine Lochinjektionsschicht 13 angeordnet, auf der wiederum eine Lochtransportschicht 14 angeordnet ist. Auf der Lochtransportschicht 14 befindet sich eine organische aktive

Schicht, die organische emittierende Schicht 5, auf der wiederum eine lochblockierende Schicht 16, auf die eine Elektronentransportschicht 17 folgt und auf dieser eine Elektroneninjektionsschicht 18 angeordnet sind. Auf der Elektroneninjektionsschicht 18 befindet sich eine zweite Elektrode 4, beispielsweise eine Metallelektrode.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen erster und zweiter Elektrodenschicht 2, 4 fließt Strom durch das Bauelement und in der emittierenden Schicht 5 wird Strahlung abgegeben, die beispielweise in Form von sichtbarem Licht beispielsweise über die erste Elektrodenschicht 2 und das Substrat 1 aus dem Bauelement ausgekoppelt werden kann. Alternativ kann auch zusätzlich oder alleine die zweite Elektrodenschicht 4 transparent ausgeformt sein und das Licht das Bauelement über beide Elektrodenschichten oder nur über die zweite Elektrodenschicht 4 verlassen.

Die elektronenleitende Schicht 3 gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei jede Schicht sein, in der Elektronen transportiert werden. Vorzugsweise handelt es sich bei der elektronenleitenden Schicht gemäß der Erfindung um die lochblockierende Schicht 16, die Elektronentransportschicht 17 oder die Elektroneninjektionsschicht 18. Durch den verbesserten Elektronentransport können mehr Elektronen und Löcher rekombinieren, wodurch mehr Excitonen gebildet werden. Durch die gesteigerte Zahl an Excitonen wird die Emission und somit die Lichtausbeute erhöht.

Die elektronenleitende Schicht 3 gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei auch eine Ladungsträgererzeugungsschicht (in der Abbildung nicht dargestellt) sein. Diese Ladungsträgererzeugungsschicht kann

mit oder ohne eine Zwischenschicht an eine Lochtransportschicht grenzen. Eine Ladungsträgererzeugungsschicht ermöglicht es beispielsweise verschiedene OLEDs miteinander zu stapeln. Die Ladungsträgererzeugungsschicht kann zu diesem Zweck, als Zwischenschicht zwischen zwei OLED-Stapeln angeordnet, mit einer weiteren Spannungsversorgung versehen werden. Das kann insbesondere bedeuten, dass die Zwischenschicht so eingestellt werden kann, dass die zwei OLED-Stapel mit verschiedenen Spannungspotentialen angesteuert werden können.

Figur 3 zeigt die Struktur von drei organischen Verbindungen wie sie beispielsweise in einer OLED zum Einsatz kommen können. Die erste Strukturformel zeigt NPB (N,N'-Di(naphthyl-1-yl)-N-N'-diphenyl-benzidin) welches beispielsweise als Lochtransportschicht und Matrix für emittierende Stoffe geeignet ist. Die zweite Strukturformel zeigt Ir(ac) (Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)). Der Ir-Komplex kann beispielsweise als roter phosphoreszierender Farbstoff in einer OLED verwendet werden. Die dritte Strukturformel zeigt TPBI (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene), die organische Verbindung III. Diese Verbindung kann unter anderem für die löcherblockierende Schicht sowie für die elektronenleitende Schicht 3 verwendet werden.

Die Figur 4 zeigt schematisch die Energieniveaus der einzelnen Schichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als OLED ausgebildet ist. Es sind jeweils die LUMOs und HOMOs der einzelnen Schichten angegeben, so wie die Schichtdicken der einzelnen Schichten. Auf die transparente Anode, welche aus ITO gefertigt ist folgt eine 30 nm dicke Schicht aus NPB. Auf

diese erste Schicht aus NPB, welche die Funktion des Löchertransportes übernimmt, folgt eine weitere Schicht in der NPB als Matrixmaterial dient. Diese zweite Schicht aus NPB ist 7 nm dick weist zusätzlich einem Anteil von 10 mol-% Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat) (Ir(ac)) auf, dessen Strukturformel in Figur 3 dargestellt ist. Sowohl das LUMO wie auch das HOMO der phosphoreszierenden Substanz Ir(ac) liegen knapp unter den entsprechenden Energieniveaus des Matrixmaterials NPD. Auf die emittierende Schicht folgt eine 10 nm dicke Schicht aus TPBI, der organischen Verbindung III. Diese Schicht hat eine löcherblockende Funktion. Die Energieniveaus von TPBI liegen jeweils unter den entsprechenden Energieniveaus der phosphoreszierenden Substanz. Auf die löcherblockierende Schicht folgt die elektronenleitende Schicht (ETL). Diese weist eine Schichtdicke von 30 nm in dieser Ausführungsform auf. Die elektronenleitende Schicht umfasst bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen einen Metallkomplex und eine organische Verbindung. Diese elektronenleitende Schicht ist erhältlich durch gemeinsames Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung. Die elektronenleitende Schicht übernimmt in dieser Ausführungsform die Funktion sowohl der elektroneninjizierenden Schicht wie auch der elektronentransportierenden Schicht. Die Energieniveaus der elektronenleitenden Schicht liegen über den entsprechenden Energieniveaus der löcherblockierenden Schicht. Auf die elektronenleitende Schicht folgt eine Kathode aus Al. Werden nun Spannung an die Anode und die Kathode angelegt so werden von der Anode Löcher und von der Kathode Elektronen in die löchertransportierende beziehungsweise elektronentransportierende Schicht induziert. Von dort aus wandern die positiven Ladungsträger, die „Löcher" und die

Elektronen in die NPB-Schicht, welche mit dem phosphoreszierenden Stoff dotiert ist. Bei Rekombination der Löcher und der Elektronen auf dem roten Emitter werden Excitonen gebildet, welche den phosphoreszierenden Stoff zur Emission anregen können.

In den folgenden Figuren 5 bis 8 sind Messkurven sowohl erfindungsgemäßer Ausführungsformen mit Metallkomplex in der ETL, wie auch nicht erfindungsgemäßer Varianten ohne Metallkomplex in der ETL dargestellt. Hierbei wird jeweils die ETL variiert.

Figur 5 zeigt drei Messkurven (21, 22, 23) bei denen die Stromdichte J gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für diese Messkurve wurden drei OLED-Bauelemente gefertigt aus jeweils einer 120 nm dicken Indiumzinnoxidelektrode gefolgt von einer 150 nm dicken elektronenleitenden Schicht auf der eine 150 nm dicken Al-Elektrode angeordnet ist. Bei dieser Messung wurde für alle drei Messungen für die elektronenleitenden Schichten 3 der drei Bauelemente die gleiche organische Verbindung, nämlich die organische Verbindung der Struktur V, verwendet. Bei der Messkurve 21 liegt in der organischen Verbindung V ein Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex vor. In der Messkurve 22 liegt der Anteil an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex bei nur noch 1 mol-%. Die Messkurve 23 wurde mit der reinen organischen Verbindung V durchgeführt, also ohne Metallkomplex. Die in Figur 5 dargestellte Grafik zeigt, dass bereits mit einem Anteil von 1 mol-% (Messkurve 22) am Metallkomplex bei höheren Spannungen sehr gute Stromdichten erreicht werden können. Auch bei geringer Spannung sind die Stromdichten, welche bereits mit 1 mol-% des Metallkomplex erzielt werden (Messkurve 22) bereits deutlich besser als die Stromdichten, welche mit der reinen organischen Verbindung

erzielt werden (Messkurve 23). Die Stromdichten, welche in der Messkurve 21 mit dem 10 mol-%igen Gehalt an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ erzielt werden, liegen über dem gesamten Messbereich deutlich über den entsprechenden Werten bei gleicher Spannung der anderen beiden Messkurven 22 und 23. Figur 5 zeigt hiermit deutlich den Einfluss des Metallkomplexes auf die Stromdichte. Die vom dem Metallkomplex zusätzlich bereitgestellten "freien" Elektronen können somit einen entscheidenden Beitrag zum Elektronentransport im OLED-Bauelement leisten.

Figur 6 zeigt drei Messkurven (31, 32, 33) bei denen die Lumineszenz L gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für die drei Messkurven wurden drei Bauelemente gefertigt, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei unterschiedlichen Messkurven wurde jeweils das Material für die elektronenleitende Schicht variiert. Für die Messkurve 31 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 32 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 33 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitendem Schicht aus der organischen Verbindung I und mit einer zusätzlichen Schicht zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode von einer Dicke von 0,7 nm aus LiF verwendet. In der Messkurve 33 liegt somit in der elektronenleitenden Schicht kein Metallkomplex vor. Aus Figur 6 ist deutlich ersichtlich, dass in den Messkurven 31 und 32 also die Messkurven in den der Metallkomplex jeweils mit 10 mol-% in der elektronenleitenden Schicht vorhanden ist, bessere Lumineszenzen erreicht werden als mit der elektronenleitenden

Schicht die nur aus der reinen organischen Verbindung besteht. In dieser Versuchsanordnung wurden mit der organischen Verbindung II noch bessere Werte erzielt, als mit der organischen Verbindung I. Aus Figur 6 ist klar ersichtlich, dass der Metallkomplex eine positive Auswirkung auf die Lumineszenz hat, was aus dem direkten Vergleich der Messkurven 32 und 33 hervorgeht.

Figur 7 zeigt drei Messkurven (41, 42, 43) bei denen die Strahlungseffizienz E gegen die Lumineszenz L aufgetragen ist. Der Aufbau der Bauelemente, die für diese Messkurven verwendet wurden, entspricht dem Aufbau wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Die Materialien der elektronenleitenden Schicht wurden von Messkurve zu Messkurve variiert. In der Messkurve 41 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 42 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Die Messkurve 43 zeigt die Ergebnisse der Messung eines Bauelements unter Verwendung der organischen Verbindung I, jedoch ohne einen Metallkomplex. Das Bauelement der Messkurve 43 umfasst zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode zusätzlich eine Schicht aus LiF von einer Dicke von 0,7 nm. Wie aus Figur 7 deutlich zu erkennen ist, weisen die Messkurven 41 und 42 bei den die elektronenleitende Schicht neben der organischen Verbindung jeweils zusätzlich einen Gehalt von 10 mol% an dem Metallkomplex aufweisen, eine deutlich verbesserte Effizienz gegenüber der Messkurve 43 mit der elektronenleitenden Schicht auf, die keinen Metallkomplex umfasst. Aus den Messwerten in Figur 7 ist somit deutlich zu erkennen, dass die Effizienz des Bauelements durch den

Metallkomplex, welcher zusammen mit der organischen Verbindung verdampft wurde, deutlich gesteigert werden kann.

Figur 8 zeigt drei Messkurven (51, 52, 53) bei dem die Lumineszenz L gegen die Zeit t aufgetragen ist. Die „Lebenszeit" ist definiert als 50%-Wert der ursprünglich eingestellten Helligkeit, in diesem Fall 1000 cd/m². Unterschreitet ein Bauelement denn Schwellenwert von 500 cd/m² so gilt es als nicht mehr einsetzbar, seine „Lebenszeit" wird als abgelaufen angesehen. Für die Messkurven wurden jeweils Bauelemente verwendet, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in der Figurenbeschreibung zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei Messkurven wurde jeweils die elektronenleitende Schicht variiert. In der Messkurve 51 wurde ein Bauelement verwendet, bei dem die elektronenleitende Schicht nur aus der organischen Verbindung I besteht. Das Bauelement weist zusätzlich zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode eine weitere Schicht von einer Dicke von 0,7 nm LiF auf. In der Messkurve 52 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 52 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Figur 8 zeigt deutlich, dass in den beiden Messkurven 52 und 53, bei denen die elektronenleitende Schicht einen Metallkomplex aufweist, deutlich bessere Lebenszeiten erzielt wurden, als in der Messkurve 51, bei der die elektronenleitende Schicht keinen Metallkomplex aufweist. Bei dieser Messung konnte in der Messkurve 53 mit der organischen Verbindung II nochmals deutlich bessere Lebensdauern (> 2500 h) erzielt werden, als in der Messkurve 52 mit der organischen Verbindung I (235 h).

Die in den Figuren 5 bis 8 dargestellten Messkurven zeigen jeweils deutlich, dass die Anwesenheit des Metallkomplexes, welcher gemeinsam mit der organischen Verbindung zur Ausbildung einer elektronenleitenden Schicht verdampft wurde, positiven Einfluss auf die jeweils gemessenen elektrischen und optoelektronischen Parameter hat. Es konnte in den entsprechenden organisch elektronischen Bauelementen eine höhere Stromdichte, höhere Lumineszenz, bessere Effizienz sowie eine längere Lebensdauer durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung erzielt werden.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand von Ausführungsbeispielen beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neues Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn das Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen genannt ist.

Patentansprüche

1. Organisches elektronisches Bauelement, umfassend
- ein Substrat (1),
- eine erste Elektrode (2),
- eine zweite Elektrode (4),
- eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes, welcher ein Metallzentralatom umfasst, mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

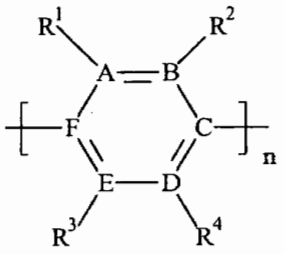
2. Organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, wobei durch das gemeinsame Verdampfen die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

3. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Metallkomplex mehr als ein Metallzentralatom umfasst.

4. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Metallzentralatom oder die Metallzentralatome ausgewählt sind aus Cr, Mo oder W.

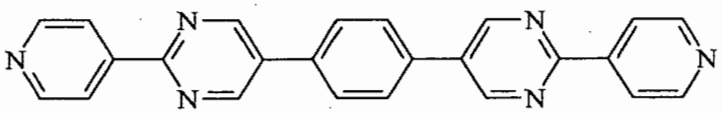
5. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung einen Heteroaromaten umfasst, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

6. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung die allgemeine Formel aufweist:

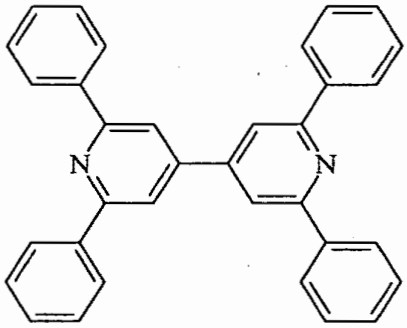


hierbei
- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

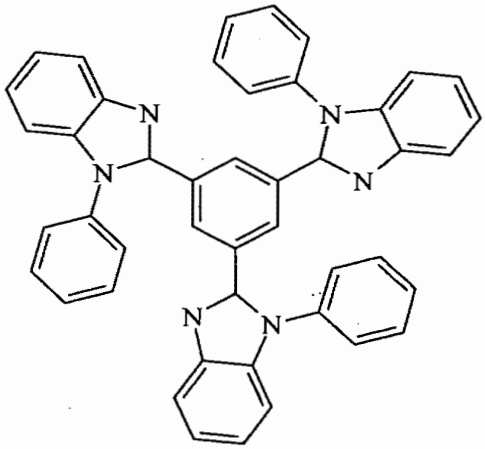
7. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



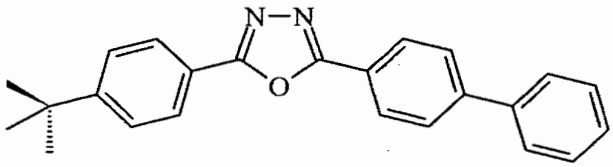
I



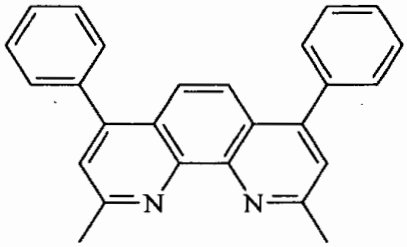
II



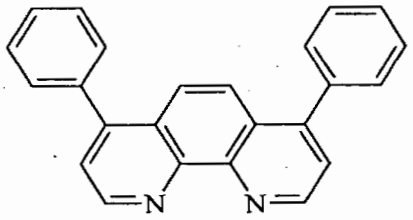
III



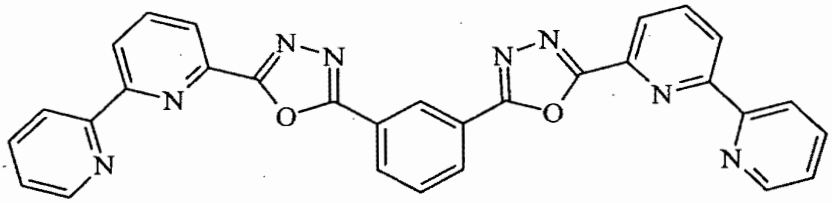
IV



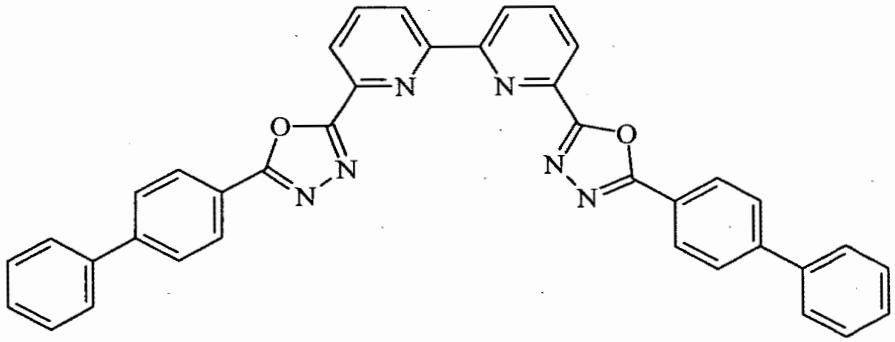
V



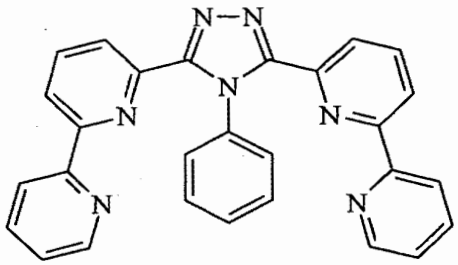
VI



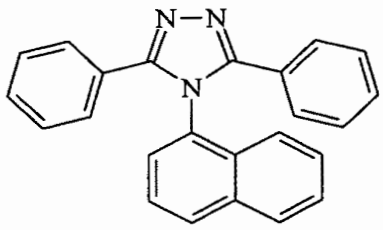
VII



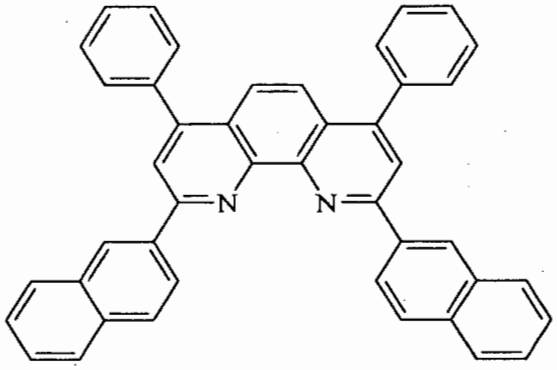
VIII



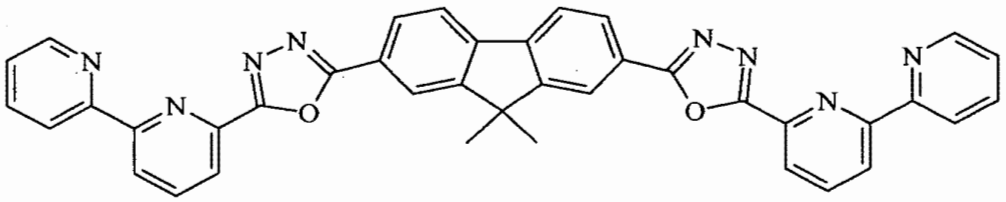
IX



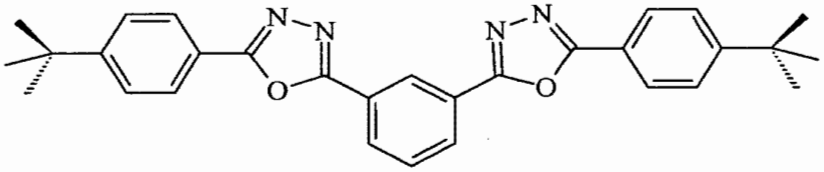
X



XI

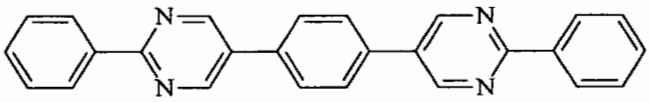


XII

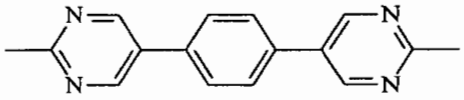


XIII

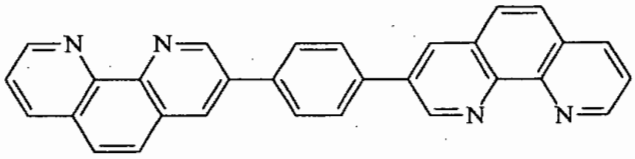
8. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



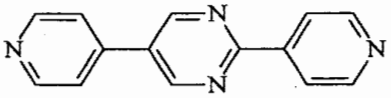
XIV



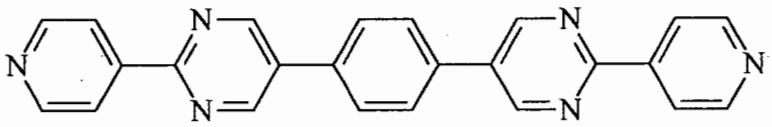
XV



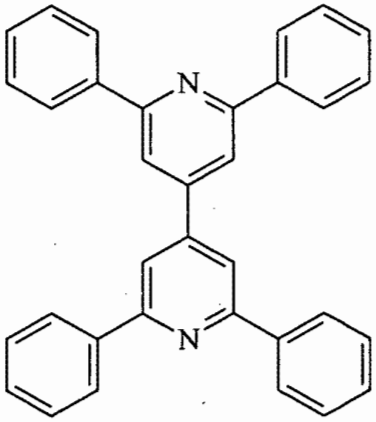
XVI



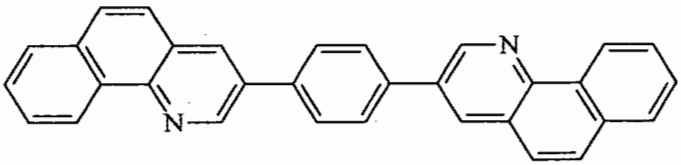
XVII



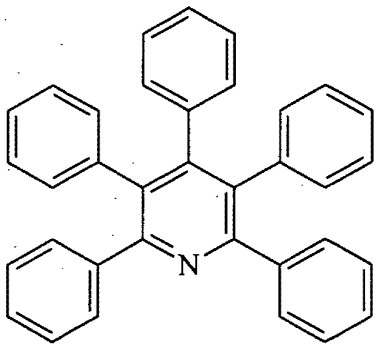
XVIII



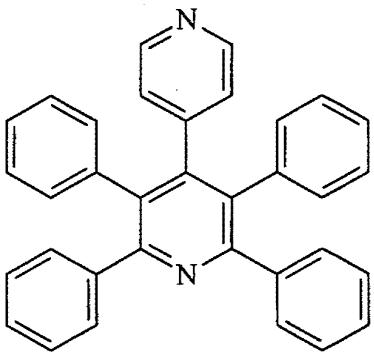
XIX



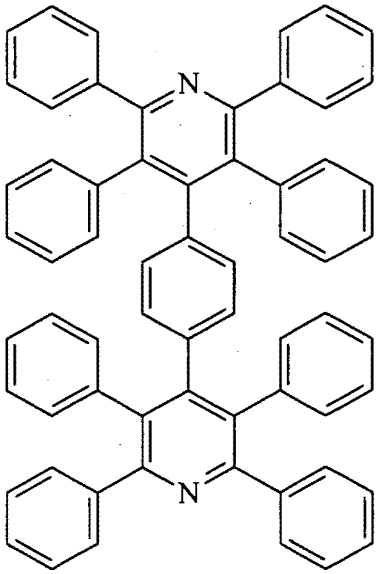
XX



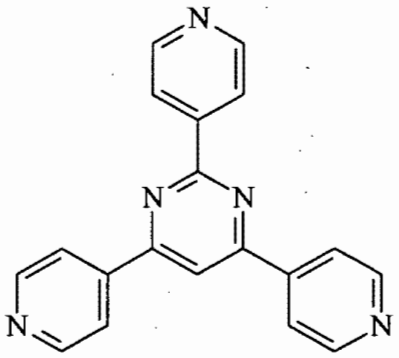
XXI



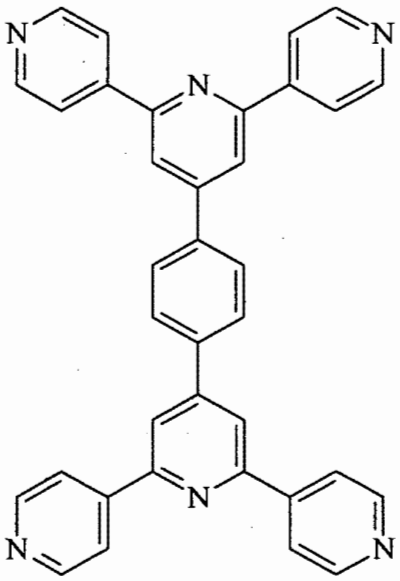
XXII



XXIII



XXIV



XXV

9. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird.

10. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

ausgebildet als organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (5) umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:
A) Bereitstellen eines Substrates (1),
B) Aufbringen einer ersten Elektrode (2),
C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht (3) auf dem Substrat (1),
D) Aufbringen einer zweiten Elektrode (4),
wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (3) durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
wobei beim gleichzeitigen Verdampfen die organische Verbindung in der Gasphase an den Metallkomplex koordiniert.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht (3) durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und organischer Verbindung beim Verdampfen gesteuert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
wobei die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex koordiniert.

Zusammenfassung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Signifikante Figur: Fig. 1

Fig 1

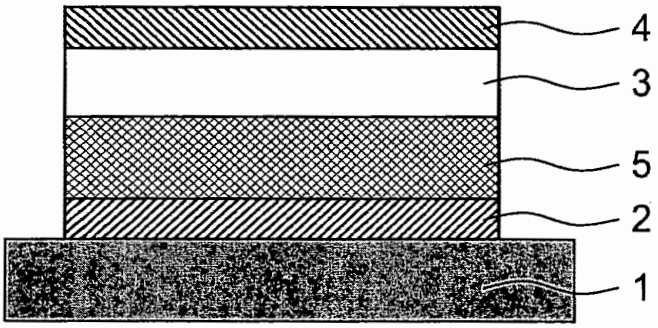


Fig 2

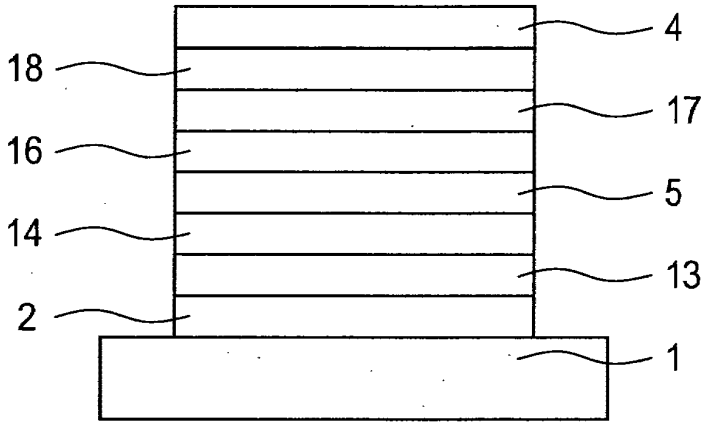
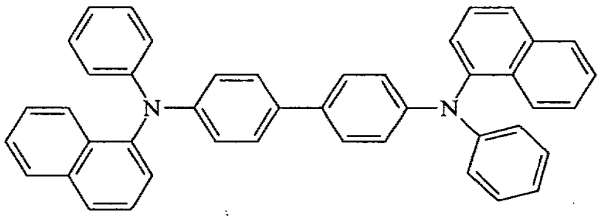
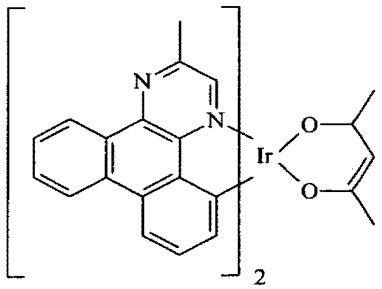


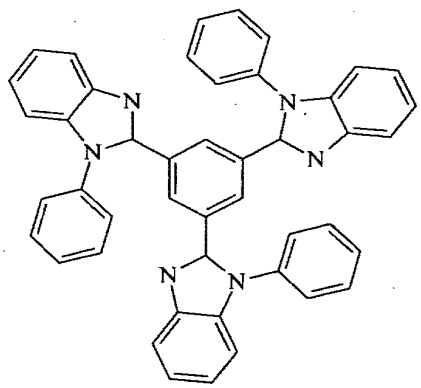
Fig 3



NPB



Ir(ac)



TPBI

Fig 4

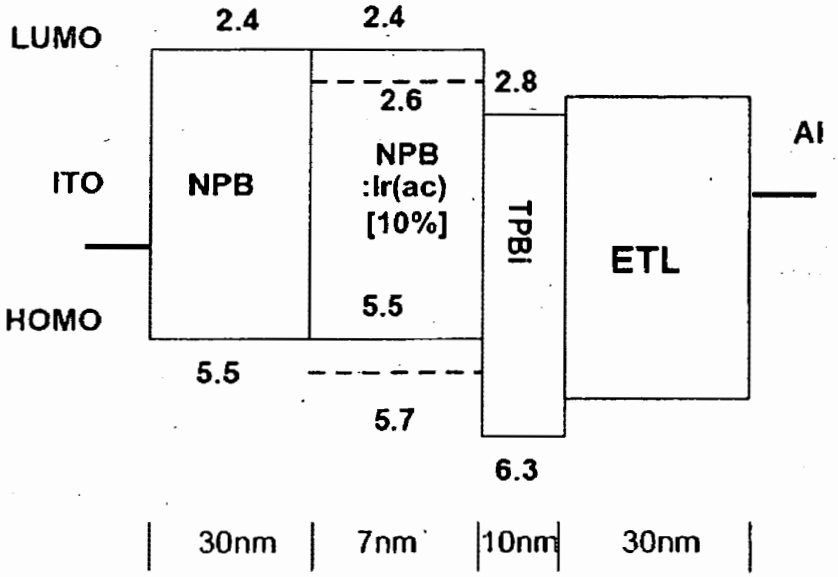

LUMO
2.4
2.4
2.8
2.6
Al
ITO
NPB
NPB
:Ir(ac)
[10%]
TPBI
ETL
HOMO
5.5
5.5
5.7
6.3
30nm
7nm
10nm
30nm

Fig 5

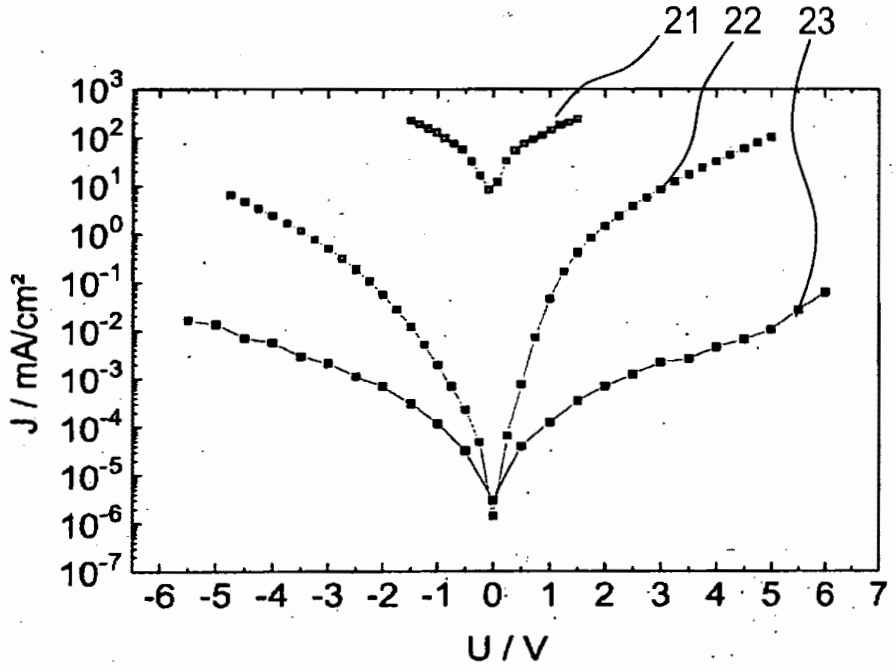

21
22
23
J / mA/cm²
U / V

Fig 6

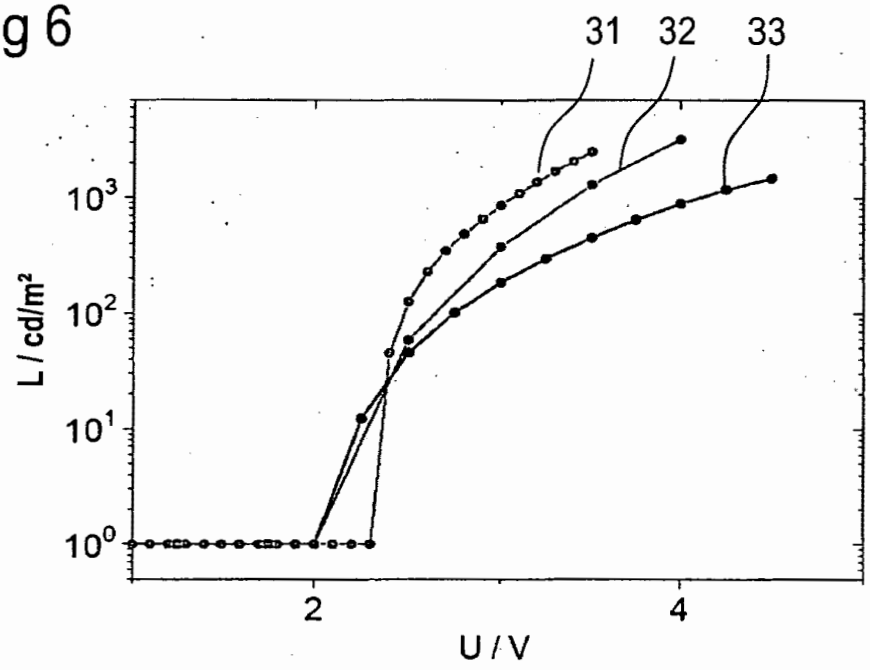

31
32
33
10^3
10^2
10^1
10^0
L / cd/m²
2
4
U / V

Fig 7

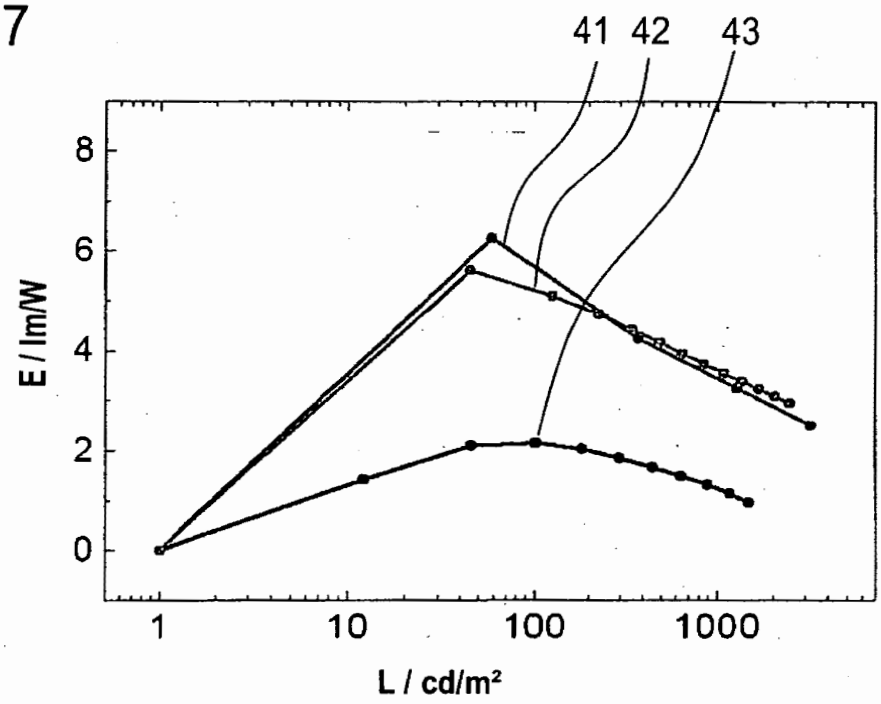
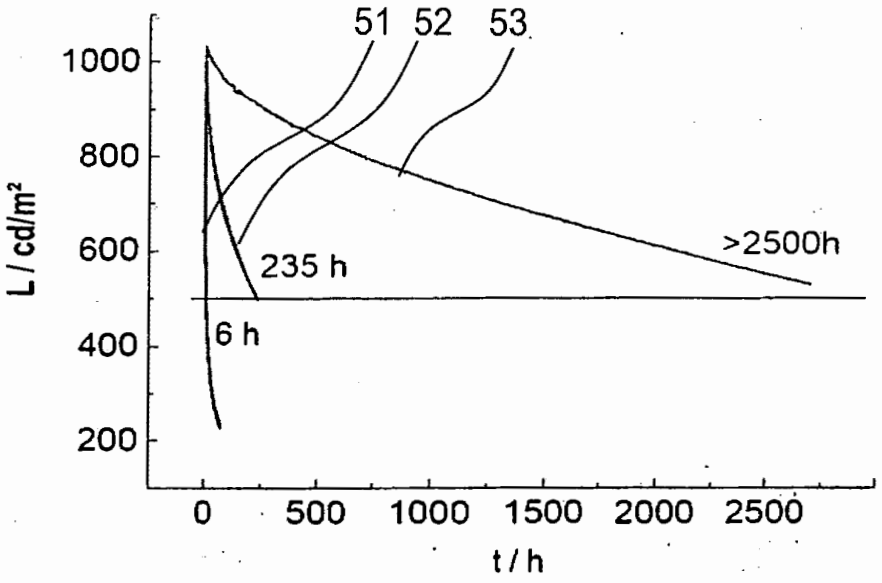

41
42
43
8
6
4
2
0
E / lm/W
1
10
100
1000
L / cd/m²

Fig 8


51
52
53
1000
800
600
400
200
L / cd/m²
235 h
>2500h
6 h
0
500
1000
1500
2000
2500
t / h

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE2009/001359

International filing date: 25 September 2009 (25.09.2009)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2008 049 286.8
Filing date: 26 September 2008 (26.09.2008)

Date of receipt at the International Bureau: 05 November 2009 (05.11.2009)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)

World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

(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
1. April 2010 (01.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/034304 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/001359

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2009 (25.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 049 286.8
26. September 2008 (26.09.2008) DE
10 2008 056 391.9
7. November 2008 (07.11.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Leibnizstrasse 4, 93055 Regensburg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHMID, Guenter** [DE/DE]; Lange Strasse 13, 91334 Hemhofen (DE). **KRAUSE, Ralf** [DE/DE]; Ratiborerstrasse 10, 91058 Erlangen (DE). **KANITZ, Andreas** [DE/DE]; Nackendorf 27, 91315 Höchstadt (DE). **ADLER, Juergen** [DE/DE]; Altenseestrasse 1, 91341 Röttenbach (DE). **SEIDEL, Stefan** [DE/DE]; Tulpenstrasse 2, 93098 Mintraching (DE). **HUNZE, Arvid** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Straße 32, Appartment 62, 91056 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH**; Ridlerstrasse 55, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

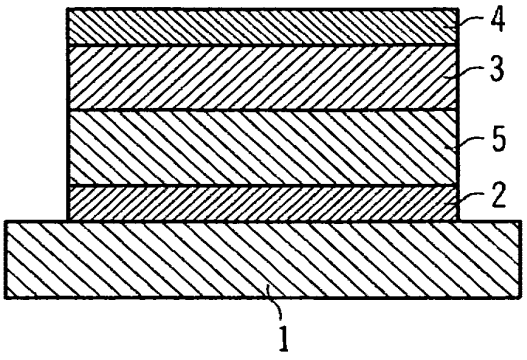
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to an organic electronic component comprising a substrate, a first electrode, a second electrode, and an electron-conducting layer arranged in such a way that it is electroconductively connected to at least one of the electrodes. The electron-conducting layer can be obtained by evaporating a metal complex together with an organic compound.

(57) Zusammenfassung: Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

WO 2010/034304 A2

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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 (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Beschreibung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Diese Patentanmeldung beansprucht die Prioritäten der deutschen Patentanmeldungen 10 2008 049 286.8 und 10 2008 056 391.9, deren Offenbarungsgehalte hiermit durch Rückbezug aufgenommen werden.

Es wird ein organisches elektronisches Bauelement nach dem Anspruch 1 angegeben.

Ein weit verbreitetes Problem in organischen elektronischen Bauelementen ist es eine Schicht bereitzustellen, welche eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit besitzt. Die Elektronenleitfähigkeit in dem Bauelement ist oft die ausschlaggebende Größe für die Effizienz und Lebensdauer des Bauelements. Bei einer organischen LED (OLED) werden durch die Rekombination von Elektronen und Löchern Excitonen gebildet, welche Substanzen zur Emission von Strahlung anregen können. Bei solchen Bauelementen hängt auch die Lumineszenz direkt von der Excitonendichte ab und diese wiederum von der Rekombination von Elektronen und Löchern. In manchen Bauelementen werden zum Elektronentransport rein kristalline Schichten verwendet. Diese rein kristallinen Schichten haben den Nachteil, dass sie Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsträger immer den Weg des kleinsten Widerstandes wählen. Somit kommt es zum ungleichmäßigen Elektronenfluss in dieser Schicht. An den Stellen, wo ein deutlich erhöhter Elektronenfluss auftritt, kann es zu Überhitzung in der Schicht kommen und somit zur Schädigung.

Im Fall von elektrolumineszierenden Bauelementen führt dieser ungleicher Elektronenfluss des Weiteren zu einer inhomogenen Abstrahlung. In den Bereichen wo ein höherer Elektronenfluss auftritt und mehrere Excitonen gebildet werden, emittiert das Bauelement mehr Strahlung und ist somit heller als in den Bereichen wo ein niedriger Elektronenfluss vorliegt.

Eine Aufgabe von Ausführungsformen der Erfindung besteht darin, eine elektronenleitende Schicht in einem organischen elektronischen Bauelement bereitzustellen, welche eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements sind Gegenstand weiterer Patentansprüche.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, und eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung wechselwirken diese beiden Verbindungen in der Gasphase oder beim zusammentreffen auf der Substratoberfläche untereinander. Diese Wechselwirkung führt zu einer Koordination der Verbindungen untereinander. Die Verbindungen werden im koordinierten Zustand abgeschieden, so dass eine Schicht ausgebildet wird, in der

eine Nahordnung vorliegt. Unter Nahordnung ist zu verstehen, dass nicht die gesamte Schicht an sich kristallin ist, aber um den Metallkomplex in seinem direkten Umfeld die organischen Verbindungen nach einem bestimmten Muster angeordnet sind, welches von dem gewählten Metallkomplex und der organischen Verbindung abhängt. Die gesamte Schicht an sich ist jedoch amorph und weist somit keine Fernordnung auf. Über die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplexe, und der damit verbundenen Überlappung der Orbitale, können über einen Metallkomplex-Liganden-Elektronentransfer zusätzliche Elektronen vom Metall auf den Liganden übertragen werden (Metall-Ligand-Charge-Transfer-Komplex). Diese Elektronen können für den Elektronentransport im organischen elektronischen Bauelement zur Verfügung stehen. Durch die Erhöhung der "freien" Elektronen wird die Elektronenleitfähigkeit im Bauelement deutlich verbessert. Dies führt zu einer Erhöhung der Effizienz und der Lebensdauer des organischen elektronischen Bauelements.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements koordiniert die organische Verbindung an das Metallatom.

Die Koordination der organischen Verbindung an das Zentralatom kann direkt über ein weiteres Atom erfolgen oder aber auch über ein aromatisches System. Bei oder nach der Koordination der organischen Verbindung wird vorzugsweise keiner der zuvor vorhandenen Liganden des Metallkomplexes abgespalten, es findet also kein Ligandenaustausch statt. Der Metallkomplex ist also in der Lage weitere zusätzliche Liganden aufzunehmen und weist damit am Zentralatom freie Koordinationsstellen auf, die durch weitere Liganden belegt werden können.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schrift von F.A. Cotton verwiesen (F.A. Cotton et al., Organometallics, 1999, 18, 2724-2726). In der Publikation von Cotton wird aufgezeigt wie ein Aromat, in diesem Fall einen sechsfach methylierten Benzolring, an einen Rhodiumkomplex koordiniert. Es wird beschrieben, dass es durch die Koordination des aromatischen Systems zu einer Kettenbildung kommen kann, wobei zwei Metallkomplexe durch eine organische Verbindung verbrückt werden. Der Aromat steht hierbei senkrecht oder fast senkrecht zwischen benachbarten, verbrückten Metallkomplexen.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst der Metallkomplex mehr als ein Zentralatom.

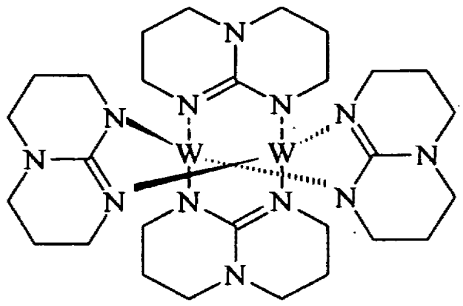
Das Vorhandensein von mehr als einem Zentralatom verbessert die Möglichkeit, dass mehrere organische Verbindungen gleichzeitig an den Metallkomplex koordinieren. Vorzugsweise weist der Metallkomplex zwei Metallzentralatome auf. In diesem Fall weißt jedes der beiden Zentralatome eine Koordinationsstelle auf, ohne dass es zur sterischen Behinderung kommt. Die beiden Zentralatome des Metall-komplexes können hierbei untereinander wechselwirken oder auch nicht. Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen eignen sich besonders gut zur Ausbildung von Ketten. In diesem Zusammenhang ist nochmals auf die Publikation von Cotton in Organometallics verwiesen. Hier wird die Kettenbildung eines Metallkomplexes mit zwei Rhodiumzentralatomen betrachtet. Es ist eine kettenartige Abfolge von Metallkomplexen und von zwei benachbarte Komplexe verbrückenden Aromaten dargestellt. Hierbei steht der Aromat senkrecht zwischen den Metallkomplexen, und die Rh-Rh-Achse senkrecht auf dem Aromaten. Für eine erfindungsgemäße Ausführungsform sind die

Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen, die in der Verlängerung der Zentralatomachse noch keine Liganden aufweisen, bevorzugt, so dass das Zentralatom noch zwei freie bevorzugt gegenüberliegende Koordinationsstellen aufweist. Dies ist beispielsweise für den Rhodiumkomplex in der Publikation von Cotton gegeben. Für solche Metallkomplexe ist es aus sterischen Gründen besonders einfach, in Verlängerung der Zentralatomachse an beiden gegenüberliegenden Seiten zusätzliche Liganden anzulagern.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist das Zentralatom oder sind die Zentralatome ausgewählt aus: Cr, Mo oder W.

Hierbei ist W ein bevorzugtes Metallzentralatom. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Zentralatome im Metallkomplex W sind. Elemente Cr, Mo und W erweisen sich aus zwei Gründen als besonders vorteilhaft. Zum einen verfügen sie über die Möglichkeit mit zusätzlichen Liganden eine Koordination einzugehen, zum anderen haben ihre Metallkomplexe bei geeigneter Wahl der Liganden eine sehr niedrige Ionisationsenthalpie. Dies bedeutet, dass diese Metallkomplexe über eine hohe Bereitschaft und Möglichkeit verfügen, "freie" Elektronen bereitzustellen. Diese Elektronen können beispielsweise auf die zusätzlich gebundenen Liganden übertragen werden. Über diese Koordination und den damit verbundenen Metallkomplex-Ligand-Elektronentransfer (charge-transfer-complex) können der elektronenleitenden Schicht zusätzliche Elektronen zum Ladungstransport zur Verfügung gestellt werden. Über diesen Elektronen kann der Ladungstransport im organischen elektronischen Bauelement gesteigert werden was die Effizienz des Bauelements steigert. In diesem Zusammenhang sei auf eine

Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Science, Vol. 298, 2002, Seite 1971-1974) verwiesen. In dieser Publikation von Cotton wird ein $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex betrachtet wie er in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist:



Cotton zeigt in seiner Publikation, dass dieser Komplex zu den Verbindungen gehört, deren Elektronenkonfiguration geschlossene also aufgefüllte Elektronenschalen aufweist und trotzdem über ein extrem niedriges Ionisationspotential verfügt. Cotton zeigt des Weiteren, dass die Zentralatome in diesem Komplex sehr hohe Oxidationsstufen einnehmen können. Somit können von den beiden W-Zentralatomen viele Elektronen abgegeben werden.
In einer weiteren Publikation von Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, Seiten 121-126) wird von Cotton ein Syntheseweg für den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex aufgezeigt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten.

Vorzugsweise umfasst die organische Verbindung mehr als einen Heteroaromaten. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung

an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig zu koordinieren. Ein Heteroaromat hat gegenüber einem Aromaten den Vorteil, dass dieser nicht nur über das aromatische System (π-Elektronen) an ein Metallkomplex koordinieren kann, wie es in der Publikation von Cotton in Organometallics beschrieben wird, welche oben zitiert ist, sondern dass des Weiteren die Koordination auch direkt über das Heteroatom erfolgen kann. Je größer also die Anzahl der Heteroaromaten in der organischen Verbindung ist, desto größer ist die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen für einen Metallkomplex. Hierbei ist N ein bevorzugtes Heteroatom. N weist aufgrund des meist freien Elektronenpaares ein sehr gutes Koordinationsvermögen gegenüber Metallkomplexen auf.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

Unter C-C-Bindung ist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu verstehen, der Heteroaromat und der Aromat sind also nicht kondensiert. Ein derartiges System, bei dem der Heteroaromat mit weiteren Aromaten über C-C-Einfachbindungen verknüpft ist, hat gegenüber den kondensierten Systemen den Vorteil, dass es sterisch nicht so anspruchsvoll und voluminös ist, und somit leichter an einen Metallkomplex koordinieren kann, beziehungsweise besser an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig koordinieren kann. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

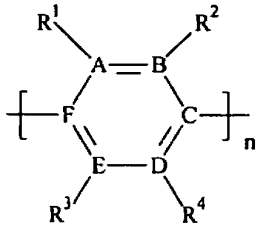
Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung

nur Heteroaromaten, welche keine kondensierten Systeme ausbilden. Die Heteroaromaten sind also nicht mit anderen heteroaromatischen oder aromatischen Systemen kondensiert. Auch hier ergibt sich wieder der sterische Vorteil der nicht-kondensierten Systeme gegenüber den kondensierten Systemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten mit einem oder zwei Heteroatomen. Unter Heteroaromat ist ein gesamtes kondensiertes System zu verstehen. Das Heteroatom bzw. die Heteroatome im Heteroaromat sind vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten, deren Ringe aus sechs Atomen gebildet werden. Über diese Heteroaromaten kann in Konjugation mit anderen Heteroaromaten oder Aromaten am besten ein delokalisiertes π-Elektronensystem aufgebaut werden, welches gut in der Lage ist zusätzliche Ladung aufzunehemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements weist die organische Verbindung die allgemeine Formel auf:



hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein, so dass ein Sechsring ausgebildet wird, sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

Verbindungen mit dieser allgemeinen Formel können an Metallkomplexe koordinieren. Des Weiteren eignen sich Verbindungen dieser allgemeinen Formel zur Einstellung des Farbeindrucks des organischen elektronischen Bauelements im ausgeschalteten Zustand.

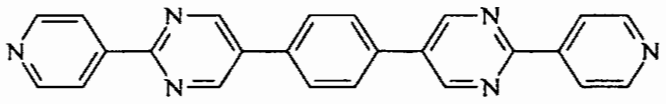
Durch eine geeignete Wahl des Metallkomplexes und der organischen Verbindung kann ein vorbestimmter Farbeindruck für das gewünschte äußere Erscheinungsbild zumindest im ausgeschalteten elektronischen Betriebszustand gewährleistet werden. Dies kann durch Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexe in der elektronenleitenden Schicht möglich sein. Dabei bilden der Metallkomplexes und die organischen

Verbindung Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, deren Absorptionsbande vorzugsweise im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen. Die Absorptionsbande der Charge-Transfer-Komplexe hängt dabei von der jeweiligen energetischen Lage ihrer HOMOs und LUMOs relativ zueinander ab. Die Charge-Transfer-Komplexe können somit einen vorbestimmten Farbeindruck ermöglichen.

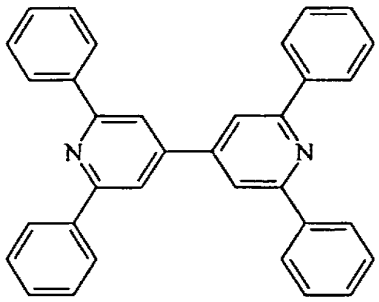
Diese Verbindungen weisen zusätzlich gute Ladungstransporteigenschaften auf, welche sich über die Anzahl der Stickstoffatome im Ringsystem steuern lassen.

Die Absorptionsbande der durch Kokondensation gebildeten Komplexe beeinflusst gezielt den entstehenden Farbeindruck des Bauelements im ausgeschalteten Zustand.
Die Oligo-pyridyl-und/oder-pyrimidyl-arene sind in ihrer Anordnung frei permutierbar und können in ihrer Peripherie wiederum Phenyl, Pyridyl und Pyrimidyl sowie Wasserstoff und Methyl als Substituenten tragen. Unter Oligo soll ein Wertebereich von n = 2 bis 8 verstanden werden.

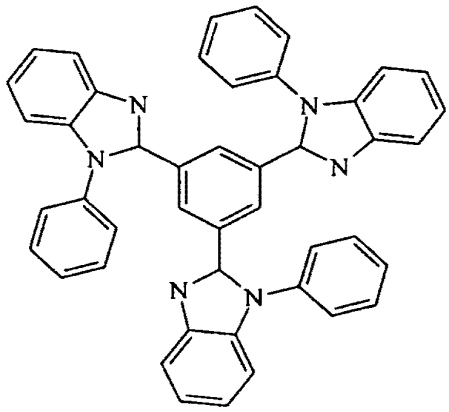
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



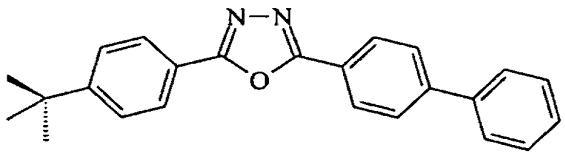
I



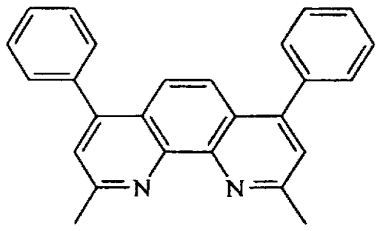
II



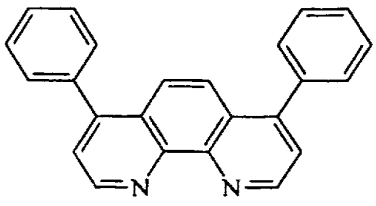
III



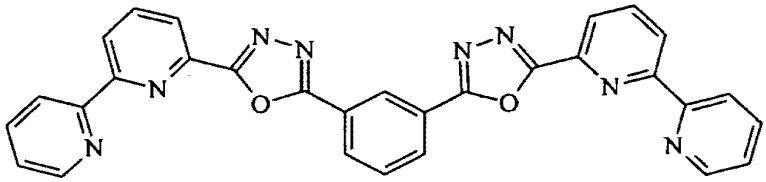
IV



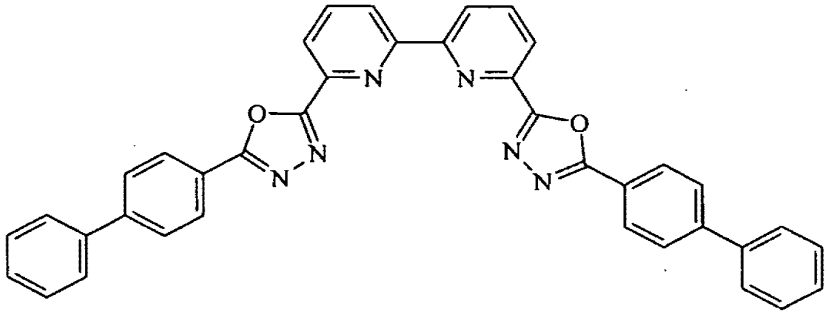
V



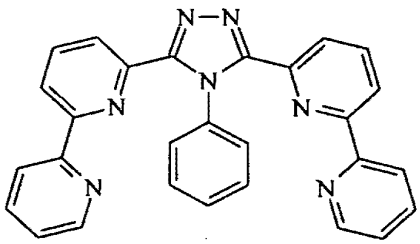
VI



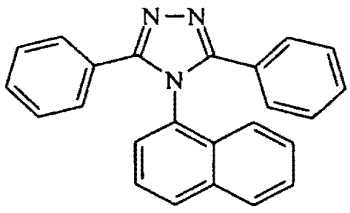
VII



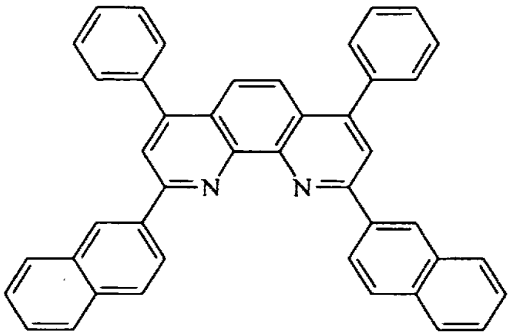
VIII



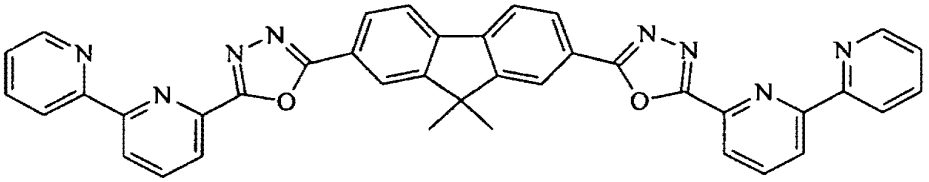
IX



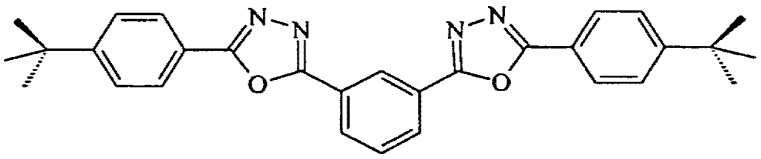
X



XI



XII

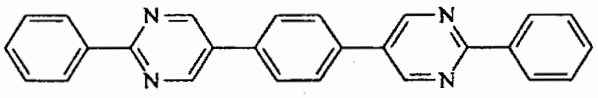


XIII

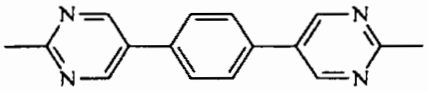
Die in den Strukturen I bis XIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst sowohl einen Aromaten wie auch einen Stickstoffheterozyklus. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I bis XIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert eine organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten

Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I bis XIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

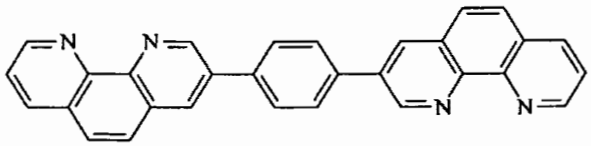
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



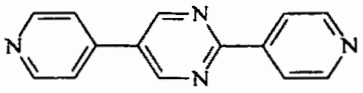
XIV



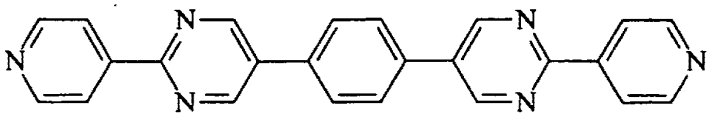
XV



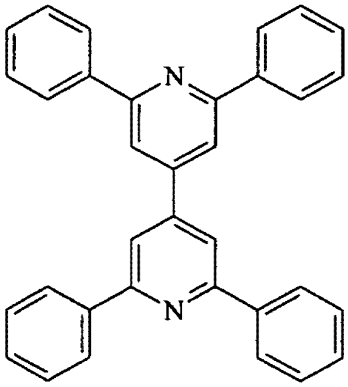
XVI



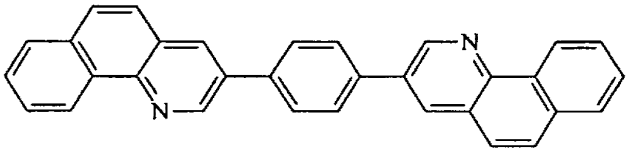
XVII



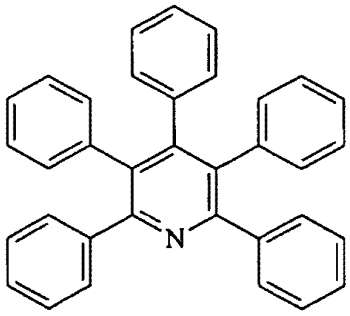
I



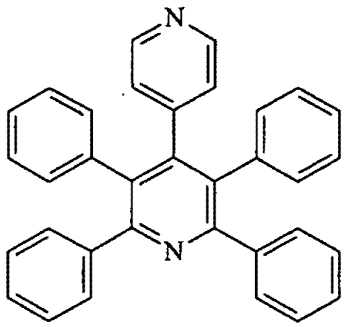
II



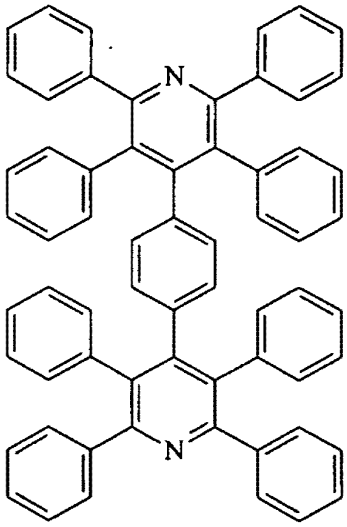
XVIII



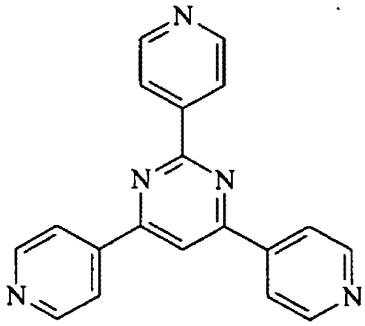
XIX



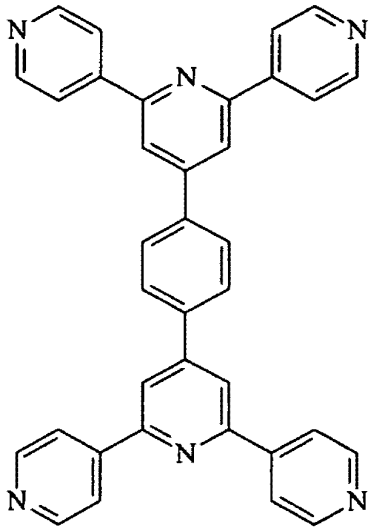
XX



XXI



XXII



XXIII

Die in den Strukturen I, II, XIV bis XXIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst einen Stickstoffheterozyklus, sowie zusätzlich einen weiteren Stickstoffheterozyklus oder einen Homoaromaten, welcher aus C-Atomen aufgebaut ist. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I, II, XIV bis XXIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert die organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter

Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I, II, XIV bis XXIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine kettenartige Struktur ausgebildet wird und/oder verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine netzartige Struktur ausgebildet wird.

Durch geeignete Wahl der Metallkomplexe zum Beispiel zweikernige Metallkomplexe und geeignete Wahl der organischen Verbindungen wie beispielsweise die Verbindungen I bis XXIII kommt es durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung in der Gasphase bzw. auf der abgeschiedenen Oberfläche zu Wechselwirkungen, so dass die Verbindungen aneinander koordinieren. Die Koordination bleibt auch bei der Ausbildung der elektronenleitenden Schicht erhalten. Diese Koordination kann zur Ausbildung von zweidimensionalen Ketten oder dreidimensionalen Netzen führen. Diese Ketten oder Netze werden als solche im Verdampfungsprozess abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor. Die Ausbildung von ketten- oder netzartigen Strukturen ermöglicht es, das von den Metallkomplexen zusätzliche Elektronen auf die organischen Verbindungen übertragen werden können, welche dann für den

Ladungstransport in der elektronenleitenden Schicht zur Verfügung stehen. In diesem Zusammenhang ist auf eine Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, Seite 2903-2908) verwiesen. In dieser Publikation wird unter anderem an einem Metallkomplex mit zwei Rhodiumzentralatomen und einer siliziumorganischen Verbindung aufgezeigt wie es durch Mehrfachkoordination von mehreren Metallkomplexen an eine organische Verbindung zur Ausbildung von kettenartigen Strukturen kommen kann. In einem weiteren Beispiel in der Publikation von Cotton wird am Beispiel eines Tripyridin-methanols ($HO\text{-}C\text{-}(C_5H_4N)_3$) gezeigt, dass das Pyridin gleichzeitig über das Stickstoffheteroatom und über das aromatische System an zwei Metallkomplexe koordinieren kann. Die beiden weiteren Pyridinsubstituenten des Moleküls können ebenso an weitere Metallkomplexe koordinieren. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es durch geeignete Wahl der organischen Verbindung möglich ist gleichzeitig an mehrere Metallkomplexe zu koordinieren. Durch die entsprechende Wahl der Metallkomplexe können auch mehr als eine organische Verbindung an diesen koordinieren, wodurch es zu kettenartigen und/oder netzartigen Strukturen in der elektronenleitenden Schicht kommt.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die elektronenleitende Schicht amorph und weist eine mikro- bis nanokristalline Nahstruktur auf.

Scheidet man organische Verbindungen, wie sie beispielsweise für elektronenleitende Schichten verwendet werden, über Verdampfung ab, so kann es zur Kristallisation der organischen Verbindungen kommen. Eine rein kristalline elektronenleitende Schicht hat sich als nachteilig erwiesen,

da diese Schicht Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist. Durch das Anlegen einer Spannung entstehen somit in der Schicht unterschiedliche Stromdichten. In Bereichen mit sehr hohen Stromdichten kann es zu Überhitzung und zu Beschädigung der elektronenleitenden Schicht kommen. Im Fall von lichtemittierenden Bauelementen führte die unterschiedliche Leitfähigkeit zusätzlich zu einer inhomogenen Abstrahlung. Das Problem wird durch eine makroskopisch bis nanoskopisch amorphe elektronenleitende Schicht gemindert. Eine solche Schicht ist erhältlich durch das gemeinsame Verdampfen der organischen Verbindung mit einem Metallkomplex, wobei die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert und dadurch die Kristallisation unterbindet. Durch den Metallkomplex muss aber sichergestellt werden, dass die jetzt makroskopisch bis nanoskopisch amorphe Struktur immer noch gute elektronenleitende Eigenschaften besitzt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die zusätzliche Verbindung zusätzliche Ladungsträger bereitstellt. Eine organische Verbindung, welche an den Metallkomplex koordiniert und somit mikrokristalline Strukturen ausbildet, ist in der Lage zusätzliche Ladungsträger, welche vom Zentralatom bereitgestellt werden, aufzunehmen. Somit wird die gegenüber der kristallinen Schicht reduzierte Mobilität der Ladungsträger durch eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger kompensiert. Ein organisches elektronisches Bauelement, beispielsweise eine OLED, welche eine solche Schicht umfasst, leuchtet homogen. An den Korngrenzen von OLED-Vorrichtungen, die makro-kristalline Schichten aufweisen ändern sich die Leitfähigkeiten, so dass es zu einem inhomogenen Leuchtbild kommt bzw. beispielsweise eine LED durch Überstrom an gewissen Stellen zerstört wird.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die elektronenleitende Schicht keine strahlungsemittierenden Substanzen.

Somit kann bei dieser Ausführungsform aus der elektronenleitenden Schicht keine Strahlung emittiert werden. Weder die organische Verbindung noch der Metallkomplex sind bei dieser Ausführungsform in der Lage Strahlung zu emittieren.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst einen Metallkomplex dessen HOMO (highest occupied molecular orbital) näher an seiner Ionisationsenergie liegt, als das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) organischen Verbindung, welche zusätzlich an den Metallkomplex koordiniert.

Dies ermöglicht es, dass auch die Metallkomplexe, die eine abgeschlossene Elektronenstruktur besitzen, Elektronen über Komplex-Liganden-Ladungstransfer vom Komplex auf den Liganden übertragen. Diese übertragenen Elektronen leisten einen wesentlichen Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit der elektronenleitenden Schicht. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Publikation von Cotton in Science, welche bereits in einem vorangehenden Abschnitt diskutiert wurde, verwiesen. In dieser Publikation beschreibt Cotton die extrem niedrige Ionisierungsenthalpie von Komplexen der allgemeinen Formel $M_2(TBD\text{-}A)_4$, wobei in der Publikation das Zentralatom M ausgewählt ist aus Cr, Mo oder W. TBD-A steht für das Anion von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. Cotton führt in seiner Publikation eine genauere Betrachtung der Orbitale des Metallkomplexes sowie des TBD-A-Liganden durch. Hierbei zeigt er, dass die niedrige Ionisationsenthalpie unter anderem in

der Lage des HOMOs des Metallkomplexes relativ zum LUMO des TBD-A-Liganden begründet liegt.

Das organische elektronische Bauelement ist vorzugsweise als organische LED (OLED) ausgebildet, welche eine elektrolumineszierende Schicht umfasst. Bei dem organischen elektronischen Bauelement kann es sich aber beispielsweise aber auch um einen organischen Feldeffekttransistor um eine organische Solarzelle oder eine organischen Fotodetektor handeln. Ein organischer Feldeffekttransistor (OFET) besitzt drei Anschlüsse: Source, Gate und Drain. Das Substrat kann hierbei als Gate-Elektrode genutzt werden. Ist dies der Fall, so folgt aus das Substrat eine Isolatorschicht, auf der der Source und Drain Anschluss angeordnet sind. Sowohl zwischen Source und Drain wie auch über beiden Anschlüssen ist eine organische Halbleiterschicht angeordnet. Bei der organischen Solarzelle sind auf einem Substrat übereinander zwei Elektroden angeordnet, zwischen denen sich eine organische, photoaktive Schicht befindet. Die photoaktive Schicht absorbiert das Licht, wodurch es in der Schicht zur Ladungstrennung kommt. Die so gebildeten Elektronen wandern zur Anode und die Löcher zur Kathode wodurch ein Stromfluss generiert wird.

Die elektronenleitende Schicht eignet sich besonders gut für organische elektronische Bauelemente deren Effizienz unter anderem von einem guten Elektronentransport abhängt. So hängt beispielsweise bei einer OLED die Lumineszenz direkt von der Anzahl der gebildeten Excitonen ab. Diese hängt wiederum davon ab, wie viele Elektronen und Löcher rekombinieren. Ein guter Elektronen- und Lochtransport führen somit zu einer hohen Rekombinationsrate und somit zu einer guten Lumineszenz und Effizienz der OLED.

Neben dem organischen elektronischen Bauelement selbst werden auch Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements beansprucht.

Eine Variante des Verfahrens zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements umfasst die Verfahrensschritte Bereitstellen eines Substrates als Verfahrensschritt A), Aufbringen einer ersten Elektrode im Verfahrensschritt B), Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht auf dem Substrat als Verfahrensschritt C), Aufbringen einer zweiten Elektrode im Verfahrensschritt D), wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

Durch ein solches Verfahren kann beispielsweise ein organisches elektronisches Bauelement gefertigt werden, wie es in Anspruch 1 beansprucht wird. Die elektronenleitende Schicht kann hierbei direkt auf ein Substrat abgeschieden werden oder es können zuvor auf dem Substrat andere Schichten abgeschieden werden, wie beispielsweise eine Elektrodenschicht, wobei dann die elektronenleitende Schicht auf die sich bereits auf dem Substrat befindlichen Schichten abgeschieden wird. Das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht erfolgt durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung. Das gleichzeitige Verdampfen ermöglicht es den Molekülen untereinander wechselzuwirken.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung an den Metallkomplex durch das gemeinsame Verdampfen.

Durch das zeitgleiche Verdampfen von Metallkomplexen und organischer Verbindung liegen beide Verbindungen zeitgleich nebeneinander in der Gasphase vor. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase zu koordinieren. Die Koordination kann beispielsweise über einen Heteroaromaten in der organischen Verbindung erfolgen. Die Koordination bleibt auch beim Abscheiden zur elektronenleitenden Schicht bestehen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass der Metallkomplexen und die organischer Verbindung erst auf der zu beschichtenden Oberfläche oder beim Auftreffen auf die Oberfläche aufeinandertreffen und unter Bildung der elektronenleitende Schicht die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird die elektronenleitende Schicht als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden.

Durch die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase können sich kettenartige oder netzartige Strukturen ausbilden. Diese kettenartigen oder netzartigen Strukturen werden dann auch als solche abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor.
Beim Auftreffen auf die Oberfläche sind die Moleküle noch soweit beweglich, dass sich die Koordinationsstellen finden und der entsprechende Energiebeitrag frei wird, d.h. es zu einer Koordination kommen kann.

In einer Verfahrensvariante wird der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und der organischen Verbindung beim Verdampfen gesteuert.

Je nach Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung kann der Grad der Vernetzung und somit die Ausbildung von netzartigen oder kettenartigen Strukturen gesteuert werden. Bezugsweise wird die organische Verbindung in einen Überschuss bezogen auf das Molverhältnis zum Metallkomplex verdampft.

Hierbei kann der Anteil des Metallkomplexes in der Schicht, welche den Metallkomplex und die organische Verbindung umfasst bei 1 bis 50 mol-% liegen, ein Anteil von 5 bis 25 mol-% ist bevorzugt, ein Anteil von 10 bis 15 mol-% besonders bevorzugt.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex.

Der Metallkomplex und die organische Verbindung können beispielsweise aus zwei unterschiedlichen, räumlich voneinander getrennten Vorlagen verdampft werden. Es ist jedoch auch möglich, die beiden Verbindungen in eine Vorlage zu geben, ohne das in der festen Phase eine Reaktion oder Koordination unter den Verbindungen stattfindet und das die Verbindungen dann aus der gemeinsamen Vorlage verdampft werden.

Im Folgenden sollen exemplarisch anhand eines Beispiels eine Variante eines Herstellungsverfahrens näher beschrieben werden.

In einem Vakuumrezipienten werden in einem elektrisch beheizbaren Quarz- oder Keramiktiegel 200 mg $W_2(TBD\text{-}A)_4$ vorgelegt. In einem weiteren Quarz- oder Keramiktiegel wird die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur I vorgelegt. Es wird eine Glasplatte 60 mm x 60 mm mit einer strukturierten ITO-Elektrode (Indiumzinnoxid) auf einem Substrathalter circa 25 cm entfernt von den Tiegeln befestigt. Die Substratblende wird geschlossen und die beiden Quellen auf eine Abscheidungsrate von 4,5 nm/Sek. eingeregelt. Das Mol-Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung beim Verdampfen betrug 1 zu 9. Es wird eine elektronenleitende Schicht mit einer Schichtdicke von 150 nm abgeschieden. Die elektronenleitende Schicht weist ein dreidimensionales Netzwerk aus dem Metallkomplex $W_2(TBD\text{-}A)_4$ und der organischen Verbindung I auf. Das organisch elektronische Bauelement wird mit einer 150 nm dicken Aluminiumelektrode vervollständigt.

In einer weiteren Variante des zuvor beschriebenen Herstellungsverfahrens für ein organisches elektronisches Bauelement, das eine OLED ist, wird vor der elektronenleitenden Schicht eine 10 nm dicke Schicht der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I aufgedampft. Aufgrund der geringen Schichtdicke kommt es hier nicht zur Kristallisation der organischen Verbindung. Die zuvor aufgedampfte Schicht aus der organischen Verbindung I reduziert die Emissionslöschung durch den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex. Das bedeutet, dass der Anteil der Strahlung, die im Bauelement wieder absorbiert wird, reduziert wird.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird anstelle der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur II verwendet.

Im Folgenden sollen Varianten der Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist und eine separate emittierende Schicht aufweist,

Figur 2 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist, und neun Schichten umfasst,

Figur 3 die Strukturformeln von drei chemischen Verbindungen, die in einer OLED Verwendung finden,

Figur 4 die Energieniveaus in einer Ausführungsform eines optoelektronischen Bauelements,

Figur 5 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 6 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 7 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Strahlungseffizienz gegen die Lumineszenz aufgetragen ist,

Figur 8 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Zeit aufgetragen ist,

Figur 9 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als organischer Feldeffekttransistor ausgebildet ist.

Figur 1 zeigt eine Schichtenfolge umfassend ein Substrat 1, darauf angeordnet eine erste Elektrode 2 und eine zweite Elektrode 4. Zwischen den beiden Elektroden liegen die elektronenleitende Schicht 3, sowie die emittierende Schicht 5. Durch das Anlegen von Spannung an die Elektroden wird von einer der beiden Elektroden, der Kathode, Elektronen in die Schichten 3 und 5 injiziert und von der anderen Elektrode Löcher. Durch die Rekombination der Elektronen und Löcher können sich Excitonen bilden. In der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform wird die Strahlung aus der emittierenden Schicht 5 emittiert. In dieser befinden sich die Substanzen, welche durch Excitonen zur Emission angeregt werden können. Hierbei kann es sich beispielsweise um phosphoreszierende oder fluoreszierende Substanzen handeln.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform des Bauelements, welches als OLED ausgebildet ist. In der Abbildung ist eine schematische Seitenansicht eines Schichtstapels aus neun Schichten dargestellt. Dabei ist auf einem Substrat 1, das beispielsweise aus Glas ist, eine erste Elektrode 2, die beispielsweise transparent und aus ITO (Indium-Zinn-Oxid) ist

angeordnet. Auf dieser Elektrode 2 ist eine Lochinjektionsschicht 13 angeordnet, auf der wiederum eine Lochtransportschicht 14 angeordnet ist. Auf der Lochtransportschicht 14 befindet sich eine organische aktive Schicht, die organische emittierende Schicht 5, auf der wiederum eine lochblockierende Schicht 16, auf die eine Elektronentransportschicht 17 folgt und auf dieser eine Elektroneninjektionsschicht 18 angeordnet sind. Auf der Elektroneninjektionsschicht 18 befindet sich eine zweite Elektrode 4, beispielsweise eine Metallelektrode.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen erster und zweiter Elektrodenschicht 2, 4 fließt Strom durch das Bauelement und in der emittierenden Schicht 5 wird Strahlung abgegeben, die beispielweise in Form von sichtbarem Licht beispielsweise über die erste Elektrodenschicht 2 und das Substrat 1 aus dem Bauelement ausgekoppelt werden kann. Alternativ kann auch zusätzlich oder alleine die zweite Elektrodenschicht 4 transparent ausgeformt sein und das Licht das Bauelement über beide Elektrodenschichten oder nur über die zweite Elektrodenschicht 4 verlassen.

Die elektronenleitende Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei jede Schicht sein, in der Elektronen transportiert werden. Vorzugsweise handelt es sich bei der elektronenleitenden Schicht gemäß der Erfindung um die Elektronentransportschicht 17 oder die Elektroneninjektionsschicht 18. Durch den verbesserten Elektronentransport können mehr Elektronen und Löcher rekombinieren, wodurch mehr Excitonen gebildet werden. Durch die gesteigerte Zahl an Excitonen wird die Emission und somit die Lichtausbeute erhöht.

Die elektronenleitende Schicht 3 gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei auch eine Ladungsträgererzeugungsschicht (in der Abbildung nicht dargestellt) sein. Diese Ladungsträgererzeugungsschicht kann mit oder ohne eine Zwischenschicht an eine Lochtransportschicht grenzen. Eine Ladungsträgererzeugungsschicht ermöglicht es beispielsweise verschiedene OLEDs miteinander zu stapeln. Die Ladungsträgererzeugungsschicht kann zu diesem Zweck, als Zwischenschicht zwischen zwei OLED-Stapeln angeordnet, mit einer weiteren Spannungsversorgung versehen werden. Das kann insbesondere bedeuten, dass die Zwischenschicht so eingestellt werden kann, dass die zwei OLED-Stapel mit verschiedenen Spannungspotentialen angesteuert werden können.

Figur 3 zeigt die Struktur von drei organischen Verbindungen wie sie beispielsweise in einer OLED zum Einsatz kommen können. Die erste Strukturformel zeigt NPB (N,N'-Di(naphthyl-1-yl)-N-N'-diphenyl-benzidin) welches beispielsweise als Lochtransportschicht und Matrix für emittierende Stoffe geeignet ist. Die zweite Strukturformel zeigt Ir(ac) (Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)). Der Ir-Komplex kann beispielsweise als roter phosphoreszierender Farbstoff in einer OLED verwendet werden. Die dritte Strukturformel zeigt TPBI (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene), die organische Verbindung III. Diese Verbindung kann unter anderem für die löcherblockierende Schicht sowie für die elektronenleitende Schicht 3 verwendet werden.

Die Figur 4 zeigt schematisch die Energieniveaus der einzelnen Schichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als OLED ausgebildet

ist. Es sind jeweils die LUMOs und HOMOs der einzelnen Schichten angegeben, so wie die Schichtdicken der einzelnen Schichten. Auf die transparente Anode, welche aus ITO gefertigt ist folgt eine 30 nm dicke Schicht aus NPB. Auf diese erste Schicht aus NPB, welche die Funktion des Löchertransportes übernimmt, folgt eine weitere Schicht in der NPB als Matrixmaterial dient. Diese zweite Schicht aus NPB ist 7 nm dick weist zusätzlich einem Anteil von 10 mol-% Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetyl-acetonat) (Ir(ac)) auf, dessen Strukturformel in Figur 3 dargestellt ist. Sowohl das LUMO wie auch das HOMO der phosphoreszierenden Substanz Ir(ac) liegen knapp unter den entsprechenden Energieniveaus des Matrixmaterials NPD. Auf die emittierende Schicht folgt eine 10 nm dicke Schicht aus TPBI, der organischen Verbindung III. Diese Schicht hat eine löcherblockende Funktion. Die Energieniveaus von TPBI liegen jeweils unter den entsprechenden Energieniveaus der phosphoreszierenden Substanz. Auf die löcherblockierende Schicht folgt die elektronenleitende Schicht (ETL). Diese weist eine Schichtdicke von 30 nm in dieser Ausführungsform auf. Die elektronenleitende Schicht umfasst bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen einen Metallkomplex und eine organische Verbindung. Diese elektronenleitende Schicht ist erhältlich durch gemeinsames Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung. Die elektronenleitende Schicht übernimmt in dieser Ausführungsform die Funktion sowohl der elektroneninjizierenden Schicht wie auch der elektronen-transportierenden Schicht. Die Energieniveaus der elektronenleitenden Schicht liegen über den entsprechenden Energieniveaus der löcherblockierenden Schicht. Auf die elektronenleitende Schicht folgt eine Kathode aus Al. Werden nun Spannung an die Anode und die Kathode angelegt so werden

von der Anode Löcher und von der Kathode Elektronen in die löchertransportierende beziehungsweise elektronentransportierende Schicht induziert. Von dort aus wandern die positiven Ladungsträger, die „Löcher" und die Elektronen in die NPB-Schicht, welche mit dem phosphoreszierenden Stoff dotiert ist. Bei Rekombination der Löcher und der Elektronen auf dem roten Emitter werden Excitonen gebildet, welche den phosphoreszierenden Stoff zur Emission anregen können.

In den folgenden Figuren 5 bis 8 sind Messkurven sowohl erfindungsgemäßer Ausführungsformen mit Metallkomplex in der ETL, wie auch nicht erfindungsgemäßer Varianten ohne Metallkomplex in der ETL dargestellt. Hierbei wird jeweils die ETL variiert.

Figur 5 zeigt drei Messkurven (21, 22, 23) bei denen die Stromdichte J gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für diese Messkurve wurden drei OLED-Bauelemente gefertigt aus jeweils einer 120 nm dicken Indiumzinnoxidelektrode gefolgt von einer 150 nm dicken elektronenleitenden Schicht auf der eine 150 nm dicken Al-Elektrode angeordnet ist. Bei dieser Messung wurde für alle drei Messungen für die elektronenleitenden Schichten 3 der drei Bauelemente die gleiche organische Verbindung, nämlich die organische Verbindung der Struktur V, verwendet. Bei der Messkurve 21 liegt in der organischen Verbindung V ein Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex vor. In der Messkurve 22 liegt der Anteil an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex bei nur noch 1 mol-%. Die Messkurve 23 wurde mit der reinen organischen Verbindung V durchgeführt, also ohne Metallkomplex. Die in Figur 5 dargestellte Grafik zeigt, dass bereits mit einem Anteil von 1 mol-% (Messkurve 22) am Metallkomplex bei höheren Spannungen sehr gute Stromdichten

erreicht werden können. Auch bei geringer Spannung sind die Stromdichten, welche bereits mit 1 mol-% des Metallkomplex erzielt werden (Messkurve 22) bereits deutlich besser als die Stromdichten, welche mit der reinen organischen Verbindung erzielt werden (Messkurve 23). Die Stromdichten, welche in der Messkurve 21 mit dem 10 mol-%igen Gehalt an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ erzielt werden, liegen über dem gesamten Messbereich deutlich über den entsprechenden Werten bei gleicher Spannung der anderen beiden Messkurven 22 und 23. Figur 5 zeigt hiermit deutlich den Einfluss des Metallkomplexes auf die Stromdichte. Die vom dem Metallkomplex zusätzlich bereitgestellten "freien" Elektronen können somit einen entscheidenden Beitrag zum Elektronentransport im OLED-Bauelement leisten.

Figur 6 zeigt drei Messkurven (31, 32, 33) bei denen die Lumineszenz L gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für die drei Messkurven wurden drei Bauelemente gefertigt, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei unterschiedlichen Messkurven wurde jeweils das Material für die elektronenleitende Schicht variiert. Für die Messkurve 31 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 32 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 33 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I und mit einer zusätzlichen Schicht zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode von einer Dicke von 0,7 nm aus LiF verwendet. In der Messkurve 33 liegt somit in der elektronenleitenden Schicht kein Metallkomplex vor. Aus Figur 6 ist deutlich ersichtlich,

dass in den Messkurven 31 und 32 also die Messkurven in den der Metallkomplex jeweils mit 10 mol-% in der elektronenleitenden Schicht vorhanden ist, bessere Lumineszenzen erreicht werden als mit der elektronenleitenden Schicht die nur aus der reinen organischen Verbindung besteht. In dieser Versuchsanordnung wurden mit der organischen Verbindung II noch bessere Werte erzielt, als mit der organischen Verbindung I. Aus Figur 6 ist klar ersichtlich, dass der Metallkomplex eine positive Auswirkung auf die Lumineszenz hat, was aus dem direkten Vergleich der Messkurven 32 und 33 hervorgeht.

Figur 7 zeigt drei Messkurven (41, 42, 43) bei denen die Strahlungseffizienz E gegen die Lumineszenz L aufgetragen ist. Der Aufbau der Bauelemente, die für diese Messkurven verwendet wurden, entspricht dem Aufbau wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Die Materialien der elektronenleitenden Schicht wurden von Messkurve zu Messkurve variiert. In der Messkurve 41 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 42 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Die Messkurve 43 zeigt die Ergebnisse der Messung eines Bauelements unter Verwendung der organischen Verbindung I, jedoch ohne einen Metallkomplex. Das Bauelement der Messkurve 43 umfasst zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode zusätzlich eine Schicht aus LiF von einer Dicke von 0,7 nm. Wie aus Figur 7 deutlich zu erkennen ist, weisen die Messkurven 41 und 42 bei den die elektronenleitende Schicht neben der organischen Verbindung jeweils zusätzlich einen Gehalt von 10 mol% an dem Metallkomplex aufweisen, eine

deutlich verbesserte Effizienz gegenüber der Messkurve 43 mit der elektronenleitenden Schicht auf, die keinen Metallkomplex umfasst. Aus den Messwerten in Figur 7 ist somit deutlich zu erkennen, dass die Effizienz des Bauelements durch den Metallkomplex, welcher zusammen mit der organischen Verbindung verdampft wurde, deutlich gesteigert werden kann.

Figur 8 zeigt drei Messkurven (51, 52, 53) bei dem die Lumineszenz L gegen die Zeit t aufgetragen ist. Die „Lebenszeit" ist definiert als 50%-Wert der ursprünglich eingestellten Helligkeit, in diesem Fall 1000 cd/m². Unterschreitet ein Bauelement denn Schwellenwert von 500 cd/m² so gilt es als nicht mehr einsetzbar, seine „Lebenszeit" wird als abgelaufen angesehen. Für die Messkurven wurden jeweils Bauelemente verwendet, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in der Figurenbeschreibung zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei Messkurven wurde jeweils die elektronenleitende Schicht variiert. In der Messkurve 51 wurde ein Bauelement verwendet, bei dem die elektronenleitende Schicht nur aus der organischen Verbindung I besteht. Das Bauelement weist zusätzlich zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode eine weitere Schicht von einer Dicke von 0,7 nm LiF auf. In der Messkurve 52 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 52 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Figur 8 zeigt deutlich, dass in den beiden Messkurven 52 und 53, bei denen die elektronenleitende Schicht einen Metallkomplex aufweist, deutlich bessere Lebenszeiten erzielt wurden, als in der Messkurve 51, bei der die elektronenleitende Schicht keinen Metallkomplex aufweist.

Bei dieser Messung konnte in der Messkurve 53 mit der organischen Verbindung II nochmals deutlich bessere Lebensdauern (> 2500 h) erzielt werden, als in der Messkurve 52 mit der organischen Verbindung I (235 h).

Die in den Figuren 5 bis 8 dargestellten Messkurven zeigen jeweils deutlich, dass die Anwesenheit des Metallkomplexes, welcher gemeinsam mit der organischen Verbindung zur Ausbildung einer elektronenleitenden Schicht verdampft wurde, positiven Einfluss auf die jeweils gemessenen elektrischen und optoelektronischen Parameter hat. Es konnte in den entsprechenden organisch elektronischen Bauelementen eine höhere Stromdichte, höhere Lumineszenz, bessere Effizienz sowie eine längere Lebensdauer durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung erzielt werden.

Die Figur 9 zeigt eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als organischer Feldeffekttransistor (OFET) ausgebildet ist. Auf dem Substrat 1 ist die erste Elektrode 2 angeordnet, welche als Gate-Elektrodenschicht ausgeformt ist. Auf die erste Elektrode 2 folgt eine Isolatorschicht 60, welche beispielsweise ein Dielektrikum umfassen kann. Die zweite Elektrode 4 ist als Source-Drain-Kontaktschichten ausgeformt und umfasst eine elektronenleitende Schicht. Zwischen Source- und Drain-Kontaktschicht ist ein Halbleiter 80 angeordnet, welcher aus einem lochleitenden Material besteht. Der organische Feldeffekttransistor umfasst des Weiteren eine Deckschicht 70, die beispielsweise zur Verkapselung dienen kann.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand von Ausführungsbeispielen beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neues Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn das Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen genannt ist.

Patentansprüche

1. Organisches elektronisches Bauelement, umfassend
- ein Substrat (1),
- eine erste Elektrode (2),
- eine zweite Elektrode (4),
- eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes, welcher ein Metallzentralatom umfasst, mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

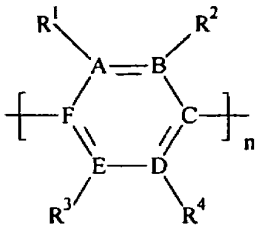
2. Organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, wobei durch das gemeinsame Verdampfen die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

3. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Metallkomplex mehr als ein Metallzentralatom umfasst.

4. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Metallzentralatom oder die Metallzentralatome ausgewählt sind aus Cr, Mo oder W.

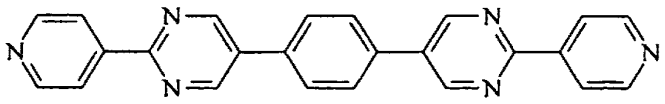
5. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung einen Heteroaromaten umfasst, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

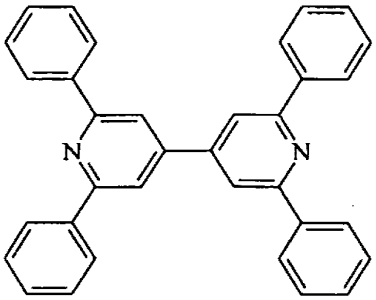
6. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung die allgemeine Formel aufweist:



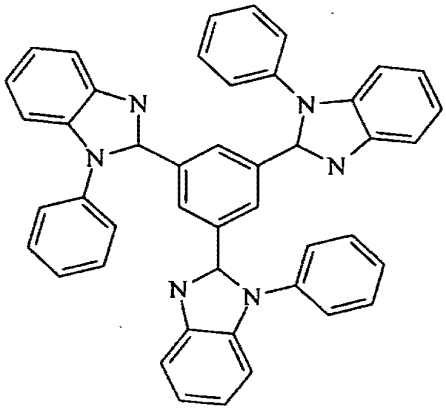
hierbei
- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

7. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:

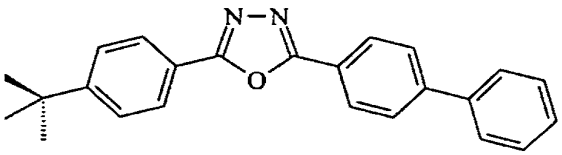
 I



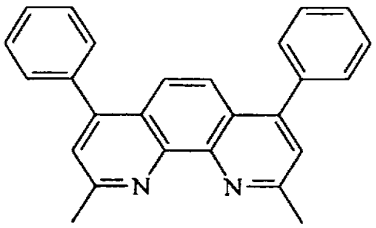
II



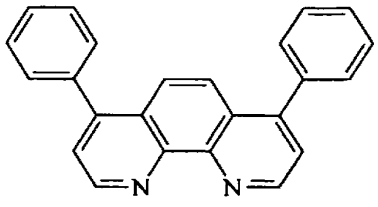
III



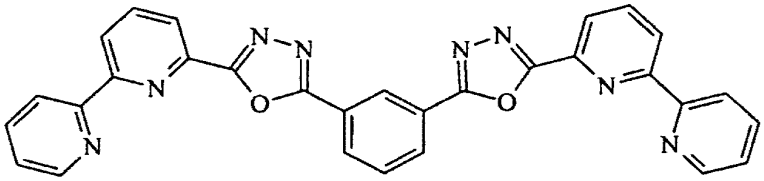
IV



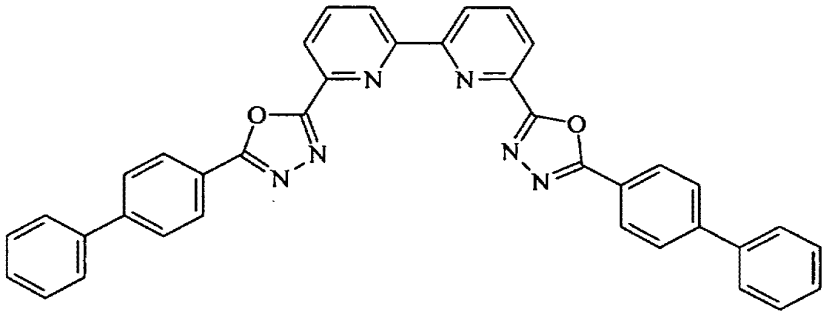
V



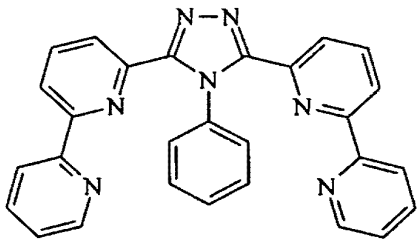
VI



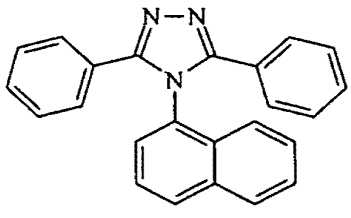
VII



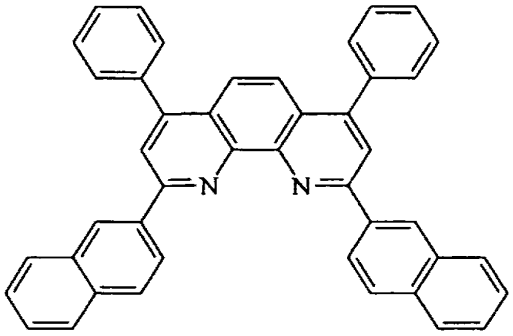
VIII



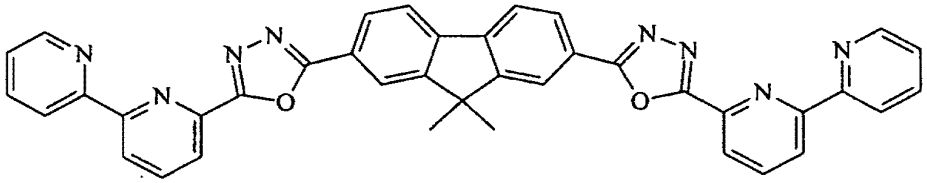
IX



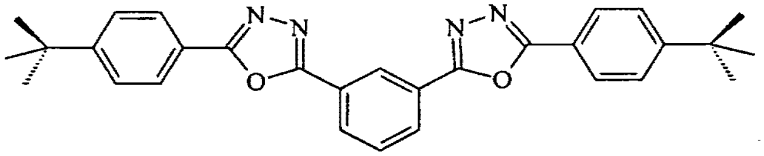
X



XI

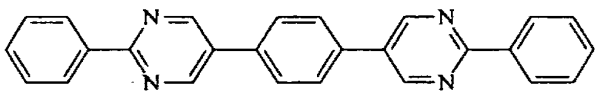


XII

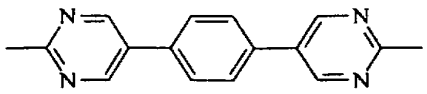


XIII

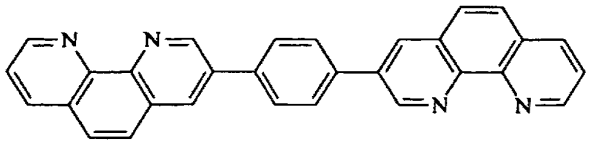
8. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



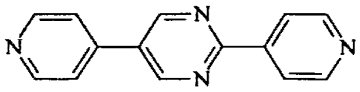
XIV



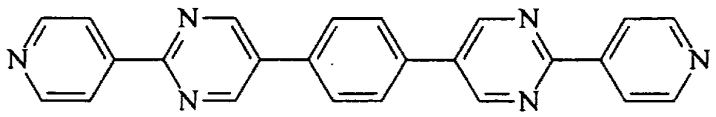
XV



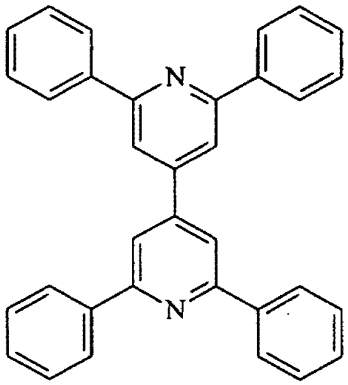
XVI



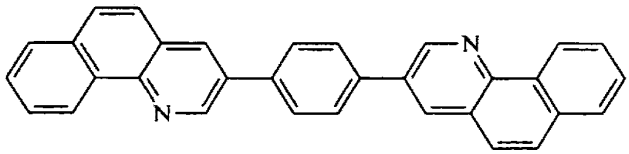
XVII



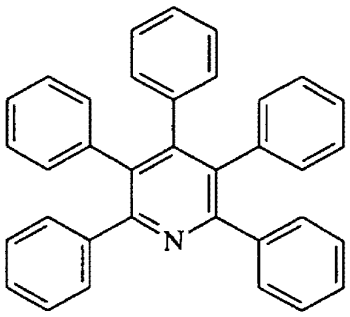
I



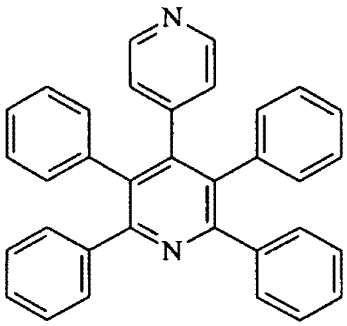
II



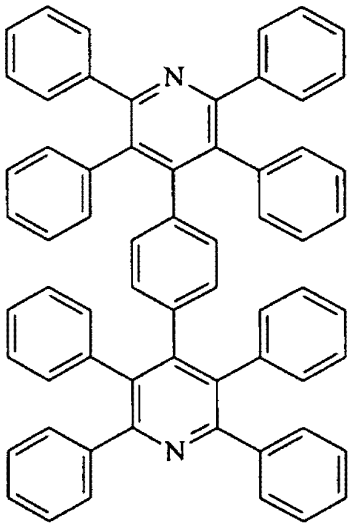
XVIII



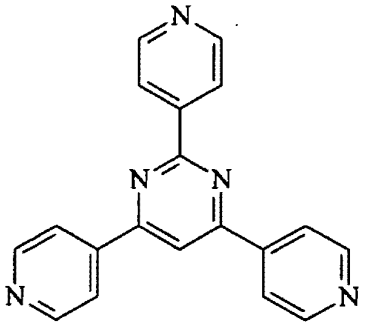
XIX



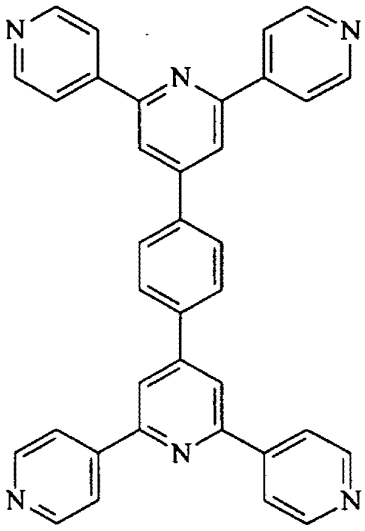
XX



XXI



XXII



XXIII

9. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird.

10. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

ausgebildet als organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (5) umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:
A) Bereitstellen eines Substrates (1),
B) Aufbringen einer ersten Elektrode (2),
C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht (3) auf dem Substrat (1),
D) Aufbringen einer zweiten Elektrode (4),
wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (3) durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
wobei beim gleichzeitigen Verdampfen die organische Verbindung in der Gasphase an den Metallkomplex koordiniert.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht (3) durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und organischer Verbindung beim Verdampfen gesteuert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
wobei die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex koordiniert.

FIG 1

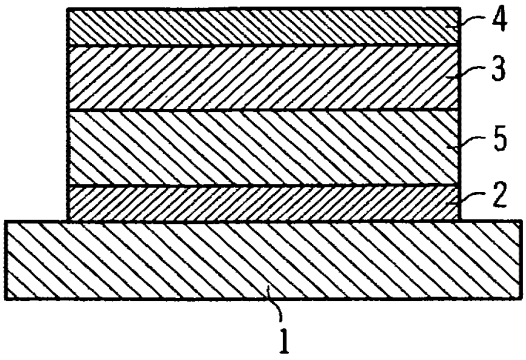


FIG 2

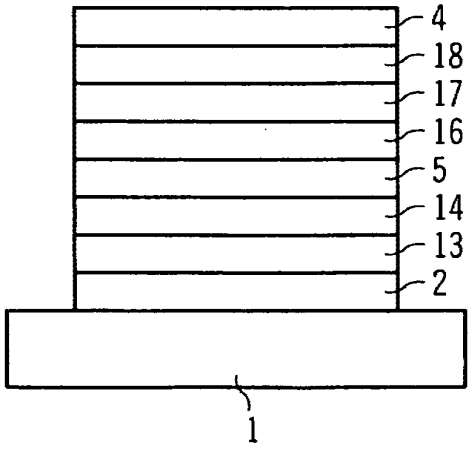
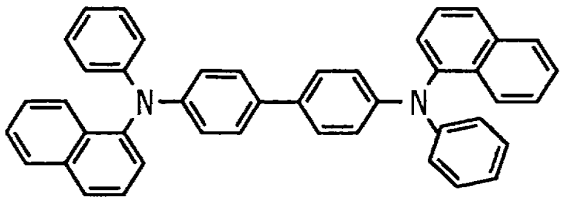
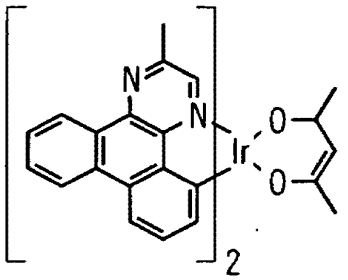


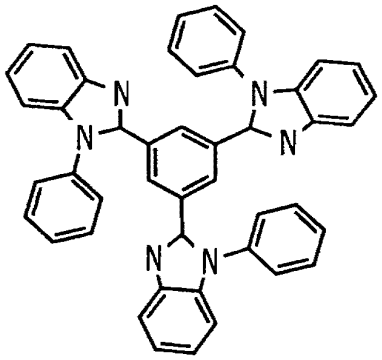
FIG 3



NPB



Ir(ac)



TPBI

FIG 4

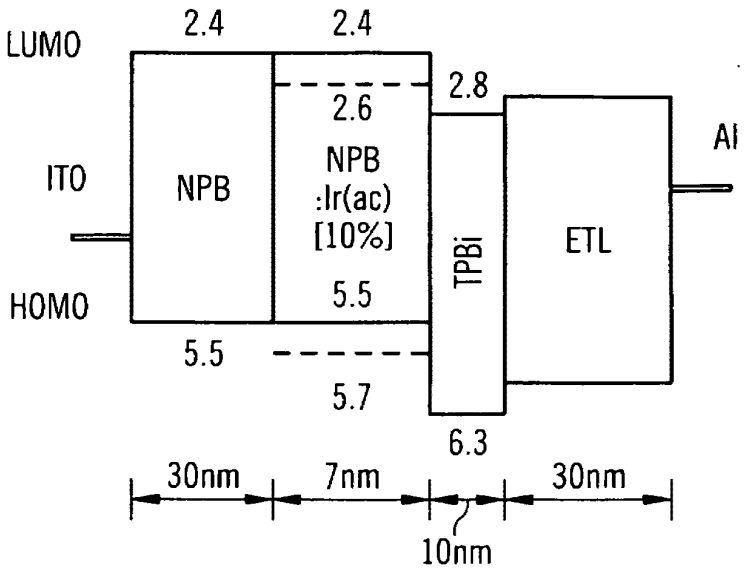

LUMO
2.4
2.4
2.8
2.6
Al
ITO
NPB
NPB
:Ir(ac)
[10%]
TPBi
ETL
HOMO
5.5
5.5
5.7
6.3
30nm
7nm
30nm
10nm

FIG 5

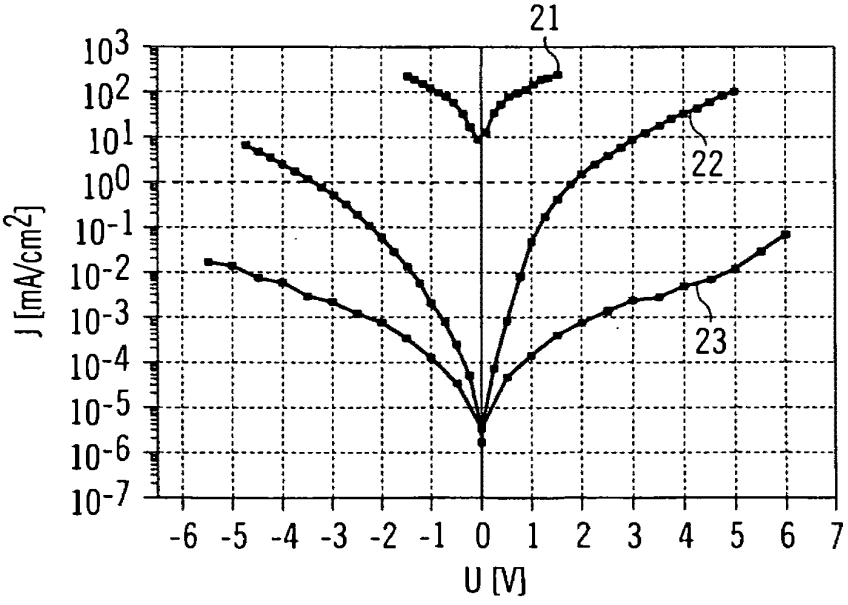

21
22
23
J [mA/cm²]
10³
10²
10¹
10⁰
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
10⁻⁷
-6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
U [V]

FIG 6

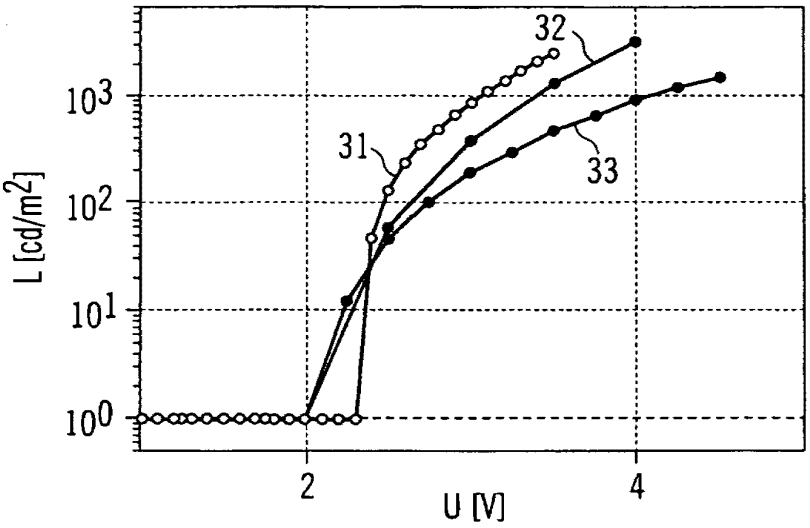

32
31
33
10^3
10^2
10^1
10^0
L [cd/m^2]
2
4
U [V]

FIG 7

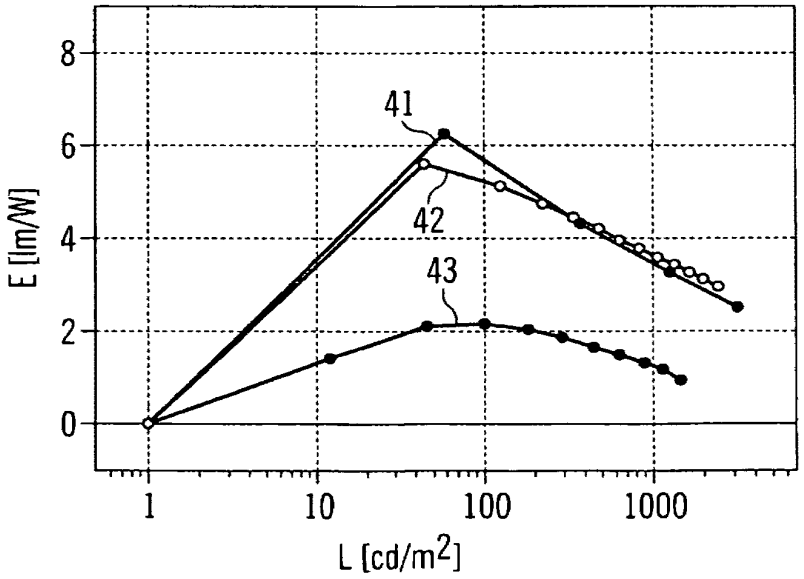

41
42
43
8
6
4
2
0
E [lm/W]
1
10
100
1000
L [cd/m^2]

FIG 8

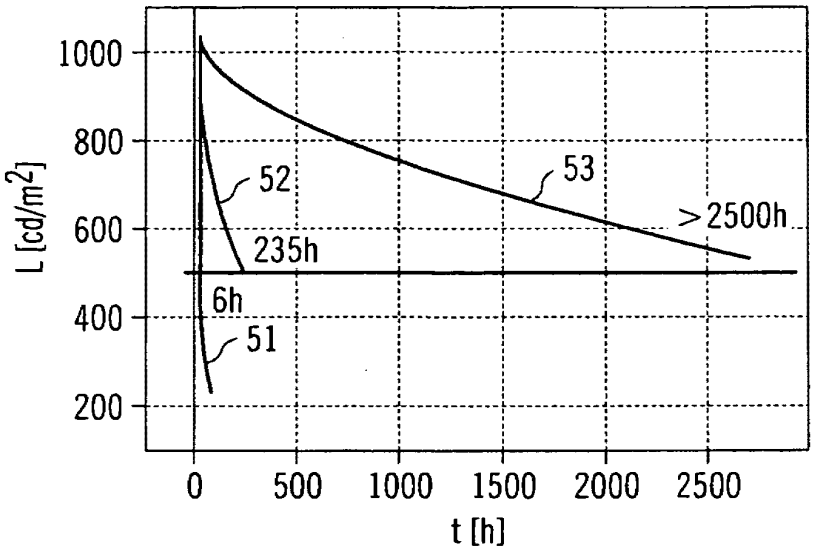
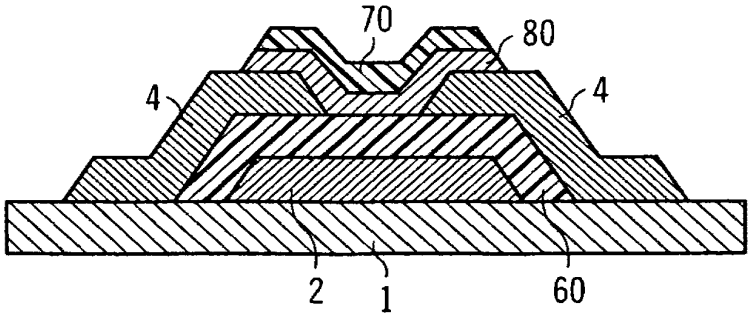

1000
800
600
400
200
L [cd/m²]
52
53
>2500h
235h
6h
51
0
500
1000
1500
2000
2500
t [h]

FIG 9


70
80
4
4
2
1
60

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING TRANSMITTAL OF COPY OF INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (CHAPTER I OF THE PATENT COOPERATION TREATY)
(PCT Rule 44bis.1(c))

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)* 07 April 2011 (07.04.2011)	
Applicant's or agent's file reference P20081056WON	IMPORTANT NOTICE

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/DE2009/001359	25 September 2009 (25.09.2009)	26 September 2008 (26.09.2008)

Applicant
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al

The International Bureau transmits herewith a copy of the international preliminary report on patentability (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis

e-mail: pt06.pct@wipo.int

SDC EX. 1002 - 208/1378

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44*bis*)

Applicant's or agent's file reference P20081056WON	**FOR FURTHER ACTION**	See item 4 below
International application No. PCT/DE2009/001359	International filing date *(day/month/year)* 25 September 2009 (25.09.2009)	Priority date *(day/month/year)* 26 September 2008 (26.09.2008)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH		

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 *bis*.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

   In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

☒	Box No. I	Basis of the report
☐	Box No. II	Priority
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐	Box No. VI	Certain documents cited
☒	Box No. VII	Certain defects in the international application
☒	Box No. VIII	Certain observations on the international application

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44*bis*.3(c) and 93*bis*.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44*bis* .2).

	Date of issuance of this report 29 March 2011 (29.03.2011)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail: pt06.pct@wipo.int

Form PCT/IB/373 (January 2004)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

An:

siehe Formular PCT/ISA/220

PCT

SCHRIFTLICHER BESCHEID DER INTERNATIONALEN RECHERCHENBEHÖRDE

(Regel 43*bis*.1 PCT)

Absendedatum *(Tag/Monat/Jahr)* 210 (Blatt 2)	siehe Formular PCT/ISA/
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts: siehe Formular PCT/ISA/220	**WEITERES VORGEHEN** siehe Punkt 2 unten

Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum *(Tag/Monat/Jahr)*	Prioritätsdatum *(Tag/Monat/Jahr)*
PCT/DE2009/001359	25.09.2009	26.09.2008

Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC
INV. H01L51/54

Anmelder
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH

1. Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
- ☐ Feld Nr. II Priorität
- ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43*bis*.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- ☒ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- ☒ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

2. **WEITERES VORGEHEN**

Wird ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt, so gilt dieser Bescheid als schriftlicher Bescheid der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde ("IPEA"); dies trifft nicht zu, wenn der Anmelder eine andere Behörde als diese als IPEA wählt und die gewählte IPEA dem Internationale Büro nach Regel 66.1*bis* b) mitgeteilt hat, dass schriftliche Bescheide dieser Internationalen Recherchenbehörde nicht anerkannt werden.

Wenn dieser Bescheid wie oben vorgesehen als schriftlicher Bescheid der IPEA gilt, so ist der Anmelder aufgefordert, bei der IPEA vor Ablauf von 3 Monaten ab dem Tag, an dem das Formblatt PCT/ISA/220 abgesandt wurde oder vor Ablauf von 22 Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft, eine schriftliche Stellungnahme und, wo dies angebracht ist, Änderungen einzureichen.

Weitere Optionen siehe Formblatt PCT/ISA/220.

3. Nähere Einzelheiten siehe die Anmerkungen zu Formblatt PCT/ISA/220.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Datum der Fertigstellung dieses Bescheids	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	siehe Formular PCT/ISA/210	Beierlein, Udo Tel. +49 89 2399-2661

Formblatt PCT/ISA/237 (Deckblatt) (Juli 2009)

SCHRIFTLICHER BESCHEID DER INTERNATIONALEN RECHERCHEBEHÖRDE

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

Feld Nr. I Grundlage des Bescheids

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

   ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde

   ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache , bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (Regeln 12.3 a) und 23.1 b)).

2. ☐ Dieser Bescheid wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 43bis.1 a)).

3. Hinsichtlich der **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz**, die in der internationalen Anmeldung offenbart wurde, ist der Bescheid auf der Grundlage eines Sequenzprotokolls erstellt worden, das

   a. (Form)

      ☐ in Papierform

      ☐ in elektronischer Form

   b. (Zeitpunkt)

      ☐ in der eingereichten internationalen Anmeldung

      ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in elektronischer Form

      ☐ bei der Behörde nachträglich für die Zwecke der Recherche

4. ☐ Wurden mehr als eine Version oder Kopie eines Sequenzprotokolls eingereicht, so sind zusätzlich die erforderlichen Erklärungen, dass die Information in den nachgereichten oder zusätzlichen Kopien mit der Information in der Anmeldung in der eingereichten Fassung übereinstimmt bzw. nicht über sie hinausgeht, vorgelegt worden.

5. Zusätzliche Bemerkungen:

SDC EX. 1002 - 211/1378

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43*bis*.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ja:	Ansprüche	2-3, 8-9, 12-14
	Nein:	Ansprüche	1, 4-7, 10-11, 15
Erfinderische Tätigkeit	Ja:	Ansprüche	2, 8, 12, 14
	Nein:	Ansprüche	1, 3-7, 9-11, 13, 15
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ja:	Ansprüche:	1-15
	Nein:	Ansprüche:	

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, dass die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

SDC EX. 1002 - 212/1378

Zu Punkt V

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19. Januar 2006

D2 EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21. Juni 2000

D3 WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19. Februar 2004

D4 EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21. Juni 2006

D5 US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28. November 2006

1 Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT, weil der Gegenstand des Verfahrensanspruchs 11 im Sinne von Artikel 33(2) PCT nicht neu ist.

1.1 Dokument D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:

A) Bereitstellen eines Substrates (Fig. 1a, "100"),

B) Aufbringen einer ersten Elektrode ("101", §34),

C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht ("10") auf dem Substrat,

D) Aufbringen einer zweiten Elektrode ("106"),

wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt (§§ 78-80, z.B. Alq_3 und Rubren).

1.2 D2 beschreibt auch ein solches Verfahren, wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (Fig. 1, "5") durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt (§§ 11-12).

2 Der Vorrichtungsanspruch 1 ist aus den selben Gründen wie in 1.1 und 1.2 dargelegt nicht neu.

Des Weiteren wird der Gegenstand des Anspruchs 1 auch in D3 offenbart, da D3 auch ein organisches elektronisches Bauteil mit einer elektronenleitenden Schicht beschreibt, welche ein Metallzentralatom mit einer organischen Verbindung enthält (z.B. S. 11, Z. 2-26, "$[Ru(2, 2',6',2''\text{-terpyridine})_2]^{0}$"; S. 12, Z. 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^{0}$").

3 Die abhängigen Ansprüche 4-7, 10, 15 sind auch nicht neu:

Anspruch 5: Die organische Verbindung umfasst einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist (D1: z.B. Alq_3, Quinolinolato enthält N, welches mit einem Aromaten konjugiert ist).

Anspruch 4: Metallkomplexe mit einem Metallzentralatom aus Cr sind aus D3 bekannt (S. 12, Z. 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Anspruch 6: D3 offenbart eine organische Verbindung entsprechend der Formel in Anspruch 6 (D3: S. 12, Z. 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Anspruch 7: Die Verbindung (VI) in Anspruch 7 wird in D3 beschrieben (S. 7, Z. 20-24; rechte Verbindung mit R = H und Aryl).

Anspruch 10: Das organische elektronische Bauelement in D1 und D2 ist eine organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (D1: Fig. 1a, "103"; D2: Fig. 1, "4") umfasst.

Anspruch 15: Die organische Verbindung in D1 und D2 koordiniert nicht an den Metallkomplex vor dem Verdampfen.

4 Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 3, 9, 13 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit im Sinne von Artikel 33(3) beruht.

Anspruch 3: Organische elektronische Bauelemente, welche einen Metallkomplex mit mehr als ein Metallzentralatom enthalten, sind Teil des Stands der Technik (D4: Ansprüche 1 und 14).

Ansprüche 9 und 13: D5 beschreibt ein organisches elektronisches Bauelement, welches organische Verbindungen enthält, wobei Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird (Spalte 6, Z. 6-18; Fig. 1).

SDC EX. 1002 - 214/1378

Zu Punkt VII

Bei der Einreichung neuer Ansprüche sollten auch die üblichen Anforderungen zur zweiteiligen Form für die unabhängigen Ansprüche (Regel 6.3(b) PCT) und zur Würdigung des relevanten Stands der Technik erfüllt werden (Regel 5.1(a)(ii) PCT) .

Zu Punkt VIII

Die Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Art. 6 PCT, weil die Ansprüche 1, 2 und 8 nicht klar sind.

1 Das Merkmal "durch gemeinsames Verdampfen ..." in Vorrichtungsanspruch 1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung der Vorrichtung und nicht auf die Definition der Vorrichtung anhand ihrer technischen Merkmale. Die beabsichtigten Einschränkungen gehen nicht klar aus dem Anspruch hervor. Gleiches gilt für Anspruch 2.

2 Die Verbindungen I und II in Anspruch 8 sind schon in Anspruch 7 beschrieben (siehe Verbindungen I und II).

SDC EX. 1002 - 215/1378

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44*bis*)

Applicant's or agent's file reference P20081056WON	**FOR FURTHER ACTION**	See item 4 below
International application No. PCT/DE2009/001359	International filing date *(day/month/year)* 25 September 2009 (25.09.2009)	Priority date *(day/month/year)* 26 September 2008 (26.09.2008)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH		

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 *bis*.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 9 sheets, including this cover sheet.

   In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

☒	Box No. I	Basis of the report
☐	Box No. II	Priority
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐	Box No. VI	Certain documents cited
☒	Box No. VII	Certain defects in the international application
☒	Box No. VIII	Certain observations on the international application

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44*bis*.3(c) and 93*bis*.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44*bis* .2).

	Date of issuance of this report 29 March 2011 (29.03.2011)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail: pt06.pct@wipo.int

Form PCT/IB/373 (January 2004)

PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing *(day/month/year)*	**See form PCT/ISA/210**
Applicant's or agent's file reference **P20081056WON**	**FOR FURTHER ACTION** See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/DE2009/001359	**25.09.2009**	**26.09.2008**

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
H01L51/54

Applicant
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH

1. This opinion contains indications relating to the following items:

☒	Box No. I	Basis of the opinion
☐	Box No. II	Priority
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention
☒	Box No. V	Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐	Box No. VI	Certain documents cited
☒	Box No. VII	Certain defects in the international application
☒	Box No. VIII	Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/EP	Date of completion of this opinion	Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (April 2007)

SDC EX. 1002 - 217/1378

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed

   ☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

   a. type of material

      ☐ a sequence listing

      ☐ table(s) related to the sequence listing

   b. format of material

      ☐ on paper

      ☐ in electronic form

   c. time of filing/furnishing

      ☐ contained in the international application as filed

      ☐ filed together with the international application in electronic form

      ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

SDC EX. 1002 - 218/1378

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-3, 8-9, 12-14	YES
	Claims	1, 4-7, 10-11, 15	NO
Inventive step (IS)	Claims	2, 8, 12, 14	YES
	Claims	1, 3-7, 9-11, 13, 15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations:

Reference is made to the following documents:

D1: US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19 January 2006

D2: EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21 June 2000

D3: WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19 February 2004

D4: EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21 June 2006

D5: US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28 November 2006

1 The present application fails to comply with the requirements of PCT Article 33(1) because the subject matter of method claim 11 is not novel (PCT Article 33(2)).

1.1 Document D1 discloses a method for producing an organic electronic component, comprising the following method steps:

A) providing a substrate (figure 1a, "100"),

SDC EX. 1002 - 219/1378

Box No. V — Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

B) applying a first electrode ("101", §34),

C) depositing an electron-conducting layer ("10") on the substrate,

D) applying a second electrode ("106"),

wherein the electron-conducting layer is deposited by simultaneous evaporation of a metal complex and an organic compound (§§78-80, e.g. Alq_3 and rubrene).

1.2 D2 also describes such a method wherein the electron-conducting layer (figure 1, "5") is deposited by simultaneous evaporation of a metal complex and an organic compound (§§11-12).

2 Device claim 1 is not novel, for the same reasons as set out in 1.1 and 1.2.

Furthermore, the subject matter of claim 1 is also disclosed in D3 since D3 also describes an organic electronic component comprising an electron-conducting layer containing a metal central atom with an organic compound (e.g. page 11, lines 2-26, "$[Ru(2,2',6',2"\text{-terpyridine})_2]^0$"; page 12, lines 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

3 Dependent claims 4-7, 10, 15 are not novel either:

Claim 5: the organic compound comprises a heteroaromatic conjugated with an aromatic via a C-C bond (D1: e.g. Alq_3, quinolinolato contains N, conjugated with an aromatic).

SDC EX. 1002 - 220/1378

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Claim 4: metal complexes comprising a metal central atom composed of Cr are known from D3 (page 12, lines 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Claim 6: D3 discloses an organic compound corresponding to the formula in claim 6 (D3: page 12, lines 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Claim 7: compound (VI) in claim 7 is described in D3 (page 7, lines 20-24; right-hand compound where R = H and aryl).

Claim 10: the organic electronic component in D1 and D2 is an organic LED (OLED) that additionally comprises an organic emissive layer (D1: figure 1a, "103"; D2: figure 1, "4").

Claim 15: the organic compound in D1 and D2 does not coordinate to the metal complex before evaporation.

4 The present application fails to comply with the requirements of PCT Article 33(1) because the subject matter of claims 3, 9, 13 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

Claim 3: organic electronic components containing a metal complex comprising

SDC EX. 1002 - 221/1378

Box No. V — Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

more than one metal central atom are part of the prior art (D4: claims 1 and 14).

Claims 9 and 13: D5 describes an organic electronic component containing organic compounds, wherein parts of the organic compounds bridge together two metal complexes, such that a chain-like structure of the metal complexes is formed, and/or at least parts of the organic compounds bridge together more than two metal complexes, such that a net-like structure of the metal complexes is formed (column 6 lines 6-18; figure 1).

SDC EX. 1002 - 222/1378

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

In the event of new claims being filed, the usual requirements with regard to the two-part form for the independent claims (PCT Rule 6.3(b)) and with regard to acknowledging the relevant prior art should also be met (PCT Rule 5.1(a)(ii)).

SDC EX. 1002 - 223/1378

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. VIII **Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The application fails to comply with the requirements of PCT Article 6 because claims 1, 2 and 8 are unclear.

1 The feature "by joint evaporation ..." in device claim 1 relates to a method for producing the device rather than to a definition of the device in terms of its technical features. The intended restrictions are therefore not clear from the claim. The same applies to claim 2.

2 Compounds I and II in claim 8 have already been described in claim 7 (see compounds I and II).

SDC EX. 1002 - 224/1378

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

An:

siehe Formular PCT/ISA/220

PCT

SCHRIFTLICHER BESCHEID DER INTERNATIONALEN RECHERCHENBEHÖRDE

(Regel 43*bis*.1 PCT)

Absendedatum *(Tag/Monat/Jahr)* 210 (Blatt 2)	siehe Formular PCT/ISA/
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts: siehe Formular PCT/ISA/220	**WEITERES VORGEHEN** siehe Punkt 2 unten

Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum *(Tag/Monat/Jahr)*	Prioritätsdatum *(Tag/Monat/Jahr)*
PCT/DE2009/001359	25.09.2009	26.09.2008

Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC
INV. H01L51/54

Anmelder
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH

1. Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
- ☐ Feld Nr. II Priorität
- ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43*bis*.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- ☒ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- ☒ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

2. **WEITERES VORGEHEN**

Wird ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt, so gilt dieser Bescheid als schriftlicher Bescheid der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde ("IPEA"); dies trifft nicht zu, wenn der Anmelder eine andere Behörde als diese als IPEA wählt und die gewählte IPEA dem Internationale Büro nach Regel 66.1*bis* b) mitgeteilt hat, dass schriftliche Bescheide dieser Internationalen Recherchenbehörde nicht anerkannt werden.

Wenn dieser Bescheid wie oben vorgesehen als schriftlicher Bescheid der IPEA gilt, so ist der Anmelder aufgefordert, bei der IPEA vor Ablauf von 3 Monaten ab dem Tag, an dem das Formblatt PCT/ISA/220 abgesandt wurde oder vor Ablauf von 22 Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft, eine schriftliche Stellungnahme und, wo dies angebracht ist, Änderungen einzureichen.

Weitere Optionen siehe Formblatt PCT/ISA/220.

3. Nähere Einzelheiten siehe die Anmerkungen zu Formblatt PCT/ISA/220.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Datum der Fertigstellung dieses Bescheids	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	siehe Formular PCT/ISA/210	Beierlein, Udo Tel. +49 89 2399-2661

Formblatt PCT/ISA/237 (Deckblatt) (Juli 2009)

SCHRIFTLICHER BESCHEID DER INTERNATIONALEN RECHERCHEBEHÖRDE

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

Feld Nr. I Grundlage des Bescheids

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

   ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde

   ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache , bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (Regeln 12.3 a) und 23.1 b)).

2. ☐ Dieser Bescheid wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 43bis.1 a)).

3. Hinsichtlich der **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz**, die in der internationalen Anmeldung offenbart wurde, ist der Bescheid auf der Grundlage eines Sequenzprotokolls erstellt worden, das

   a. (Form)

      ☐ in Papierform

      ☐ in elektronischer Form

   b. (Zeitpunkt)

      ☐ in der eingereichten internationalen Anmeldung

      ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in elektronischer Form

      ☐ bei der Behörde nachträglich für die Zwecke der Recherche

4. ☐ Wurden mehr als eine Version oder Kopie eines Sequenzprotokolls eingereicht, so sind zusätzlich die erforderlichen Erklärungen, dass die Information in den nachgereichten oder zusätzlichen Kopien mit der Information in der Anmeldung in der eingereichten Fassung übereinstimmt bzw. nicht über sie hinausgeht, vorgelegt worden.

5. Zusätzliche Bemerkungen:

SDC EX. 1002 - 226/1378

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43*bis*.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ja:	Ansprüche 2-3, 8-9, 12-14
	Nein:	Ansprüche 1, 4-7, 10-11, 15
Erfinderische Tätigkeit	Ja:	Ansprüche 2, 8, 12, 14
	Nein:	Ansprüche 1, 3-7, 9-11, 13, 15
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ja:	Ansprüche: 1-15
	Nein:	Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, dass die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

SDC EX. 1002 - 227/1378

Zu Punkt V

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19. Januar 2006

D2 EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21. Juni 2000

D3 WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19. Februar 2004

D4 EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21. Juni 2006

D5 US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28. November 2006

1 Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT, weil der Gegenstand des Verfahrensanspruchs 11 im Sinne von Artikel 33(2) PCT nicht neu ist.

1.1 Dokument D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:

A) Bereitstellen eines Substrates (Fig. 1a, "100"),

B) Aufbringen einer ersten Elektrode ("101", §34),

C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht ("10") auf dem Substrat,

D) Aufbringen einer zweiten Elektrode ("106"),

wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt (§§ 78-80, z.B. Alq_3 und Rubren).

1.2 D2 beschreibt auch ein solches Verfahren, wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (Fig. 1, "5") durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt (§§ 11-12).

2 Der Vorrichtungsanspruch 1 ist aus den selben Gründen wie in 1.1 und 1.2 dargelegt nicht neu.

Des Weiteren wird der Gegenstand des Anspruchs 1 auch in D3 offenbart, da D3 auch ein organisches elektronisches Bauteil mit einer elektronenleitenden Schicht beschreibt, welche ein Metallzentralatom mit einer organischen Verbindung enthält (z.B. S. 11, Z. 2-26, "$[Ru(2, 2',6',2''\text{-terpyridine})_2]^0$"; S. 12, Z. 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

3 Die abhängigen Ansprüche 4-7, 10, 15 sind auch nicht neu:

Anspruch 5: Die organische Verbindung umfasst einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist (D1: z.B. Alq_3, Quinolinolato enthält N, welches mit einem Aromaten konjugiert ist).

Anspruch 4: Metallkomplexe mit einem Metallzentralatom aus Cr sind aus D3 bekannt (S. 12, Z. 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Anspruch 6: D3 offenbart eine organische Verbindung entsprechend der Formel in Anspruch 6 (D3: S. 12, Z. 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Anspruch 7: Die Verbindung (VI) in Anspruch 7 wird in D3 beschrieben (S. 7, Z. 20-24; rechte Verbindung mit R = H und Aryl).

Anspruch 10: Das organische elektronische Bauelement in D1 und D2 ist eine organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (D1: Fig. 1a, "103"; D2: Fig. 1, "4") umfasst.

Anspruch 15: Die organische Verbindung in D1 und D2 koordiniert nicht an den Metallkomplex vor dem Verdampfen.

4 Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 3, 9, 13 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit im Sinne von Artikel 33(3) beruht.

Anspruch 3: Organische elektronische Bauelemente, welche einen Metallkomplex mit mehr als ein Metallzentralatom enthalten, sind Teil des Stands der Technik (D4: Ansprüche 1 und 14).

Ansprüche 9 und 13: D5 beschreibt ein organisches elektronisches Bauelement, welches organische Verbindungen enthält, wobei Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird (Spalte 6, Z. 6-18; Fig. 1).

SDC EX. 1002 - 229/1378

Zu Punkt VII

Bei der Einreichung neuer Ansprüche sollten auch die üblichen Anforderungen zur zweiteiligen Form für die unabhängigen Ansprüche (Regel 6.3(b) PCT) und zur Würdigung des relevanten Stands der Technik erfüllt werden (Regel 5.1(a)(ii) PCT) .

Zu Punkt VIII

Die Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Art. 6 PCT, weil die Ansprüche 1, 2 und 8 nicht klar sind.

1 Das Merkmal "durch gemeinsames Verdampfen ..." in Vorrichtungsanspruch 1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung der Vorrichtung und nicht auf die Definition der Vorrichtung anhand ihrer technischen Merkmale. Die beabsichtigten Einschränkungen gehen nicht klar aus dem Anspruch hervor. Gleiches gilt für Anspruch 2.

2 Die Verbindungen I und II in Anspruch 8 sind schon in Anspruch 7 beschrieben (siehe Verbindungen I und II).

SDC EX. 1002 - 230/1378

PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing *(day/month/year)*	**See form PCT/ISA/210**
Applicant's or agent's file reference **P20081056WON**	**FOR FURTHER ACTION** See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/DE2009/001359	**25.09.2009**	**26.09.2008**

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
H01L51/54

Applicant
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/EP	Date of completion of this opinion	Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (April 2007)

SDC EX. 1002 - 231/1378

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed

   ☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

   a. type of material

      ☐ a sequence listing

      ☐ table(s) related to the sequence listing

   b. format of material

      ☐ on paper

      ☐ in electronic form

   c. time of filing/furnishing

      ☐ contained in the international application as filed

      ☐ filed together with the international application in electronic form

      ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

SDC EX. 1002 - 232/1378

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-3, 8-9, 12-14	YES
	Claims	1, 4-7, 10-11, 15	NO
Inventive step (IS)	Claims	2, 8, 12, 14	YES
	Claims	1, 3-7, 9-11, 13, 15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations:

Reference is made to the following documents:

D1: US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19 January 2006

D2: EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21 June 2000

D3: WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19 February 2004

D4: EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21 June 2006

D5: US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28 November 2006

1 The present application fails to comply with the requirements of PCT Article 33(1) because the subject matter of method claim 11 is not novel (PCT Article 33(2)).

1.1 Document D1 discloses a method for producing an organic electronic component, comprising the following method steps:

A) providing a substrate (figure 1a, "100"),

SDC EX. 1002 - 233/1378

Box No. V — Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

B) applying a first electrode ("101", §34),

C) depositing an electron-conducting layer ("10") on the substrate,

D) applying a second electrode ("106"),

wherein the electron-conducting layer is deposited by simultaneous evaporation of a metal complex and an organic compound (§§78-80, e.g. Alq_3 and rubrene).

1.2 D2 also describes such a method wherein the electron-conducting layer (figure 1, "5") is deposited by simultaneous evaporation of a metal complex and an organic compound (§§11-12).

2 Device claim 1 is not novel, for the same reasons as set out in 1.1 and 1.2.

Furthermore, the subject matter of claim 1 is also disclosed in D3 since D3 also describes an organic electronic component comprising an electron-conducting layer containing a metal central atom with an organic compound (e.g. page 11, lines 2-26, "$[Ru(2,2',6',2"\text{-terpyridine})_2]^0$"; page 12, lines 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

3 Dependent claims 4-7, 10, 15 are not novel either:

Claim 5: the organic compound comprises a heteroaromatic conjugated with an aromatic via a C-C bond (D1: e.g. Alq_3, quinolinolato contains N, conjugated with an aromatic).

SDC EX. 1002 - 234/1378

Box No. V — Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Claim 4: metal complexes comprising a metal central atom composed of Cr are known from D3 (page 12, lines 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Claim 6: D3 discloses an organic compound corresponding to the formula in claim 6 (D3: page 12, lines 10-22, "$[Cr(TMB)_3]^0$").

Claim 7: compound (VI) in claim 7 is described in D3 (page 7, lines 20-24; right-hand compound where R = H and aryl).

Claim 10: the organic electronic component in D1 and D2 is an organic LED (OLED) that additionally comprises an organic emissive layer (D1: figure 1a, "103"; D2: figure 1, "4").

Claim 15: the organic compound in D1 and D2 does not coordinate to the metal complex before evaporation.

4 The present application fails to comply with the requirements of PCT Article 33(1) because the subject matter of claims 3, 9, 13 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

Claim 3: organic electronic components containing a metal complex comprising

SDC EX. 1002 - 235/1378

Box No. V — Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

more than one metal central atom are part of the prior art (D4: claims 1 and 14).

Claims 9 and 13: D5 describes an organic electronic component containing organic compounds, wherein parts of the organic compounds bridge together two metal complexes, such that a chain-like structure of the metal complexes is formed, and/or at least parts of the organic compounds bridge together more than two metal complexes, such that a net-like structure of the metal complexes is formed (column 6 lines 6-18; figure 1).

SDC EX. 1002 - 236/1378

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. VII **Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

In the event of new claims being filed, the usual requirements with regard to the two-part form for the independent claims (PCT Rule 6.3(b)) and with regard to acknowledging the relevant prior art should also be met (PCT Rule 5.1(a)(ii)).

SDC EX. 1002 - 237/1378

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/DE2009/001359

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The application fails to comply with the requirements of PCT Article 6 because claims 1, 2 and 8 are unclear.

1 The feature "by joint evaporation ..." in device claim 1 relates to a method for producing the device rather than to a definition of the device in terms of its technical features. The intended restrictions are therefore not clear from the claim. The same applies to claim 2.

2 Compounds I and II in claim 8 have already been described in claim 7 (see compounds I and II).

SDC EX. 1002 - 238/1378

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

SECOND AND SUPPLEMENTARY NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES WHICH APPLY THE 30 MONTH TIME LIMIT UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)*
27 January 2011 (27.01.2011)

Applicant's or agent's file reference
P20081056WON

IMPORTANT NOTICE

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/DE2009/001359	25 September 2009 (25.09.2009)	26 September 2008 (26.09.2008)

Applicant
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al

1. **ATTENTION**: For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does not apply**, please see Form PCT/IB/308(First Notice) issued previously.

2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93*bis*.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
01 April 2010 (01.04.2010)

   AU, AZ, BY, CN, CO, DZ, EP, HU, KG, KP, KR, MD, MK, MY, MZ, NA, NG, PG, RU, SY, TM, US

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93*bis*.1 :

   AE, AG, AL, AM, AO, AP, AT, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BZ, CA, CH, CL, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, EA, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KM, KN, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LY, MA, ME, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PE, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, TJ, TN, TR, TT, UA, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. **TIME LIMITS for entry into the national phase**

   For the designated or elected Office(s) listed above, the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph,** be **30 MONTHS** from the priority date.

   In practice, **time limits other than the 30-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated or elected Office(s) listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at http://www.wipo.int/pct/en/index.html.

   It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis

e-mail: pt06.pct@wipo.int

SDC EX. 1002 - 239/1378

WO 2010/034304
PCT/DE2009/001359

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
AVAILABILITY OF THE PUBLICATION
OF THE INTERNATIONAL APPLICATION

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)* 03 June 2010 (03.06.2010)	
Applicant's or agent's file reference P20081056WON	**IMPORTANT NOTICE**

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/DE2009/001359	25 September 2009 (25.09.2009)	26 September 2008 (26.09.2008)

Applicant
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al

The applicant is hereby **notified** that the International Bureau:

☐ has **published** the above-indicated international application on under No. WO

☑ has **republished** the above-indicated international application on 03 June 2010 (03.06.2010) under No. WO 2010/034304
For an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48) or (88) (*as the case may be*) on the front page of the published international application.

A copy of the international application is available for viewing and downloading on WIPO's website at the following address: www.wipo.int/pctdb (in the appropriate field of the structured search, enter the PCT or WO number).

The applicant may also obtain a paper copy of the published international application from the International Bureau by sending an e-mail to patentscope@wipo.int or by submitting a written request to the contact details provided below.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis

e-mail: pt06.pct@wipo.int

SDC EX. 1002 - 240/1378

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

FIRST NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES WHICH DO NOT APPLY THE 30 MONTH TIME LIMIT UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)* 29 April 2010 (29.04.2010)	
Applicant's or agent's file reference P20081056WON	**IMPORTANT NOTICE**

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/DE2009/001359	25 September 2009 (25.09.2009)	26 September 2008 (26.09.2008)

Applicant
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al

1. **ATTENTION**: For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does apply**, please see Form PCT/IB/308(Second and Supplementary Notice) (to be issued promptly after the expiration of 28 months from the priority date).

2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93*bis*.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
01 April 2010 (01.04.2010)

   None

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93*bis*.1 :

   LU, TZ, UG

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. **TIME LIMITS for entry into the national phase**

   For the designated Office(s) listed above, and unless a demand for international preliminary examination has been filed before the expiration of **19 months** from the priority date (see Article 39(1)), the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph, be 20 MONTHS** from the priority date.

   In practice, **time limits other than the 20-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated Offices listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (20 or 21 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at http://www.wipo.int/pct/en/index.html.

   It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis

e-mail: pt06.pct@wipo.int

SDC EX. 1002 - 241/1378

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/001359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/54

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19 January 2006 (2006-01-19) paragraph [0078] - paragraph [0080]; figure 1a paragraph [0034]	1,5, 10-11,15 3,9,13
X Y	EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21 June 2000 (2000-06-21) paragraph [0011] - paragraph [0012]	1,10-11, 15 3,9,13
X Y	WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19 February 2004 (2004-02-19) page 6, line 25 - page 7, line 27 page 11, line 1 - page 12, line 18	1,4-7, 10-11,15 3,9,13

-/--

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier 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	Date of mailing of the international search report
22 March 2010	06/04/2010

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

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

SDC EX. 1002 - 242/1378

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/001359

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21 June 2006 (2006-06-21) paragraph [0058] paragraph [0009] paragraph [0004]	3
Y	US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28 November 2006 (2006-11-28) column 6, lines 6-18; figures 1,4	9,13

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

SDC EX. 1002 - 243/1378

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2009/001359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006011908 A1	19-01-2006	CN 1700829 A	23-11-2005
EP 1011155 A2	21-06-2000	AT 242548 T	15-06-2003
		CN 1261760 A	02-08-2000
		DE 69908537 D1	10-07-2003
		DE 69908537 T2	29-04-2004
		JP 2000182774 A	30-06-2000
		KR 20000048161 A	25-07-2000
		TW 435052 B	16-05-2001
		US 6396209 B1	28-05-2002
WO 2004015746 A2	19-02-2004	AU 2003255268 A1	25-02-2004
EP 1672714 A2	21-06-2006	EP 1768200 A1	28-03-2007
US 7141313 B2	28-11-2006	US 2005208336 A1	22-09-2005

SDC EX. 1002 - 244/1378

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P20081056WON	**WEITERES VORGEHEN**	siehe Formblatt PCT/ISA/220 sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/DE2009/001359	Internationales Anmeldedatum *(Tag/Monat/Jahr)* 25/09/2009	(Frühestes) Prioritätsdatum *(Tag/Monat/Jahr)* 26/09/2008
Anmelder OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 5 Blätter.

[X] Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. **Grundlage des Berichts**
   a. Hinsichtlich der **Sprache** beruht die internationale Recherche auf
      [X] der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde
      [ ] einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache _____, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (Regeln 12.3 a) und 23.1 b)).

   b. [ ] Dieser internationale Recherchenbericht wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 43.6*bis*. (a)).

   c. [ ] Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid– und/oder Aminosäuresequenz** siehe Feld Nr. I.

2. [ ] **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld Nr. II).

3. [ ] **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld Nr. III).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**
   [X] wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
   [ ] wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**
   [ ] wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
   [X] wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld Nr. IV angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Hinsichtlich der **Zeichnungen**
   a. Ist folgende Abbildung der **Zeichnungen** mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1
      [X] wie vom Anmelder vorgeschlagen
      [ ] wie von der Behörde ausgewählt, weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
      [ ] wie von der Behörde ausgewählt, weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
   b. [ ] wird keine der Abbildungen mit der Zusammenfassung veröffentlicht.

SDC EX. 1002 - 245/1378

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2009/001359

Feld Nr. IV Wortlaut der Zusammenfassung (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat (1) eine erste Elektrode (2) eine zweite Elektrode (4) eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

SDC EX. 1002 - 246/1378

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 2006/011908 A1 (OHSAWA NOBUHARU [JP] ET AL) 19. Januar 2006 (2006-01-19) Absatz [0078] - Absatz [0080]; Abbildung 1a Absatz [0034]	1,5, 10-11,15 3,9,13
X Y	EP 1 011 155 A2 (KIDO JUNJI [JP]; INT MANUFACTURING AND ENGINEER [JP] KIDO JUNJI [JP];) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Absatz [0011] - Absatz [0012]	1,10-11, 15 3,9,13
X Y	WO 2004/015746 A2 (UNIV COLORADO STATE RES FOUND [US]; ELLIOTT C MICHAEL [US]; BLOOM CORE) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Seite 6, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 27 Seite 11, Zeile 1 - Seite 12, Zeile 18	1,4-7, 10-11,15 3,9,13

-/--

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. März 2010	06/04/2010

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

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

SDC EX. 1002 - 247/1378

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 672 714 A2 (NOVALED GMBH [DE] NOVALED AG [DE]) 21. Juni 2006 (2006-06-21) Absatz [0058] Absatz [0009] Absatz [0004]	3
Y	US 7 141 313 B2 (SEO SATOSHI [JP]) 28. November 2006 (2006-11-28) Spalte 6, Zeilen 6-18; Abbildungen 1,4	9,13

SDC EX. 1002 - 248/1378

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006011908 A1	19-01-2006	CN 1700829 A	23-11-2005
EP 1011155 A2	21-06-2000	AT 242548 T	15-06-2003
		CN 1261760 A	02-08-2000
		DE 69908537 D1	10-07-2003
		DE 69908537 T2	29-04-2004
		JP 2000182774 A	30-06-2000
		KR 20000048161 A	25-07-2000
		TW 435052 B	16-05-2001
		US 6396209 B1	28-05-2002
WO 2004015746 A2	19-02-2004	AU 2003255268 A1	25-02-2004
EP 1672714 A2	21-06-2006	EP 1768200 A1	28-03-2007
US 7141313 B2	28-11-2006	US 2005208336 A1	22-09-2005

SDC EX. 1002 - 249/1378

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: ANMELDEAMT

An

WIPO
World Intellectual Property Organization
34, Chemin des Colombettes

CH - 1211 Genf 20
Schweiz

PCT

MITTEILUNG DES INTERNATIONALEN AKTENZEICHENS UND DES INTERNATIONALEN ANMELDEDATUMS

(Regel 20.2 c) PCT)

Absendedatum *(Tag/Monat/Jahr)*	02. Nov. 2009
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts: P20081056WON	**WICHTIGE MITTEILUNG**

Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum *(Tag/Monat/Jahr)*	Prioritätsdatum *(Tag/Monat/Jahr)*
PCT/DE 2009/001359	25. September 2009	26. September 2008

Anmelder: OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH

Bezeichnung der Erfindung: Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zur Herstellung

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, dass der internationalen Anmeldung das oben genannte internationale Aktenzeichen und internationale Anmeldedatum zuerkannt worden ist.

2. Weiterhin wird dem Anmelder mitgeteilt, dass das Aktenexemplar der internationalen Anmeldung

☒ dem Internationalen Büro am 02. Nov. 2009 übermittelt worden ist

☐ dem Internationalen Büro aus dem unten angegebenen Grund noch nicht übermittelt worden ist und stattdessen eine Kopie dieser Mitteilung an das Internationale Büro gesandt wurde*

☐ weil die erforderliche Überprüfung zum Schutz der nationalen Sicherheit noch nicht erfolgreich abgeschlossen worden ist

☐ weil *(Grund angeben)*

* Das Internationale Büro überwacht die Übermittlung des Aktenexemplars durch das Anmeldeamt und unterrichtet den Anmelder über dessen Eingang (mit Formblatt PCT/IB/301). Ist das Aktenexemplar bei Ablauf des vierzehnten Monats nach dem Prioritätsdatum noch nicht eingegangen, teilt das Internationale Büro dies dem Anmelder mit (Regel 22.1 c)).

Name und Postanschrift des Anmeldeamts	Bevollmächtigte Bedienstete
DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT 80297 München	Beyer i.V. Wolle
Telefaxnr. (0 89) 21 95 - 22 21	Telefonnr. (0 89) 21 95 - 4724/sa

Formblatt PCT/RO/105 (April 2007)
4.07

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

Aktenexemplar

0	**Vom Anmeldeamt auszufüllen**	
0-1	Internationales Aktenzeichen	PCT/DE 2009/001359
0-2	Internationales Anmeldedatum	25. Sep. 2009 (25.09.09)
0-3	Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	RO/DE: Deutsches Patent- und Markenamt (German Patent and Trade Mark Office) PCT International Application
0-4	**Formular PCT/RO/101 PCT-Antrag**	
0-4-1	erstellt mit	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.041.217 MT/FOP 20090701/0.20.5.17
0-5	**Antragsersuchen** Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird	
0-6	**(Vom Anmelder gewähltes) Anmeldeamt**	Deutsches Patent- und Markenamt (RO/DE)
0-7	**Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts**	P20081056WON
I	**Bezeichnung der Erfindung**	ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
II	**Anmelder**	
II-1	Diese Person ist	nur Anmelder
II-2	Anmelder für	Alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US
II-4	Name	OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH
II-5	Anschrift	Leibnizstrasse 4 93055 Regensburg Deutschland
II-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
II-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-1	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-1-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-1-2	Anmelder für	Nur US
III-1-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	SCHMID, Guenter
III-1-5	Anschrift	Lange Strasse 13 91334 Hemhofen Deutschland
III-1-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-1-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE

III-2	Anmelder und/oder Erfinder	
III-2-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-2-2	Anmelder für	Nur US
III-2-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	KRAUSE, Ralf
III-2-5	Anschrift	Ratiborerstrasse 10 91058 Erlangen Deutschland
III-2-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-2-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-3	Anmelder und/oder Erfinder	
III-3-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-3-2	Anmelder für	Nur US
III-3-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	KANITZ, Andreas
III-3-5	Anschrift	Nackendorf 27 91315 Höchstadt Deutschland
III-3-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-3-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-4	Anmelder und/oder Erfinder	
III-4-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-4-2	Anmelder für	Nur US
III-4-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	ADLER, Juergen
III-4-5	Anschrift	Altenseestrasse 1 91341 Röttenbach Deutschland
III-4-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-4-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-5	Anmelder und/oder Erfinder	
III-5-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-5-2	Anmelder für	Nur US
III-5-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	SEIDEL, Stefan
III-5-5	Anschrift	Tulpenstrasse 2 93098 Mintraching Deutschland
III-5-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-5-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE

III-6	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-6-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-6-2	Anmelder für	Nur US
III-6-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	HUNZE, Arvid
III-6-5	Anschrift	Heinrich-Kirchner-Straße 32 Appartment 62 91056 Erlangen Deutschland
III-6-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-6-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
IV-1	**Anwalt oder gemeinsamer Vertreter oder besondere Zustellanschrift** Die unten bezeichnete Person ist/wird hiermit bestellt, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden zu handeln, und zwar in folgender Eigenschaft:	Anwalt
IV-1-1	Name	EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
IV-1-2	Anschrift	Ridlerstrasse 55 80339 München Deutschland
IV-1-3	Telefonnr.	+49-89-500329-0
IV-1-4	Telefaxnr.	+49-89-500329-99
IV-1-5	E-Mail	info@ehf-patent.com
V	**BESTIMMUNGEN**	
V-1	**Die Einreichung dieses Antrags umfaßt gemäß Regel 4.9 Absatz a die Bestimmung aller Vertragsstaaten, für die der PCT am internationalen Anmeldedatum verbindlich ist, und, insoweit verfügbar, für jede Art von Schutzrecht und sowohl für ein regionales als auch für ein nationales Patent**	
V-2	**Feld V-2 kann nur dazu benutzt werden, die betreffenden Bestimmungen (unwiderruflich) auszuschließen, falls die internationale Anmeldung, zum Zeitpunkt ihrer Einreichung oder nachträglich gemäß Regel 26bis.1, in Feld Nr. VI die Priorität einer in dem betreffenden Staat eingereichten früheren nationalen Anmeldung beansprucht, um zu vermeiden, daß diese frühere nationale Anmeldung nach nationalem Recht ihre Wirkung verliert.**	DE
VI-1	**Priorität einer früheren nationalen Anmeldung beansprucht**	
VI-1-1	Anmeldedatum	26. September 2008 (26.09.2008)
VI-1-2	Nummer	102008049286.8
VI-1-3	Staat	DE

VI-2	**Priorität einer früheren nationalen Anmeldung beansprucht**		
VI-2-1	Anmeldedatum	07. November 2008 (07.11.2008)	
VI-2-2	Nummer	102008056391.9	
VI-2-3	Staat	DE	
VI-3	**Ersuchen um Erstellung eines Prioritätsbeleges** Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der in der (den) nebenstehend genannten Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem Internationalen Büro zu übermitteln:	VI-1, VI-2	
VI-4	**Einbeziehung durch Verweis :** Ist ein in Artikel 11 Absatz 1 Ziffer iii Buchstabe d oder e genannter Bestandteil der internationalen Anmeldung oder ein in Regel 20.5 Absatz a genannter Teil der Beschreibung, der Ansprüche oder der Zeichnungen nicht anderswo in der internationalen Anmeldung, aber vollständig in einer früheren Anmeldung enthalten, deren Priorität, zu dem Datum, an dem ein oder mehrere in Artikel 11 Absatz 1 Ziffer iii genannte Bestandteile zuerst beim Anmeldeamt eingegangen sind, beansprucht wird, so wird dieser Bestandteil oder Teil, vorbehaltlich der Bestätigung nach Regel 20.6, für die Zwecke der Regel 20.6 in diese internationale Anmeldung einbezogen.		
VII-1	**Gewählte Internationale Recherchenbehörde**	Europäisches Patentamt (EPA) (ISA/EP)	
VIII	**Erklärungen**	Anzahl der Erklärungen	
VIII-1	Erklärung hinsichtlich der Identität des Erfinders	-	
VIII-2	Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, ein Patent zu beantragen und zu erhalten	-	
VIII-3	Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen	-	
VIII-4	Erfindererklärung (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika)	-	
VIII-5	Erklärung hinsichtlich unschädlicher Offenbarungen oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit	-	

P20081056WON

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

IX	Kontrolliste	Anzahl der Blätter	Elektronische Datei(en) beigefügt
IX-1	Antrag (inklusive Erklärungsblätter)	6	✓
IX-2	Beschreibung	37	-
IX-3	Ansprüche	9	-
IX-4	Zusammenfassung	1	✓
IX-5	Zeichnung(en)	5	-
IX-7	INSGESAMT	58	
	Beigefügte Unterlagen	Unterlage(n) in Papierform beigefügt	Elektronische Datei(en) beigefügt
IX-8	Blatt für die Gebührenberechnung	✓	-
IX-18	PCT-SAFE Datenträger	-	✓
IX-19	Sonstige(s)	Abschriften der Voranmeldungen	
IX-20	**Nr. der Abb. der Zeichn., die mit der Zusammenf. veröffentlicht werden soll**	1	
IX-21	**Sprache der Int. Anmeldung**	Deutsch	
X-1	**Unterschrift des Anmelders, des Anwalts oder des Gemeinsamen Vertreters**	M. Worbs	
X-1-1	Name	EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH	
X-1-2	Name der unterzeichnenden Person	Dr. Michael Worbs	
X-1-3	Eigenschaft	Patentanwalt (Ang-AV Nr. 747/05)	

VOM ANMELDEAMT AUSZUFÜLLEN

10-1	**Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung**	25. Sep. 2009 (25. 09. 09)
10-2	**Zeichnung(en):**	
10-2-1	Eingegangen	
10-2-2	Nicht eingegangen	
10-3	**Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingeg. Unterlage(n) oder Zeichnung(en) zur Vervollständigung dieser int. Anmeldung**	
10-4	**Datum des fristgerechten Eingangs der Berichtigung nach PCT Artikel 11(2)**	
10-5	**Internationale Recherchenbehörde**	ISA/EP
10-6	**Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben**	

VOM INTERNATIONALEN BÜRO AUSZUFÜLLEN

11-1	Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro	

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
AVAILABILITY OF THE PUBLICATION
OF THE INTERNATIONAL APPLICATION

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)*	
01 April 2010 (01.04.2010)	
Applicant's or agent's file reference P20081056WON	**IMPORTANT NOTICE**
International application No. PCT/DE2009/001359	International filing date *(day/month/year)* 25 September 2009 (25.09.2009)
Priority date *(day/month/year)* 26 September 2008 (26.09.2008)	
Applicant OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al	

The applicant is hereby **notified** that the International Bureau:

☑ has **published** the above-indicated international application on 01 April 2010 (01.04.2010) under No. WO 2010/034304

☐ has **republished** the above-indicated international application on under No. WO
For an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48) or (88) (*as the case may be*) on the front page of the published international application.

A copy of the international application is available for viewing and downloading on WIPO's website at the following address: www.wipo.int/pctdb (in the appropriate field of the structured search, enter the PCT or WO number).

The applicant may also obtain a paper copy of the published international application from the International Bureau by sending an e-mail to patentscope@wipo.int or by submitting a written request to the contact details provided below.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis

e-mail: pt06.pct@wipo.int

SDC EX. 1002 - 257/1378

Beschreibung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Diese Patentanmeldung beansprucht die Prioritäten der deutschen Patentanmeldungen 10 2008 049 286.8 und 10 2008 056 391.9, deren Offenbarungsgehalte hiermit durch Rückbezug aufgenommen werden.

Es wird ein organisches elektronisches Bauelement nach dem Anspruch 1 angegeben.

Ein weit verbreitetes Problem in organischen elektronischen Bauelementen ist es eine Schicht bereitzustellen, welche eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit besitzt. Die Elektronenleitfähigkeit in dem Bauelement ist oft die ausschlaggebende Größe für die Effizienz und Lebensdauer des Bauelements. Bei einer organischen LED (OLED) werden durch die Rekombination von Elektronen und Löchern Excitonen gebildet, welche Substanzen zur Emission von Strahlung anregen können. Bei solchen Bauelementen hängt auch die Lumineszenz direkt von der Excitonendichte ab und diese wiederum von der Rekombination von Elektronen und Löchern. In manchen Bauelementen werden zum Elektronentransport rein kristalline Schichten verwendet. Diese rein kristallinen Schichten haben den Nachteil, dass sie Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsträger immer den Weg des kleinsten Widerstandes wählen. Somit kommt es zum ungleichmäßigen Elektronenfluss in dieser Schicht. An den Stellen, wo ein deutlich erhöhter Elektronenfluss auftritt, kann es zu Überhitzung in der Schicht kommen und somit zur Schädigung.

Im Fall von elektrolumineszierenden Bauelementen führt dieser ungleicher Elektronenfluss des Weiteren zu einer inhomogenen Abstrahlung. In den Bereichen wo ein höherer Elektronenfluss auftritt und mehrere Excitonen gebildet werden, emittiert das Bauelement mehr Strahlung und ist somit heller als in den Bereichen wo ein niedriger Elektronenfluss vorliegt.

Eine Aufgabe von Ausführungsformen der Erfindung besteht darin, eine elektronenleitende Schicht in einem organischen elektronischen Bauelement bereitzustellen, welche eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements sind Gegenstand weiterer Patentansprüche.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, und eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung wechselwirken diese beiden Verbindungen in der Gasphase oder beim zusammentreffen auf der Substratoberfläche untereinander. Diese Wechselwirkung führt zu einer Koordination der Verbindungen untereinander. Die Verbindungen werden im koordinierten Zustand abgeschieden, so dass eine Schicht ausgebildet wird, in der

eine Nahordnung vorliegt. Unter Nahordnung ist zu verstehen, dass nicht die gesamte Schicht an sich kristallin ist, aber um den Metallkomplex in seinem direkten Umfeld die organischen Verbindungen nach einem bestimmten Muster angeordnet sind, welches von dem gewählten Metallkomplex und der organischen Verbindung abhängt. Die gesamte Schicht an sich ist jedoch amorph und weist somit keine Fernordnung auf. Über die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplexe, und der damit verbundenen Überlappung der Orbitale, können über einen Metallkomplex-Liganden-Elektronentransfer zusätzliche Elektronen vom Metall auf den Liganden übertragen werden (Metall-Ligand-Charge-Transfer-Komplex). Diese Elektronen können für den Elektronentransport im organischen elektronischen Bauelement zur Verfügung stehen. Durch die Erhöhung der "freien" Elektronen wird die Elektronenleitfähigkeit im Bauelement deutlich verbessert. Dies führt zu einer Erhöhung der Effizienz und der Lebensdauer des organischen elektronischen Bauelements.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements koordiniert die organische Verbindung an das Metallatom.

Die Koordination der organischen Verbindung an das Zentralatom kann direkt über ein weiteres Atom erfolgen oder aber auch über ein aromatisches System. Bei oder nach der Koordination der organischen Verbindung wird vorzugsweise keiner der zuvor vorhandenen Liganden des Metallkomplexes abgespalten, es findet also kein Ligandenaustausch statt. Der Metallkomplex ist also in der Lage weitere zusätzliche Liganden aufzunehmen und weist damit am Zentralatom freie Koordinationsstellen auf, die durch weitere Liganden belegt werden können.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schrift von F.A. Cotton verwiesen (F.A. Cotton et al., Organometallics, 1999, 18, 2724-2726). In der Publikation von Cotton wird aufgezeigt wie ein Aromat, in diesem Fall einen sechsfach methylierten Benzolring, an einen Rhodiumkomplex koordiniert. Es wird beschrieben, dass es durch die Koordination des aromatischen Systems zu einer Kettenbildung kommen kann, wobei zwei Metallkomplexe durch eine organische Verbindung verbrückt werden. Der Aromat steht hierbei senkrecht oder fast senkrecht zwischen benachbarten, verbrückten Metallkomplexen.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst der Metallkomplex mehr als ein Zentralatom.

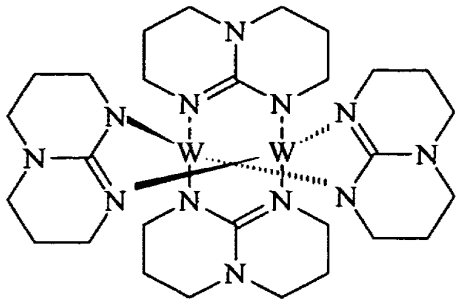
Das Vorhandensein von mehr als einem Zentralatom verbessert die Möglichkeit, dass mehrere organische Verbindungen gleichzeitig an den Metallkomplex koordinieren. Vorzugsweise weist der Metallkomplex zwei Metallzentralatome auf. In diesem Fall weißt jedes der beiden Zentralatome eine Koordinationsstelle auf, ohne dass es zur sterischen Behinderung kommt. Die beiden Zentralatome des Metallkomplexes können hierbei untereinander wechselwirken oder auch nicht. Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen eignen sich besonders gut zur Ausbildung von Ketten. In diesem Zusammenhang ist nochmals auf die Publikation von Cotton in Organometallics verwiesen. Hier wird die Kettenbildung eines Metallkomplexes mit zwei Rhodiumzentralatomen betrachtet. Es ist eine kettenartige Abfolge von Metallkomplexen und von zwei benachbarte Komplexe verbrückenden Aromaten dargestellt. Hierbei steht der Aromat senkrecht zwischen den Metallkomplexen, und die Rh-Rh-Achse senkrecht auf dem Aromaten. Für eine erfindungsgemäße Ausführungsform sind die

Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen, die in der Verlängerung der Zentralatomachse noch keine Liganden aufweisen, bevorzugt, so dass das Zentralatom noch zwei freie bevorzugt gegenüberliegende Koordinationsstellen aufweist. Dies ist beispielsweise für den Rhodiumkomplex in der Publikation von Cotton gegeben. Für solche Metallkomplexe ist es aus sterischen Gründen besonders einfach, in Verlängerung der Zentralatomachse an beiden gegenüberliegenden Seiten zusätzliche Liganden anzulagern.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist das Zentralatom oder sind die Zentralatome ausgewählt aus: Cr, Mo oder W.

Hierbei ist W ein bevorzugtes Metallzentralatom. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Zentralatome im Metallkomplex W sind. Elemente Cr, Mo und W erweisen sich aus zwei Gründen als besonders vorteilhaft. Zum einen verfügen sie über die Möglichkeit mit zusätzlichen Liganden eine Koordination einzugehen, zum anderen haben ihre Metallkomplexe bei geeigneter Wahl der Liganden eine sehr niedrige Ionisationsenthalpie. Dies bedeutet, dass diese Metallkomplexe über eine hohe Bereitschaft und Möglichkeit verfügen, "freie" Elektronen bereitzustellen. Diese Elektronen können beispielsweise auf die zusätzlich gebundenen Liganden übertragen werden. Über diese Koordination und den damit verbundenen Metallkomplex-Ligand-Elektronentransfer (charge-transfer-complex) können der elektronenleitenden Schicht zusätzliche Elektronen zum Ladungstransport zur Verfügung gestellt werden. Über diesen Elektronen kann der Ladungstransport im organischen elektronischen Bauelement gesteigert werden was die Effizienz des Bauelements steigert. In diesem Zusammenhang sei auf eine

Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Science, Vol. 298, 2002, Seite 1971-1974) verwiesen. In dieser Publikation von Cotton wird ein $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex betrachtet wie er in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist:



Cotton zeigt in seiner Publikation, dass dieser Komplex zu den Verbindungen gehört, deren Elektronenkonfiguration geschlossene also aufgefüllte Elektronenschalen aufweist und trotzdem über ein extrem niedriges Ionisationspotential verfügt. Cotton zeigt des Weiteren, dass die Zentralatome in diesem Komplex sehr hohe Oxidationsstufen einnehmen können. Somit können von den beiden W-Zentralatomen viele Elektronen abgegeben werden.
In einer weiteren Publikation von Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, Seiten 121-126) wird von Cotton ein Syntheseweg für den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex aufgezeigt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten.

Vorzugsweise umfasst die organische Verbindung mehr als einen Heteroaromaten. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung

an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig zu koordinieren. Ein Heteroaromat hat gegenüber einem Aromaten den Vorteil, dass dieser nicht nur über das aromatische System (π-Elektronen) an ein Metallkomplex koordinieren kann, wie es in der Publikation von Cotton in Organometallics beschrieben wird, welche oben zitiert ist, sondern dass des Weiteren die Koordination auch direkt über das Heteroatom erfolgen kann. Je größer also die Anzahl der Heteroaromaten in der organischen Verbindung ist, desto größer ist die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen für einen Metallkomplex. Hierbei ist N ein bevorzugtes Heteroatom. N weist aufgrund des meist freien Elektronenpaares ein sehr gutes Koordinationsvermögen gegenüber Metallkomplexen auf.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

Unter C-C-Bindung ist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu verstehen, der Heteroaromat und der Aromat sind also nicht kondensiert. Ein derartiges System, bei dem der Heteroaromat mit weiteren Aromaten über C-C-Einfachbindungen verknüpft ist, hat gegenüber den kondensierten Systemen den Vorteil, dass es sterisch nicht so anspruchsvoll und voluminös ist, und somit leichter an einen Metallkomplex koordinieren kann, beziehungsweise besser an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig koordinieren kann. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

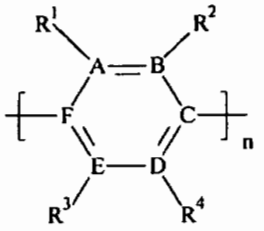
Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung

nur Heteroaromaten, welche keine kondensierten Systeme ausbilden. Die Heteroaromaten sind also nicht mit anderen heteroaromatischen oder aromatischen Systemen kondensiert. Auch hier ergibt sich wieder der sterische Vorteil der nicht-kondensierten Systeme gegenüber den kondensierten Systemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten mit einem oder zwei Heteroatomen. Unter Heteroaromat ist ein gesamtes kondensiertes System zu verstehen. Das Heteroatom bzw. die Heteroatome im Heteroaromat sind vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten, deren Ringe aus sechs Atomen gebildet werden. Über diese Heteroaromaten kann in Konjugation mit anderen Heteroaromaten oder Aromaten am besten ein delokalisiertes π-Elektronensystem aufgebaut werden, welches gut in der Lage ist zusätzliche Ladung aufzunehemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements weist die organische Verbindung die allgemeine Formel auf:



hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein, so dass ein Sechsring ausgebildet wird, sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

Verbindungen mit dieser allgemeinen Formel können an Metallkomplexe koordinieren. Des Weiteren eignen sich Verbindungen dieser allgemeinen Formel zur Einstellung des Farbeindrucks des organischen elektronischen Bauelements im ausgeschalteten Zustand.

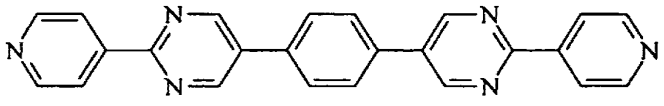
Durch eine geeignete Wahl des Metallkomplexes und der organischen Verbindung kann ein vorbestimmter Farbeindruck für das gewünschte äußere Erscheinungsbild zumindest im ausgeschalteten elektronischen Betriebszustand gewährleistet werden. Dies kann durch Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexe in der elektronenleitenden Schicht möglich sein. Dabei bilden der Metallkomplexes und die organischen

Verbindung Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, deren Absorptionsbande vorzugsweise im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen. Die Absorptionsbande der Charge-Transfer-Komplexe hängt dabei von der jeweiligen energetischen Lage ihrer HOMOs und LUMOs relativ zueinander ab. Die Charge-Transfer-Komplexe können somit einen vorbestimmten Farbeindruck ermöglichen.

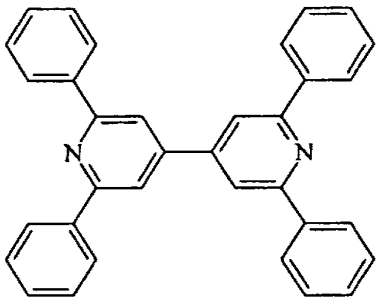
Diese Verbindungen weisen zusätzlich gute Ladungstransporteigenschaften auf, welche sich über die Anzahl der Stickstoffatome im Ringsystem steuern lassen.

Die Absorptionsbande der durch Kokondensation gebildeten Komplexe beeinflusst gezielt den entstehenden Farbeindruck des Bauelements im ausgeschalteten Zustand.
Die Oligo-pyridyl-und/oder-pyrimidyl-arene sind in ihrer Anordnung frei permutierbar und können in ihrer Peripherie wiederum Phenyl, Pyridyl und Pyrimidyl sowie Wasserstoff und Methyl als Substituenten tragen. Unter Oligo soll ein Wertebereich von n = 2 bis 8 verstanden werden.

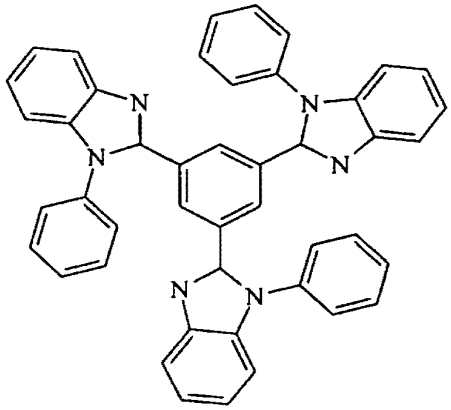
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



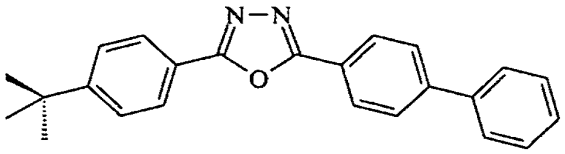
I



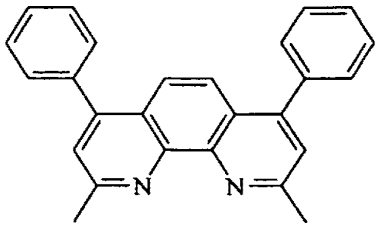
II



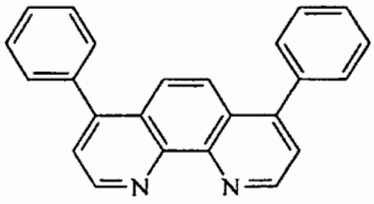
III



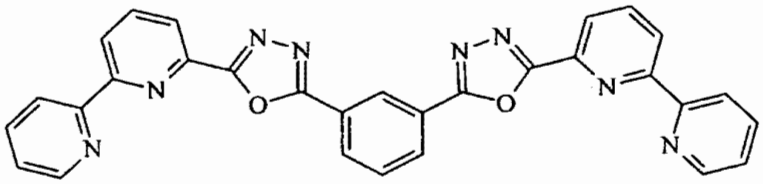
IV



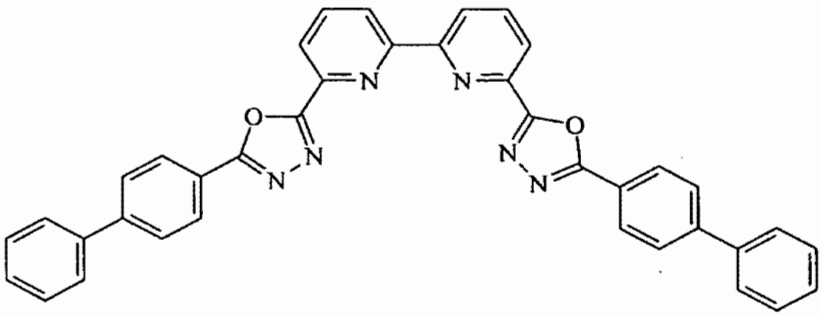
V



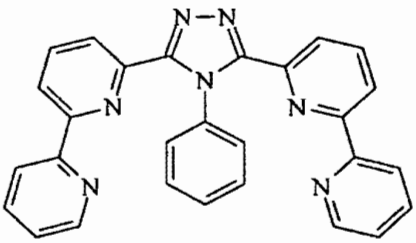
VI



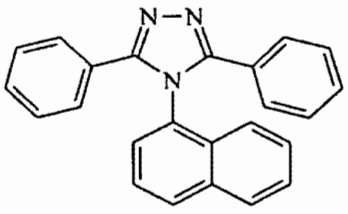
VII



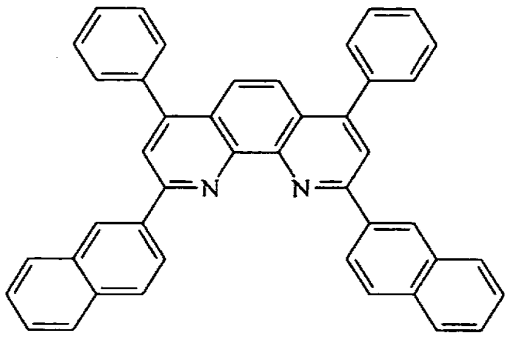
VIII



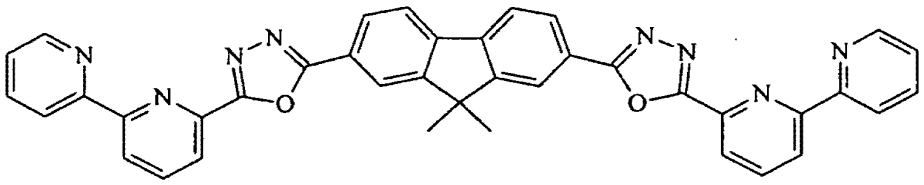
IX



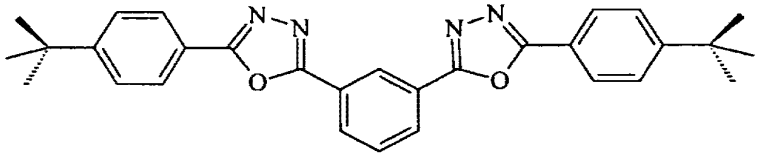
X



XI



XII

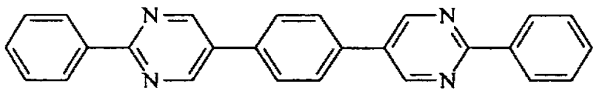


XIII

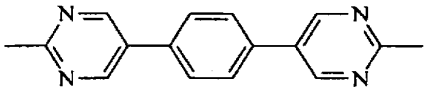
Die in den Strukturen I bis XIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst sowohl einen Aromaten wie auch einen Stickstoffheterozyklus. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I bis XIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert eine organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten

Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I bis XIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

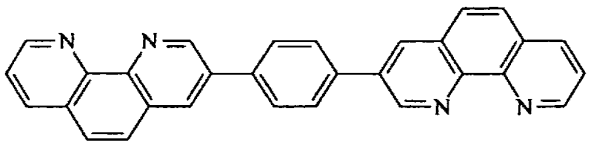
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



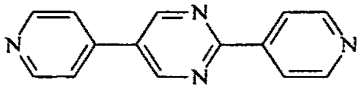
XIV



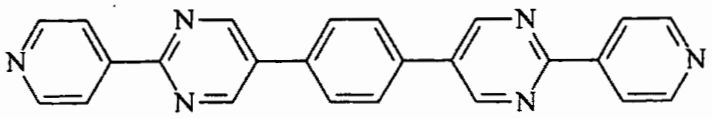
XV



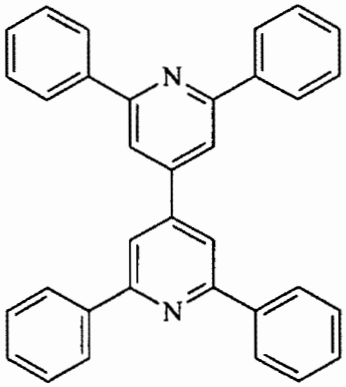
XVI



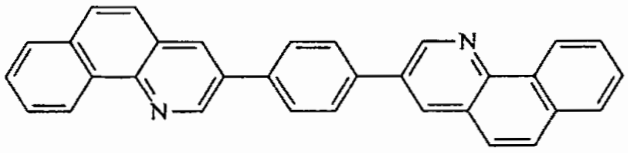
XVII



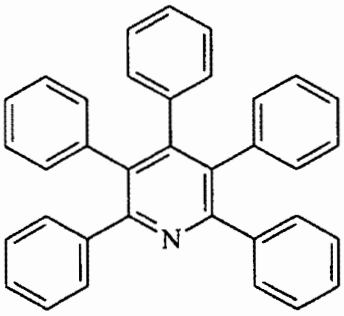
I



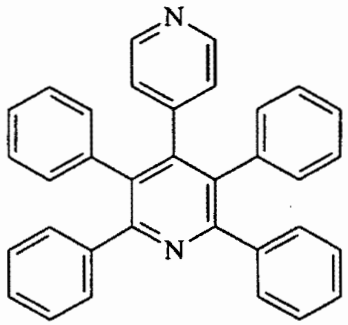
II



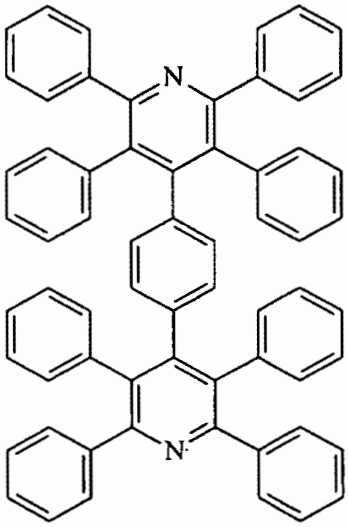
XVIII



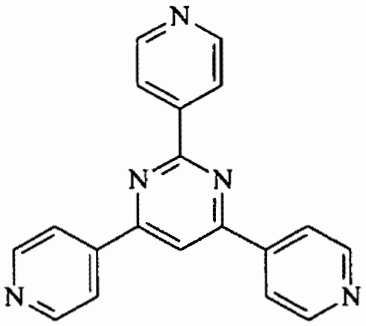
XIX



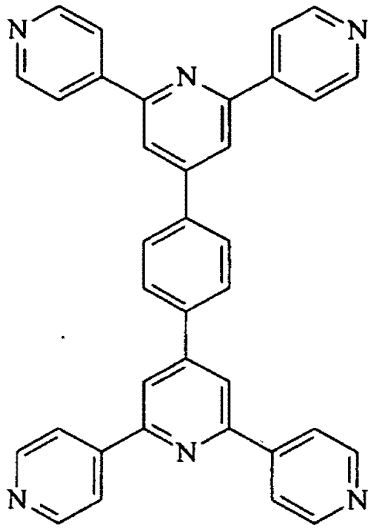
XX



XXI



XXII



XXIII

Die in den Strukturen I, II, XIV bis XXIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst einen Stickstoffheterozyklus, sowie zusätzlich einen weiteren Stickstoffheterozyklus oder einen Homoaromaten, welcher aus C-Atomen aufgebaut ist. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I, II, XIV bis XXIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert die organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter

Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I, II, XIV bis XXIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine kettenartige Struktur ausgebildet wird und/oder verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine netzartige Struktur ausgebildet wird.

Durch geeignete Wahl der Metallkomplexe zum Beispiel zweikernige Metallkomplexe und geeignete Wahl der organischen Verbindungen wie beispielsweise die Verbindungen I bis XXIII kommt es durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung in der Gasphase bzw. auf der abgeschiedenen Oberfläche zu Wechselwirkungen, so dass die Verbindungen aneinander koordinieren. Die Koordination bleibt auch bei der Ausbildung der elektronenleitenden Schicht erhalten. Diese Koordination kann zur Ausbildung von zweidimensionalen Ketten oder dreidimensionalen Netzen führen. Diese Ketten oder Netze werden als solche im Verdampfungsprozess abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor. Die Ausbildung von ketten- oder netzartigen Strukturen ermöglicht es, das von den Metallkomplexen zusätzliche Elektronen auf die organischen Verbindungen übertragen werden können, welche dann für den

Ladungstransport in der elektronenleitenden Schicht zur Verfügung stehen. In diesem Zusammenhang ist auf eine Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, Seite 2903-2908) verwiesen. In dieser Publikation wird unter anderem an einem Metallkomplex mit zwei Rhodiumzentralatomen und einer siliziumorganischen Verbindung aufgezeigt wie es durch Mehrfachkoordination von mehreren Metallkomplexen an eine organische Verbindung zur Ausbildung von kettenartigen Strukturen kommen kann. In einem weiteren Beispiel in der Publikation von Cotton wird am Beispiel eines Tripyridinmethanols ($HO\text{-}C\text{-}(C_5H_4N)_3$) gezeigt, dass das Pyridin gleichzeitig über das Stickstoffheteroatom und über das aromatische System an zwei Metallkomplexe koordinieren kann. Die beiden weiteren Pyridinsubstituenten des Moleküls können ebenso an weitere Metallkomplexe koordinieren. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es durch geeignete Wahl der organischen Verbindung möglich ist gleichzeitig an mehrere Metallkomplexe zu koordinieren. Durch die entsprechende Wahl der Metallkomplexe können auch mehr als eine organische Verbindung an diesen koordinieren, wodurch es zu kettenartigen und/oder netzartigen Strukturen in der elektronenleitenden Schicht kommt.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die elektronenleitende Schicht amorph und weist eine mikro- bis nanokristalline Nahstruktur auf.

Scheidet man organische Verbindungen, wie sie beispielsweise für elektronenleitende Schichten verwendet werden, über Verdampfung ab, so kann es zur Kristallisation der organischen Verbindungen kommen. Eine rein kristalline elektronenleitende Schicht hat sich als nachteilig erwiesen,

da diese Schicht Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist. Durch das Anlegen einer Spannung entstehen somit in der Schicht unterschiedliche Stromdichten. In Bereichen mit sehr hohen Stromdichten kann es zu Überhitzung und zu Beschädigung der elektronenleitenden Schicht kommen. Im Fall von lichtemittierenden Bauelementen führte die unterschiedliche Leitfähigkeit zusätzlich zu einer inhomogenen Abstrahlung. Das Problem wird durch eine makroskopisch bis nanoskopisch amorphe elektronenleitende Schicht gemindert. Eine solche Schicht ist erhältlich durch das gemeinsame Verdampfen der organischen Verbindung mit einem Metallkomplex, wobei die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert und dadurch die Kristallisation unterbindet. Durch den Metallkomplex muss aber sichergestellt werden, dass die jetzt makroskopisch bis nanoskopisch amorphe Struktur immer noch gute elektronenleitende Eigenschaften besitzt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die zusätzliche Verbindung zusätzliche Ladungsträger bereitstellt. Eine organische Verbindung, welche an den Metallkomplex koordiniert und somit mikrokristalline Strukturen ausbildet, ist in der Lage zusätzliche Ladungsträger, welche vom Zentralatom bereitgestellt werden, aufzunehmen. Somit wird die gegenüber der kristallinen Schicht reduzierte Mobilität der Ladungsträger durch eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger kompensiert. Ein organisches elektronisches Bauelement, beispielsweise eine OLED, welche eine solche Schicht umfasst, leuchtet homogen. An den Korngrenzen von OLED-Vorrichtungen, die makro-kristalline Schichten aufweisen ändern sich die Leitfähigkeiten, so dass es zu einem inhomogenen Leuchtbild kommt bzw. beispielsweise eine LED durch Überstrom an gewissen Stellen zerstört wird.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die elektronenleitende Schicht keine strahlungsemittierenden Substanzen.

Somit kann bei dieser Ausführungsform aus der elektronenleitenden Schicht keine Strahlung emittiert werden. Weder die organische Verbindung noch der Metallkomplex sind bei dieser Ausführungsform in der Lage Strahlung zu emittieren.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst einen Metallkomplex dessen HOMO (highest occupied molecular orbital) näher an seiner Ionisationsenergie liegt, als das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) organischen Verbindung, welche zusätzlich an den Metallkomplex koordiniert.

Dies ermöglicht es, dass auch die Metallkomplexe, die eine abgeschlossene Elektronenstruktur besitzen, Elektronen über Komplex-Liganden-Ladungstransfer vom Komplex auf den Liganden übertragen. Diese übertragenen Elektronen leisten einen wesentlichen Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit der elektronenleitenden Schicht. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Publikation von Cotton in Science, welche bereits in einem vorangehenden Abschnitt diskutiert wurde, verwiesen. In dieser Publikation beschreibt Cotton die extrem niedrige Ionisierungsenthalpie von Komplexen der allgemeinen Formel $M_2(TBD\text{-}A)_4$, wobei in der Publikation das Zentralatom M ausgewählt ist aus Cr, Mo oder W. TBD-A steht für das Anion von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. Cotton führt in seiner Publikation eine genauere Betrachtung der Orbitale des Metallkomplexes sowie des TBD-A-Liganden durch. Hierbei zeigt er, dass die niedrige Ionisationsenthalpie unter anderem in

der Lage des HOMOs des Metallkomplexes relativ zum LUMO des TBD-A-Liganden begründet liegt.

Das organische elektronische Bauelement ist vorzugsweise als organische LED (OLED) ausgebildet, welche eine elektrolumineszierende Schicht umfasst. Bei dem organischen elektronischen Bauelement kann es sich aber beispielsweise aber auch um einen organischen Feldeffekttransistor um eine organische Solarzelle oder eine organischen Fotodetektor handeln. Ein organischer Feldeffekttransistor (OFET) besitzt drei Anschlüsse: Source, Gate und Drain. Das Substrat kann hierbei als Gate-Elektrode genutzt werden. Ist dies der Fall, so folgt aus das Substrat eine Isolatorschicht, auf der der Source und Drain Anschluss angeordnet sind. Sowohl zwischen Source und Drain wie auch über beiden Anschlüssen ist eine organische Halbleiterschicht angeordnet. Bei der organischen Solarzelle sind auf einem Substrat übereinander zwei Elektroden angeordnet, zwischen denen sich eine organische, photoaktive Schicht befindet. Die photoaktive Schicht absorbiert das Licht, wodurch es in der Schicht zur Ladungstrennung kommt. Die so gebildeten Elektronen wandern zur Anode und die Löcher zur Kathode wodurch ein Stromfluss generiert wird.

Die elektronenleitende Schicht eignet sich besonders gut für organische elektronische Bauelemente deren Effizienz unter anderem von einem guten Elektronentransport abhängt. So hängt beispielsweise bei einer OLED die Lumineszenz direkt von der Anzahl der gebildeten Excitonen ab. Diese hängt wiederum davon ab, wie viele Elektronen und Löcher rekombinieren. Ein guter Elektronen- und Lochtransport führen somit zu einer hohen Rekombinationsrate und somit zu einer guten Lumineszenz und Effizienz der OLED.

Neben dem organischen elektronischen Bauelement selbst werden auch Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements beansprucht.

Eine Variante des Verfahrens zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements umfasst die Verfahrensschritte Bereitstellen eines Substrates als Verfahrensschritt A), Aufbringen einer ersten Elektrode im Verfahrensschritt B), Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht auf dem Substrat als Verfahrensschritt C), Aufbringen einer zweiten Elektrode im Verfahrensschritt D), wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

Durch ein solches Verfahren kann beispielsweise ein organisches elektronisches Bauelement gefertigt werden, wie es in Anspruch 1 beansprucht wird. Die elektronenleitende Schicht kann hierbei direkt auf ein Substrat abgeschieden werden oder es können zuvor auf dem Substrat andere Schichten abgeschieden werden, wie beispielsweise eine Elektrodenschicht, wobei dann die elektronenleitende Schicht auf die sich bereits auf dem Substrat befindlichen Schichten abgeschieden wird. Das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht erfolgt durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung. Das gleichzeitige Verdampfen ermöglicht es den Molekülen untereinander wechselzuwirken.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung an den Metallkomplex durch das gemeinsame Verdampfen.

Durch das zeitgleiche Verdampfen von Metallkomplexen und organischer Verbindung liegen beide Verbindungen zeitgleich nebeneinander in der Gasphase vor. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase zu koordinieren. Die Koordination kann beispielsweise über einen Heteroaromaten in der organischen Verbindung erfolgen. Die Koordination bleibt auch beim Abscheiden zur elektronenleitenden Schicht bestehen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass der Metallkomplexen und die organischer Verbindung erst auf der zu beschichtenden Oberfläche oder beim Auftreffen auf die Oberfläche aufeinandertreffen und unter Bildung der elektronenleitende Schicht die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird die elektronenleitende Schicht als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden.

Durch die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase können sich kettenartige oder netzartige Strukturen ausbilden. Diese kettenartigen oder netzartigen Strukturen werden dann auch als solche abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor.
Beim Auftreffen auf die Oberfläche sind die Moleküle noch soweit beweglich, dass sich die Koordinationsstellen finden und der entsprechende Energiebeitrag frei wird, d.h. es zu einer Koordination kommen kann.

In einer Verfahrensvariante wird der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und der organischen Verbindung beim Verdampfen gesteuert.

Je nach Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung kann der Grad der Vernetzung und somit die Ausbildung von netzartigen oder kettenartigen Strukturen gesteuert werden. Bezugsweise wird die organische Verbindung in einen Überschuss bezogen auf das Molverhältnis zum Metallkomplex verdampft.

Hierbei kann der Anteil des Metallkomplexes in der Schicht, welche den Metallkomplex und die organische Verbindung umfasst bei 1 bis 50 mol-% liegen, ein Anteil von 5 bis 25 mol-% ist bevorzugt, ein Anteil von 10 bis 15 mol-% besonders bevorzugt.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex.

Der Metallkomplex und die organische Verbindung können beispielsweise aus zwei unterschiedlichen, räumlich voneinander getrennten Vorlagen verdampft werden. Es ist jedoch auch möglich, die beiden Verbindungen in eine Vorlage zu geben, ohne das in der festen Phase eine Reaktion oder Koordination unter den Verbindungen stattfindet und das die Verbindungen dann aus der gemeinsamen Vorlage verdampft werden.

Im Folgenden sollen exemplarisch anhand eines Beispiels eine Variante eines Herstellungsverfahrens näher beschrieben werden.

In einem Vakuumrezipienten werden in einem elektrisch beheizbaren Quarz- oder Keramiktiegel 200 mg $W_2(TBD\text{-}A)_4$ vorgelegt. In einem weiteren Quarz- oder Keramiktiegel wird die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur I vorgelegt. Es wird eine Glasplatte 60 mm x 60 mm mit einer strukturierten ITO-Elektrode (Indiumzinnoxid) auf einem Substrathalter circa 25 cm entfernt von den Tiegeln befestigt. Die Substratblende wird geschlossen und die beiden Quellen auf eine Abscheidungsrate von 4,5 nm/Sek. eingeregelt. Das Mol-Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung beim Verdampfen betrug 1 zu 9. Es wird eine elektronenleitende Schicht mit einer Schichtdicke von 150 nm abgeschieden. Die elektronenleitende Schicht weist ein dreidimensionales Netzwerk aus dem Metallkomplex $W_2(TBD\text{-}A)_4$ und der organischen Verbindung I auf. Das organisch elektronische Bauelement wird mit einer 150 nm dicken Aluminiumelektrode vervollständigt.

In einer weiteren Variante des zuvor beschriebenen Herstellungsverfahrens für ein organisches elektronisches Bauelement, das eine OLED ist, wird vor der elektronenleitenden Schicht eine 10 nm dicke Schicht der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I aufgedampft. Aufgrund der geringen Schichtdicke kommt es hier nicht zur Kristallisation der organischen Verbindung. Die zuvor aufgedampfte Schicht aus der organischen Verbindung I reduziert die Emissionslöschung durch den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex. Das bedeutet, dass der Anteil der Strahlung, die im Bauelement wieder absorbiert wird, reduziert wird.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird anstelle der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur II verwendet.

Im Folgenden sollen Varianten der Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist und eine separate emittierende Schicht aufweist,

Figur 2 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist, und neun Schichten umfasst,

Figur 3 die Strukturformeln von drei chemischen Verbindungen, die in einer OLED Verwendung finden,

Figur 4 die Energieniveaus in einer Ausführungsform eines optoelektronischen Bauelements,

Figur 5 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 6 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 7 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Strahlungseffizienz gegen die Lumineszenz aufgetragen ist,

Figur 8 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Zeit aufgetragen ist,

Figur 9 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als organischer Feldeffekttransistor ausgebildet ist.

Figur 1 zeigt eine Schichtenfolge umfassend ein Substrat 1, darauf angeordnet eine erste Elektrode 2 und eine zweite Elektrode 4. Zwischen den beiden Elektroden liegen die elektronenleitende Schicht 3, sowie die emittierende Schicht 5. Durch das Anlegen von Spannung an die Elektroden wird von einer der beiden Elektroden, der Kathode, Elektronen in die Schichten 3 und 5 injiziert und von der anderen Elektrode Löcher. Durch die Rekombination der Elektronen und Löcher können sich Excitonen bilden. In der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform wird die Strahlung aus der emittierenden Schicht 5 emittiert. In dieser befinden sich die Substanzen, welche durch Excitonen zur Emission angeregt werden können. Hierbei kann es sich beispielsweise um phosphoreszierende oder fluoreszierende Substanzen handeln.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform des Bauelements, welches als OLED ausgebildet ist. In der Abbildung ist eine schematische Seitenansicht eines Schichtstapels aus neun Schichten dargestellt. Dabei ist auf einem Substrat 1, das beispielsweise aus Glas ist, eine erste Elektrode 2, die beispielsweise transparent und aus ITO (Indium-Zinn-Oxid) ist

angeordnet. Auf dieser Elektrode 2 ist eine Lochinjektionsschicht 13 angeordnet, auf der wiederum eine Lochtransportschicht 14 angeordnet ist. Auf der Lochtransportschicht 14 befindet sich eine organische aktive Schicht, die organische emittierende Schicht 5, auf der wiederum eine lochblockierende Schicht 16, auf die eine Elektronentransportschicht 17 folgt und auf dieser eine Elektroneninjektionsschicht 18 angeordnet sind. Auf der Elektroneninjektionsschicht 18 befindet sich eine zweite Elektrode 4, beispielsweise eine Metallelektrode.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen erster und zweiter Elektrodenschicht 2, 4 fließt Strom durch das Bauelement und in der emittierenden Schicht 5 wird Strahlung abgegeben, die beispielweise in Form von sichtbarem Licht beispielsweise über die erste Elektrodenschicht 2 und das Substrat 1 aus dem Bauelement ausgekoppelt werden kann. Alternativ kann auch zusätzlich oder alleine die zweite Elektrodenschicht 4 transparent ausgeformt sein und das Licht das Bauelement über beide Elektrodenschichten oder nur über die zweite Elektrodenschicht 4 verlassen.

Die elektronenleitende Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei jede Schicht sein, in der Elektronen transportiert werden. Vorzugsweise handelt es sich bei der elektronenleitenden Schicht gemäß der Erfindung um die Elektronentransportschicht 17 oder die Elektroneninjektionsschicht 18. Durch den verbesserten Elektronentransport können mehr Elektronen und Löcher rekombinieren, wodurch mehr Excitonen gebildet werden. Durch die gesteigerte Zahl an Excitonen wird die Emission und somit die Lichtausbeute erhöht.

Die elektronenleitende Schicht 3 gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei auch eine Ladungsträgererzeugungsschicht (in der Abbildung nicht dargestellt) sein. Diese Ladungsträgererzeugungsschicht kann mit oder ohne eine Zwischenschicht an eine Lochtransportschicht grenzen. Eine Ladungsträgererzeugungsschicht ermöglicht es beispielsweise verschiedene OLEDs miteinander zu stapeln. Die Ladungsträgererzeugungsschicht kann zu diesem Zweck, als Zwischenschicht zwischen zwei OLED-Stapeln angeordnet, mit einer weiteren Spannungsversorgung versehen werden. Das kann insbesondere bedeuten, dass die Zwischenschicht so eingestellt werden kann, dass die zwei OLED-Stapel mit verschiedenen Spannungspotentialen angesteuert werden können.

Figur 3 zeigt die Struktur von drei organischen Verbindungen wie sie beispielsweise in einer OLED zum Einsatz kommen können. Die erste Strukturformel zeigt NPB (N,N'-Di(naphthyl-1-yl)-N-N'-diphenyl-benzidin) welches beispielsweise als Lochtransportschicht und Matrix für emittierende Stoffe geeignet ist. Die zweite Strukturformel zeigt Ir(ac) (Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)). Der Ir-Komplex kann beispielsweise als roter phosphoreszierender Farbstoff in einer OLED verwendet werden. Die dritte Strukturformel zeigt TPBI (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene), die organische Verbindung III. Diese Verbindung kann unter anderem für die löcherblockierende Schicht sowie für die elektronenleitende Schicht 3 verwendet werden.

Die Figur 4 zeigt schematisch die Energieniveaus der einzelnen Schichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als OLED ausgebildet

ist. Es sind jeweils die LUMOs und HOMOs der einzelnen Schichten angegeben, so wie die Schichtdicken der einzelnen Schichten. Auf die transparente Anode, welche aus ITO gefertigt ist folgt eine 30 nm dicke Schicht aus NPB. Auf diese erste Schicht aus NPB, welche die Funktion des Löchertransportes übernimmt, folgt eine weitere Schicht in der NPB als Matrixmaterial dient. Diese zweite Schicht aus NPB ist 7 nm dick weist zusätzlich einem Anteil von 10 mol-% Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetyl-acetonat) (Ir(ac)) auf, dessen Strukturformel in Figur 3 dargestellt ist. Sowohl das LUMO wie auch das HOMO der phosphoreszierenden Substanz Ir(ac) liegen knapp unter den entsprechenden Energieniveaus des Matrixmaterials NPD. Auf die emittierende Schicht folgt eine 10 nm dicke Schicht aus TPBI, der organischen Verbindung III. Diese Schicht hat eine löcherblockende Funktion. Die Energieniveaus von TPBI liegen jeweils unter den entsprechenden Energieniveaus der phosphoreszierenden Substanz. Auf die löcherblockierende Schicht folgt die elektronenleitende Schicht (ETL). Diese weist eine Schichtdicke von 30 nm in dieser Ausführungsform auf. Die elektronenleitende Schicht umfasst bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen einen Metallkomplex und eine organische Verbindung. Diese elektronenleitende Schicht ist erhältlich durch gemeinsames Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung. Die elektronenleitende Schicht übernimmt in dieser Ausführungsform die Funktion sowohl der elektroneninjizierenden Schicht wie auch der elektronen-transportierenden Schicht. Die Energieniveaus der elektronenleitenden Schicht liegen über den entsprechenden Energieniveaus der löcherblockierenden Schicht. Auf die elektronenleitende Schicht folgt eine Kathode aus Al. Werden nun Spannung an die Anode und die Kathode angelegt so werden

von der Anode Löcher und von der Kathode Elektronen in die löchertransportierende beziehungsweise elektronentransportierende Schicht induziert. Von dort aus wandern die positiven Ladungsträger, die „Löcher" und die Elektronen in die NPB-Schicht, welche mit dem phosphoreszierenden Stoff dotiert ist. Bei Rekombination der Löcher und der Elektronen auf dem roten Emitter werden Excitonen gebildet, welche den phosphoreszierenden Stoff zur Emission anregen können.

In den folgenden Figuren 5 bis 8 sind Messkurven sowohl erfindungsgemäßer Ausführungsformen mit Metallkomplex in der ETL, wie auch nicht erfindungsgemäßer Varianten ohne Metallkomplex in der ETL dargestellt. Hierbei wird jeweils die ETL variiert.

Figur 5 zeigt drei Messkurven (21, 22, 23) bei denen die Stromdichte J gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für diese Messkurve wurden drei OLED-Bauelemente gefertigt aus jeweils einer 120 nm dicken Indiumzinnoxidelektrode gefolgt von einer 150 nm dicken elektronenleitenden Schicht auf der eine 150 nm dicken Al-Elektrode angeordnet ist. Bei dieser Messung wurde für alle drei Messungen für die elektronenleitenden Schichten 3 der drei Bauelemente die gleiche organische Verbindung, nämlich die organische Verbindung der Struktur V, verwendet. Bei der Messkurve 21 liegt in der organischen Verbindung V ein Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex vor. In der Messkurve 22 liegt der Anteil an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex bei nur noch 1 mol-%. Die Messkurve 23 wurde mit der reinen organischen Verbindung V durchgeführt, also ohne Metallkomplex. Die in Figur 5 dargestellte Grafik zeigt, dass bereits mit einem Anteil von 1 mol-% (Messkurve 22) am Metallkomplex bei höheren Spannungen sehr gute Stromdichten

erreicht werden können. Auch bei geringer Spannung sind die Stromdichten, welche bereits mit 1 mol-% des Metallkomplex erzielt werden (Messkurve 22) bereits deutlich besser als die Stromdichten, welche mit der reinen organischen Verbindung erzielt werden (Messkurve 23). Die Stromdichten, welche in der Messkurve 21 mit dem 10 mol-%igen Gehalt an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ erzielt werden, liegen über dem gesamten Messbereich deutlich über den entsprechenden Werten bei gleicher Spannung der anderen beiden Messkurven 22 und 23. Figur 5 zeigt hiermit deutlich den Einfluss des Metallkomplexes auf die Stromdichte. Die vom dem Metallkomplex zusätzlich bereitgestellten "freien" Elektronen können somit einen entscheidenden Beitrag zum Elektronentransport im OLED-Bauelement leisten.

Figur 6 zeigt drei Messkurven (31, 32, 33) bei denen die Lumineszenz L gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für die drei Messkurven wurden drei Bauelemente gefertigt, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei unterschiedlichen Messkurven wurde jeweils das Material für die elektronenleitende Schicht variiert. Für die Messkurve 31 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 32 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 33 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I und mit einer zusätzlichen Schicht zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode von einer Dicke von 0,7 nm aus LiF verwendet. In der Messkurve 33 liegt somit in der elektronenleitenden Schicht kein Metallkomplex vor. Aus Figur 6 ist deutlich ersichtlich,

dass in den Messkurven 31 und 32 also die Messkurven in den der Metallkomplex jeweils mit 10 mol-% in der elektronenleitenden Schicht vorhanden ist, bessere Lumineszenzen erreicht werden als mit der elektronenleitenden Schicht die nur aus der reinen organischen Verbindung besteht. In dieser Versuchsanordnung wurden mit der organischen Verbindung II noch bessere Werte erzielt, als mit der organischen Verbindung I. Aus Figur 6 ist klar ersichtlich, dass der Metallkomplex eine positive Auswirkung auf die Lumineszenz hat, was aus dem direkten Vergleich der Messkurven 32 und 33 hervorgeht.

Figur 7 zeigt drei Messkurven (41, 42, 43) bei denen die Strahlungseffizienz E gegen die Lumineszenz L aufgetragen ist. Der Aufbau der Bauelemente, die für diese Messkurven verwendet wurden, entspricht dem Aufbau wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Die Materialien der elektronenleitenden Schicht wurden von Messkurve zu Messkurve variiert. In der Messkurve 41 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 42 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Die Messkurve 43 zeigt die Ergebnisse der Messung eines Bauelements unter Verwendung der organischen Verbindung I, jedoch ohne einen Metallkomplex. Das Bauelement der Messkurve 43 umfasst zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode zusätzlich eine Schicht aus LiF von einer Dicke von 0,7 nm. Wie aus Figur 7 deutlich zu erkennen ist, weisen die Messkurven 41 und 42 bei den die elektronenleitende Schicht neben der organischen Verbindung jeweils zusätzlich einen Gehalt von 10 mol% an dem Metallkomplex aufweisen, eine

deutlich verbesserte Effizienz gegenüber der Messkurve 43 mit der elektronenleitenden Schicht auf, die keinen Metallkomplex umfasst. Aus den Messwerten in Figur 7 ist somit deutlich zu erkennen, dass die Effizienz des Bauelements durch den Metallkomplex, welcher zusammen mit der organischen Verbindung verdampft wurde, deutlich gesteigert werden kann.

Figur 8 zeigt drei Messkurven (51, 52, 53) bei dem die Lumineszenz L gegen die Zeit t aufgetragen ist. Die „Lebenszeit" ist definiert als 50%-Wert der ursprünglich eingestellten Helligkeit, in diesem Fall 1000 cd/m². Unterschreitet ein Bauelement denn Schwellenwert von 500 cd/m² so gilt es als nicht mehr einsetzbar, seine „Lebenszeit" wird als abgelaufen angesehen. Für die Messkurven wurden jeweils Bauelemente verwendet, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in der Figurenbeschreibung zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei Messkurven wurde jeweils die elektronenleitende Schicht variiert. In der Messkurve 51 wurde ein Bauelement verwendet, bei dem die elektronenleitende Schicht nur aus der organischen Verbindung I besteht. Das Bauelement weist zusätzlich zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode eine weitere Schicht von einer Dicke von 0,7 nm LiF auf. In der Messkurve 52 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 52 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Figur 8 zeigt deutlich, dass in den beiden Messkurven 52 und 53, bei denen die elektronenleitende Schicht einen Metallkomplex aufweist, deutlich bessere Lebenszeiten erzielt wurden, als in der Messkurve 51, bei der die elektronenleitende Schicht keinen Metallkomplex aufweist.

Bei dieser Messung konnte in der Messkurve 53 mit der organischen Verbindung II nochmals deutlich bessere Lebensdauern (> 2500 h) erzielt werden, als in der Messkurve 52 mit der organischen Verbindung I (235 h).

Die in den Figuren 5 bis 8 dargestellten Messkurven zeigen jeweils deutlich, dass die Anwesenheit des Metallkomplexes, welcher gemeinsam mit der organischen Verbindung zur Ausbildung einer elektronenleitenden Schicht verdampft wurde, positiven Einfluss auf die jeweils gemessenen elektrischen und optoelektronischen Parameter hat. Es konnte in den entsprechenden organisch elektronischen Bauelementen eine höhere Stromdichte, höhere Lumineszenz, bessere Effizienz sowie eine längere Lebensdauer durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung erzielt werden.

Die Figur 9 zeigt eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als organischer Feldeffekttransistor (OFET) ausgebildet ist. Auf dem Substrat 1 ist die erste Elektrode 2 angeordnet, welche als Gate-Elektrodenschicht ausgeformt ist. Auf die erste Elektrode 2 folgt eine Isolatorschicht 60, welche beispielsweise ein Dielektrikum umfassen kann. Die zweite Elektrode 4 ist als Source-Drain-Kontaktschichten ausgeformt und umfasst eine elektronenleitende Schicht. Zwischen Source- und Drain-Kontaktschicht ist ein Halbleiter 80 angeordnet, welcher aus einem lochleitenden Material besteht. Der organische Feldeffekttransistor umfasst des Weiteren eine Deckschicht 70, die beispielsweise zur Verkapselung dienen kann.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand von Ausführungsbeispielen beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neues Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn das Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen genannt ist.

Patentansprüche

1. Organisches elektronisches Bauelement, umfassend
- ein Substrat (1),
- eine erste Elektrode (2),
- eine zweite Elektrode (4),
- eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes, welcher ein Metallzentralatom umfasst, mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

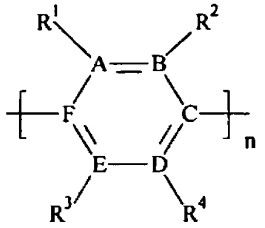
2. Organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, wobei durch das gemeinsame Verdampfen die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

3. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Metallkomplex mehr als ein Metallzentralatom umfasst.

4. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Metallzentralatom oder die Metallzentralatome ausgewählt sind aus Cr, Mo oder W.

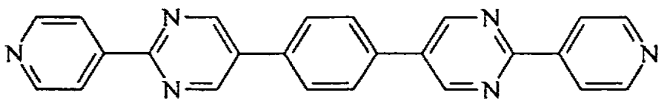
5. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung einen Heteroaromaten umfasst, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

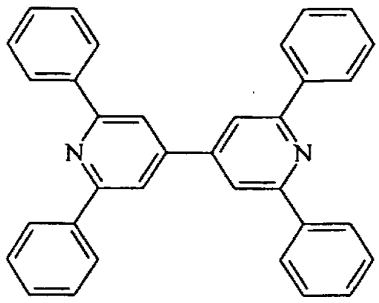
6. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung die allgemeine Formel aufweist:



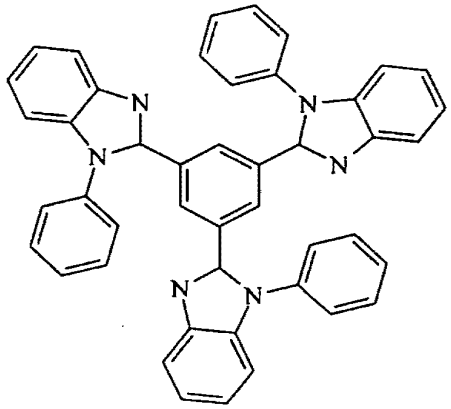
hierbei
- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

7. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:

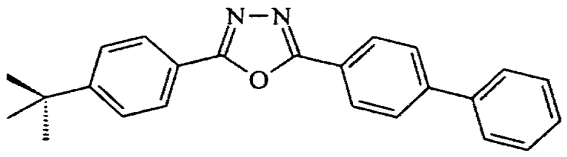
 I



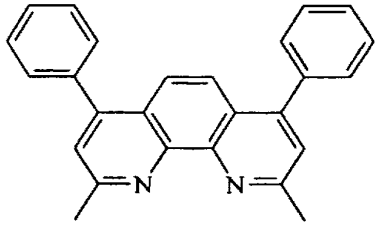
II



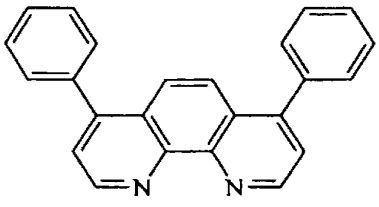
III



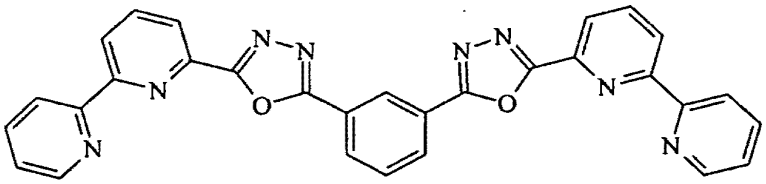
IV



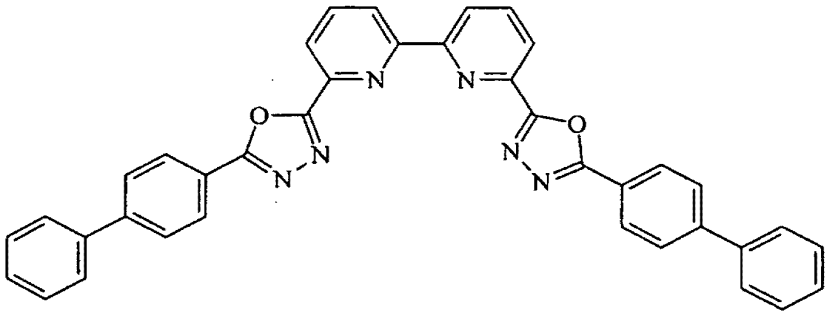
V



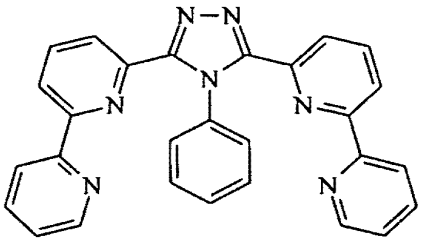
VI



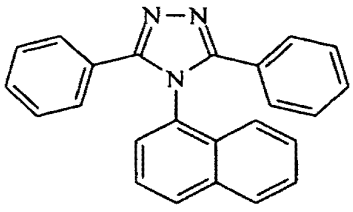
VII



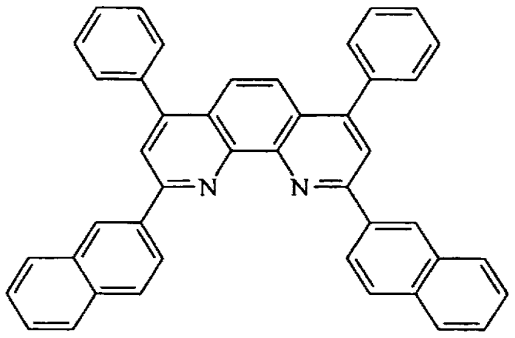
VIII



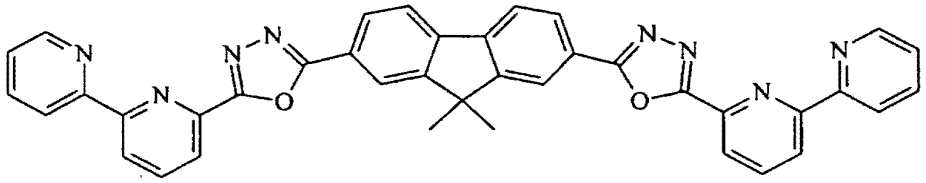
IX



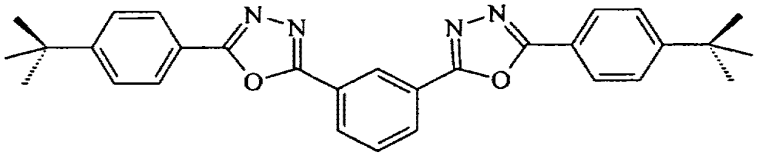
X



XI

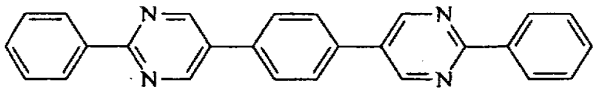


XII

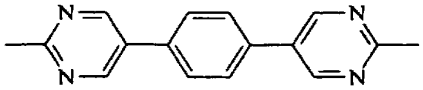


XIII

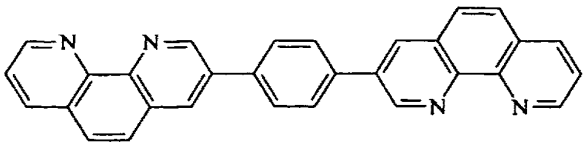
8. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



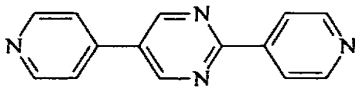
XIV



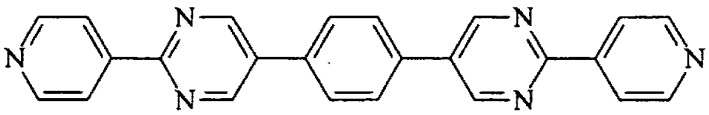
XV



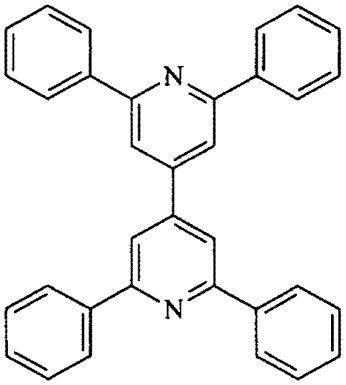
XVI



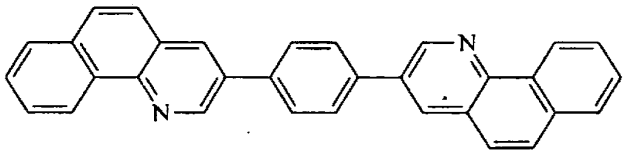
XVII



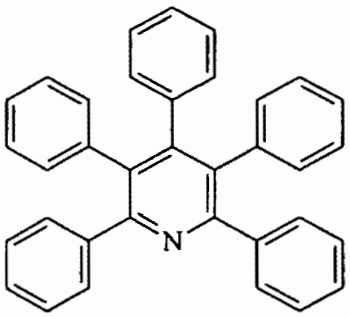
I



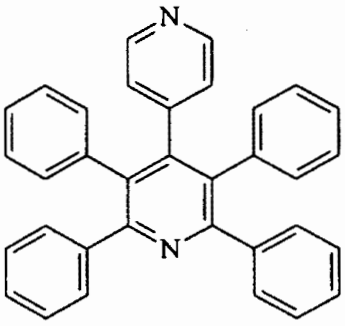
II



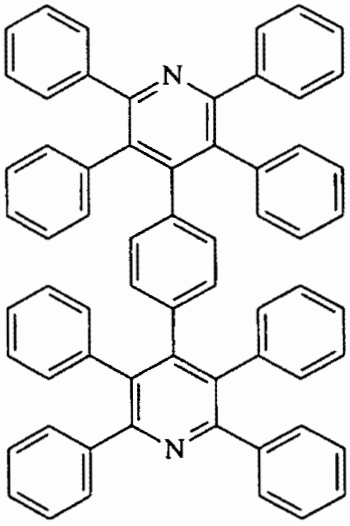
XVIII



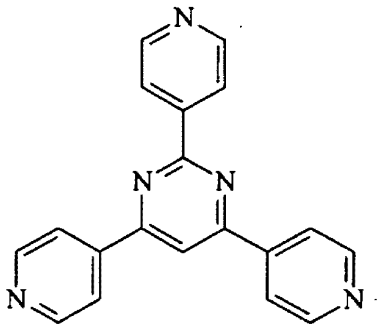
XIX



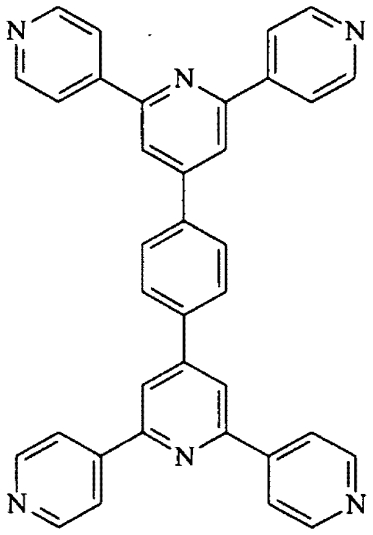
XX



XXI



XXII



XXIII

9. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird.

10. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

ausgebildet als organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (5) umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:
A) Bereitstellen eines Substrates (1),
B) Aufbringen einer ersten Elektrode (2),
C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht (3) auf dem Substrat (1),
D) Aufbringen einer zweiten Elektrode (4),
wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (3) durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
wobei beim gleichzeitigen Verdampfen die organische Verbindung in der Gasphase an den Metallkomplex koordiniert.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht (3) durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und organischer Verbindung beim Verdampfen gesteuert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
wobei die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex koordiniert.

Zusammenfassung

Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Signifikante Figur: Fig. 1

FIG 1

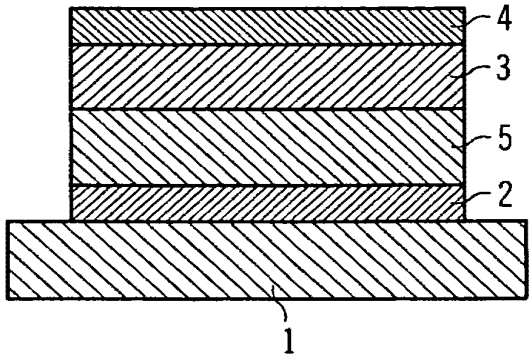


FIG 2

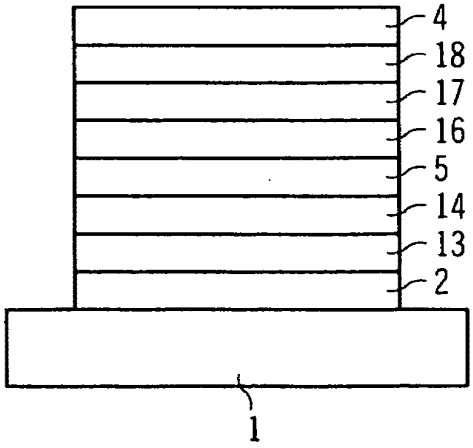
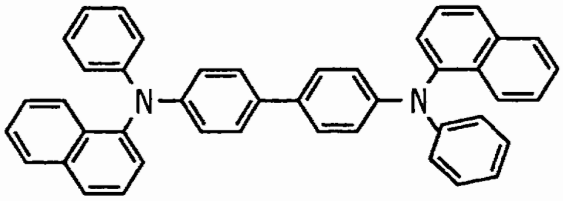
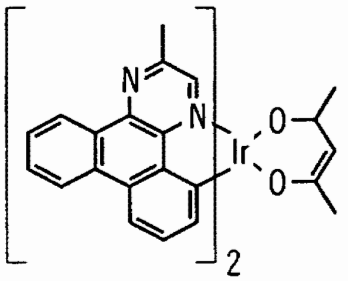


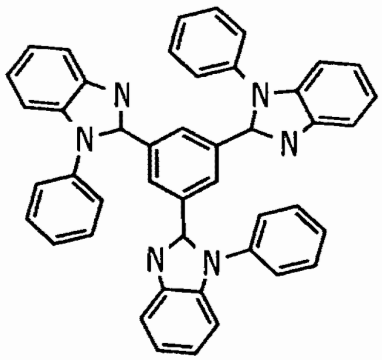
FIG 3



NPB



Ir(ac)



TPBI

FIG 4

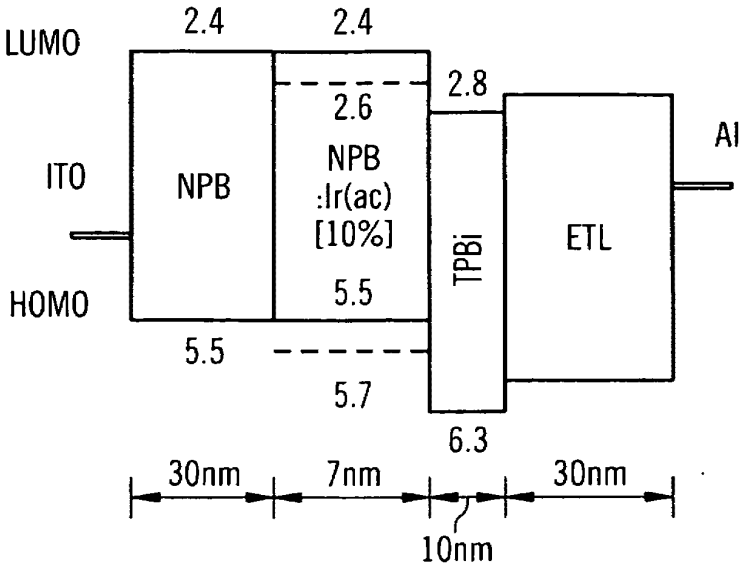

LUMO
2.4
2.4
2.8
2.6
NPB
:Ir(ac)
[10%]
Al
ITO
NPB
TPBi
ETL
HOMO
5.5
5.5
5.7
6.3
30nm
7nm
30nm
10nm

FIG 5

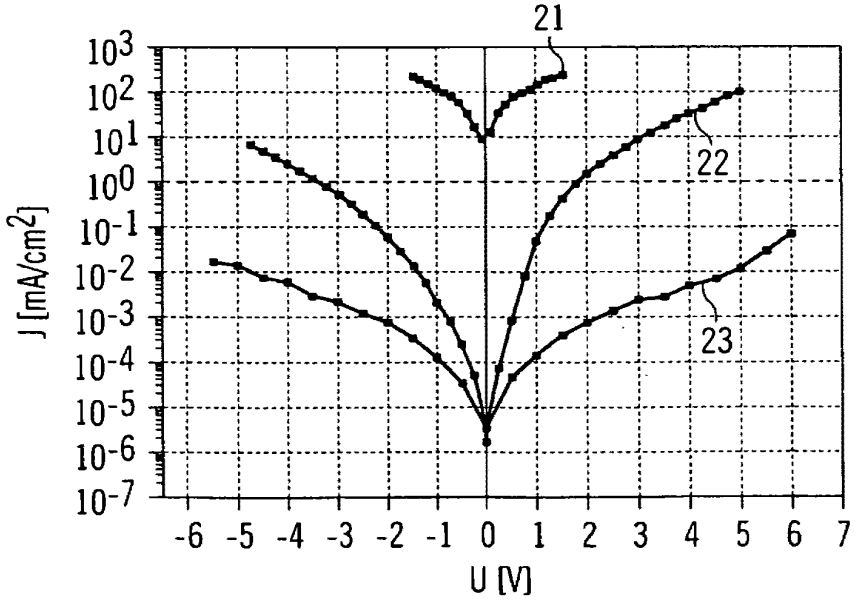

21
22
23
J [mA/cm²]
U [V]

FIG 6

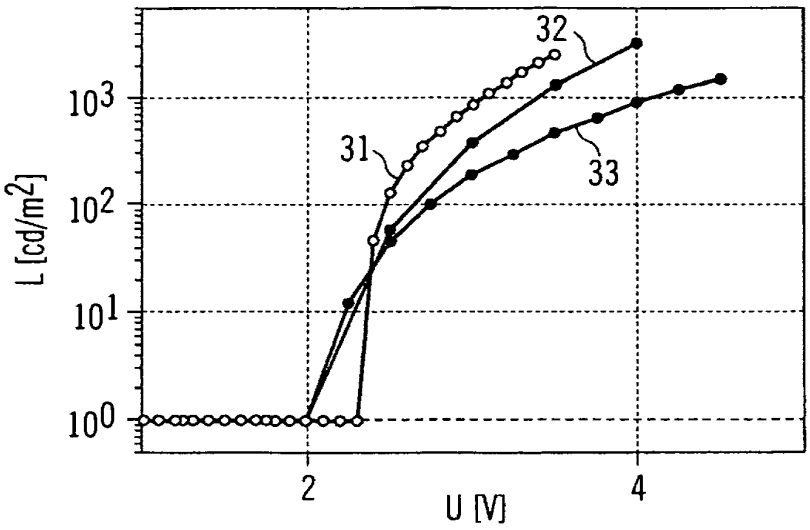

32
31
33
10^3
10^2
10^1
10^0
L [cd/m^2]
2
4
U [V]

FIG 7

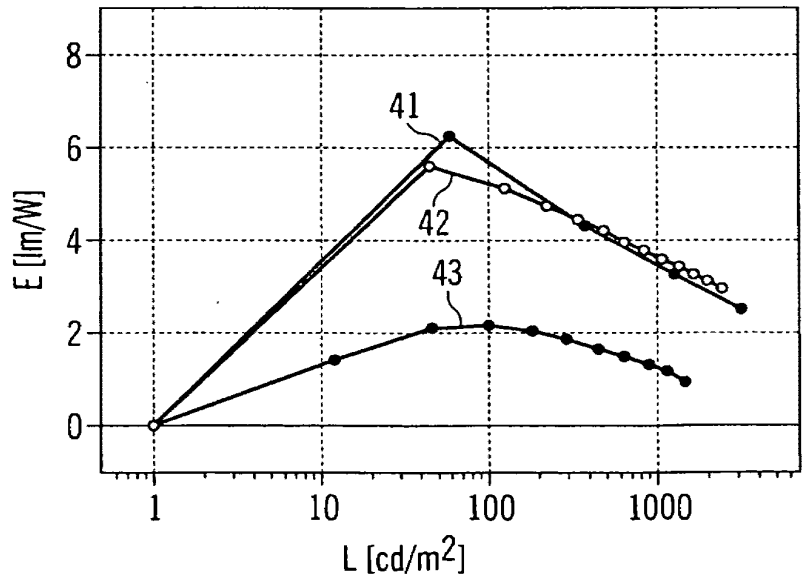

41
42
43
8
6
4
2
0
E [lm/W]
1
10
100
1000
L [cd/m^2]

FIG 8

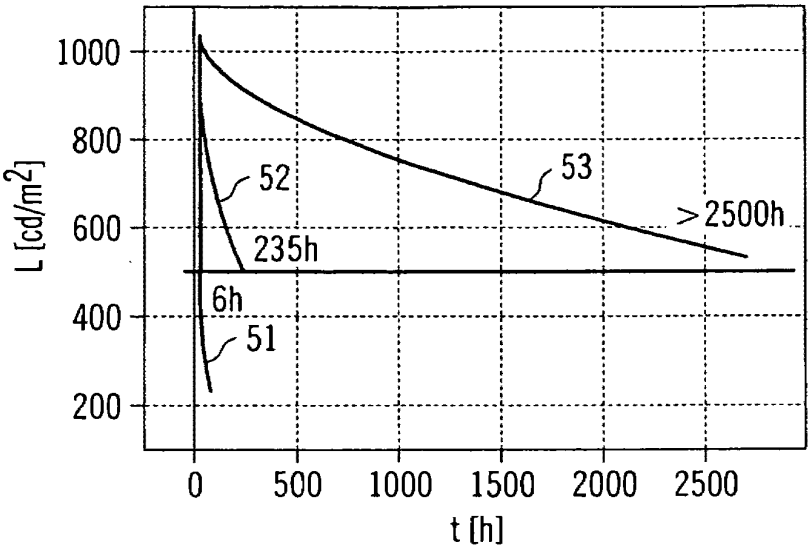
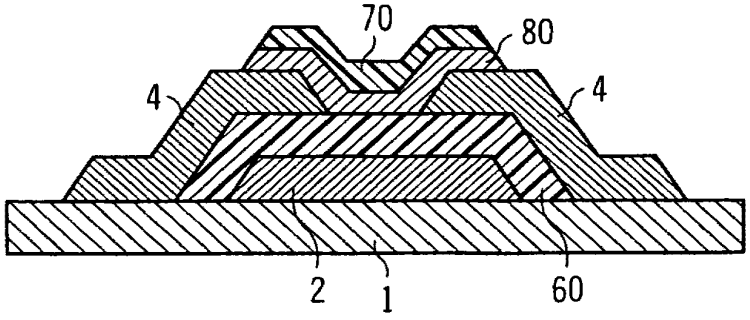

1000
800
600
400
200
L [cd/m²]
52
53
>2500h
235h
6h
51
0
500
1000
1500
2000
2500
t [h]

FIG 9


70
80
4
4
2
1
60

13-2-2	Prüfergebnisse Staaten	Grün? Folgende(r) Staat(en) ist/sind nicht bestimmt worden: DE.
13-2-3	Prüfergebnisse Namen	Grün? Anmelder 1: Telefonnr. nicht angegeben
	Prüfergebnisse Namen	Grün? Anmelder 1: Telefaxnr. nicht angegeben
	Prüfergebnisse Namen	Grün? Anwalt 1: Das Kästchen zur E-Mail-Ermächtigung wurde nicht angekreuzt. Diese E-Mail-Adresse wird lediglich für die Art Mitteilungen benutzt, die auch per Telefonanruf gemacht werden könnten.
13-2-7	Prüfergebnisse Inhalt	Grün? Das Anmeldeamt kann eine Vollmacht oder eine Kopie einer allgemeinen Vollmacht verlangen, wenn nicht mindestens einer der Anmelder den Antrag unterzeichnet hat. Bitte wenden Sie sich für weitere Auskünfte an das Anmeldeamt.
13-2-8	Prüfergebnisse Gebühren	Grün? Bitte bestätigen, daß das Gebührenverzeichnis in der zur Zeit geltenden Fassung benutzt wurde
	Prüfergebnisse Gebühren	Grün? Bitte überprüfen, daß geänderte Gebührenbeträge richtig sind

PCT/DE 2009/001359

EPPING · HERMANN · FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH

12. 11. 09

REC'D 02 DEC 2009
WIPO PCT

EPPING · HERMANN · FISCHER · Ridlerstr. 55 · D-80339 München

Deutsches Patent- und Markenamt

80297 München

Ihr Zeichen:	Unser Zeichen:	München,
	P2008,1056 WO N	12. November 2009 (UHS/BFS)

WO-Patentanmeldung Nr. PCT/DE2009/001359
Anmelder: OSRAM Opto Semiconductors GmbH
Bescheid vom 30. Oktober 2009

Hiermit wird mitgeteilt, dass die Bezeichnung der oben genannten Patentanmeldung die in der Überschrift der Beschreibung genannten Bezeichnung ist, d.h. „Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung".

EPPING HERMANN FISCHER
Patentanwaltsgesellschaft mbH

M. Worbs

Dr. Michael Worbs
Patentanwalt
AV Nr. 435/02 / Ang-AV Nr. 747/05

WIPO
gem. Regel 91.1.
RO/DE
23. 11. 09

Platsch
Sachbearbeiterin im gehobenen Dienst

Patentanwälte
European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys
European Design Attorneys

BÜRO MÜNCHEN
Ridlerstraße 55
D - 80339 München
Fon +49 89 50 03 29 - 0
Fax +49 89 50 03 29 - 99

BÜRO REGENSBURG
Galgenbergstraße 2b
D - 93053 Regensburg
Fon +49 941 70 54 99 - 0
Fax +49 941 70 54 99 - 9

BRIEFADRESSE
Postfach 200734
D - 80007 München

E-MAIL
info@ehf-patent.com

BANK
HypoVereinsbank München
Kontonummer 383 89 530
Bankleitzahl 700 202 70

GESCHÄFTSFÜHRER
Dr.-Ing. Wilhelm Epping
Dipl.-Ing. Uwe Hermann
Dipl.-Ing. Volker Fischer
Dipl.-Phys. Richard Schachtner
Dipl.-Ing. Alwin Rietzler
Dr.rer.nat. Michael Lettenberger

VAT DE227365227
Steuernummer 134/10111
Sitz der Gesellschaft: München
Amtsgericht München
HRB 148733

www.ehf-patent.com

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)* 10 November 2009 (10.11.2009)	
Applicant's or agent's file reference P20081056WON	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/DE2009/001359	International filing date *(day/month/year)* 25 September 2009 (25.09.2009)
International publication date *(day/month/year)* **Not yet published**	Priority date *(day/month/year)* 26 September 2008 (26.09.2008)
Applicant OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. *(If applicable)* The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote **a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. *(If applicable)***An asterisk (*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes **a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
26 September 2008 (26.09.2008)	10 2008 049 286.8	DE	05 November 2009 (05.11.2009)
07 November 2008 (07.11.2008)	10 2008 056 391.9	DE	05 November 2009 (05.11.2009)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Agnes Wittmann-Regis
e-mail PT06.PCT@WIPO.INT
Telephone No. +41 22 338 74 06

SDC EX. 1002 - 312/1378

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: ANMELDEAMT

An

WIPO
World Intellectual Property Organization
34, Chemin des Colombettes

CH - 1211 Genf 20
Schweiz

PCT

AUFFORDERUNG ZUR BESEITIGUNG VON MÄNGELN DER INTERNATIONALEN ANMELDUNG

(Artikel 3 (4) i) und 14 (1) sowie Regel 26 PCT)

	Absendedatum *(Tag/Monat/Jahr)* 30. Okt. 2009
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P20081056WON	**ANTWORT FÄLLIG** innerhalb von **ZWEI MONATEN** ab obigem Absendedatum.
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 2009/001359	Internationales Anmeldedatum *(Tag/Monat/Jahr)* 25. September 2009
Anmelder OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH	

1. ☒ Der Anmelder wird **aufgefordert**, die Mängel **in der eingereichten Fassung der internationalen Anmeldung** innerhalb der oben angegebenen Frist zu beseitigen; sie sind aufgeführt im beiliegenden
   - ☒ Anhang A
   - ☐ Anhang B1 **(Text der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung)**
   - ☐ Anhang C1 **(Zeichnungen der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung)**

2. ☐ Der Anmelder wird **aufgefordert**, die Mängel in der nach Regel 12.3 oder 12.4 eingereichten **Übersetzung der internationalen Anmeldung** innerhalb der oben angegebenen Frist zu beseitigen; sie sind aufgeführt im beiliegenden
   - ☐ Anhang A
   - ☐ Anhang B2 **(Text der Übersetzung der internationalen Anmeldung)**
   - ☐ Anhang C2 **(Zeichnungen der Übersetzung der internationalen Anmeldung)**

Weitere Anmerkungen (falls erforderlich):

BERICHTIGUNG VON MÄNGELN

Wenn es sich nicht um einen Mangel im Antrag handelt, ist jede Berichtigung auf einem Ersatzblatt mit einem Begleitschreiben einzureichen, in dem auf den Unterschied zwischen dem auszutauschenden Blatt und dem Ersatzblatt hingewiesen wird. Ist der Mangel im Antrag enthalten, kann die Berichtigung lediglich in einem Schreiben niedergelegt werden, wenn sie so beschaffen ist, dass sie deutlich erkennbar in das Aktenexemplar des Antrags übertragen werden kann (Regel 26.4 PCT).

ACHTUNG

Werden die Mängel nicht beseitigt, so gilt die internationale Anmeldung im Anmeldeamt als zurückgenommen (weitere Einzelheiten sind Regel 26.5 zu entnehmen).

Ein Exemplar dieser Aufforderung mit etwaigen Anlagen ist übermittelt worden an das Internationale Büro
☐ und die Internationale Recherchenbehörde.

Name und Postanschrift des Anmeldeamts **DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT** 80297 München Telefaxnr. (0 89) 21 95 - 22 21	Bevollmächtigte Bedienstete Platsch Telefonnr. (0 89) 21 95 - 2583/sa

Formblatt PCT/RO/106 (April 2007)
4.07

ANHANG A ZU FORMBLATT PCT/RO/106

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/001359

Das Anmeldeamt hat in der eingereichten Fassung der internationalen Anmeldung folgende Mängel festgestellt:

1. Hinsichtlich der **Unterschrift** der internationalen Anmeldung (Regeln 4.15, 26.2**bis** a) und 90.4) ist der Antrag

a) ☐ nicht vom Anmelder oder bei mehreren Anmeldern nicht mindestens von einem von ihnen unterzeichnet*.

b) ☐ ohne die in der Kontrolliste in Feld Nr. IX des Antrags genannte Erklärung mit der Begründung für das Fehlen der Unterschrift eines Anmelders bei Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika eingereicht worden.

c) ☐ zwar von dem vorgeblichen Anwalt/gemeinsamen Vertreter unterzeichnet, doch kann dieser nicht als solcher gelten, da

☐ der internationalen Anmeldung keine Vollmacht über seine Bestellung beigefügt ist.

☐ die der internationalen Anmeldung beigefügte Vollmacht nicht von allen Anmeldern unterzeichnet ist.

d) ☐ Sonstiges **(bitte erläutern)**

* Die Regel 4.15 erfordert zwar, dass alle Anmelder den Antrag unterzeichnen müssen (z. B. einschließlich aller Erfinder/Anmelder bei Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika), für die Zwecke des Artikels 14 (1) a) i) reicht es bei mehreren Anmeldern jedoch aus, wenn einer von ihnen den Antrag unterzeichnet (Regel 26.2**bis** a)).

Der Anmelder wird allerdings darauf hingewiesen, dass das für das jeweilige Bestimmungsamt geltende nationale Recht für die Bearbeitung der internationalen Anmeldung in der nationalen Phase verlangen kann, dass der Anmelder die Bestätigung der internationalen Anmeldung durch die Unterschrift eines für den Bestimmungsstaat angegebenen Anmelders, der den Antrag nicht unterzeichnet hat, übermittelt (Regel 51**bis**.1 a) vi)).

2. Hinsichtlich der Angaben über den **Anmelder***, der nach Regel 19.1 berechtigt ist, die internationale Anmeldung beim Anmeldeamt einzureichen (Regeln 4.4, 4.5 und 26.2 bis b)) gibt der Antrag

a) ☐ den Namen des Anmelders nicht ordnungsgemäß an **(bitte erläutern)**:

b) ☐ die Anschrift des Anmelders nicht an.

c) ☐ die Anschrift des Anmelders nicht ordnungsgemäß an **(bitte erläutern)**:

d) ☐ die Staatsangehörigkeit des Anmelders nicht an.

e) ☐ den Sitz oder Wohnsitz des Anmelders nicht an.

☐ Weitere Bemerkungen zu den Angaben über andere Anmelder (falls zutreffend):

* Die Regeln 4.4 und 4.5 erfordern zwar Angaben über den Anmelder oder, wenn mehrere Anmelder beteiligt sind, über jeden Anmelder, für die Zwecke des Artikels 14 (1) a) ii) reicht es bei mehreren Anmeldern jedoch aus, wenn die nach Regel 4.5 a) ii) und iii) verlangten Angaben für einen von ihnen gemacht werden, der nach Regel 19.1 berechtigt ist, die internationale Anmeldung beim Anmeldeamt einzureichen (Regel 26.2**bis** b)).
Der Anmelder wird allerdings darauf hingewiesen, dass das für das jeweilige Bestimmungsamt geltende nationale Recht für die Bearbeitung der internationalen Anmeldung in der nationalen Phase verlangen kann, dass der Anmelder fehlende, nach Regel 4.5 a) ii) und iii) erforderliche Angaben in Bezug auf einen Anmelder für den Bestimmungsstaat übermittelt (Regel 51bis.1 a) vii)).

3. **Sprache** anderer Teile der internationalen Anmeldung als die Beschreibung und die Patentansprüche (Regeln 12.1 c) und 26.3**ter** a) und c))

a) ☐ Der **Antrag** ist nicht in einer Veröffentlichungssprache abgefasst, die vom Anmeldeamt zugelassen ist; das Anmeldeamt lässt folgende Sprache(n) zu: Deutsch

b) ☐ Die **Textbestandteile der Zeichnungen** sind nicht in der Sprache abgefasst, in der die internationale Anmeldung zu veröffentlichen ist, nämlich: Deutsch

c) ☐ Die **Zusammenfassung** ist nicht in der Sprache abgefasst, in der die internationale Anmeldung zu veröffentlichen ist, nämlich: Deutsch

4. Die **Bezeichnung** der Erfindung

a) ☐ ist in Feld Nr. I des Antrags nicht angegeben (Regel 4.1a)).

b) ☐ ist oben auf dem ersten Blatt der Beschreibung nicht angegeben (Regel 5.1 a)).

c) ☒ in Feld Nr. I des Antrags ist nicht mit der Bezeichnung in der Überschrift der Beschreibung identisch (Regel 5.1 a)).

Antrag: "...Verfahren zur Herstellung" Beschreibung: "... Verfahren zu dessen Herstellung"

5. **Zusammenfassung** (Regeln 8 und 26.1 b))

☐ Die internationale Anmeldung enthält keine Zusammenfassung.

SDC EX. 1002 - 314/1378

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

EPPING HERMANN FISCHER
PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
Ridlerstrasse 55
80339 München
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)*	IMPORTANT NOTIFICATION
09 November 2009 (09.11.2009)	
Applicant's or agent's file reference	International application No.
P20081056WON	PCT/DE2009/001359

The applicant is hereby **notified** that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH (for all designated States except US)
SCHMID, Guenter et al (for US)

International filing date: 25 September 2009 (25.09.2009)

Priority date(s) claimed: 26 September 2008 (26.09.2008)
07 November 2008 (07.11.2008)

Date of receipt of the record copy by the International Bureau: 05 November 2009 (05.11.2009)

List of designated Offices:

AP: BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW
EA: AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR
OA: BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

ATTENTION: The applicant should carefully check the data appearing in this notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau. **In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex**, relating to:

- time limits for entry into the national phase - **see updated important information (as of April 2002)**
- requirements regarding priority documents (if applicable)

A copy of this notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 89 70

Authorized officer
Daenger Frederic
e-mail pt06.pct@wipo.int
Telephone No. +41 22 338 74 06

SDC EX. 1002 - 315/1378

INFORMATION ON ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the **"national phase" must be entered** before each of the designated Offices indicated on the cover sheet of this notification by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by Articles 22 and 39 and the applicable national laws. In addition, the applicant may also have to comply with **other special requirements** applicable in certain Offices. It is the **applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

The **applicable time limit** for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph**, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of 19 months from the priority date (see Article 39(1)), but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, **time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time**, in respect of certain designated or elected Offices. For **regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit)**, Office by Office, refer to the *PCT Gazette* ("Section IV" part published on a weekly basis), to the *PCT Newsletter* (on a monthly basis) and to the relevant National Chapters in Volume II of the *PCT Applicant's Guide* (the paper version of which is updated usually twice a year and the Internet version of which is updated usually on a weekly basis). Finally, a cumulative table of all applicable time limits for entering the national phase is available from WIPO's Internet site, via links from various pages of the site, including those of the *Gazette*, *Newsletter* and *Guide*, at http://www.wipo.int/pct/en/index.html.

Information about the requirements for **filing a demand for international preliminary examination** is set out in the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before the date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau and if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances (Rule 17.1(c)).

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit (and all other PCT time limits) is the filing date of the earliest application whose priority is claimed (Article 2(xi)(b)).

SDC EX. 1002 - 316/1378

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE2009/001359

International filing date: 25 September 2009 (25.09.2009)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2008 056 391.9
Filing date: 07 November 2008 (07.11.2008)

Date of receipt at the International Bureau: 05 November 2009 (05.11.2009)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)

World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/DE 2009/001359

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Prioritätsbescheinigung
DE 10 2008 056 391.9
über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:	10 2008 056 391.9
Anmeldetag:	07. November 2008
Anmelder/Inhaber:	OSRAM Opto Semiconductors GmbH, 93055 Regensburg/DE
Bezeichnung:	Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung
Priorität:	26. September 2008 DE 10 2008 049 286.8
IPC:	C 09 K 11/06, H 01 L 51/54

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 07. November 2008 eingereichten Unterlagen dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopierverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 9. Oktober 2009
Deutsches Patent- und Markenamt
Die Präsidentin
Im Auftrag

Weiss

SDC EX. 1002 - 318/1378

Beschreibung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Diese Patentanmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldung 10 2008 049 286.8, deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird.

Es wird ein organisches elektronisches Bauelement nach dem Anspruch 1 angegeben.

Ein weit verbreitetes Problem in organischen elektronischen Bauelementen ist es eine Schicht bereitzustellen, welche eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit besitzt. Die Elektronenleitfähigkeit in dem Bauelement ist oft die ausschlaggebende Größe für die Effizienz und Lebensdauer des Bauelements. Bei einer organischen LED (OLED) werden durch die Rekombination von Elektronen und Löchern Excitonen gebildet, welche Substanzen zur Emission von Strahlung anregen können. Bei solchen Bauelementen hängt auch die Lumineszenz direkt von der Excitonendichte ab und diese wiederum von der Rekombination von Elektronen und Löchern. In manchen Bauelementen werden zum Elektronentransport rein kristalline Schichten verwendet. Diese rein kristallinen Schichten haben den Nachteil, dass sie Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsträger immer den Weg des kleinsten Widerstandes wählen. Somit kommt es zum ungleichmäßigen Elektronenfluss in dieser Schicht. An den Stellen, wo ein deutlich erhöhter Elektronenfluss auftritt, kann es zu Überhitzung in der Schicht kommen und somit zur Schädigung. Im Fall von elektrolumineszierenden Bauelementen führt dieser

ungleicher Elektronenfluss des Weiteren zu einer inhomogenen Abstrahlung. In den Bereichen wo ein höherer Elektronenfluss auftritt und mehrere Excitonen gebildet werden, emittiert das Bauelement mehr Strahlung und ist somit heller als in den Bereichen wo ein niedriger Elektronenfluss vorliegt.

Eine Aufgabe von Ausführungsformen der Erfindung besteht darin, eine elektronenleitende Schicht in einem organischen elektronischen Bauelement bereitzustellen, welche eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements sind Gegenstand weiterer Patentansprüche.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, und eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung wechselwirken diese beiden Verbindungen in der Gasphase oder beim zusammentreffen auf der Substratoberfläche untereinander. Diese Wechselwirkung führt zu einer Koordination der Verbindungen untereinander. Die Verbindungen werden im koordinierten Zustand abgeschieden, so dass eine Schicht ausgebildet wird, in der eine Nahordnung vorliegt. Unter Nahordnung ist zu verstehen,

dass nicht die gesamte Schicht an sich kristallin ist, aber um den Metallkomplex in seinem direkten Umfeld die organischen Verbindungen nach einem bestimmten Muster angeordnet sind, welches von dem gewählten Metallkomplex und der organischen Verbindung abhängt. Die gesamte Schicht an sich ist jedoch amorph und weist somit keine Fernordnung auf. Über die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplexe, und der damit verbundenen Überlappung der Orbitale, können über einen Metallkomplex-Liganden-Elektronentransfer zusätzliche Elektronen vom Metall auf den Liganden übertragen werden (Metall-Ligand-Charge-Transfer-Komplex). Diese Elektronen können für den Elektronentransport im organischen elektronischen Bauelement zur Verfügung stehen. Durch die Erhöhung der "freien" Elektronen wird die Elektronenleitfähigkeit im Bauelement deutlich verbessert. Dies führt zu einer Erhöhung der Effizienz und der Lebensdauer des organischen elektronischen Bauelements.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements koordiniert die organische Verbindung an das Metallatom.

Die Koordination der organischen Verbindung an das Zentralatom kann direkt über ein weiteres Atom erfolgen oder aber auch über ein aromatisches System. Bei oder nach der Koordination der organischen Verbindung wird vorzugsweise keiner der zuvor vorhandenen Liganden des Metallkomplexes abgespalten, es findet also kein Ligandenaustausch statt. Der Metallkomplex ist also in der Lage weitere zusätzliche Liganden aufzunehmen und weist damit am Zentralatom freie Koordinationsstellen auf, die durch weitere Liganden belegt werden können.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schrift von F.A. Cotton verwiesen (F.A. Cotton et al., Organometallics, 1999, 18, 2724-2726). In der Publikation von Cotton wird aufgezeigt wie ein Aromat, in diesem Fall einen sechsfach methylierten Benzolring, an einen Rhodiumkomplex koordiniert. Es wird beschrieben, dass es durch die Koordination des aromatischen Systems zu einer Kettenbildung kommen kann, wobei zwei Metallkomplexe durch eine organische Verbindung verbrückt werden. Der Aromat steht hierbei senkrecht oder fast senkrecht zwischen benachbarten, verbrückten Metallkomplexen.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst der Metallkomplex mehr als ein Zentralatom.

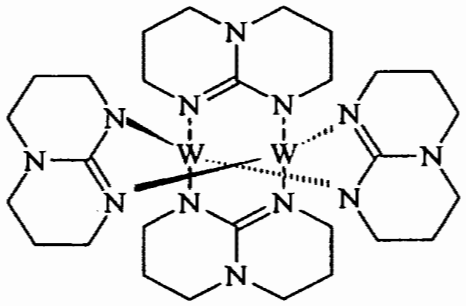
Das Vorhandensein von mehr als einem Zentralatom verbessert die Möglichkeit, dass mehrere organische Verbindungen gleichzeitig an den Metallkomplex koordinieren. Vorzugsweise weist der Metallkomplex zwei Metallzentralatome auf. In diesem Fall weißt jedes der beiden Zentralatome eine Koordinationsstelle auf, ohne dass es zur sterischen Behinderung kommt. Die beiden Zentralatome des Metallkomplexes können hierbei untereinander wechselwirken oder auch nicht. Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen eignen sich besonders gut zur Ausbildung von Ketten. In diesem Zusammenhang ist nochmals auf die Publikation von Cotton in Organometallics verwiesen. Hier wird die Kettenbildung eines Metallkomplexes mit zwei Rhodiumzentralatomen betrachtet. Es ist eine kettenartige Abfolge von Metallkomplexen und von zwei benachbarte Komplexe verbrückenden Aromaten dargestellt. Hierbei steht der Aromat senkrecht zwischen den Metallkomplexen, und die Rh-Rh-Achse senkrecht auf dem Aromaten. Für eine erfindungsgemäße Ausführungsform sind die

Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen, die in der Verlängerung der Zentralatomachse noch keine Liganden aufweisen, bevorzugt, so dass das Zentralatom noch zwei freie bevorzugt gegenüberliegende Koordinationsstellen aufweist. Dies ist beispielsweise für den Rhodiumkomplex in der Publikation von Cotton gegeben. Für solche Metallkomplexe ist es aus sterischen Gründen besonders einfach, in Verlängerung der Zentralatomachse an beiden gegenüberliegenden Seiten zusätzliche Liganden anzulagern.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist das Zentralatom oder sind die Zentralatome ausgewählt aus: Cr, Mo oder W.

Hierbei ist W ein bevorzugtes Metallzentralatom. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Zentralatome im Metallkomplex W sind. Elemente Cr, Mo und W erweisen sich aus zwei Gründen als besonders vorteilhaft. Zum einen verfügen sie über die Möglichkeit mit zusätzlichen Liganden eine Koordination einzugehen, zum anderen haben ihre Metallkomplexe bei geeigneter Wahl der Liganden eine sehr niedrige Ionisationsenthalpie. Dies bedeutet, dass diese Metallkomplexe über eine hohe Bereitschaft und Möglichkeit verfügen, "freie" Elektronen bereitzustellen. Diese Elektronen können beispielsweise auf die zusätzlich gebundenen Liganden übertragen werden. Über diese Koordination und den damit verbundenen Metallkomplex-Ligand-Elektronentransfer (charge-transfer-complex) können der elektronenleitenden Schicht zusätzliche Elektronen zum Ladungstransport zur Verfügung gestellt werden. Über diesen Elektronen kann der Ladungstransport im organischen elektronischen Bauelement gesteigert werden was die Effizienz des Bauelements steigert. In diesem Zusammenhang sei auf eine

Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Science, Vol. 298, 2002, Seite 1971-1974) verwiesen. In dieser Publikation von Cotton wird ein $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex betrachtet wie er in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist:



Cotton zeigt in seiner Publikation, dass dieser Komplex zu den Verbindungen gehört, deren Elektronenkonfiguration geschlossene also aufgefüllte Elektronenschalen aufweist und trotzdem über ein extrem niedriges Ionisationspotential verfügt. Cotton zeigt des Weiteren, dass die Zentralatome in diesem Komplex sehr hohe Oxidationsstufen einnehmen können. Somit können von den beiden W-Zentralatomen viele Elektronen abgegeben werden.
In einer weiteren Publikation von Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, Seiten 121-126) wird von Cotton ein Syntheseweg für den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex aufgezeigt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten.

Vorzugsweise umfasst die organische Verbindung mehr als einen Heteroaromaten. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung

an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig zu koordinieren. Ein Heteroaromat hat gegenüber einem Aromaten den Vorteil, dass dieser nicht nur über das aromatische System (π-Elektronen) an ein Metallkomplex koordinieren kann, wie es in der Publikation von Cotton in Organometallics beschrieben wird, welche oben zitiert ist, sondern dass des Weiteren die Koordination auch direkt über das Heteroatom erfolgen kann. Je größer also die Anzahl der Heteroaromaten in der organischen Verbindung ist, desto größer ist die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen für einen Metallkomplex. Hierbei ist N ein bevorzugtes Heteroatom. N weist aufgrund des meist freien Elektronenpaares ein sehr gutes Koordinationsvermögen gegenüber Metallkomplexen auf.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

Unter C-C-Bindung ist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu verstehen, der Heteroaromat und der Aromat sind also nicht kondensiert. Ein derartiges System, bei dem der Heteroaromat mit weiteren Aromaten über C-C-Einfachbindungen verknüpft ist, hat gegenüber den kondensierten Systemen den Vorteil, dass es sterisch nicht so anspruchsvoll und voluminös ist, und somit leichter an einen Metallkomplex koordinieren kann, beziehungsweise besser an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig koordinieren kann. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

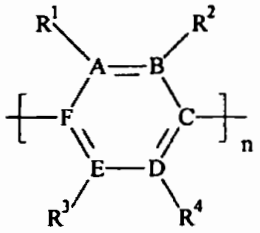
Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung

nur Heteroaromaten, welche keine kondensierten Systeme ausbilden. Die Heteroaromaten sind also nicht mit anderen heteroaromatischen oder aromatischen Systemen kondensiert. Auch hier ergibt sich wieder der sterische Vorteil der nicht-kondensierten Systeme gegenüber den kondensierten Systemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten mit einem oder zwei Heteroatomen. Unter Heteroaromat ist ein gesamtes kondensiertes System zu verstehen. Das Heteroatom bzw. die Heteroatome im Heteroaromat sind vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten, deren Ringe aus sechs Atomen gebildet werden. Über diese Heteroaromaten kann in Konjugation mit anderen Heteroaromaten oder Aromaten am besten ein delokalisiertes π-Elektronensystem aufgebaut werden, welches gut in der Lage ist zusätzliche Ladung aufzunehemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements weist die organische Verbindung die allgemeine Formel auf:



hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein, so dass ein Sechsring ausgebildet wird, sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

Verbindungen mit dieser allgemeinen Formel können an Metallkomplexe koordinieren. Des Weiteren eignen sich Verbindungen dieser allgemeinen Formel zur Einstellung des Farbeindrucks des organischen elektronischen Bauelements im ausgeschalteten Zustand.

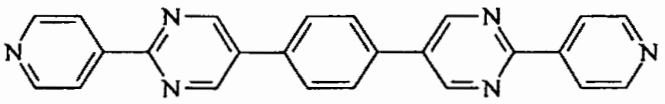
Durch eine geeignete Wahl des Metallkomplexes und der organischen Verbindung kann ein vorbestimmter Farbeindruck für das gewünschte äußere Erscheinungsbild zumindest im ausgeschalteten elektronischen Betriebszustand gewährleistet werden. Dies kann durch Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexe in der elektronenleitenden Schicht möglich sein. Dabei bilden der Metallkomplexes und die organischen

Verbindung Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, deren Absorptionsbande vorzugsweise im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen. Die Absorptionsbande der Charge-Transfer-Komplexe hängt dabei von der jeweiligen energetischen Lage ihrer HOMOs und LUMOs relativ zueinander ab. Die Charge-Transfer-Komplexe können somit einen vorbestimmten Farbeindruck ermöglichen.

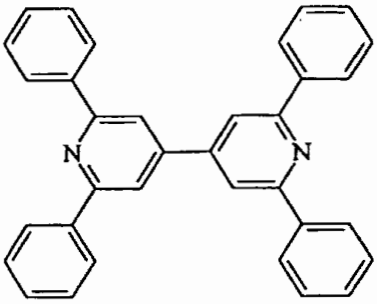
Diese Verbindungen weisen zusätzlich gute Ladungstransporteigenschaften auf, welche sich über die Anzahl der Stickstoffatome im Ringsystem steuern lassen.

Die Absorptionsbande der durch Kokondensation gebildeten Komplexe beeinflusst gezielt den entstehenden Farbeindruck des Bauelements im ausgeschalteten Zustand.
Die Oligo-pyridyl-und/oder-pyrimidyl-arene sind in ihrer Anordnung frei permutierbar und können in ihrer Peripherie wiederum Phenyl, Pyridyl und Pyrimidyl sowie Wasserstoff und Methyl als Substituenten tragen. Unter Oligo soll ein Wertebereich von n = 2 bis 8 verstanden werden.

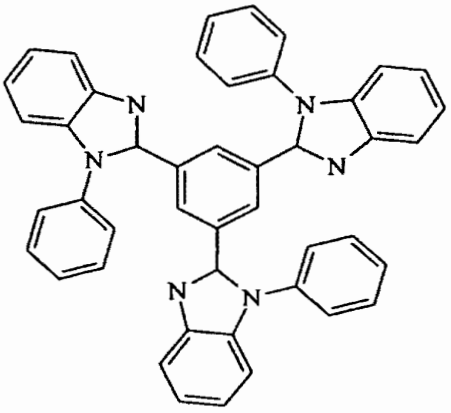
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



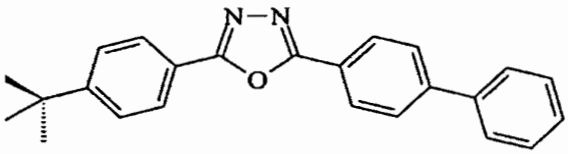
I



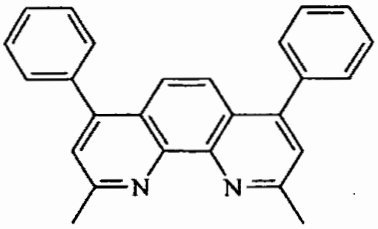
II



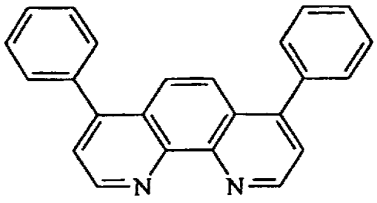
III



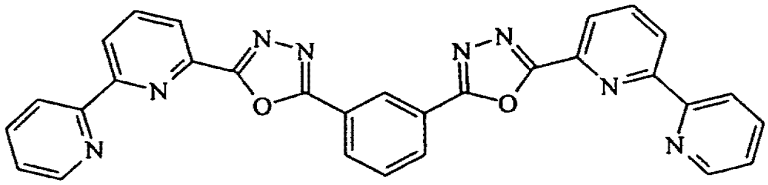
IV



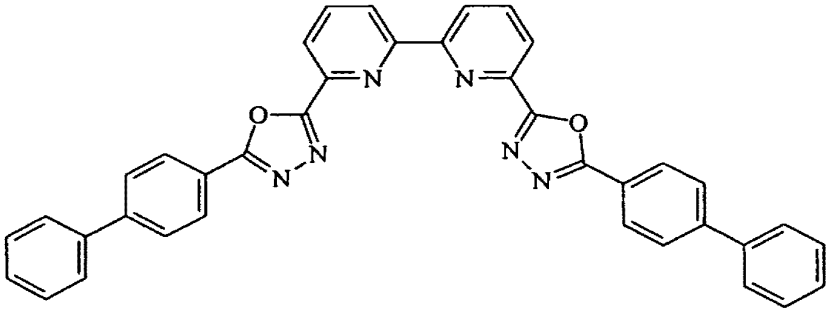
V



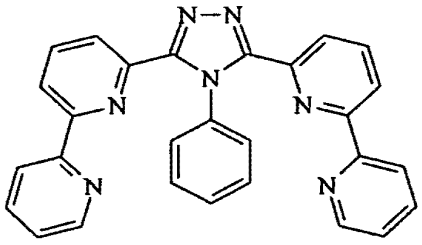
VI



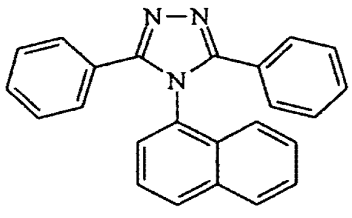
VII



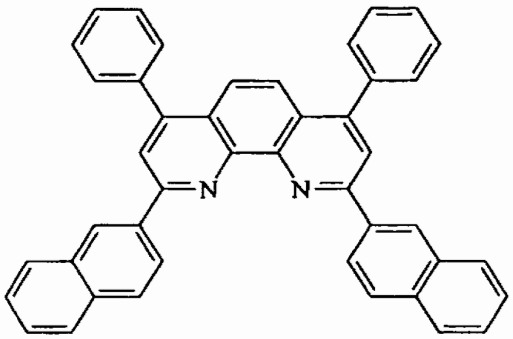
VIII



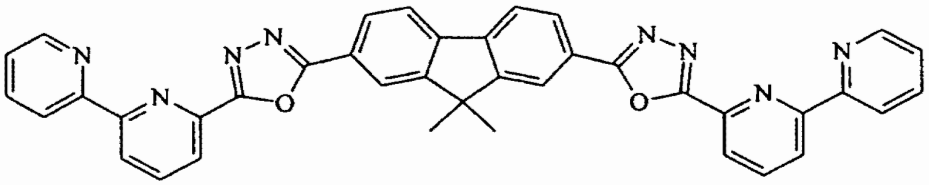
IX



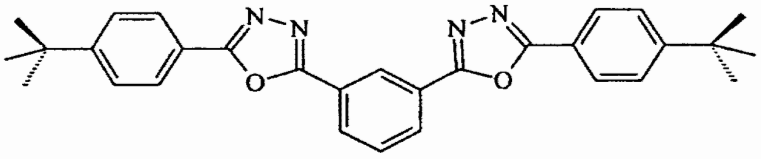
X



XI



XII

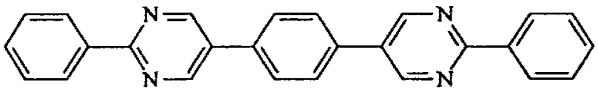


XIII

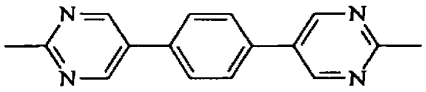
Die in den Strukturen I bis XIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst sowohl einen Aromaten wie auch einen Stickstoffheterozyklus. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I bis XIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert eine organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten

Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I bis XIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

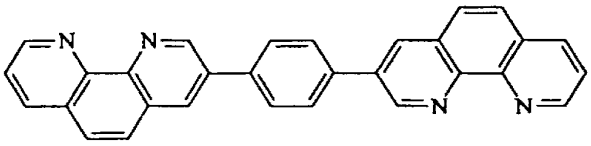
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



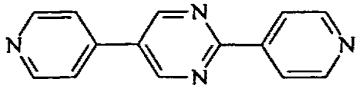
XIV



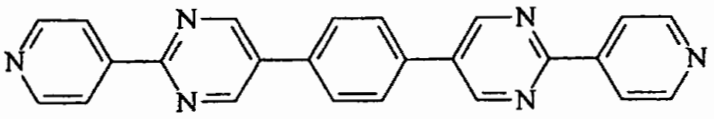
XV



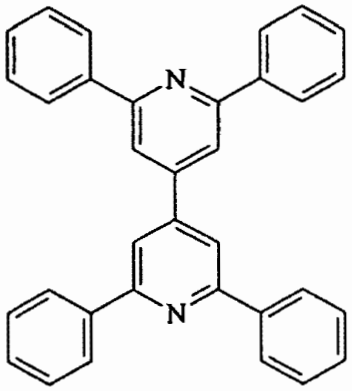
XVI



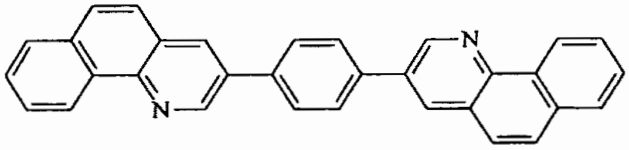
XVII



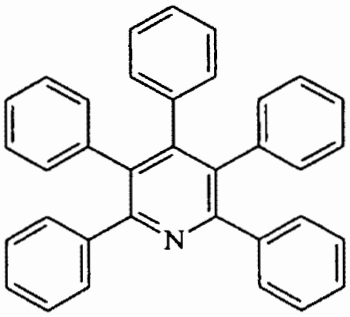
I



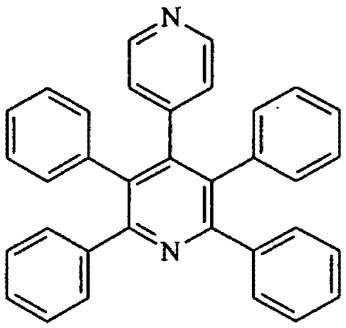
II



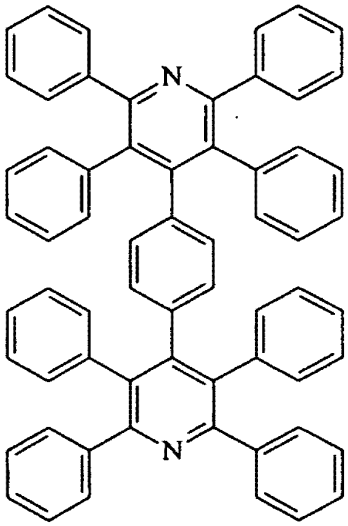
XVIII



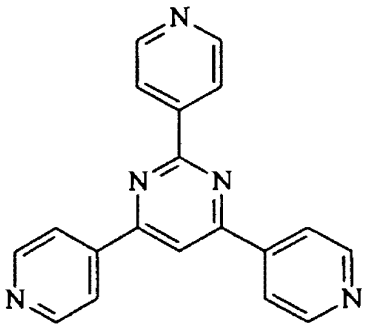
XIX



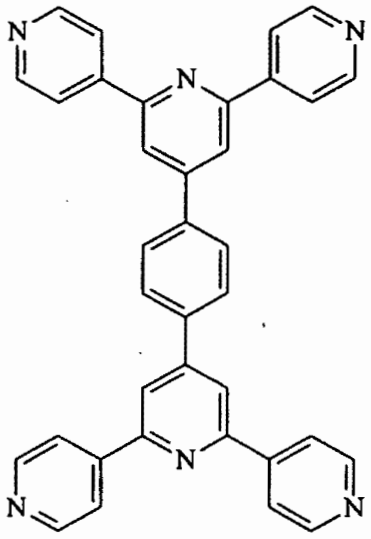
XX



XXI



XXII



XXIII

Die in den Strukturen I, II, XIV bis XXIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst einen Stickstoffheterozyklus, sowie zusätzlich einen weiteren Stickstoffheterozyklus oder einen Homoaromaten, welcher aus C-Atomen aufgebaut ist. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I, II, XIV bis XXIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert die organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter

Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I, II, XIV bis XXIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine kettenartige Struktur ausgebildet wird und/oder verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine netzartige Struktur ausgebildet wird.

Durch geeignete Wahl der Metallkomplexe zum Beispiel zweikernige Metallkomplexe und geeignete Wahl der organischen Verbindungen wie beispielsweise die Verbindungen I bis XXIII kommt es durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung in der Gasphase bzw. auf der abgeschiedenen Oberfläche zu Wechselwirkungen, so dass die Verbindungen aneinander koordinieren. Die Koordination bleibt auch bei der Ausbildung der elektronenleitenden Schicht erhalten. Diese Koordination kann zur Ausbildung von zweidimensionalen Ketten oder dreidimensionalen Netzen führen. Diese Ketten oder Netze werden als solche im Verdampfungsprozess abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor. Die Ausbildung von ketten- oder netzartigen Strukturen ermöglicht es, das von den Metallkomplexen zusätzliche Elektronen auf die organischen Verbindungen übertragen werden können, welche dann für den

Ladungstransport in der elektronenleitenden Schicht zur Verfügung stehen. In diesem Zusammenhang ist auf eine Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, Seite 2903-2908) verwiesen. In dieser Publikation wird unter anderem an einem Metallkomplex mit zwei Rhodiumzentralatomen und einer siliziumorganischen Verbindung aufgezeigt wie es durch Mehrfachkoordination von mehreren Metallkomplexen an eine organische Verbindung zur Ausbildung von kettenartigen Strukturen kommen kann. In einem weiteren Beispiel in der Publikation von Cotton wird am Beispiel eines Tripyridinmethanols ($HO\text{-}C\text{-}(C_5H_4N)_3$) gezeigt, dass das Pyridin gleichzeitig über das Stickstoffheteroatom und über das aromatische System an zwei Metallkomplexe koordinieren kann. Die beiden weiteren Pyridinsubstituenten des Moleküls können ebenso an weitere Metallkomplexe koordinieren. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es durch geeignete Wahl der organischen Verbindung möglich ist gleichzeitig an mehrere Metallkomplexe zu koordinieren. Durch die entsprechende Wahl der Metallkomplexe können auch mehr als eine organische Verbindung an diesen koordinieren, wodurch es zu kettenartigen und/oder netzartigen Strukturen in der elektronenleitenden Schicht kommt.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die elektronenleitende Schicht amorph und weist eine mikro- bis nanokristalline Nahstruktur auf.

Scheidet man organische Verbindungen, wie sie beispielsweise für elektronenleitende Schichten verwendet werden, über Verdampfung ab, so kann es zur Kristallisation der organischen Verbindungen kommen. Eine rein kristalline elektronenleitende Schicht hat sich als nachteilig erwiesen,

da diese Schicht Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist. Durch das Anlegen einer Spannung entstehen somit in der Schicht unterschiedliche Stromdichten. In Bereichen mit sehr hohen Stromdichten kann es zu Überhitzung und zu Beschädigung der elektronenleitenden Schicht kommen. Im Fall von lichtemittierenden Bauelementen führte die unterschiedliche Leitfähigkeit zusätzlich zu einer inhomogenen Abstrahlung. Das Problem wird durch eine makroskopisch bis nanoskopisch amorphe elektronenleitende Schicht gemindert. Eine solche Schicht ist erhältlich durch das gemeinsame Verdampfen der organischen Verbindung mit einem Metallkomplex, wobei die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert und dadurch die Kristallisation unterbindet. Durch den Metallkomplex muss aber sichergestellt werden, dass die jetzt makroskopisch bis nanoskopisch amorphe Struktur immer noch gute elektronenleitende Eigenschaften besitzt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die zusätzliche Verbindung zusätzliche Ladungsträger bereitstellt. Eine organische Verbindung, welche an den Metallkomplex koordiniert und somit mikrokristalline Strukturen ausbildet, ist in der Lage zusätzliche Ladungsträger, welche vom Zentralatom bereitgestellt werden, aufzunehmen. Somit wird die gegenüber der kristallinen Schicht reduzierte Mobilität der Ladungsträger durch eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger kompensiert. Ein organisches elektronisches Bauelement, beispielsweise eine OLED, welche eine solche Schicht umfasst, leuchtet homogen. An den Korngrenzen von OLED-Vorrichtungen, die makro-kristalline Schichten aufweisen ändern sich die Leitfähigkeiten, so dass es zu einem inhomogenen Leuchtbild kommt bzw. beispielsweise eine LED durch Überstrom an gewissen Stellen zerstört wird.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die elektronenleitende Schicht keine strahlungsemittierenden Substanzen.

Somit kann bei dieser Ausführungsform aus der elektronenleitenden Schicht keine Strahlung emittiert werden. Weder die organische Verbindung noch der Metallkomplex sind bei dieser Ausführungsform in der Lage Strahlung zu emittieren.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst einen Metallkomplex dessen HOMO (highest occupied molecular orbital) näher an seiner Ionisationsenergie liegt, als das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) organischen Verbindung, welche zusätzlich an den Metallkomplex koordiniert.

Dies ermöglicht es, dass auch die Metallkomplexe, die eine abgeschlossene Elektronenstruktur besitzen, Elektronen über Komplex-Liganden-Ladungstransfer vom Komplex auf den Liganden übertragen. Diese übertragenen Elektronen leisten einen wesentlichen Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit der elektronenleitenden Schicht. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Publikation von Cotton in Science, welche bereits in einem vorangehenden Abschnitt diskutiert wurde, verwiesen. In dieser Publikation beschreibt Cotton die extrem niedrige Ionisierungsenthalpie von Komplexen der allgemeinen Formel $M_2(TBD\text{-}A)_4$, wobei in der Publikation das Zentralatom M ausgewählt ist aus Cr, Mo oder W. TBD-A steht für das Anion von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. Cotton führt in seiner Publikation eine genauere Betrachtung der Orbitale des Metallkomplexes sowie des TBD-A-Liganden durch. Hierbei zeigt er, dass die niedrige Ionisationsenthalpie unter anderem in

der Lage des HOMOs des Metallkomplexes relativ zum LUMO des TBD-A-Liganden begründet liegt.

Das organische elektronische Bauelement ist vorzugsweise als organische LED (OLED) ausgebildet, welche eine elektrolumineszierende Schicht umfasst. Bei dem organischen elektronischen Bauelement kann es sich aber beispielsweise aber auch um einen organischen Feldeffekttransistor um eine organische Solarzelle oder eine organischen Fotodetektor handeln. Ein organischer Feldeffekttransistor (OFET) besitzt drei Anschlüsse: Source, Gate und Drain. Das Substrat kann hierbei als Gate-Elektrode genutzt werden. Ist dies der Fall, so folgt aus das Substrat eine Isolatorschicht, auf der der Source und Drain Anschluss angeordnet sind. Sowohl zwischen Source und Drain wie auch über beiden Anschlüssen ist eine organische Halbleiterschicht angeordnet. Bei der organischen Solarzelle sind auf einem Substrat übereinander zwei Elektroden angeordnet, zwischen denen sich eine organische, photoaktive Schicht befindet. Die photoaktive Schicht absorbiert das Licht, wodurch es in der Schicht zur Ladungstrennung kommt. Die so gebildeten Elektronen wandern zur Anode und die Löcher zur Kathode wodurch ein Stromfluss generiert wird.

Die elektronenleitende Schicht eignet sich besonders gut für organische elektronische Bauelemente deren Effizienz unter anderem von einem guten Elektronentransport abhängt. So hängt beispielsweise bei einer OLED die Lumineszenz direkt von der Anzahl der gebildeten Excitonen ab. Diese hängt wiederum davon ab, wie viele Elektronen und Löcher rekombinieren. Ein guter Elektronen- und Lochtransport führen somit zu einer hohen Rekombinationsrate und somit zu einer guten Lumineszenz und Effizienz der OLED.

Neben dem organischen elektronischen Bauelement selbst werden auch Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements beansprucht.

Eine Variante des Verfahrens zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements umfasst die Verfahrensschritte Bereitstellen eines Substrates als Verfahrensschritt A), Aufbringen einer ersten Elektrode im Verfahrensschritt B), Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht auf dem Substrat als Verfahrensschritt C), Aufbringen einer zweiten Elektrode im Verfahrensschritt D), wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

Durch ein solches Verfahren kann beispielsweise ein organisches elektronisches Bauelement gefertigt werden, wie es in Anspruch 1 beansprucht wird. Die elektronenleitende Schicht kann hierbei direkt auf ein Substrat abgeschieden werden oder es können zuvor auf dem Substrat andere Schichten abgeschieden werden, wie beispielsweise eine Elektrodenschicht, wobei dann die elektronenleitende Schicht auf die sich bereits auf dem Substrat befindlichen Schichten abgeschieden wird. Das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht erfolgt durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung. Das gleichzeitige Verdampfen ermöglicht es den Molekülen untereinander wechselzuwirken.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung an den Metallkomplex durch das gemeinsame Verdampfen.

Durch das zeitgleiche Verdampfen von Metallkomplexen und organischer Verbindung liegen beide Verbindungen zeitgleich nebeneinander in der Gasphase vor. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase zu koordinieren. Die Koordination kann beispielsweise über einen Heteroaromaten in der organischen Verbindung erfolgen. Die Koordination bleibt auch beim Abscheiden zur elektronenleitenden Schicht bestehen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass der Metallkomplexen und die organischer Verbindung erst auf der zu beschichtenden Oberfläche oder beim Auftreffen auf die Oberfläche aufeinandertreffen und unter Bildung der elektronenleitende Schicht die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird die elektronenleitende Schicht als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden.

Durch die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase können sich kettenartige oder netzartige Strukturen ausbilden. Diese kettenartigen oder netzartigen Strukturen werden dann auch als solche abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor.
Beim Auftreffen auf die Oberfläche sind die Moleküle noch soweit beweglich, dass sich die Koordinationsstellen finden und der entsprechende Energiebeitrag frei wird, d.h. es zu einer Koordination kommen kann.

In einer Verfahrensvariante wird der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und der organischen Verbindung beim Verdampfen gesteuert.

Je nach Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung kann der Grad der Vernetzung und somit die Ausbildung von netzartigen oder kettenartigen Strukturen gesteuert werden. Bezugsweise wird die organische Verbindung in einen Überschuss bezogen auf das Molverhältnis zum Metallkomplex verdampft.

Hierbei kann der Anteil des Metallkomplexes in der Schicht, welche den Metallkomplex und die organische Verbindung umfasst bei 1 bis 50 mol-% liegen, ein Anteil von 5 bis 25 mol-% ist bevorzugt, ein Anteil von 10 bis 15 mol-% besonders bevorzugt.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex.

Der Metallkomplex und die organische Verbindung können beispielsweise aus zwei unterschiedlichen, räumlich voneinander getrennten Vorlagen verdampft werden. Es ist jedoch auch möglich, die beiden Verbindungen in eine Vorlage zu geben, ohne das in der festen Phase eine Reaktion oder Koordination unter den Verbindungen stattfindet und das die Verbindungen dann aus der gemeinsamen Vorlage verdampft werden.

Im Folgenden sollen exemplarisch anhand eines Beispiels eine Variante eines Herstellungsverfahrens näher beschrieben werden.

In einem Vakuumrezipienten werden in einem elektrisch beheizbaren Quarz- oder Keramiktiegel 200 mg $W_2(TBD\text{-}A)_4$ vorgelegt. In einem weiteren Quarz- oder Keramiktiegel wird die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur I vorgelegt. Es wird eine Glasplatte 60 mm x 60 mm mit einer strukturierten ITO-Elektrode (Indiumzinnoxid) auf einem Substrathalter circa 25 cm entfernt von den Tiegeln befestigt. Die Substratblende wird geschlossen und die beiden Quellen auf eine Abscheidungsrate von 4,5 nm/Sek. eingeregelt. Das Mol-Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung beim Verdampfen betrug 1 zu 9. Es wird eine elektronenleitende Schicht mit einer Schichtdicke von 150 nm abgeschieden. Die elektronenleitende Schicht weist ein dreidimensionales Netzwerk aus dem Metallkomplex $W_2(TBD\text{-}A)_4$ und der organischen Verbindung I auf. Das organisch elektronische Bauelement wird mit einer 150 nm dicken Aluminiumelektrode vervollständigt.

In einer weiteren Variante des zuvor beschriebenen Herstellungsverfahrens für ein organisches elektronisches Bauelement, das eine OLED ist, wird vor der elektronenleitenden Schicht eine 10 nm dicke Schicht der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I aufgedampft. Aufgrund der geringen Schichtdicke kommt es hier nicht zur Kristallisation der organischen Verbindung. Die zuvor aufgedampfte Schicht aus der organischen Verbindung I reduziert die Emissionslöschung durch den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex. Das bedeutet, dass der Anteil der Strahlung, die im Bauelement wieder absorbiert wird, reduziert wird.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird anstelle der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur II verwendet.

Im Folgenden sollen Varianten der Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist und eine separate emittierende Schicht aufweist,

Figur 2 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist, und neun Schichten umfasst,

Figur 3 die Strukturformeln von drei chemischen Verbindungen, die in einer OLED Verwendung finden,

Figur 4 die Energieniveaus in einer Ausführungsform eines optoelektronischen Bauelements,

Figur 5 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 6 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 7 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Strahlungseffizienz gegen die Lumineszenz aufgetragen ist,

Figur 8 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Zeit aufgetragen ist,

Figur 9 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als organischer Feldeffekttransistor ausgebildet ist.

Figur 1 zeigt eine Schichtenfolge umfassend ein Substrat 1, darauf angeordnet eine erste Elektrode 2 und eine zweite Elektrode 4. Zwischen den beiden Elektroden liegen die elektronenleitende Schicht 3, sowie die emittierende Schicht 5. Durch das Anlegen von Spannung an die Elektroden wird von einer der beiden Elektroden, der Kathode, Elektronen in die Schichten 3 und 5 injiziert und von der anderen Elektrode Löcher. Durch die Rekombination der Elektronen und Löcher können sich Excitonen bilden. In der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform wird die Strahlung aus der emittierenden Schicht 5 emittiert. In dieser befinden sich die Substanzen, welche durch Excitonen zur Emission angeregt werden können. Hierbei kann es sich beispielsweise um phosphoreszierende oder fluoreszierende Substanzen handeln.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform des Bauelements, welches als OLED ausgebildet ist. In der Abbildung ist eine schematische Seitenansicht eines Schichtstapels aus neun Schichten dargestellt. Dabei ist auf einem Substrat 1, das beispielsweise aus Glas ist, eine erste Elektrode 2, die beispielsweise transparent und aus ITO (Indium-Zinn-Oxid) ist

angeordnet. Auf dieser Elektrode 2 ist eine Lochinjektionsschicht 13 angeordnet, auf der wiederum eine Lochtransportschicht 14 angeordnet ist. Auf der Lochtransportschicht 14 befindet sich eine organische aktive Schicht, die organische emittierende Schicht 5, auf der wiederum eine lochblockierende Schicht 16, auf die eine Elektronentransportschicht 17 folgt und auf dieser eine Elektroneninjektionsschicht 18 angeordnet sind. Auf der Elektroneninjektionsschicht 18 befindet sich eine zweite Elektrode 4, beispielsweise eine Metallelektrode.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen erster und zweiter Elektrodenschicht 2, 4 fließt Strom durch das Bauelement und in der emittierenden Schicht 5 wird Strahlung abgegeben, die beispielweise in Form von sichtbarem Licht beispielsweise über die erste Elektrodenschicht 2 und das Substrat 1 aus dem Bauelement ausgekoppelt werden kann. Alternativ kann auch zusätzlich oder alleine die zweite Elektrodenschicht 4 transparent ausgeformt sein und das Licht das Bauelement über beide Elektrodenschichten oder nur über die zweite Elektrodenschicht 4 verlassen.

Die elektronenleitende Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei jede Schicht sein, in der Elektronen transportiert werden. Vorzugsweise handelt es sich bei der elektronenleitenden Schicht gemäß der Erfindung um die Elektronentransportschicht 17 oder die Elektroneninjektionsschicht 18. Durch den verbesserten Elektronentransport können mehr Elektronen und Löcher rekombinieren, wodurch mehr Excitonen gebildet werden. Durch die gesteigerte Zahl an Excitonen wird die Emission und somit die Lichtausbeute erhöht.

Die elektronenleitende Schicht 3 gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei auch eine Ladungsträgererzeugungsschicht (in der Abbildung nicht dargestellt) sein. Diese Ladungsträgererzeugungsschicht kann mit oder ohne eine Zwischenschicht an eine Lochtransportschicht grenzen. Eine Ladungsträgererzeugungsschicht ermöglicht es beispielsweise verschiedene OLEDs miteinander zu stapeln. Die Ladungsträgererzeugungsschicht kann zu diesem Zweck, als Zwischenschicht zwischen zwei OLED-Stapeln angeordnet, mit einer weiteren Spannungsversorgung versehen werden. Das kann insbesondere bedeuten, dass die Zwischenschicht so eingestellt werden kann, dass die zwei OLED-Stapel mit verschiedenen Spannungspotentialen angesteuert werden können.

Figur 3 zeigt die Struktur von drei organischen Verbindungen wie sie beispielsweise in einer OLED zum Einsatz kommen können. Die erste Strukturformel zeigt NPB (N,N'-Di(naphthyl-1-yl)-N-N'-diphenyl-benzidin) welches beispielsweise als Lochtransportschicht und Matrix für emittierende Stoffe geeignet ist. Die zweite Strukturformel zeigt Ir(ac) (Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)). Der Ir-Komplex kann beispielsweise als roter phosphoreszierender Farbstoff in einer OLED verwendet werden. Die dritte Strukturformel zeigt TPBI (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene), die organische Verbindung III. Diese Verbindung kann unter anderem für die löcherblockierende Schicht sowie für die elektronenleitende Schicht 3 verwendet werden.

Die Figur 4 zeigt schematisch die Energieniveaus der einzelnen Schichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als OLED ausgebildet

ist. Es sind jeweils die LUMOs und HOMOs der einzelnen Schichten angegeben, so wie die Schichtdicken der einzelnen Schichten. Auf die transparente Anode, welche aus ITO gefertigt ist folgt eine 30 nm dicke Schicht aus NPB. Auf diese erste Schicht aus NPB, welche die Funktion des Löchertransportes übernimmt, folgt eine weitere Schicht in der NPB als Matrixmaterial dient. Diese zweite Schicht aus NPB ist 7 nm dick weist zusätzlich einem Anteil von 10 mol-% Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetyl-acetonat) (Ir(ac)) auf, dessen Strukturformel in Figur 3 dargestellt ist. Sowohl das LUMO wie auch das HOMO der phosphoreszierenden Substanz Ir(ac) liegen knapp unter den entsprechenden Energieniveaus des Matrixmaterials NPD. Auf die emittierende Schicht folgt eine 10 nm dicke Schicht aus TPBI, der organischen Verbindung III. Diese Schicht hat eine löcherblockende Funktion. Die Energieniveaus von TPBI liegen jeweils unter den entsprechenden Energieniveaus der phosphoreszierenden Substanz. Auf die löcherblockierende Schicht folgt die elektronenleitende Schicht (ETL). Diese weist eine Schichtdicke von 30 nm in dieser Ausführungsform auf. Die elektronenleitende Schicht umfasst bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen einen Metallkomplex und eine organische Verbindung. Diese elektronenleitende Schicht ist erhältlich durch gemeinsames Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung. Die elektronenleitende Schicht übernimmt in dieser Ausführungsform die Funktion sowohl der elektroneninjizierenden Schicht wie auch der elektronen-transportierenden Schicht. Die Energieniveaus der elektronenleitenden Schicht liegen über den entsprechenden Energieniveaus der löcherblockierenden Schicht. Auf die elektronenleitende Schicht folgt eine Kathode aus Al. Werden nun Spannung an die Anode und die Kathode angelegt so werden

von der Anode Löcher und von der Kathode Elektronen in die löchertransportierende beziehungsweise elektronentransportierende Schicht induziert. Von dort aus wandern die positiven Ladungsträger, die „Löcher" und die Elektronen in die NPB-Schicht, welche mit dem phosphoreszierenden Stoff dotiert ist. Bei Rekombination der Löcher und der Elektronen auf dem roten Emitter werden Excitonen gebildet, welche den phosphoreszierenden Stoff zur Emission anregen können.

In den folgenden Figuren 5 bis 8 sind Messkurven sowohl erfindungsgemäßer Ausführungsformen mit Metallkomplex in der ETL, wie auch nicht erfindungsgemäßer Varianten ohne Metallkomplex in der ETL dargestellt. Hierbei wird jeweils die ETL variiert.

Figur 5 zeigt drei Messkurven (21, 22, 23) bei denen die Stromdichte J gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für diese Messkurve wurden drei OLED-Bauelemente gefertigt aus jeweils einer 120 nm dicken Indiumzinnoxidelektrode gefolgt von einer 150 nm dicken elektronenleitenden Schicht auf der eine 150 nm dicken Al-Elektrode angeordnet ist. Bei dieser Messung wurde für alle drei Messungen für die elektronenleitenden Schichten 3 der drei Bauelemente die gleiche organische Verbindung, nämlich die organische Verbindung der Struktur V, verwendet. Bei der Messkurve 21 liegt in der organischen Verbindung V ein Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex vor. In der Messkurve 22 liegt der Anteil an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex bei nur noch 1 mol-%. Die Messkurve 23 wurde mit der reinen organischen Verbindung V durchgeführt, also ohne Metallkomplex. Die in Figur 5 dargestellte Grafik zeigt, dass bereits mit einem Anteil von 1 mol-% (Messkurve 22) am Metallkomplex bei höheren Spannungen sehr gute Stromdichten

erreicht werden können. Auch bei geringer Spannung sind die Stromdichten, welche bereits mit 1 mol-% des Metallkomplex erzielt werden (Messkurve 22) bereits deutlich besser als die Stromdichten, welche mit der reinen organischen Verbindung erzielt werden (Messkurve 23). Die Stromdichten, welche in der Messkurve 21 mit dem 10 mol-%igen Gehalt an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ erzielt werden, liegen über dem gesamten Messbereich deutlich über den entsprechenden Werten bei gleicher Spannung der anderen beiden Messkurven 22 und 23. Figur 5 zeigt hiermit deutlich den Einfluss des Metallkomplexes auf die Stromdichte. Die vom dem Metallkomplex zusätzlich bereitgestellten "freien" Elektronen können somit einen entscheidenden Beitrag zum Elektronentransport im OLED-Bauelement leisten.

Figur 6 zeigt drei Messkurven (31, 32, 33) bei denen die Lumineszenz L gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für die drei Messkurven wurden drei Bauelemente gefertigt, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei unterschiedlichen Messkurven wurde jeweils das Material für die elektronenleitende Schicht variiert. Für die Messkurve 31 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 32 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 33 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I und mit einer zusätzlichen Schicht zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode von einer Dicke von 0,7 nm aus LiF verwendet. In der Messkurve 33 liegt somit in der elektronenleitenden Schicht kein Metallkomplex vor. Aus Figur 6 ist deutlich ersichtlich,

dass in den Messkurven 31 und 32 also die Messkurven in den der Metallkomplex jeweils mit 10 mol-% in der elektronenleitenden Schicht vorhanden ist, bessere Lumineszenzen erreicht werden als mit der elektronenleitenden Schicht die nur aus der reinen organischen Verbindung besteht. In dieser Versuchsanordnung wurden mit der organischen Verbindung II noch bessere Werte erzielt, als mit der organischen Verbindung I. Aus Figur 6 ist klar ersichtlich, dass der Metallkomplex eine positive Auswirkung auf die Lumineszenz hat, was aus dem direkten Vergleich der Messkurven 32 und 33 hervorgeht.

Figur 7 zeigt drei Messkurven (41, 42, 43) bei denen die Strahlungseffizienz E gegen die Lumineszenz L aufgetragen ist. Der Aufbau der Bauelemente, die für diese Messkurven verwendet wurden, entspricht dem Aufbau wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Die Materialien der elektronenleitenden Schicht wurden von Messkurve zu Messkurve variiert. In der Messkurve 41 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 42 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Die Messkurve 43 zeigt die Ergebnisse der Messung eines Bauelements unter Verwendung der organischen Verbindung I, jedoch ohne einen Metallkomplex. Das Bauelement der Messkurve 43 umfasst zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode zusätzlich eine Schicht aus LiF von einer Dicke von 0,7 nm. Wie aus Figur 7 deutlich zu erkennen ist, weisen die Messkurven 41 und 42 bei den die elektronenleitende Schicht neben der organischen Verbindung jeweils zusätzlich einen Gehalt von 10 mol% an dem Metallkomplex aufweisen, eine

deutlich verbesserte Effizienz gegenüber der Messkurve 43 mit der elektronenleitenden Schicht auf, die keinen Metallkomplex umfasst. Aus den Messwerten in Figur 7 ist somit deutlich zu erkennen, dass die Effizienz des Bauelements durch den Metallkomplex, welcher zusammen mit der organischen Verbindung verdampft wurde, deutlich gesteigert werden kann.

Figur 8 zeigt drei Messkurven (51, 52, 53) bei dem die Lumineszenz L gegen die Zeit t aufgetragen ist. Die „Lebenszeit" ist definiert als 50%-Wert der ursprünglich eingestellten Helligkeit, in diesem Fall 1000 cd/m². Unterschreitet ein Bauelement denn Schwellenwert von 500 cd/m² so gilt es als nicht mehr einsetzbar, seine „Lebenszeit" wird als abgelaufen angesehen. Für die Messkurven wurden jeweils Bauelemente verwendet, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in der Figurenbeschreibung zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei Messkurven wurde jeweils die elektronenleitende Schicht variiert. In der Messkurve 51 wurde ein Bauelement verwendet, bei dem die elektronenleitende Schicht nur aus der organischen Verbindung I besteht. Das Bauelement weist zusätzlich zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode eine weitere Schicht von einer Dicke von 0,7 nm LiF auf. In der Messkurve 52 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 52 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Figur 8 zeigt deutlich, dass in den beiden Messkurven 52 und 53, bei denen die elektronenleitende Schicht einen Metallkomplex aufweist, deutlich bessere Lebenszeiten erzielt wurden, als in der Messkurve 51, bei der die elektronenleitende Schicht keinen Metallkomplex aufweist.

Bei dieser Messung konnte in der Messkurve 53 mit der organischen Verbindung II nochmals deutlich bessere Lebensdauern (> 2500 h) erzielt werden, als in der Messkurve 52 mit der organischen Verbindung I (235 h).

Die in den Figuren 5 bis 8 dargestellten Messkurven zeigen jeweils deutlich, dass die Anwesenheit des Metallkomplexes, welcher gemeinsam mit der organischen Verbindung zur Ausbildung einer elektronenleitenden Schicht verdampft wurde, positiven Einfluss auf die jeweils gemessenen elektrischen und optoelektronischen Parameter hat. Es konnte in den entsprechenden organisch elektronischen Bauelementen eine höhere Stromdichte, höhere Lumineszenz, bessere Effizienz sowie eine längere Lebensdauer durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung erzielt werden.

Die Figur 9 zeigt eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als organischer Feldeffekttransistor (OFET) ausgebildet ist. Auf dem Substrat 1 ist die erste Elektrode 2 angeordnet, welche als Gate-Elektrodenschicht ausgeformt ist. Auf die erste Elektrode 2 folgt eine Isolatorschicht 60, welche beispielsweise ein Dielektrikum umfassen kann. Die zweite Elektrode 4 ist als Source-Drain-Kontaktschichten ausgeformt und umfasst eine elektronenleitende Schicht. Zwischen Source- und Drain-Kontaktschicht ist ein Halbleiter 80 angeordnet, welcher aus einem lochleitenden Material besteht. Der organische Feldeffekttransistor umfasst des Weiteren eine Deckschicht 70, die beispielsweise zur Verkapselung dienen kann.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand von Ausführungsbeispielen beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neues Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn das Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen genannt ist.

SDC EX. 1002 - 355/1378

Patentansprüche

1. Organisches elektronisches Bauelement, umfassend
- ein Substrat (1),
- eine erste Elektrode (2),
- eine zweite Elektrode (4),
- eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes, welcher ein Metallzentralatom umfasst, mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

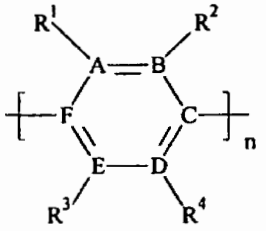
2. Organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, wobei durch das gemeinsame Verdampfen die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

3. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Metallkomplex mehr als ein Metallzentralatom umfasst.

4. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Metallzentralatom oder die Metallzentralatome ausgewählt sind aus Cr, Mo oder W.

5. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung einen Heteroaromaten umfasst, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

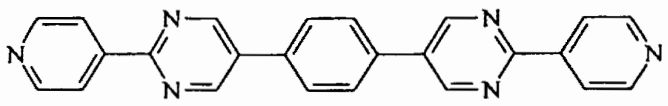
6. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung die allgemeine Formel aufweist:



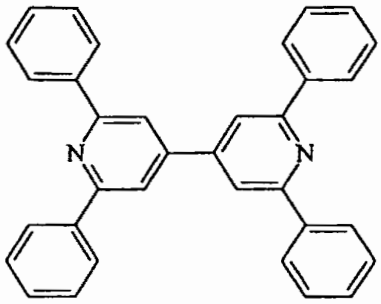
hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

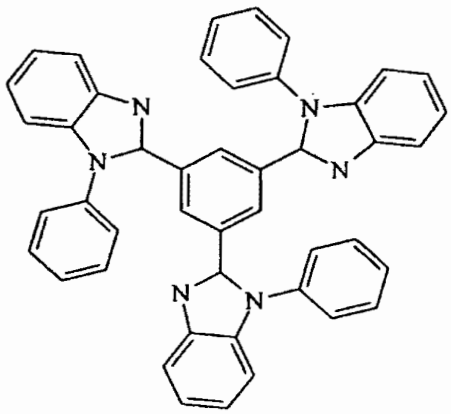
7. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



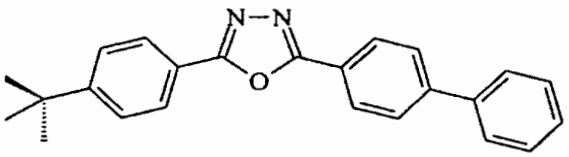
I



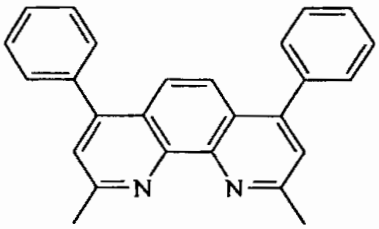
II



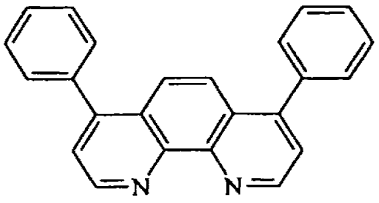
III



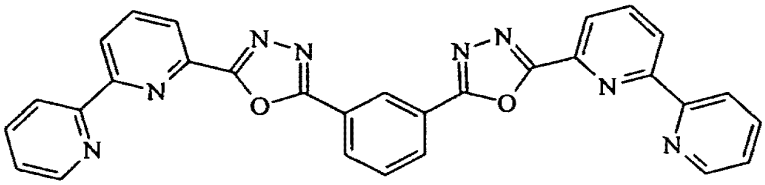
IV



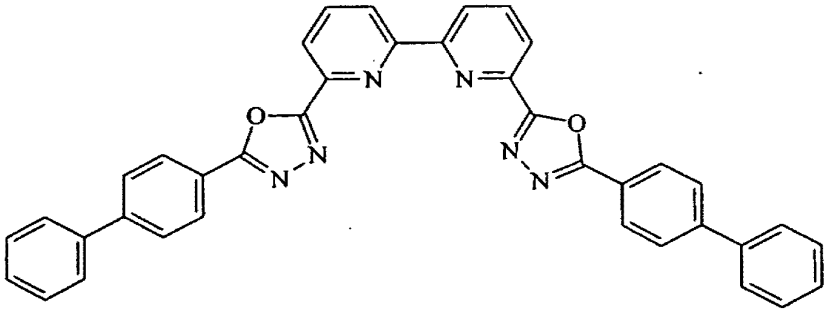
V



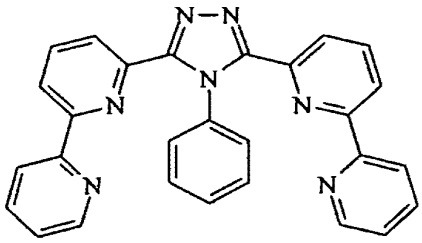
VI



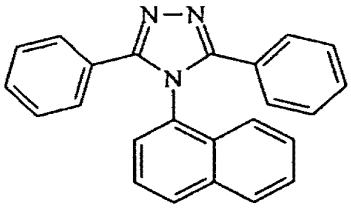
VII



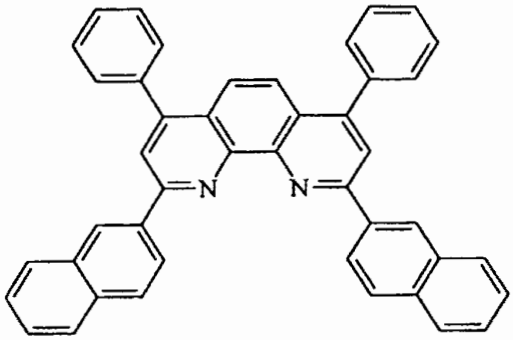
VIII



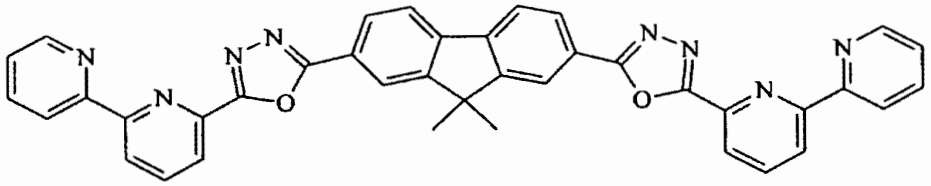
IX



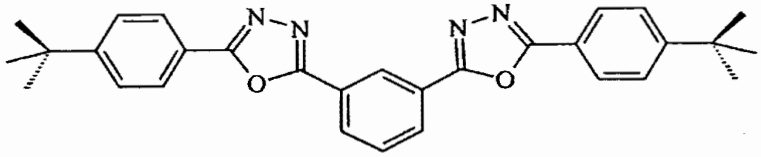
X



XI

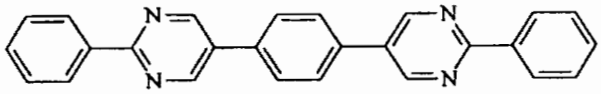


XII

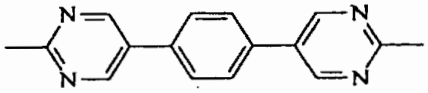


XIII

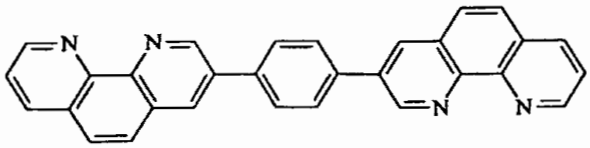
8. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



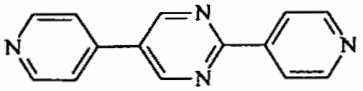
XIV



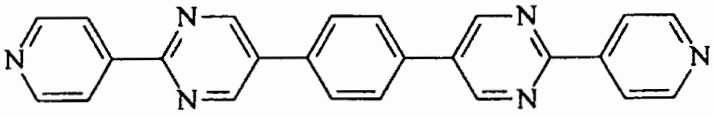
XV



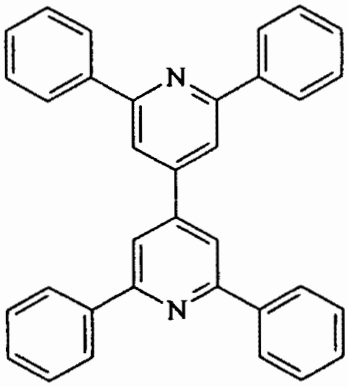
XVI



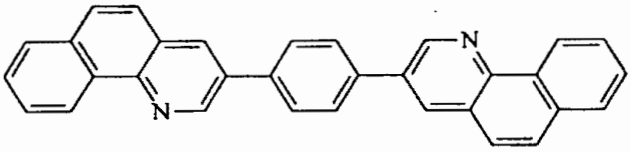
XVII



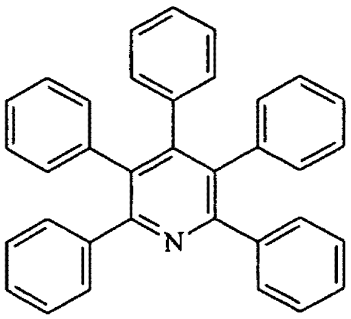
I



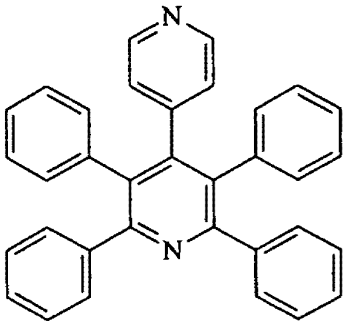
II



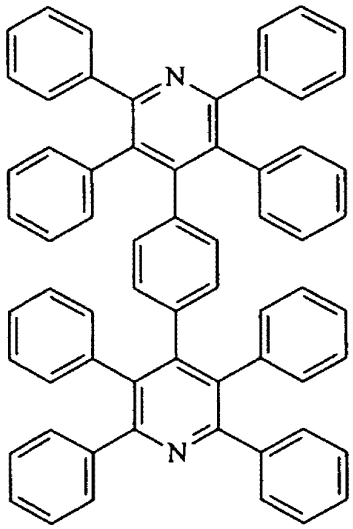
XVIII



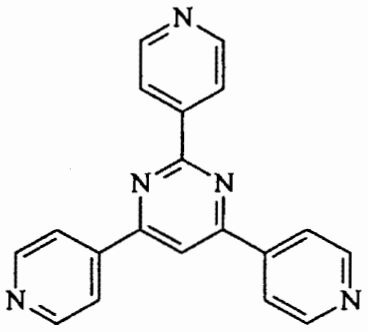
XIX



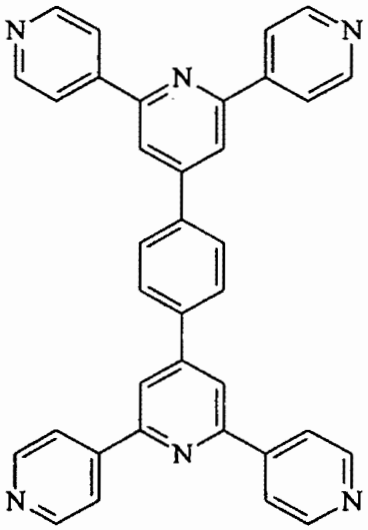
XX



XXI



XXII



XXIII

9. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird.

10. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

ausgebildet als organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (5) umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:
A) Bereitstellen eines Substrates (1),
B) Aufbringen einer ersten Elektrode (2),
C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht (3) auf dem Substrat (1),
D) Aufbringen einer zweiten Elektrode (4),
wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (3) durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
wobei beim gleichzeitigen Verdampfen die organische Verbindung in der Gasphase an den Metallkomplex koordiniert.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht (3) durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und organischer Verbindung beim Verdampfen gesteuert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
wobei die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex koordiniert.

Zusammenfassung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Signifikante Figur: Fig. 1

Fig 1

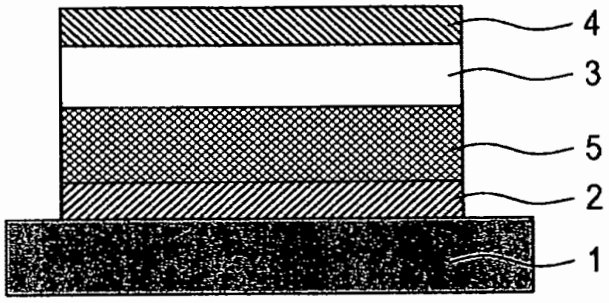


Fig 2

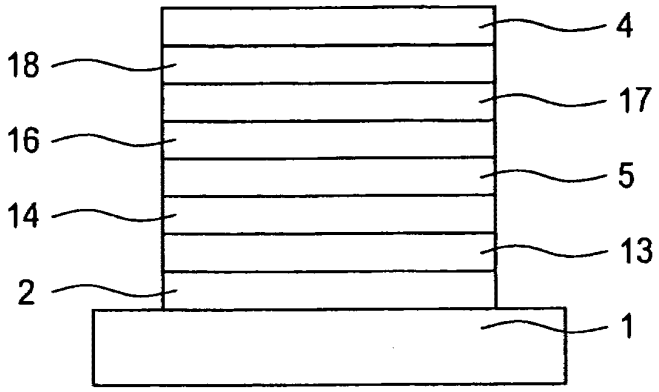
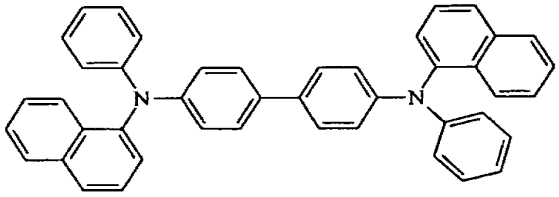
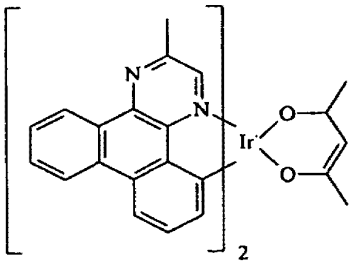


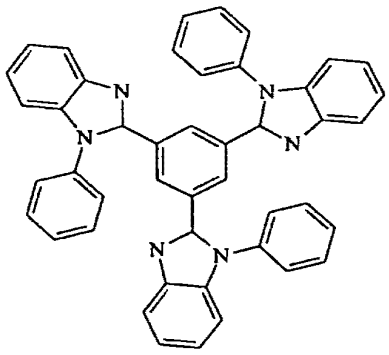
Fig 3



NPB



Ir(ac)



TPBI

Fig 4

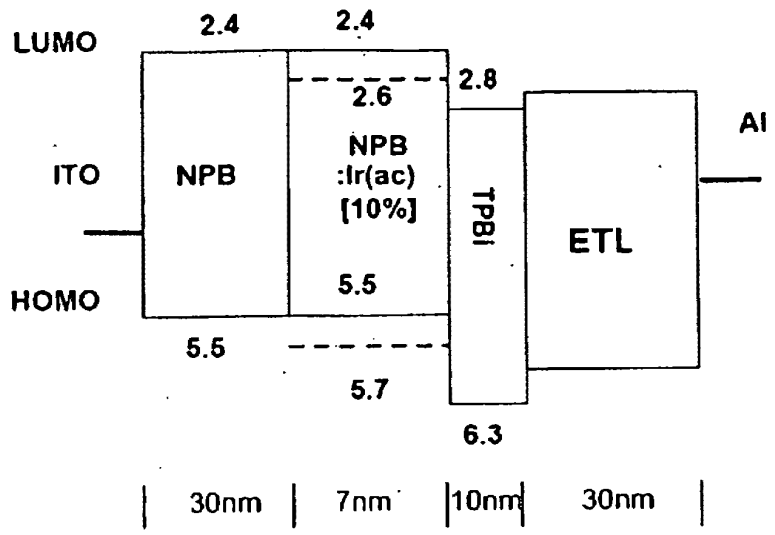

LUMO
2.4
2.4
2.8
2.6
Al
ITO
NPB
NPB
:Ir(ac)
[10%]
TPBI
ETL
HOMO
5.5
5.5
5.7
6.3
30nm
7nm
10nm
30nm

Fig 5

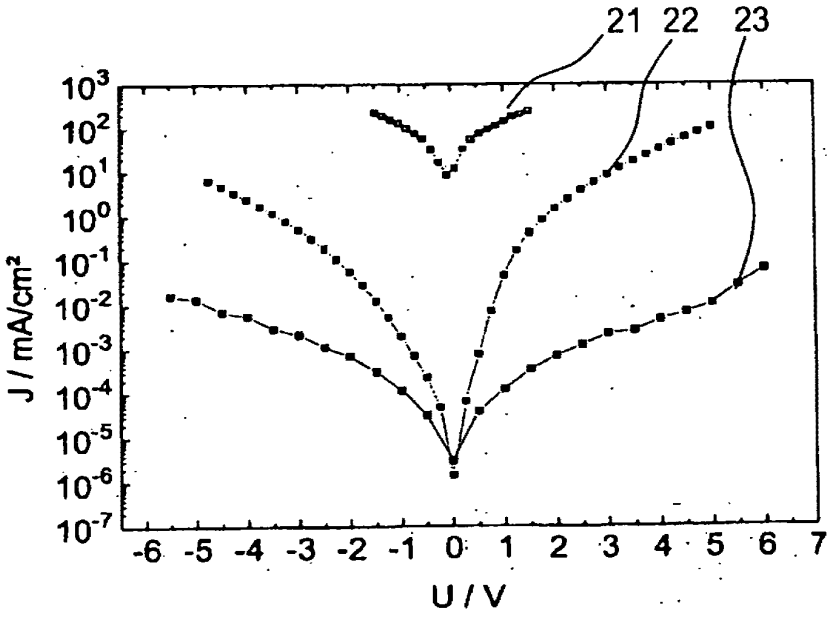

21
22
23
J / mA/cm²
U / V

Fig 6

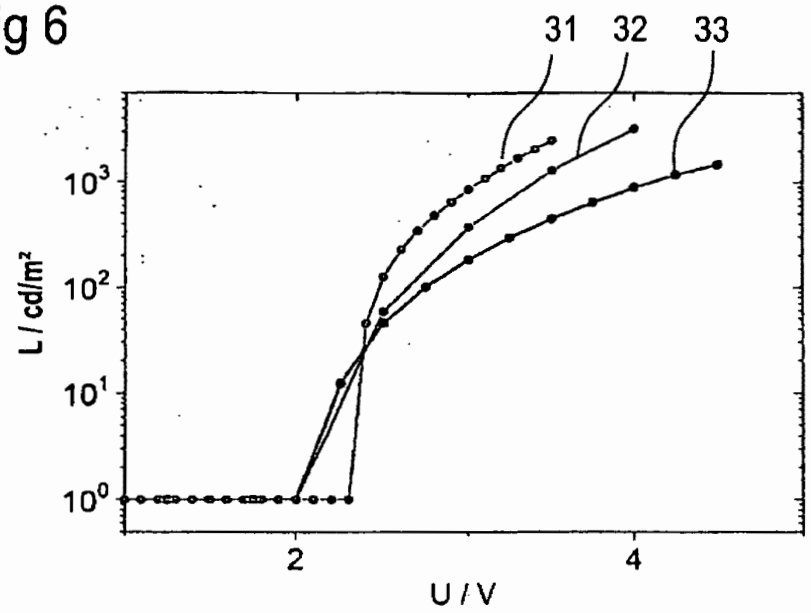

31
32
33
10^3
10^2
10^1
10^0
L / cd/m²
2
4
U / V

Fig 7

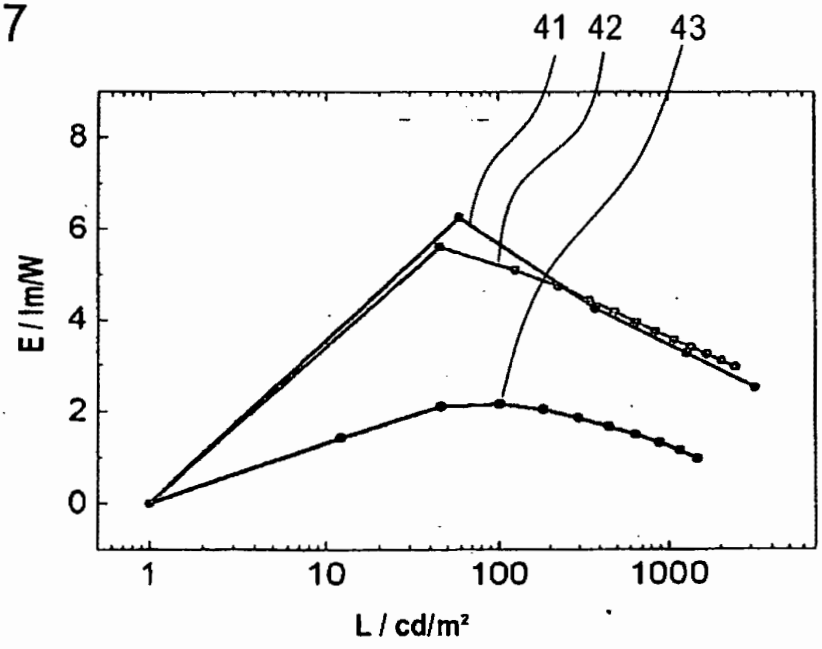

41
42
43
8
6
4
2
0
E / lm/W
1
10
100
1000
L / cd/m²

Fig 8

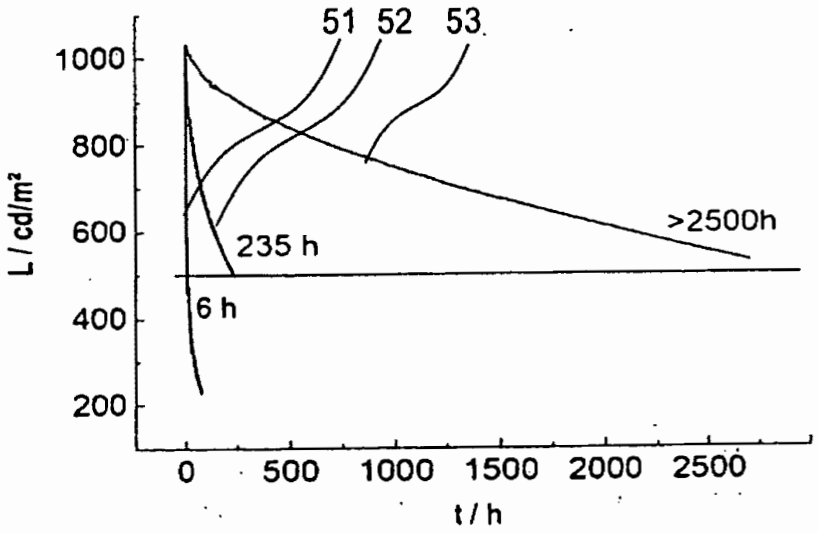
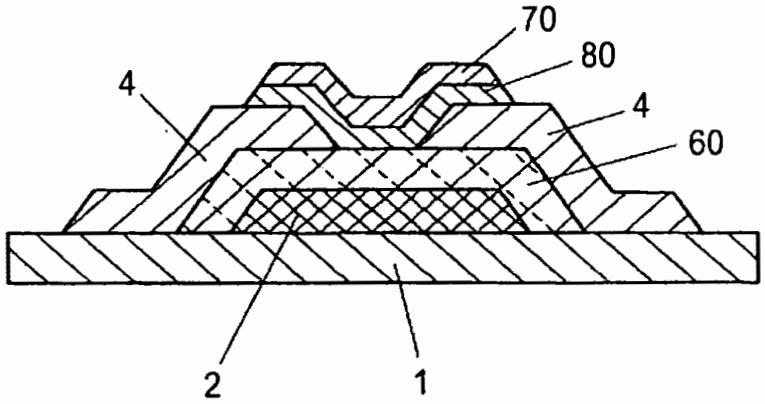

51
52
53
1000
800
600
400
200
L / cd/m²
>2500h
235 h
6 h
0
500
1000
1500
2000
2500
t / h

Fig 9


70
80
4
4
60
2
1

PTO/SB/06 (07-06)
Approved for use through 1/31/2007. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number	Filing Date	☐ To be Mailed
13/121,090	09/26/2008	

APPLICATION AS FILED – PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY ☐ RATE ($)	SMALL ENTITY ☐ FEE ($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*	X $ =		OR	X $ =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*	X $ =			X $ =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $250 ($125 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							
			TOTAL			TOTAL	

* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.

APPLICATION AS AMENDED – PART II

AMENDMENT 03/25/2011	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE ($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)
Total (37 CFR 1.16(i))	* 15	Minus	** 20	= 0	X $ =		OR	X $52=	0
Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	***3	= 0	X $ =		OR	X $220=	0
☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
					TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	0

AMENDMENT	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	X $ =		OR	X $ =	
Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	X $ =		OR	X $ =	
☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
					TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

Legal Instrument Examiner:
/TRINA STEPTOE/

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PCT/DE 2009/001359

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Prioritätsbescheinigung
DE 10 2008 056 391.9
über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:	10 2008 056 391.9
Anmeldetag:	07. November 2008
Anmelder/Inhaber:	OSRAM Opto Semiconductors GmbH, 93055 Regensburg/DE
Bezeichnung:	Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung
Priorität:	26. September 2008 DE 10 2008 049 286.8
IPC:	C 09 K 11/06, H 01 L 51/54

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 07. November 2008 eingereichten Unterlagen dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopierverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 9. Oktober 2009
Deutsches Patent- und Markenamt
Die Präsidentin
Im Auftrag

Weiss

Beschreibung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Diese Patentanmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldung 10 2008 049 286.8, deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird.

Es wird ein organisches elektronisches Bauelement nach dem Anspruch 1 angegeben.

Ein weit verbreitetes Problem in organischen elektronischen Bauelementen ist es eine Schicht bereitzustellen, welche eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit besitzt. Die Elektronenleitfähigkeit in dem Bauelement ist oft die ausschlaggebende Größe für die Effizienz und Lebensdauer des Bauelements. Bei einer organischen LED (OLED) werden durch die Rekombination von Elektronen und Löchern Excitonen gebildet, welche Substanzen zur Emission von Strahlung anregen können. Bei solchen Bauelementen hängt auch die Lumineszenz direkt von der Excitonendichte ab und diese wiederum von der Rekombination von Elektronen und Löchern. In manchen Bauelementen werden zum Elektronentransport rein kristalline Schichten verwendet. Diese rein kristallinen Schichten haben den Nachteil, dass sie Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsträger immer den Weg des kleinsten Widerstandes wählen. Somit kommt es zum ungleichmäßigen Elektronenfluss in dieser Schicht. An den Stellen, wo ein deutlich erhöhter Elektronenfluss auftritt, kann es zu Überhitzung in der Schicht kommen und somit zur Schädigung. Im Fall von elektrolumineszierenden Bauelementen führt dieser

ungleicher Elektronenfluss des Weiteren zu einer inhomogenen Abstrahlung. In den Bereichen wo ein höherer Elektronenfluss auftritt und mehrere Excitonen gebildet werden, emittiert das Bauelement mehr Strahlung und ist somit heller als in den Bereichen wo ein niedriger Elektronenfluss vorliegt.

Eine Aufgabe von Ausführungsformen der Erfindung besteht darin, eine elektronenleitende Schicht in einem organischen elektronischen Bauelement bereitzustellen, welche eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements sind Gegenstand weiterer Patentansprüche.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, und eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung wechselwirken diese beiden Verbindungen in der Gasphase oder beim zusammentreffen auf der Substratoberfläche untereinander. Diese Wechselwirkung führt zu einer Koordination der Verbindungen untereinander. Die Verbindungen werden im koordinierten Zustand abgeschieden, so dass eine Schicht ausgebildet wird, in der eine Nahordnung vorliegt. Unter Nahordnung ist zu verstehen,

dass nicht die gesamte Schicht an sich kristallin ist, aber um den Metallkomplex in seinem direkten Umfeld die organischen Verbindungen nach einem bestimmten Muster angeordnet sind, welches von dem gewählten Metallkomplex und der organischen Verbindung abhängt. Die gesamte Schicht an sich ist jedoch amorph und weist somit keine Fernordnung auf. Über die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplexe, und der damit verbundenen Überlappung der Orbitale, können über einen Metallkomplex-Liganden-Elektronentransfer zusätzliche Elektronen vom Metall auf den Liganden übertragen werden (Metall-Ligand-Charge-Transfer-Komplex). Diese Elektronen können für den Elektronentransport im organischen elektronischen Bauelement zur Verfügung stehen. Durch die Erhöhung der "freien" Elektronen wird die Elektronenleitfähigkeit im Bauelement deutlich verbessert. Dies führt zu einer Erhöhung der Effizienz und der Lebensdauer des organischen elektronischen Bauelements.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements koordiniert die organische Verbindung an das Metallatom.

Die Koordination der organischen Verbindung an das Zentralatom kann direkt über ein weiteres Atom erfolgen oder aber auch über ein aromatisches System. Bei oder nach der Koordination der organischen Verbindung wird vorzugsweise keiner der zuvor vorhandenen Liganden des Metallkomplexes abgespalten, es findet also kein Ligandenaustausch statt. Der Metallkomplex ist also in der Lage weitere zusätzliche Liganden aufzunehmen und weist damit am Zentralatom freie Koordinationsstellen auf, die durch weitere Liganden belegt werden können.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schrift von F.A. Cotton verwiesen (F.A. Cotton et al., Organometallics, 1999, 18, 2724-2726). In der Publikation von Cotton wird aufgezeigt wie ein Aromat, in diesem Fall einen sechsfach methylierten Benzolring, an einen Rhodiumkomplex koordiniert. Es wird beschrieben, dass es durch die Koordination des aromatischen Systems zu einer Kettenbildung kommen kann, wobei zwei Metallkomplexe durch eine organische Verbindung verbrückt werden. Der Aromat steht hierbei senkrecht oder fast senkrecht zwischen benachbarten, verbrückten Metallkomplexen.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst der Metallkomplex mehr als ein Zentralatom.

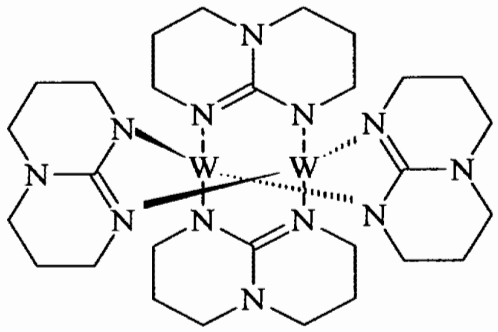
Das Vorhandensein von mehr als einem Zentralatom verbessert die Möglichkeit, dass mehrere organische Verbindungen gleichzeitig an den Metallkomplex koordinieren. Vorzugsweise weist der Metallkomplex zwei Metallzentralatome auf. In diesem Fall weißt jedes der beiden Zentralatome eine Koordinationsstelle auf, ohne dass es zur sterischen Behinderung kommt. Die beiden Zentralatome des Metallkomplexes können hierbei untereinander wechselwirken oder auch nicht. Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen eignen sich besonders gut zur Ausbildung von Ketten. In diesem Zusammenhang ist nochmals auf die Publikation von Cotton in Organometallics verwiesen. Hier wird die Kettenbildung eines Metallkomplexes mit zwei Rhodiumzentralatomen betrachtet. Es ist eine kettenartige Abfolge von Metallkomplexen und von zwei benachbarte Komplexe verbrückenden Aromaten dargestellt. Hierbei steht der Aromat senkrecht zwischen den Metallkomplexen, und die Rh-Rh-Achse senkrecht auf dem Aromaten. Für eine erfindungsgemäße Ausführungsform sind die

Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen, die in der Verlängerung der Zentralatomachse noch keine Liganden aufweisen, bevorzugt, so dass das Zentralatom noch zwei freie bevorzugt gegenüberliegende Koordinationsstellen aufweist. Dies ist beispielsweise für den Rhodiumkomplex in der Publikation von Cotton gegeben. Für solche Metallkomplexe ist es aus sterischen Gründen besonders einfach, in Verlängerung der Zentralatomachse an beiden gegenüberliegenden Seiten zusätzliche Liganden anzulagern.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist das Zentralatom oder sind die Zentralatome ausgewählt aus: Cr, Mo oder W.

Hierbei ist W ein bevorzugtes Metallzentralatom. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Zentralatome im Metallkomplex W sind. Elemente Cr, Mo und W erweisen sich aus zwei Gründen als besonders vorteilhaft. Zum einen verfügen sie über die Möglichkeit mit zusätzlichen Liganden eine Koordination einzugehen, zum anderen haben ihre Metallkomplexe bei geeigneter Wahl der Liganden eine sehr niedrige Ionisationsenthalpie. Dies bedeutet, dass diese Metallkomplexe über eine hohe Bereitschaft und Möglichkeit verfügen, "freie" Elektronen bereitzustellen. Diese Elektronen können beispielsweise auf die zusätzlich gebundenen Liganden übertragen werden. Über diese Koordination und den damit verbundenen Metallkomplex-Ligand-Elektronentransfer (charge-transfer-complex) können der elektronenleitenden Schicht zusätzliche Elektronen zum Ladungstransport zur Verfügung gestellt werden. Über diesen Elektronen kann der Ladungstransport im organischen elektronischen Bauelement gesteigert werden was die Effizienz des Bauelements steigert. In diesem Zusammenhang sei auf eine

Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Science, Vol. 298, 2002, Seite 1971-1974) verwiesen. In dieser Publikation von Cotton wird ein $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex betrachtet wie er in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist:



Cotton zeigt in seiner Publikation, dass dieser Komplex zu den Verbindungen gehört, deren Elektronenkonfiguration geschlossene also aufgefüllte Elektronenschalen aufweist und trotzdem über ein extrem niedriges Ionisationspotential verfügt. Cotton zeigt des Weiteren, dass die Zentralatome in diesem Komplex sehr hohe Oxidationsstufen einnehmen können. Somit können von den beiden W-Zentralatomen viele Elektronen abgegeben werden.

In einer weiteren Publikation von Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, Seiten 121-126) wird von Cotton ein Syntheseweg für den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex aufgezeigt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten.

Vorzugsweise umfasst die organische Verbindung mehr als einen Heteroaromaten. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung

an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig zu koordinieren. Ein Heteroaromat hat gegenüber einem Aromaten den Vorteil, dass dieser nicht nur über das aromatische System (π-Elektronen) an ein Metallkomplex koordinieren kann, wie es in der Publikation von Cotton in Organometallics beschrieben wird, welche oben zitiert ist, sondern dass des Weiteren die Koordination auch direkt über das Heteroatom erfolgen kann. Je größer also die Anzahl der Heteroaromaten in der organischen Verbindung ist, desto größer ist die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen für einen Metallkomplex. Hierbei ist N ein bevorzugtes Heteroatom. N weist aufgrund des meist freien Elektronenpaares ein sehr gutes Koordinationsvermögen gegenüber Metallkomplexen auf.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

Unter C-C-Bindung ist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu verstehen, der Heteroaromat und der Aromat sind also nicht kondensiert. Ein derartiges System, bei dem der Heteroaromat mit weiteren Aromaten über C-C-Einfachbindungen verknüpft ist, hat gegenüber den kondensierten Systemen den Vorteil, dass es sterisch nicht so anspruchsvoll und voluminös ist, und somit leichter an einen Metallkomplex koordinieren kann, beziehungsweise besser an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig koordinieren kann. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

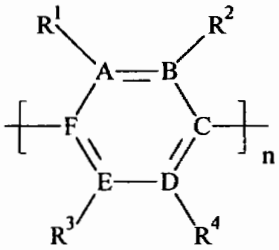
Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung

nur Heteroaromaten, welche keine kondensierten Systeme ausbilden. Die Heteroaromaten sind also nicht mit anderen heteroaromatischen oder aromatischen Systemen kondensiert. Auch hier ergibt sich wieder der sterische Vorteil der nicht-kondensierten Systeme gegenüber den kondensierten Systemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten mit einem oder zwei Heteroatomen. Unter Heteroaromat ist ein gesamtes kondensiertes System zu verstehen. Das Heteroatom bzw. die Heteroatome im Heteroaromat sind vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten, deren Ringe aus sechs Atomen gebildet werden. Über diese Heteroaromaten kann in Konjugation mit anderen Heteroaromaten oder Aromaten am besten ein delokalisiertes π-Elektronensystem aufgebaut werden, welches gut in der Lage ist zusätzliche Ladung aufzunehemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements weist die organische Verbindung die allgemeine Formel auf:



hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein, so dass ein Sechsring ausgebildet wird, sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

Verbindungen mit dieser allgemeinen Formel können an Metallkomplexe koordinieren. Des Weiteren eignen sich Verbindungen dieser allgemeinen Formel zur Einstellung des Farbeindrucks des organischen elektronischen Bauelements im ausgeschalteten Zustand.

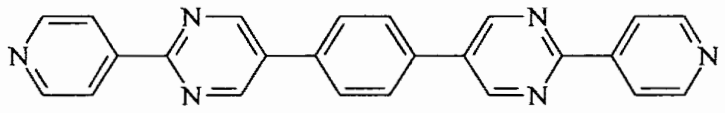
Durch eine geeignete Wahl des Metallkomplexes und der organischen Verbindung kann ein vorbestimmter Farbeindruck für das gewünschte äußere Erscheinungsbild zumindest im ausgeschalteten elektronischen Betriebszustand gewährleistet werden. Dies kann durch Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexe in der elektronenleitenden Schicht möglich sein. Dabei bilden der Metallkomplexes und die organischen

Verbindung Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, deren Absorptionsbande vorzugsweise im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen. Die Absorptionsbande der Charge-Transfer-Komplexe hängt dabei von der jeweiligen energetischen Lage ihrer HOMOs und LUMOs relativ zueinander ab. Die Charge-Transfer-Komplexe können somit einen vorbestimmten Farbeindruck ermöglichen.

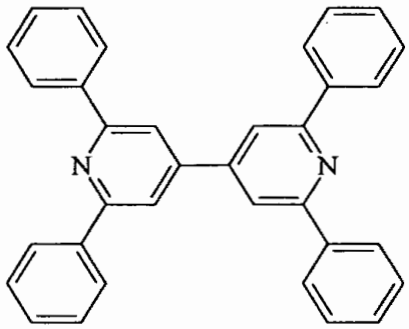
Diese Verbindungen weisen zusätzlich gute Ladungstransporteigenschaften auf, welche sich über die Anzahl der Stickstoffatome im Ringsystem steuern lassen.

Die Absorptionsbande der durch Kokondensation gebildeten Komplexe beeinflusst gezielt den entstehenden Farbeindruck des Bauelements im ausgeschalteten Zustand.
Die Oligo-pyridyl-und/oder-pyrimidyl-arene sind in ihrer Anordnung frei permutierbar und können in ihrer Peripherie wiederum Phenyl, Pyridyl und Pyrimidyl sowie Wasserstoff und Methyl als Substituenten tragen. Unter Oligo soll ein Wertebereich von n = 2 bis 8 verstanden werden.

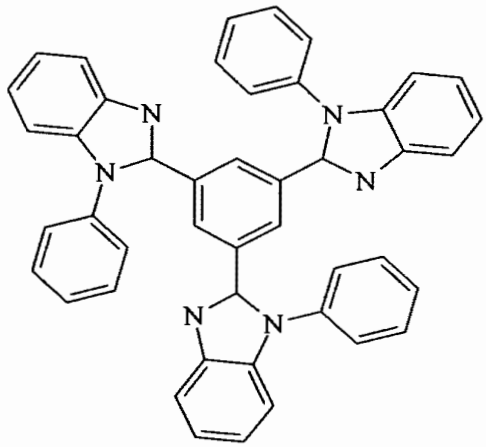
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



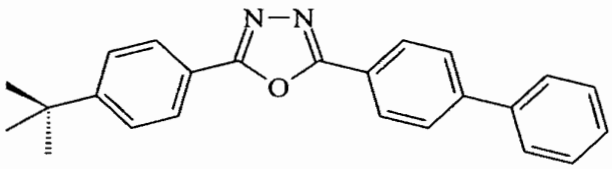
I



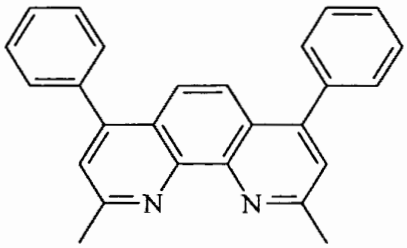
II



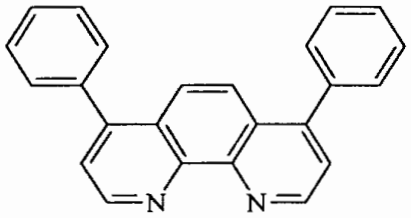
III



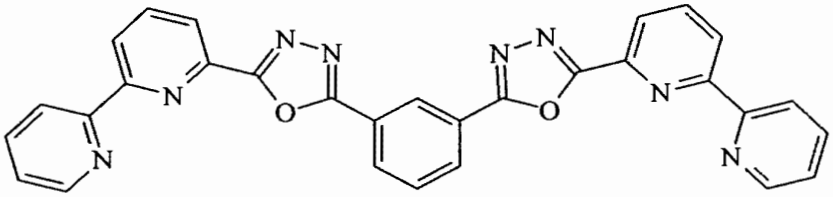
IV



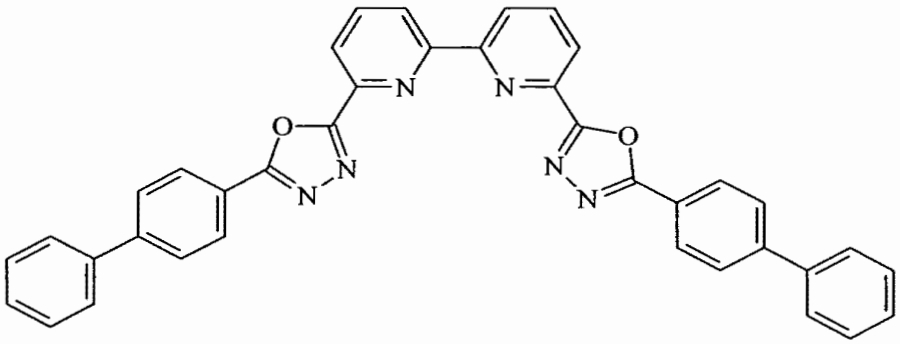
V



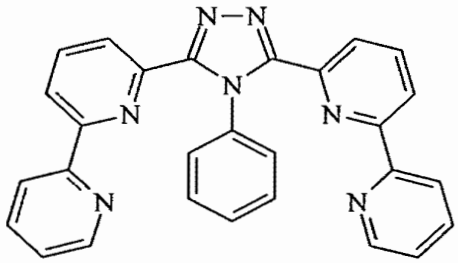
VI



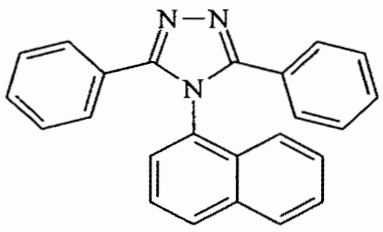
VII



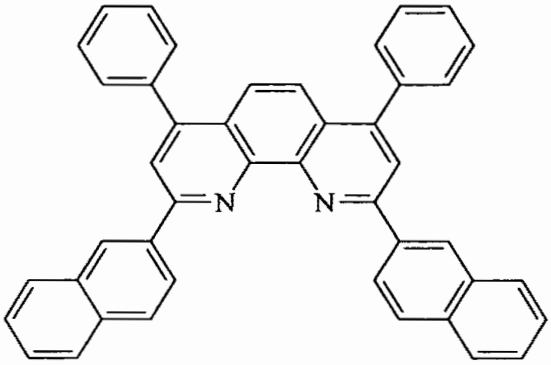
VIII



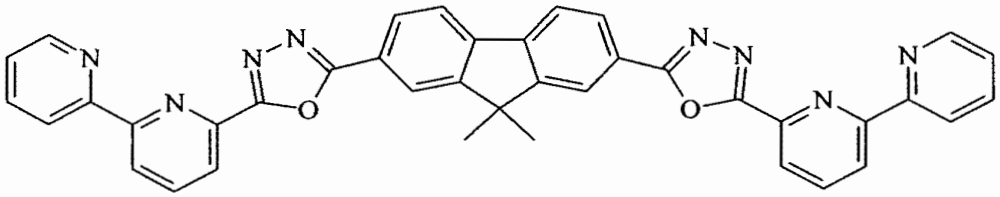
IX



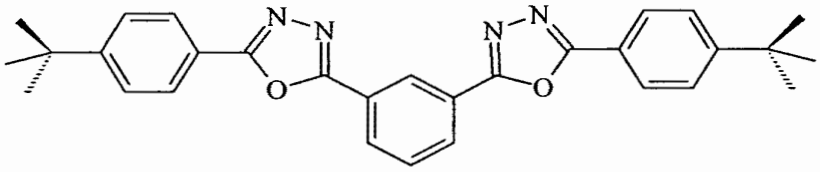
X



XI



XII

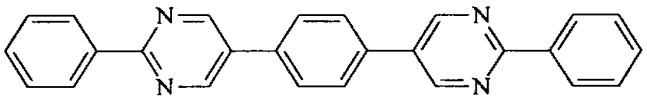


XIII

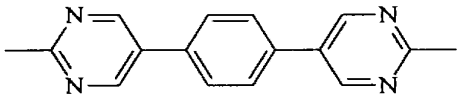
Die in den Strukturen I bis XIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst sowohl einen Aromaten wie auch einen Stickstoffheterozyklus. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I bis XIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert eine organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten

Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I bis XIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

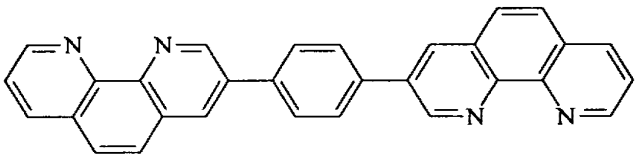
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



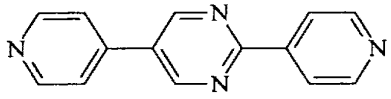
XIV



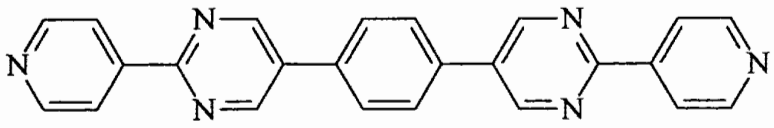
XV



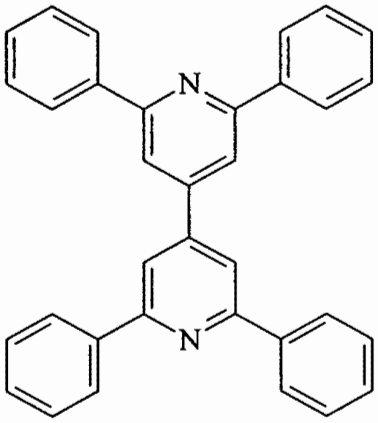
XVI



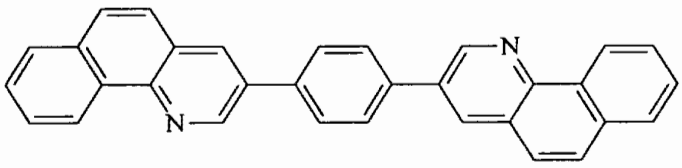
XVII



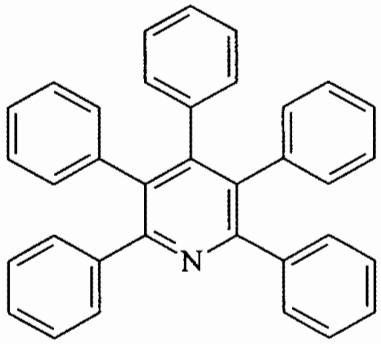
I



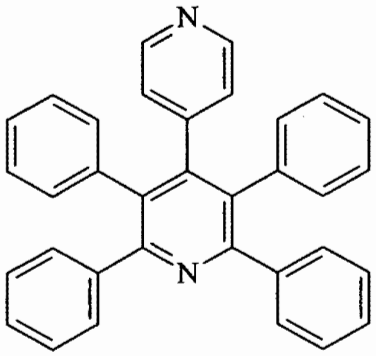
II



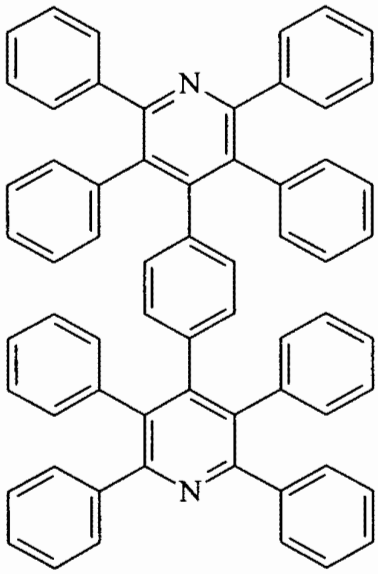
XVIII



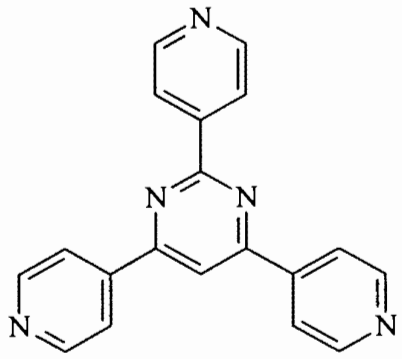
XIX



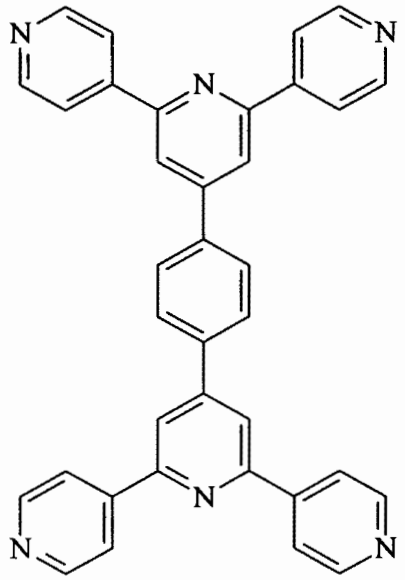
XX



XXI



XXII



XXIII

Die in den Strukturen I, II, XIV bis XXIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst einen Stickstoffheterozyklus, sowie zusätzlich einen weiteren Stickstoffheterozyklus oder einen Homoaromaten, welcher aus C-Atomen aufgebaut ist. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I, II, XIV bis XXIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert die organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter

Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I, II, XIV bis XXIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine kettenartige Struktur ausgebildet wird und/oder verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine netzartige Struktur ausgebildet wird.

Durch geeignete Wahl der Metallkomplexe zum Beispiel zweikernige Metallkomplexe und geeignete Wahl der organischen Verbindungen wie beispielsweise die Verbindungen I bis XXIII kommt es durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung in der Gasphase bzw. auf der abgeschiedenen Oberfläche zu Wechselwirkungen, so dass die Verbindungen aneinander koordinieren. Die Koordination bleibt auch bei der Ausbildung der elektronenleitenden Schicht erhalten. Diese Koordination kann zur Ausbildung von zweidimensionalen Ketten oder dreidimensionalen Netzen führen. Diese Ketten oder Netze werden als solche im Verdampfungsprozess abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor. Die Ausbildung von ketten- oder netzartigen Strukturen ermöglicht es, das von den Metallkomplexen zusätzliche Elektronen auf die organischen Verbindungen übertragen werden können, welche dann für den

Ladungstransport in der elektronenleitenden Schicht zur Verfügung stehen. In diesem Zusammenhang ist auf eine Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, Seite 2903-2908) verwiesen. In dieser Publikation wird unter anderem an einem Metallkomplex mit zwei Rhodiumzentralatomen und einer siliziumorganischen Verbindung aufgezeigt wie es durch Mehrfachkoordination von mehreren Metallkomplexen an eine organische Verbindung zur Ausbildung von kettenartigen Strukturen kommen kann. In einem weiteren Beispiel in der Publikation von Cotton wird am Beispiel eines Tripyridin-methanols ($HO\text{-}C\text{-}(C_5H_4N)_3$) gezeigt, dass das Pyridin gleichzeitig über das Stickstoffheteroatom und über das aromatische System an zwei Metallkomplexe koordinieren kann. Die beiden weiteren Pyridinsubstituenten des Moleküls können ebenso an weitere Metallkomplexe koordinieren. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es durch geeignete Wahl der organischen Verbindung möglich ist gleichzeitig an mehrere Metallkomplexe zu koordinieren. Durch die entsprechende Wahl der Metallkomplexe können auch mehr als eine organische Verbindung an diesen koordinieren, wodurch es zu kettenartigen und/oder netzartigen Strukturen in der elektronenleitenden Schicht kommt.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die elektronenleitende Schicht amorph und weist eine mikro- bis nanokristalline Nahstruktur auf.

Scheidet man organische Verbindungen, wie sie beispielsweise für elektronenleitende Schichten verwendet werden, über Verdampfung ab, so kann es zur Kristallisation der organischen Verbindungen kommen. Eine rein kristalline elektronenleitende Schicht hat sich als nachteilig erwiesen,

da diese Schicht Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist. Durch das Anlegen einer Spannung entstehen somit in der Schicht unterschiedliche Stromdichten. In Bereichen mit sehr hohen Stromdichten kann es zu Überhitzung und zu Beschädigung der elektronenleitenden Schicht kommen. Im Fall von lichtemittierenden Bauelementen führte die unterschiedliche Leitfähigkeit zusätzlich zu einer inhomogenen Abstrahlung. Das Problem wird durch eine makroskopisch bis nanoskopisch amorphe elektronenleitende Schicht gemindert. Eine solche Schicht ist erhältlich durch das gemeinsame Verdampfen der organischen Verbindung mit einem Metallkomplex, wobei die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert und dadurch die Kristallisation unterbindet. Durch den Metallkomplex muss aber sichergestellt werden, dass die jetzt makroskopisch bis nanoskopisch amorphe Struktur immer noch gute elektronenleitende Eigenschaften besitzt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die zusätzliche Verbindung zusätzliche Ladungsträger bereitstellt. Eine organische Verbindung, welche an den Metallkomplex koordiniert und somit mikrokristalline Strukturen ausbildet, ist in der Lage zusätzliche Ladungsträger, welche vom Zentralatom bereitgestellt werden, aufzunehmen. Somit wird die gegenüber der kristallinen Schicht reduzierte Mobilität der Ladungsträger durch eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger kompensiert. Ein organisches elektronisches Bauelement, beispielsweise eine OLED, welche eine solche Schicht umfasst, leuchtet homogen. An den Korngrenzen von OLED-Vorrichtungen, die makro-kristalline Schichten aufweisen ändern sich die Leitfähigkeiten, so dass es zu einem inhomogenen Leuchtbild kommt bzw. beispielsweise eine LED durch Überstrom an gewissen Stellen zerstört wird.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die elektronenleitende Schicht keine strahlungsemittierenden Substanzen.

Somit kann bei dieser Ausführungsform aus der elektronenleitenden Schicht keine Strahlung emittiert werden. Weder die organische Verbindung noch der Metallkomplex sind bei dieser Ausführungsform in der Lage Strahlung zu emittieren.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst einen Metallkomplex dessen HOMO (highest occupied molecular orbital) näher an seiner Ionisationsenergie liegt, als das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) organischen Verbindung, welche zusätzlich an den Metallkomplex koordiniert.

Dies ermöglicht es, dass auch die Metallkomplexe, die eine abgeschlossene Elektronenstruktur besitzen, Elektronen über Komplex-Liganden-Ladungstransfer vom Komplex auf den Liganden übertragen. Diese übertragenen Elektronen leisten einen wesentlichen Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit der elektronenleitenden Schicht. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Publikation von Cotton in Science, welche bereits in einem vorangehenden Abschnitt diskutiert wurde, verwiesen. In dieser Publikation beschreibt Cotton die extrem niedrige Ionisierungsenthalpie von Komplexen der allgemeinen Formel $M_2(TBD\text{-}A)_4$, wobei in der Publikation das Zentralatom M ausgewählt ist aus Cr, Mo oder W. TBD-A steht für das Anion von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. Cotton führt in seiner Publikation eine genauere Betrachtung der Orbitale des Metallkomplexes sowie des TBD-A-Liganden durch. Hierbei zeigt er, dass die niedrige Ionisationsenthalpie unter anderem in

der Lage des HOMOs des Metallkomplexes relativ zum LUMO des TBD-A-Liganden begründet liegt.

Das organische elektronische Bauelement ist vorzugsweise als organische LED (OLED) ausgebildet, welche eine elektrolumineszierende Schicht umfasst. Bei dem organischen elektronischen Bauelement kann es sich aber beispielsweise aber auch um einen organischen Feldeffekttransistor um eine organische Solarzelle oder eine organischen Fotodetektor handeln. Ein organischer Feldeffekttransistor (OFET) besitzt drei Anschlüsse: Source, Gate und Drain. Das Substrat kann hierbei als Gate-Elektrode genutzt werden. Ist dies der Fall, so folgt aus das Substrat eine Isolatorschicht, auf der der Source und Drain Anschluss angeordnet sind. Sowohl zwischen Source und Drain wie auch über beiden Anschlüssen ist eine organische Halbleiterschicht angeordnet. Bei der organischen Solarzelle sind auf einem Substrat übereinander zwei Elektroden angeordnet, zwischen denen sich eine organische, photoaktive Schicht befindet. Die photoaktive Schicht absorbiert das Licht, wodurch es in der Schicht zur Ladungstrennung kommt. Die so gebildeten Elektronen wandern zur Anode und die Löcher zur Kathode wodurch ein Stromfluss generiert wird.

Die elektronenleitende Schicht eignet sich besonders gut für organische elektronische Bauelemente deren Effizienz unter anderem von einem guten Elektronentransport abhängt. So hängt beispielsweise bei einer OLED die Lumineszenz direkt von der Anzahl der gebildeten Excitonen ab. Diese hängt wiederum davon ab, wie viele Elektronen und Löcher rekombinieren. Ein guter Elektronen- und Lochtransport führen somit zu einer hohen Rekombinationsrate und somit zu einer guten Lumineszenz und Effizienz der OLED.

Neben dem organischen elektronischen Bauelement selbst werden auch Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements beansprucht.

Eine Variante des Verfahrens zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements umfasst die Verfahrensschritte Bereitstellen eines Substrates als Verfahrensschritt A), Aufbringen einer ersten Elektrode im Verfahrensschritt B), Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht auf dem Substrat als Verfahrensschritt C), Aufbringen einer zweiten Elektrode im Verfahrensschritt D), wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

Durch ein solches Verfahren kann beispielsweise ein organisches elektronisches Bauelement gefertigt werden, wie es in Anspruch 1 beansprucht wird. Die elektronenleitende Schicht kann hierbei direkt auf ein Substrat abgeschieden werden oder es können zuvor auf dem Substrat andere Schichten abgeschieden werden, wie beispielsweise eine Elektrodenschicht, wobei dann die elektronenleitende Schicht auf die sich bereits auf dem Substrat befindlichen Schichten abgeschieden wird. Das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht erfolgt durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung. Das gleichzeitige Verdampfen ermöglicht es den Molekülen untereinander wechselzuwirken.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung an den Metallkomplex durch das gemeinsame Verdampfen.

Durch das zeitgleiche Verdampfen von Metallkomplexen und organischer Verbindung liegen beide Verbindungen zeitgleich nebeneinander in der Gasphase vor. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase zu koordinieren. Die Koordination kann beispielsweise über einen Heteroaromaten in der organischen Verbindung erfolgen. Die Koordination bleibt auch beim Abscheiden zur elektronenleitenden Schicht bestehen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass der Metallkomplexen und die organischer Verbindung erst auf der zu beschichtenden Oberfläche oder beim Auftreffen auf die Oberfläche aufeinandertreffen und unter Bildung der elektronenleitende Schicht die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird die elektronenleitende Schicht als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden.

Durch die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase können sich kettenartige oder netzartige Strukturen ausbilden. Diese kettenartigen oder netzartigen Strukturen werden dann auch als solche abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor.
Beim Auftreffen auf die Oberfläche sind die Moleküle noch soweit beweglich, dass sich die Koordinationsstellen finden und der entsprechende Energiebeitrag frei wird, d.h. es zu einer Koordination kommen kann.

In einer Verfahrensvariante wird der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und der organischen Verbindung beim Verdampfen gesteuert.

Je nach Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung kann der Grad der Vernetzung und somit die Ausbildung von netzartigen oder kettenartigen Strukturen gesteuert werden. Bezugsweise wird die organische Verbindung in einen Überschuss bezogen auf das Molverhältnis zum Metallkomplex verdampft.

Hierbei kann der Anteil des Metallkomplexes in der Schicht, welche den Metallkomplex und die organische Verbindung umfasst bei 1 bis 50 mol-% liegen, ein Anteil von 5 bis 25 mol-% ist bevorzugt, ein Anteil von 10 bis 15 mol-% besonders bevorzugt.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex.

Der Metallkomplex und die organische Verbindung können beispielsweise aus zwei unterschiedlichen, räumlich voneinander getrennten Vorlagen verdampft werden. Es ist jedoch auch möglich, die beiden Verbindungen in eine Vorlage zu geben, ohne das in der festen Phase eine Reaktion oder Koordination unter den Verbindungen stattfindet und das die Verbindungen dann aus der gemeinsamen Vorlage verdampft werden.

Im Folgenden sollen exemplarisch anhand eines Beispiels eine Variante eines Herstellungsverfahrens näher beschrieben werden.

In einem Vakuumrezipienten werden in einem elektrisch beheizbaren Quarz- oder Keramiktiegel 200 mg $W_2(TBD\text{-}A)_4$ vorgelegt. In einem weiteren Quarz- oder Keramiktiegel wird die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur I vorgelegt. Es wird eine Glasplatte 60 mm x 60 mm mit einer strukturierten ITO-Elektrode (Indiumzinnoxid) auf einem Substrathalter circa 25 cm entfernt von den Tiegeln befestigt. Die Substratblende wird geschlossen und die beiden Quellen auf eine Abscheidungsrate von 4,5 nm/Sek. eingeregelt. Das Mol-Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung beim Verdampfen betrug 1 zu 9. Es wird eine elektronenleitende Schicht mit einer Schichtdicke von 150 nm abgeschieden. Die elektronenleitende Schicht weist ein dreidimensionales Netzwerk aus dem Metallkomplex $W_2(TBD\text{-}A)_4$ und der organischen Verbindung I auf. Das organisch elektronische Bauelement wird mit einer 150 nm dicken Aluminiumelektrode vervollständigt.

In einer weiteren Variante des zuvor beschriebenen Herstellungsverfahrens für ein organisches elektronisches Bauelement, das eine OLED ist, wird vor der elektronenleitenden Schicht eine 10 nm dicke Schicht der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I aufgedampft. Aufgrund der geringen Schichtdicke kommt es hier nicht zur Kristallisation der organischen Verbindung. Die zuvor aufgedampfte Schicht aus der organischen Verbindung I reduziert die Emissionslöschung durch den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex. Das bedeutet, dass der Anteil der Strahlung, die im Bauelement wieder absorbiert wird, reduziert wird.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird anstelle der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur II verwendet.

Im Folgenden sollen Varianten der Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist und eine separate emittierende Schicht aufweist,

Figur 2 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist, und neun Schichten umfasst,

Figur 3 die Strukturformeln von drei chemischen Verbindungen, die in einer OLED Verwendung finden,

Figur 4 die Energieniveaus in einer Ausführungsform eines optoelektronischen Bauelements,

Figur 5 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 6 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 7 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Strahlungseffizienz gegen die Lumineszenz aufgetragen ist,

Figur 8 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Zeit aufgetragen ist,

Figur 9 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als organischer Feldeffekttransistor ausgebildet ist.

Figur 1 zeigt eine Schichtenfolge umfassend ein Substrat 1, darauf angeordnet eine erste Elektrode 2 und eine zweite Elektrode 4. Zwischen den beiden Elektroden liegen die elektronenleitende Schicht 3, sowie die emittierende Schicht 5. Durch das Anlegen von Spannung an die Elektroden wird von einer der beiden Elektroden, der Kathode, Elektronen in die Schichten 3 und 5 injiziert und von der anderen Elektrode Löcher. Durch die Rekombination der Elektronen und Löcher können sich Excitonen bilden. In der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform wird die Strahlung aus der emittierenden Schicht 5 emittiert. In dieser befinden sich die Substanzen, welche durch Excitonen zur Emission angeregt werden können. Hierbei kann es sich beispielsweise um phosphoreszierende oder fluoreszierende Substanzen handeln.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform des Bauelements, welches als OLED ausgebildet ist. In der Abbildung ist eine schematische Seitenansicht eines Schichtstapels aus neun Schichten dargestellt. Dabei ist auf einem Substrat 1, das beispielsweise aus Glas ist, eine erste Elektrode 2, die beispielsweise transparent und aus ITO (Indium-Zinn-Oxid) ist

angeordnet. Auf dieser Elektrode 2 ist eine Lochinjektionsschicht 13 angeordnet, auf der wiederum eine Lochtransportschicht 14 angeordnet ist. Auf der Lochtransportschicht 14 befindet sich eine organische aktive Schicht, die organische emittierende Schicht 5, auf der wiederum eine lochblockierende Schicht 16, auf die eine Elektronentransportschicht 17 folgt und auf dieser eine Elektroneninjektionsschicht 18 angeordnet sind. Auf der Elektroneninjektionsschicht 18 befindet sich eine zweite Elektrode 4, beispielsweise eine Metallelektrode.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen erster und zweiter Elektrodenschicht 2, 4 fließt Strom durch das Bauelement und in der emittierenden Schicht 5 wird Strahlung abgegeben, die beispielweise in Form von sichtbarem Licht beispielsweise über die erste Elektrodenschicht 2 und das Substrat 1 aus dem Bauelement ausgekoppelt werden kann. Alternativ kann auch zusätzlich oder alleine die zweite Elektrodenschicht 4 transparent ausgeformt sein und das Licht das Bauelement über beide Elektrodenschichten oder nur über die zweite Elektrodenschicht 4 verlassen.

Die elektronenleitende Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei jede Schicht sein, in der Elektronen transportiert werden. Vorzugsweise handelt es sich bei der elektronenleitenden Schicht gemäß der Erfindung um die Elektronentransportschicht 17 oder die Elektroneninjektionsschicht 18. Durch den verbesserten Elektronentransport können mehr Elektronen und Löcher rekombinieren, wodurch mehr Excitonen gebildet werden. Durch die gesteigerte Zahl an Excitonen wird die Emission und somit die Lichtausbeute erhöht.

Die elektronenleitende Schicht 3 gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei auch eine Ladungsträgererzeugungsschicht (in der Abbildung nicht dargestellt) sein. Diese Ladungsträgererzeugungsschicht kann mit oder ohne eine Zwischenschicht an eine Lochtransportschicht grenzen. Eine Ladungsträgererzeugungsschicht ermöglicht es beispielsweise verschiedene OLEDs miteinander zu stapeln. Die Ladungsträgererzeugungsschicht kann zu diesem Zweck, als Zwischenschicht zwischen zwei OLED-Stapeln angeordnet, mit einer weiteren Spannungsversorgung versehen werden. Das kann insbesondere bedeuten, dass die Zwischenschicht so eingestellt werden kann, dass die zwei OLED-Stapel mit verschiedenen Spannungspotentialen angesteuert werden können.

Figur 3 zeigt die Struktur von drei organischen Verbindungen wie sie beispielsweise in einer OLED zum Einsatz kommen können. Die erste Strukturformel zeigt NPB (N,N'-Di(naphthyl-1-yl)-N-N'-diphenyl-benzidin) welches beispielsweise als Lochtransportschicht und Matrix für emittierende Stoffe geeignet ist. Die zweite Strukturformel zeigt Ir(ac) (Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)). Der Ir-Komplex kann beispielsweise als roter phosphoreszierender Farbstoff in einer OLED verwendet werden. Die dritte Strukturformel zeigt TPBI (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene), die organische Verbindung III. Diese Verbindung kann unter anderem für die löcherblockierende Schicht sowie für die elektronenleitende Schicht 3 verwendet werden.

Die Figur 4 zeigt schematisch die Energieniveaus der einzelnen Schichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als OLED ausgebildet

ist. Es sind jeweils die LUMOs und HOMOs der einzelnen Schichten angegeben, so wie die Schichtdicken der einzelnen Schichten. Auf die transparente Anode, welche aus ITO gefertigt ist folgt eine 30 nm dicke Schicht aus NPB. Auf diese erste Schicht aus NPB, welche die Funktion des Löchertransportes übernimmt, folgt eine weitere Schicht in der NPB als Matrixmaterial dient. Diese zweite Schicht aus NPB ist 7 nm dick weist zusätzlich einem Anteil von 10 mol-% Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat) (Ir(ac)) auf, dessen Strukturformel in Figur 3 dargestellt ist. Sowohl das LUMO wie auch das HOMO der phosphoreszierenden Substanz Ir(ac) liegen knapp unter den entsprechenden Energieniveaus des Matrixmaterials NPD. Auf die emittierende Schicht folgt eine 10 nm dicke Schicht aus TPBI, der organischen Verbindung III. Diese Schicht hat eine löcherblockende Funktion. Die Energieniveaus von TPBI liegen jeweils unter den entsprechenden Energieniveaus der phosphoreszierenden Substanz. Auf die löcherblockierende Schicht folgt die elektronenleitende Schicht (ETL). Diese weist eine Schichtdicke von 30 nm in dieser Ausführungsform auf. Die elektronenleitende Schicht umfasst bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen einen Metallkomplex und eine organische Verbindung. Diese elektronenleitende Schicht ist erhältlich durch gemeinsames Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung. Die elektronenleitende Schicht übernimmt in dieser Ausführungsform die Funktion sowohl der elektroneninjizierenden Schicht wie auch der elektronentransportierenden Schicht. Die Energieniveaus der elektronenleitenden Schicht liegen über den entsprechenden Energieniveaus der löcherblockierenden Schicht. Auf die elektronenleitende Schicht folgt eine Kathode aus Al. Werden nun Spannung an die Anode und die Kathode angelegt so werden

von der Anode Löcher und von der Kathode Elektronen in die löchertransportierende beziehungsweise elektronentransportierende Schicht induziert. Von dort aus wandern die positiven Ladungsträger, die „Löcher" und die Elektronen in die NPB-Schicht, welche mit dem phosphoreszierenden Stoff dotiert ist. Bei Rekombination der Löcher und der Elektronen auf dem roten Emitter werden Excitonen gebildet, welche den phosphoreszierenden Stoff zur Emission anregen können.

In den folgenden Figuren 5 bis 8 sind Messkurven sowohl erfindungsgemäßer Ausführungsformen mit Metallkomplex in der ETL, wie auch nicht erfindungsgemäßer Varianten ohne Metallkomplex in der ETL dargestellt. Hierbei wird jeweils die ETL variiert.

Figur 5 zeigt drei Messkurven (21, 22, 23) bei denen die Stromdichte J gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für diese Messkurve wurden drei OLED-Bauelemente gefertigt aus jeweils einer 120 nm dicken Indiumzinnoxidelektrode gefolgt von einer 150 nm dicken elektronenleitenden Schicht auf der eine 150 nm dicken Al-Elektrode angeordnet ist. Bei dieser Messung wurde für alle drei Messungen für die elektronenleitenden Schichten 3 der drei Bauelemente die gleiche organische Verbindung, nämlich die organische Verbindung der Struktur V, verwendet. Bei der Messkurve 21 liegt in der organischen Verbindung V ein Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex vor. In der Messkurve 22 liegt der Anteil an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex bei nur noch 1 mol-%. Die Messkurve 23 wurde mit der reinen organischen Verbindung V durchgeführt, also ohne Metallkomplex. Die in Figur 5 dargestellte Grafik zeigt, dass bereits mit einem Anteil von 1 mol-% (Messkurve 22) am Metallkomplex bei höheren Spannungen sehr gute Stromdichten

erreicht werden können. Auch bei geringer Spannung sind die Stromdichten, welche bereits mit 1 mol-% des Metallkomplex erzielt werden (Messkurve 22) bereits deutlich besser als die Stromdichten, welche mit der reinen organischen Verbindung erzielt werden (Messkurve 23). Die Stromdichten, welche in der Messkurve 21 mit dem 10 mol-%igen Gehalt an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ erzielt werden, liegen über dem gesamten Messbereich deutlich über den entsprechenden Werten bei gleicher Spannung der anderen beiden Messkurven 22 und 23. Figur 5 zeigt hiermit deutlich den Einfluss des Metallkomplexes auf die Stromdichte. Die vom dem Metallkomplex zusätzlich bereitgestellten "freien" Elektronen können somit einen entscheidenden Beitrag zum Elektronentransport im OLED-Bauelement leisten.

Figur 6 zeigt drei Messkurven (31, 32, 33) bei denen die Lumineszenz L gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für die drei Messkurven wurden drei Bauelemente gefertigt, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei unterschiedlichen Messkurven wurde jeweils das Material für die elektronenleitende Schicht variiert. Für die Messkurve 31 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 32 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 33 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I und mit einer zusätzlichen Schicht zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode von einer Dicke von 0,7 nm aus LiF verwendet. In der Messkurve 33 liegt somit in der elektronenleitenden Schicht kein Metallkomplex vor. Aus Figur 6 ist deutlich ersichtlich,

dass in den Messkurven 31 und 32 also die Messkurven in den der Metallkomplex jeweils mit 10 mol-% in der elektronenleitenden Schicht vorhanden ist, bessere Lumineszenzen erreicht werden als mit der elektronenleitenden Schicht die nur aus der reinen organischen Verbindung besteht. In dieser Versuchsanordnung wurden mit der organischen Verbindung II noch bessere Werte erzielt, als mit der organischen Verbindung I. Aus Figur 6 ist klar ersichtlich, dass der Metallkomplex eine positive Auswirkung auf die Lumineszenz hat, was aus dem direkten Vergleich der Messkurven 32 und 33 hervorgeht.

Figur 7 zeigt drei Messkurven (41, 42, 43) bei denen die Strahlungseffizienz E gegen die Lumineszenz L aufgetragen ist. Der Aufbau der Bauelemente, die für diese Messkurven verwendet wurden, entspricht dem Aufbau wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Die Materialien der elektronenleitenden Schicht wurden von Messkurve zu Messkurve variiert. In der Messkurve 41 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 42 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Die Messkurve 43 zeigt die Ergebnisse der Messung eines Bauelements unter Verwendung der organischen Verbindung I, jedoch ohne einen Metallkomplex. Das Bauelement der Messkurve 43 umfasst zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode zusätzlich eine Schicht aus LiF von einer Dicke von 0,7 nm. Wie aus Figur 7 deutlich zu erkennen ist, weisen die Messkurven 41 und 42 bei den die elektronenleitende Schicht neben der organischen Verbindung jeweils zusätzlich einen Gehalt von 10 mol% an dem Metallkomplex aufweisen, eine

deutlich verbesserte Effizienz gegenüber der Messkurve 43 mit der elektronenleitenden Schicht auf, die keinen Metallkomplex umfasst. Aus den Messwerten in Figur 7 ist somit deutlich zu erkennen, dass die Effizienz des Bauelements durch den Metallkomplex, welcher zusammen mit der organischen Verbindung verdampft wurde, deutlich gesteigert werden kann.

Figur 8 zeigt drei Messkurven (51, 52, 53) bei dem die Lumineszenz L gegen die Zeit t aufgetragen ist. Die „Lebenszeit" ist definiert als 50%-Wert der ursprünglich eingestellten Helligkeit, in diesem Fall 1000 cd/m². Unterschreitet ein Bauelement denn Schwellenwert von 500 cd/m² so gilt es als nicht mehr einsetzbar, seine „Lebenszeit" wird als abgelaufen angesehen. Für die Messkurven wurden jeweils Bauelemente verwendet, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in der Figurenbeschreibung zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei Messkurven wurde jeweils die elektronenleitende Schicht variiert. In der Messkurve 51 wurde ein Bauelement verwendet, bei dem die elektronenleitende Schicht nur aus der organischen Verbindung I besteht. Das Bauelement weist zusätzlich zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode eine weitere Schicht von einer Dicke von 0,7 nm LiF auf. In der Messkurve 52 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 52 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Figur 8 zeigt deutlich, dass in den beiden Messkurven 52 und 53, bei denen die elektronenleitende Schicht einen Metallkomplex aufweist, deutlich bessere Lebenszeiten erzielt wurden, als in der Messkurve 51, bei der die elektronenleitende Schicht keinen Metallkomplex aufweist.

Bei dieser Messung konnte in der Messkurve 53 mit der organischen Verbindung II nochmals deutlich bessere Lebensdauern (> 2500 h) erzielt werden, als in der Messkurve 52 mit der organischen Verbindung I (235 h).

Die in den Figuren 5 bis 8 dargestellten Messkurven zeigen jeweils deutlich, dass die Anwesenheit des Metallkomplexes, welcher gemeinsam mit der organischen Verbindung zur Ausbildung einer elektronenleitenden Schicht verdampft wurde, positiven Einfluss auf die jeweils gemessenen elektrischen und optoelektronischen Parameter hat. Es konnte in den entsprechenden organisch elektronischen Bauelementen eine höhere Stromdichte, höhere Lumineszenz, bessere Effizienz sowie eine längere Lebensdauer durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung erzielt werden.

Die Figur 9 zeigt eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als organischer Feldeffekttransistor (OFET) ausgebildet ist. Auf dem Substrat 1 ist die erste Elektrode 2 angeordnet, welche als Gate-Elektrodenschicht ausgeformt ist. Auf die erste Elektrode 2 folgt eine Isolatorschicht 60, welche beispielsweise ein Dielektrikum umfassen kann. Die zweite Elektrode 4 ist als Source-Drain-Kontaktschichten ausgeformt und umfasst eine elektronenleitende Schicht. Zwischen Source- und Drain-Kontaktschicht ist ein Halbleiter 80 angeordnet, welcher aus einem lochleitenden Material besteht. Der organische Feldeffekttransistor umfasst des Weiteren eine Deckschicht 70, die beispielsweise zur Verkapselung dienen kann.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand von Ausführungsbeispielen beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neues Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn das Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen genannt ist.

Patentansprüche

1. Organisches elektronisches Bauelement, umfassend
- ein Substrat (1),
- eine erste Elektrode (2),
- eine zweite Elektrode (4),
- eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes, welcher ein Metallzentralatom umfasst, mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

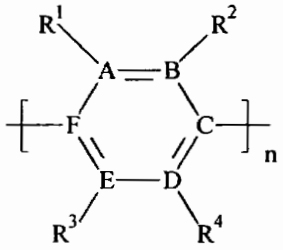
2. Organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, wobei durch das gemeinsame Verdampfen die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

3. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Metallkomplex mehr als ein Metallzentralatom umfasst.

4. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Metallzentralatom oder die Metallzentralatome ausgewählt sind aus Cr, Mo oder W.

5. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung einen Heteroaromaten umfasst, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

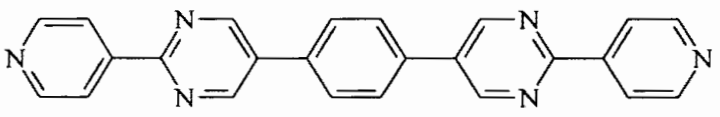
6. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung die allgemeine Formel aufweist:



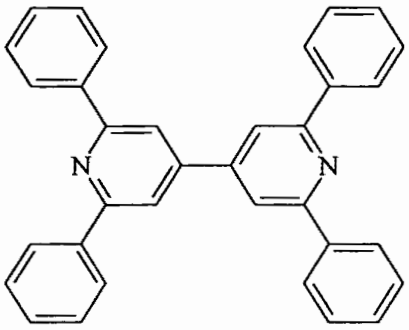
hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

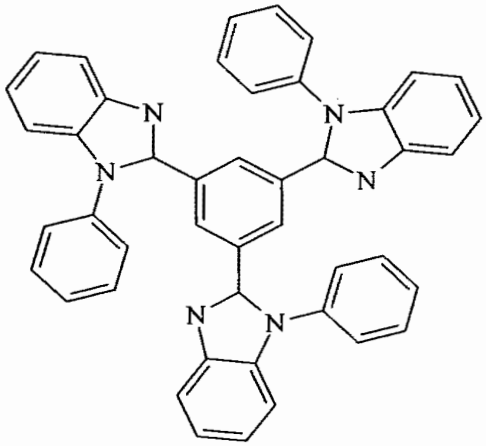
7. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



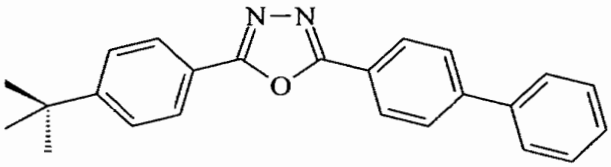
I



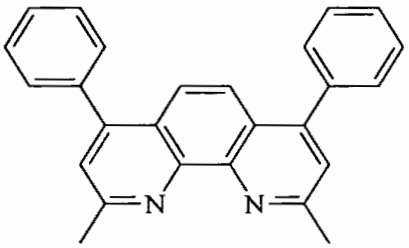
II



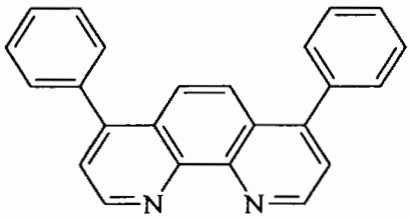
III



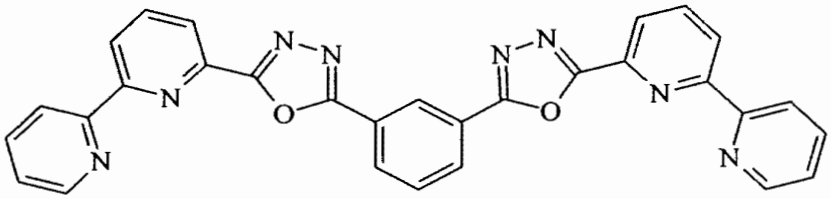
IV



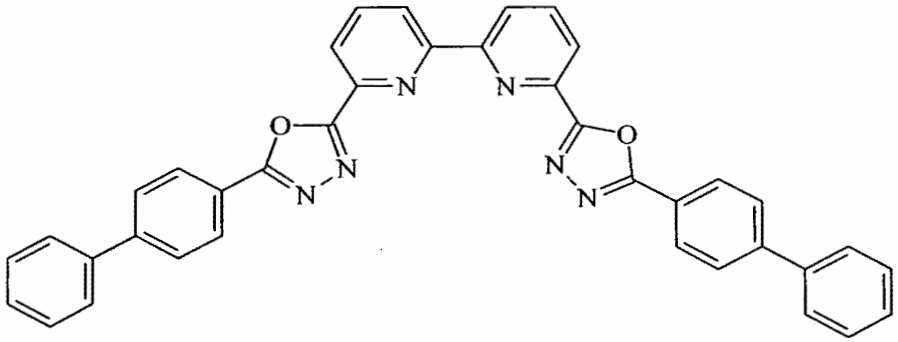
V



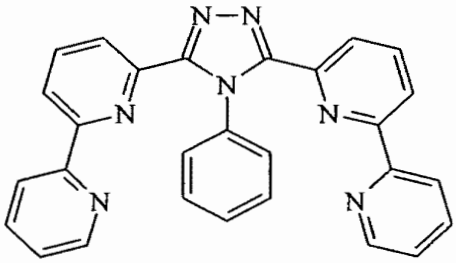
VI



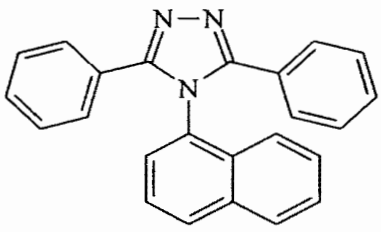
VII



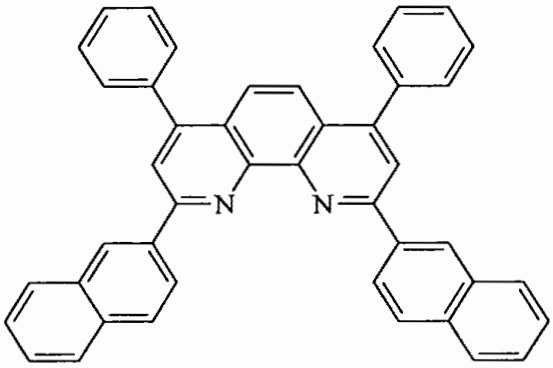
VIII



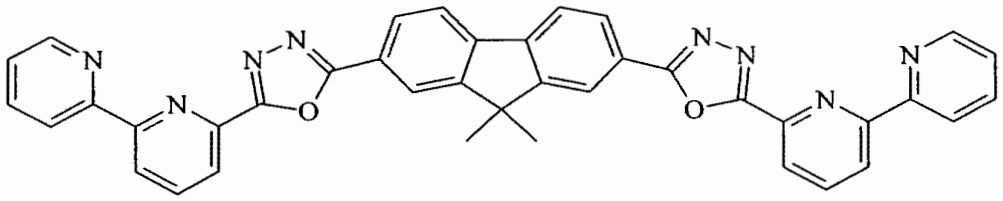
IX



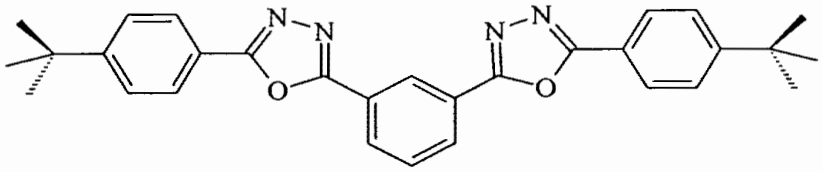
X



XI

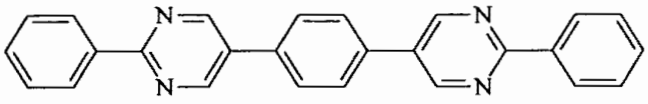


XII

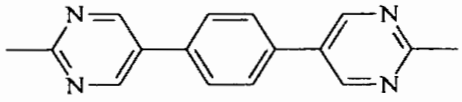


XIII

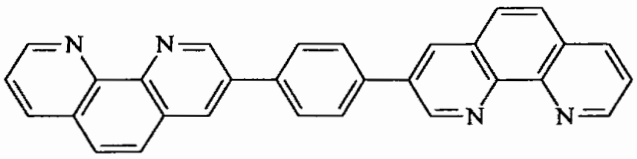
8. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



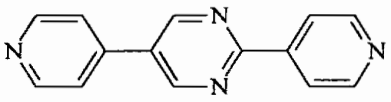
XIV



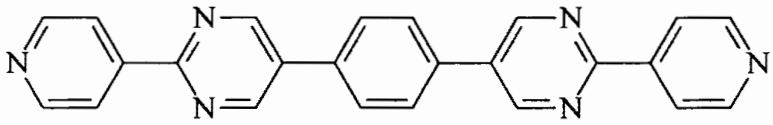
XV



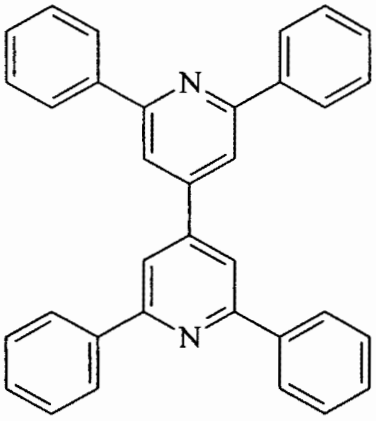
XVI



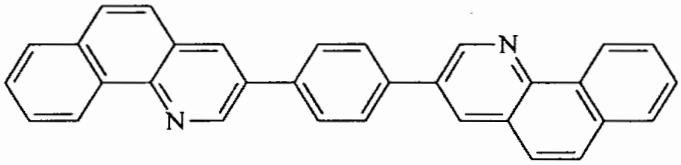
XVII



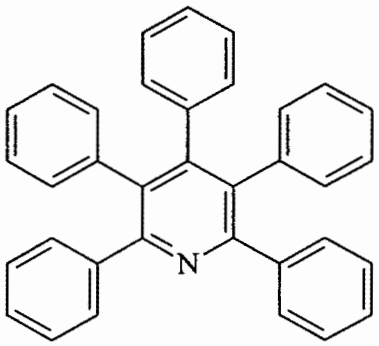
I



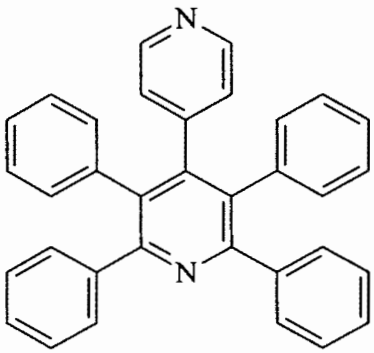
II



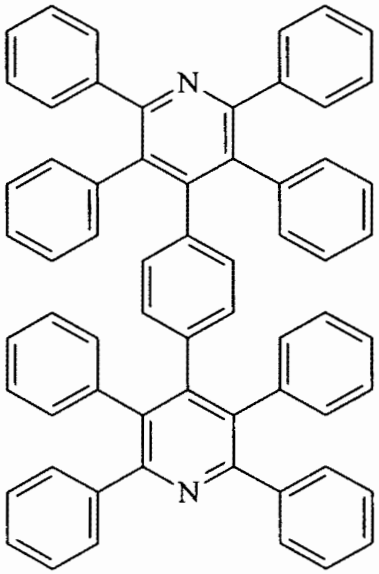
XVIII



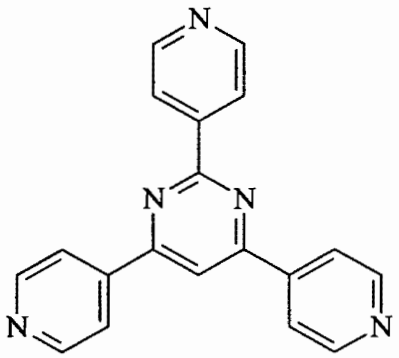
XIX



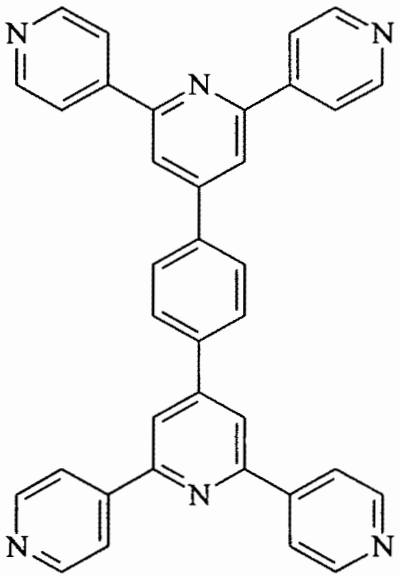
XX



XXI



XXII



XXIII

9. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird.

10. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

ausgebildet als organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (5) umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:
A) Bereitstellen eines Substrates (1),
B) Aufbringen einer ersten Elektrode (2),
C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht (3) auf dem Substrat (1),
D) Aufbringen einer zweiten Elektrode (4),
wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (3) durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
wobei beim gleichzeitigen Verdampfen die organische Verbindung in der Gasphase an den Metallkomplex koordiniert.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht (3) durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und organischer Verbindung beim Verdampfen gesteuert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
wobei die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex koordiniert.

Zusammenfassung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Signifikante Figur: Fig. 1

Fig 1

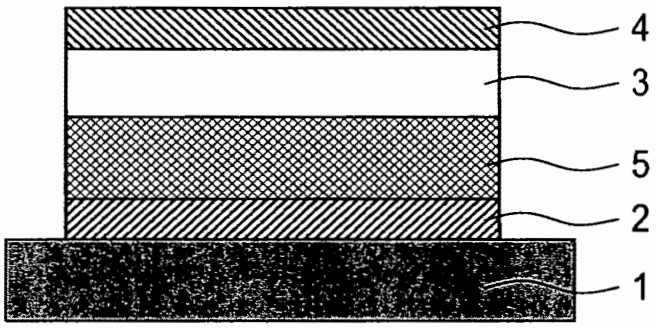


Fig 2

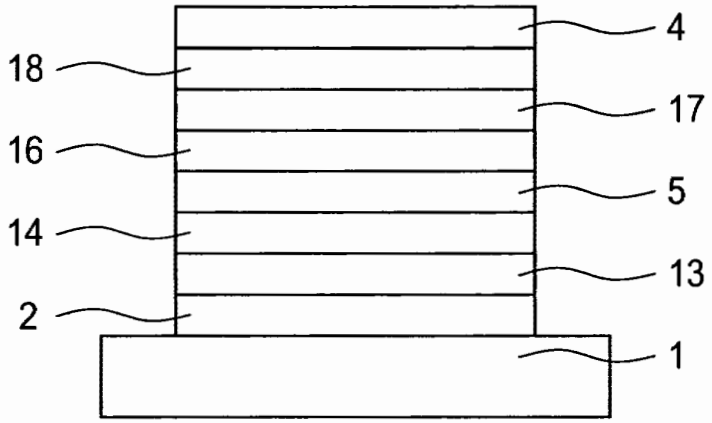
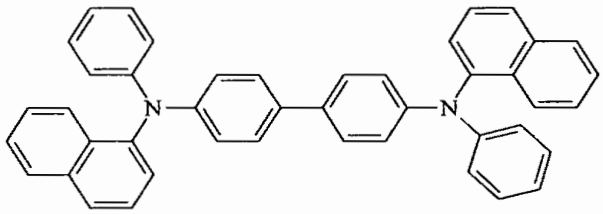
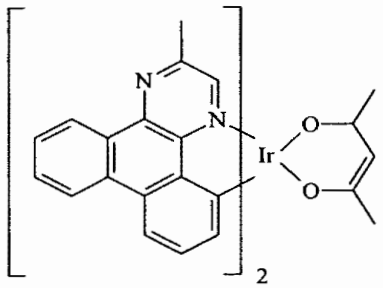


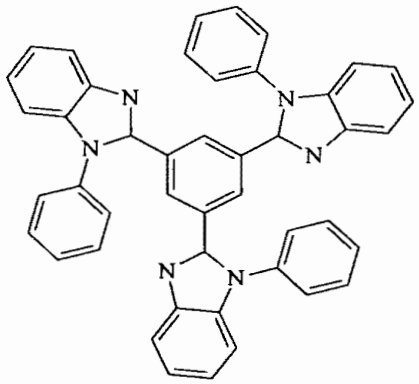
Fig 3



NPB



Ir(ac)



TPBI

Fig 4

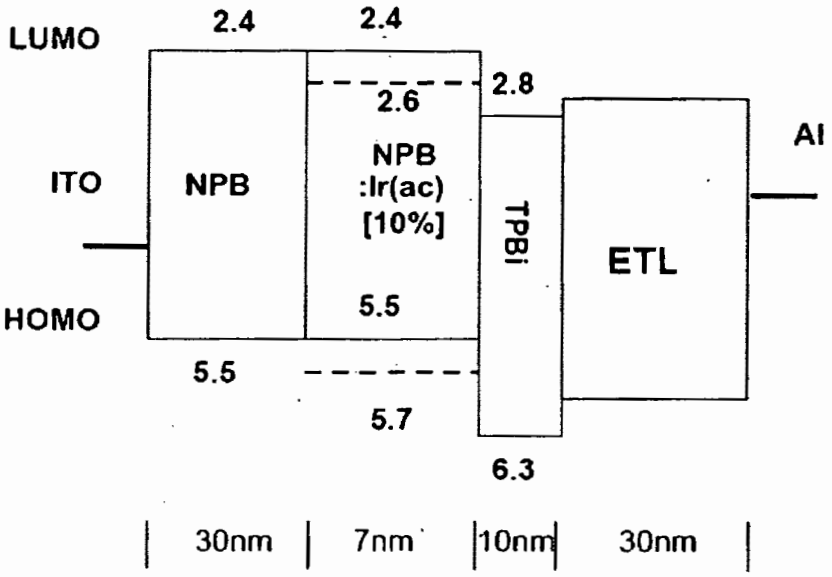

LUMO
2.4
2.4
2.8
2.6
Al
ITO
NPB
NPB
:Ir(ac)
[10%]
TPBi
ETL
HOMO
5.5
5.5
5.7
6.3
30nm
7nm
10nm
30nm

Fig 5

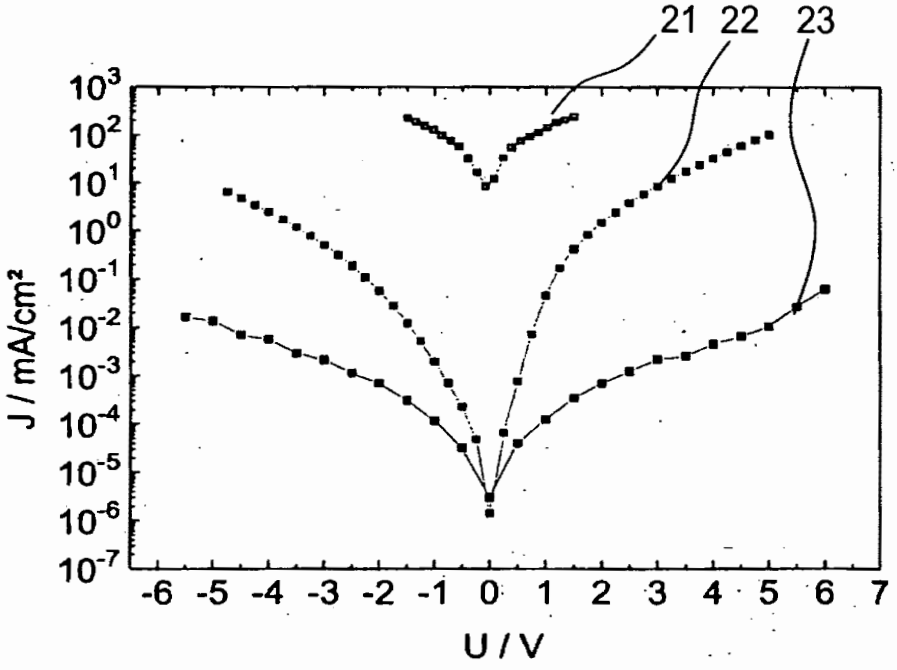

21
22
23
J / mA/cm²
U / V

Fig 6

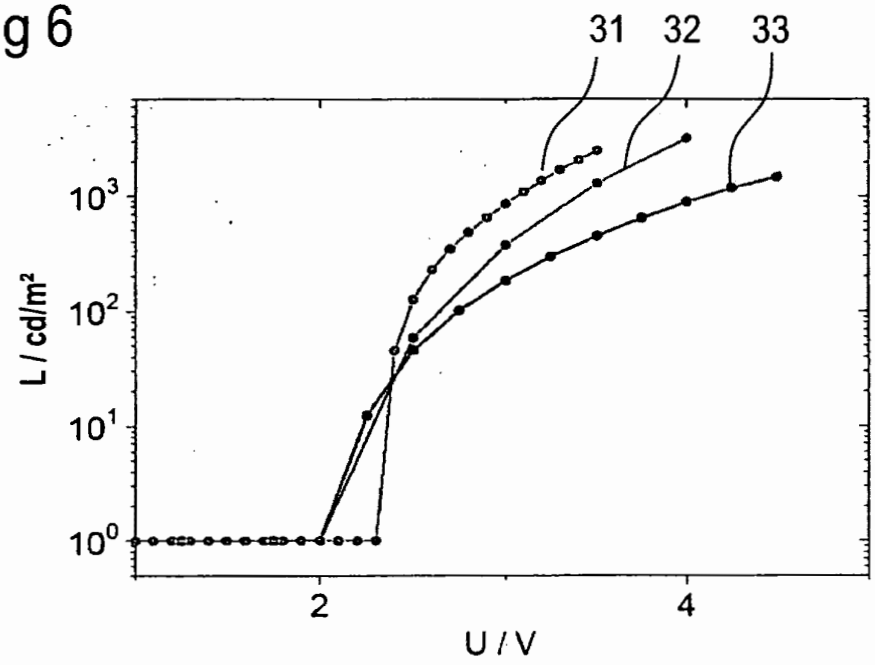

31
32
33
10^3
10^2
10^1
10^0
L / cd/m²
2
4
U / V

Fig 7

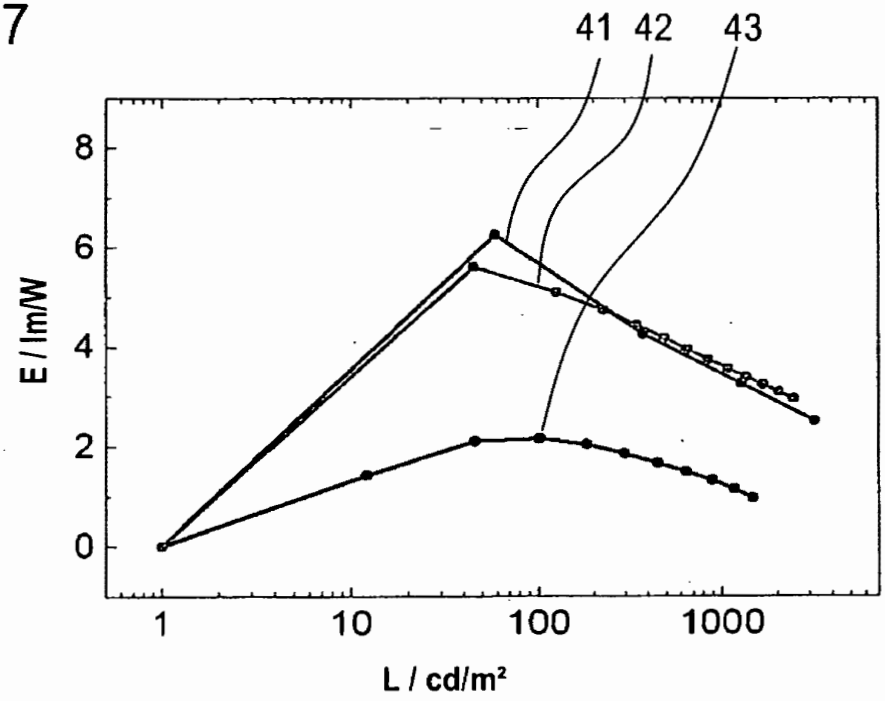

41
42
43
8
6
4
2
0
E / lm/W
1
10
100
1000
L / cd/m²

Fig 8

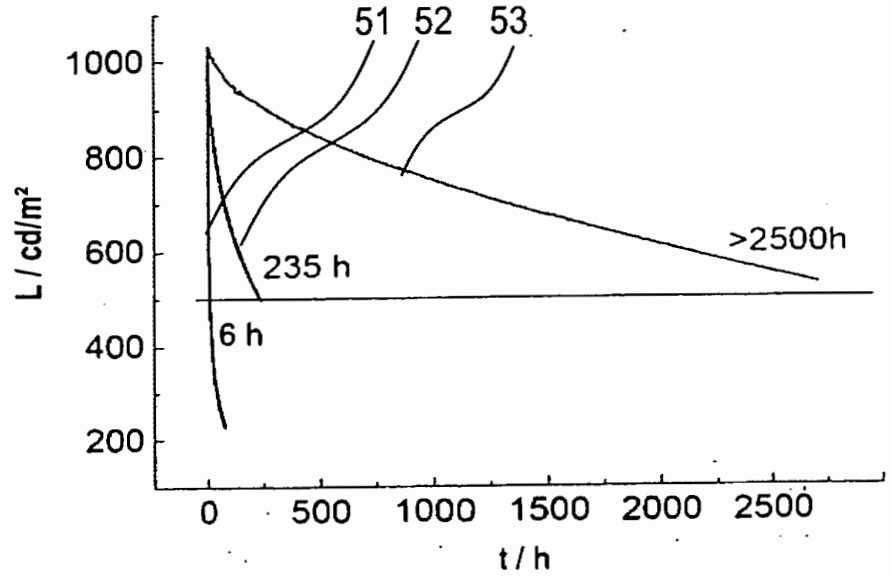
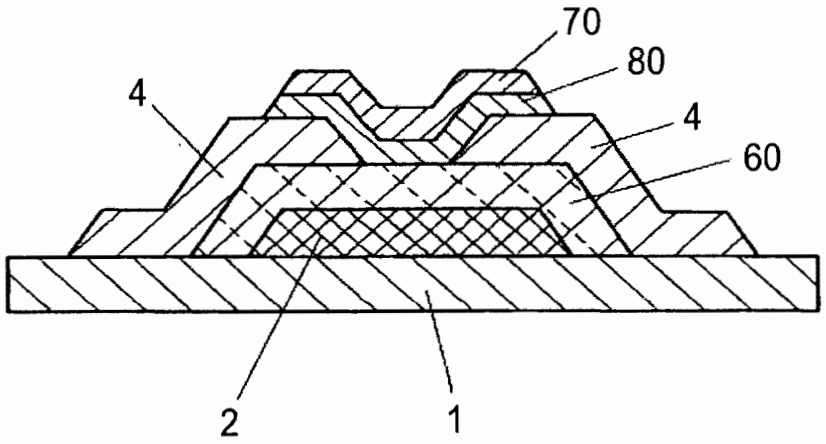

51
52
53
1000
800
600
400
200
L / cd/m²
>2500h
235 h
6 h
0
500
1000
1500
2000
2500
t / h

Fig 9


70
80
4
4
60
2
1

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE2009/001359

International filing date: 25 September 2009 (25.09.2009)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2008 056 391.9
Filing date: 07 November 2008 (07.11.2008)

Date of receipt at the International Bureau: 05 November 2009 (05.11.2009)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)

World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

Aktenexemplar

0	**Vom Anmeldeamt auszufüllen**	
0-1	Internationales Aktenzeichen	PCT/DE 2009/001359
0-2	Internationales Anmeldedatum	25. Sep. 2009 (25.09.09)
0-3	Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	RO/DE Deutsches Patent- und Markenamt (German Patent and Trade Mark Office) PCT International Application
0-4	**Formular PCT/RO/101 PCT-Antrag**	
0-4-1	erstellt mit	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.041.217 MT/FOP 20090701/0.20.5.17
0-5	**Antragsersuchen** Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird	
0-6	**(Vom Anmelder gewähltes) Anmeldeamt**	Deutsches Patent- und Markenamt (RO/DE)
0-7	**Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts**	P20081056WON
I	**Bezeichnung der Erfindung**	ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
II	**Anmelder**	
II-1	Diese Person ist	nur Anmelder
II-2	Anmelder für	Alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US
II-4	Name	OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH
II-5	Anschrift	Leibnizstrasse 4 93055 Regensburg Deutschland
II-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
II-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-1	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-1-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-1-2	Anmelder für	Nur US
III-1-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	SCHMID, Guenter
III-1-5	Anschrift	Lange Strasse 13 91334 Hemhofen Deutschland
III-1-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-1-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE

III-2	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-2-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-2-2	Anmelder für	Nur US
III-2-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	KRAUSE, Ralf
III-2-5	Anschrift	Ratiborerstrasse 10 91058 Erlangen Deutschland
III-2-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-2-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-3	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-3-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-3-2	Anmelder für	Nur US
III-3-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	KANITZ, Andreas
III-3-5	Anschrift	Nackendorf 27 91315 Höchstadt Deutschland
III-3-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-3-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-4	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-4-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-4-2	Anmelder für	Nur US
III-4-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	ADLER, Juergen
III-4-5	Anschrift	Altenseestrasse 1 91341 Röttenbach Deutschland
III-4-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-4-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-5	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-5-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-5-2	Anmelder für	Nur US
III-5-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	SEIDEL, Stefan
III-5-5	Anschrift	Tulpenstrasse 2 93098 Mintraching Deutschland
III-5-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-5-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

III-6	**Anmelder und/oder Erfinder**	
III-6-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-6-2	Anmelder für	Nur US
III-6-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	HUNZE, Arvid
III-6-5	Anschrift	Heinrich-Kirchner-Straße 32 Appartment 62 91056 Erlangen Deutschland
III-6-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-6-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
IV-1	**Anwalt oder gemeinsamer Vertreter oder besondere Zustellanschrift**	
	Die unten bezeichnete Person ist/wird hiermit bestellt, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden zu handeln, und zwar in folgender Eigenschaft:	Anwalt
IV-1-1	Name	EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH
IV-1-2	Anschrift	Ridlerstrasse 55 80339 München Deutschland
IV-1-3	Telefonnr.	+49-89-500329-0
IV-1-4	Telefaxnr.	+49-89-500329-99
IV-1-5	E-Mail	info@ehf-patent.com
V	**BESTIMMUNGEN**	
V-1	**Die Einreichung dieses Antrags umfaßt gemäß Regel 4.9 Absatz a die Bestimmung aller Vertragsstaaten, für die der PCT am internationalen Anmeldedatum verbindlich ist, und, insoweit verfügbar, für jede Art von Schutzrecht und sowohl für ein regionales als auch für ein nationales Patent**	
V-2	**Feld V-2 kann nur dazu benutzt werden, die betreffenden Bestimmungen (unwiderruflich) auszuschließen, falls die internationale Anmeldung, zum Zeitpunkt ihrer Einreichung oder nachträglich gemäß Regel 26bis.1, in Feld Nr. VI die Priorität einer in dem betreffenden Staat eingereichten früheren nationalen Anmeldung beansprucht, um zu vermeiden, daß diese frühere nationale Anmeldung nach nationalem Recht ihre Wirkung verliert.**	DE
VI-1	**Priorität einer früheren nationalen Anmeldung beansprucht**	
VI-1-1	Anmeldedatum	26. September 2008 (26.09.2008)
VI-1-2	Nummer	102008049286.8
VI-1-3	Staat	DE

VI-2	**Priorität einer früheren nationalen Anmeldung beansprucht**		
VI-2-1	Anmeldedatum	07. November 2008 (07.11.2008)	
VI-2-2	Nummer	102008056391.9	
VI-2-3	Staat	DE	
VI-3	**Ersuchen um Erstellung eines Prioritätsbeleges** Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der in der (den) nebenstehend genannten Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem Internationalen Büro zu übermitteln:	VI-1, VI-2	
VI-4	**Einbeziehung durch Verweis :** Ist ein in Artikel 11 Absatz 1 Ziffer iii Buchstabe d oder e genannter Bestandteil der internationalen Anmeldung oder ein in Regel 20.5 Absatz a genannter Teil der Beschreibung, der Ansprüche oder der Zeichnungen nicht anderswo in der internationalen Anmeldung, aber vollständig in einer früheren Anmeldung enthalten, deren Priorität, zu dem Datum, an dem ein oder mehrere in Artikel 11 Absatz 1 Ziffer iii genannte Bestandteile zuerst beim Anmeldeamt eingegangen sind, beansprucht wird, so wird dieser Bestandteil oder Teil, vorbehaltlich der Bestätigung nach Regel 20.6, für die Zwecke der Regel 20.6 in diese internationale Anmeldung einbezogen.		
VII-1	**Gewählte Internationale Recherchenbehörde**	Europäisches Patentamt (EPA) (ISA/EP)	
VIII	**Erklärungen**	Anzahl der Erklärungen	
VIII-1	Erklärung hinsichtlich der Identität des Erfinders	-	
VIII-2	Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, ein Patent zu beantragen und zu erhalten	-	
VIII-3	Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen	-	
VIII-4	Erfindererklärung (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika)	-	
VIII-5	Erklärung hinsichtlich unschädlicher Offenbarungen oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit	-	

P20081056WON

PCT-ANTRAG

Original (für **EINREICHUNG**)

IX	Kontrolliste	Anzahl der Blätter	Elektronische Datei(en) beigefügt
IX-1	Antrag (inklusive Erklärungsblätter)	6	✓
IX-2	Beschreibung	37	-
IX-3	Ansprüche	9	-
IX-4	Zusammenfassung	1	✓
IX-5	Zeichnung(en)	5	-
IX-7	INSGESAMT	58	
	Beigefügte Unterlagen	Unterlage(n) in Papierform beigefügt	Elektronische Datei(en) beigefügt
IX-8	Blatt für die Gebührenberechnung	✓	-
IX-18	PCT-SAFE Datenträger	-	✓
IX-19	Sonstige(s)	Abschriften der Voranmeldungen	
IX-20	**Nr. der Abb. der Zeichn., die mit der Zusammenf. veröffentlicht werden soll**	1	
IX-21	**Sprache der int. Anmeldung**	Deutsch	
X-1	**Unterschrift des Anmelders, des Anwalts oder des Gemeinsamen Vertreters**	M. Worbs	
X-1-1	Name	EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH	
X-1-2	Name der unterzeichnenden Person	Dr. Michael Worbs	
X-1-3	Eigenschaft	Patentanwalt (Ang-AV Nr. 747/05)	

VOM ANMELDEAMT AUSZUFÜLLEN

10-1	**Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung**	25. Sep. 2009 (25. 09. 09)
10-2	**Zeichnung(en):**	
10-2-1	Eingegangen	
10-2-2	Nicht eingegangen	
10-3	**Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingeg. Unterlage(n) oder Zeichnung(en) zur Vervollständigung dieser int. Anmeldung**	
10-4	**Datum des fristgerechten Eingangs der Berichtigung nach PCT Artikel 11(2)**	
10-5	**Internationale Recherchenbehörde**	ISA/EP
10-6	**Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben**	

VOM INTERNATIONALEN BÜRO AUSZUFÜLLEN

11-1	**Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro**	

(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
1. April 2010 (01.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/034304 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/001359

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2009 (25.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 049 286.8
26. September 2008 (26.09.2008) DE
10 2008 056 391.9
7. November 2008 (07.11.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Leibnizstrasse 4, 93055 Regensburg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHMID, Guenter** [DE/DE]; Lange Strasse 13, 91334 Hemhofen (DE). **KRAUSE, Ralf** [DE/DE]; Ratiborerstrasse 10, 91058 Erlangen (DE). **KANITZ, Andreas** [DE/DE]; Nackendorf 27, 91315 Höchstadt (DE). **ADLER, Juergen** [DE/DE]; Altenseestrasse 1, 91341 Röttenbach (DE). **SEIDEL, Stefan** [DE/DE]; Tulpenstrasse 2, 93098 Mintraching (DE). **HUNZE, Arvid** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Straße 32, Appartment 62, 91056 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH**; Ridlerstrasse 55, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

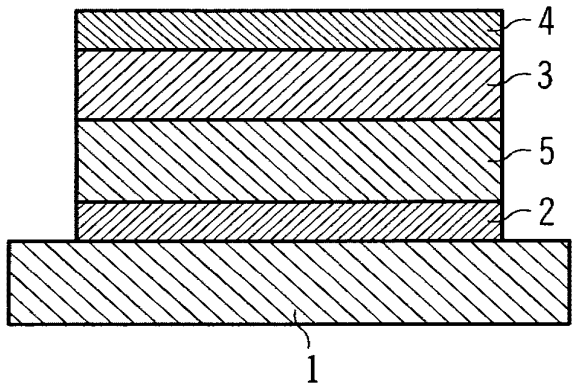
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung** : ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

FIG 1



(57) **Abstract**: The invention relates to an organic electronic component comprising a substrate, a first electrode, a second electrode, and an electron-conducting layer arranged in such a way that it is electroconductively connected to at least one of the electrodes. The electron-conducting layer can be obtained by evaporating a metal complex together with an organic compound.

(57) **Zusammenfassung**: Organisches elektronisches Bauelement, umfassend ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

WO 2010/034304 A2

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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 (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Beschreibung

Organisches elektronisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Diese Patentanmeldung beansprucht die Prioritäten der deutschen Patentanmeldungen 10 2008 049 286.8 und 10 2008 056 391.9, deren Offenbarungsgehalte hiermit durch Rückbezug aufgenommen werden.

Es wird ein organisches elektronisches Bauelement nach dem Anspruch 1 angegeben.

Ein weit verbreitetes Problem in organischen elektronischen Bauelementen ist es eine Schicht bereitzustellen, welche eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit besitzt. Die Elektronenleitfähigkeit in dem Bauelement ist oft die ausschlaggebende Größe für die Effizienz und Lebensdauer des Bauelements. Bei einer organischen LED (OLED) werden durch die Rekombination von Elektronen und Löchern Excitonen gebildet, welche Substanzen zur Emission von Strahlung anregen können. Bei solchen Bauelementen hängt auch die Lumineszenz direkt von der Excitonendichte ab und diese wiederum von der Rekombination von Elektronen und Löchern. In manchen Bauelementen werden zum Elektronentransport rein kristalline Schichten verwendet. Diese rein kristallinen Schichten haben den Nachteil, dass sie Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsträger immer den Weg des kleinsten Widerstandes wählen. Somit kommt es zum ungleichmäßigen Elektronenfluss in dieser Schicht. An den Stellen, wo ein deutlich erhöhter Elektronenfluss auftritt, kann es zu Überhitzung in der Schicht kommen und somit zur Schädigung.

Im Fall von elektrolumineszierenden Bauelementen führt dieser ungleicher Elektronenfluss des Weiteren zu einer inhomogenen Abstrahlung. In den Bereichen wo ein höherer Elektronenfluss auftritt und mehrere Excitonen gebildet werden, emittiert das Bauelement mehr Strahlung und ist somit heller als in den Bereichen wo ein niedriger Elektronenfluss vorliegt.

Eine Aufgabe von Ausführungsformen der Erfindung besteht darin, eine elektronenleitende Schicht in einem organischen elektronischen Bauelement bereitzustellen, welche eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements sind Gegenstand weiterer Patentansprüche.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst ein Substrat, eine erste Elektrode, eine zweite Elektrode, und eine elektronenleitende Schicht die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist, wobei die elektronenleitende Schicht durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

Durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit einer organischen Verbindung wechselwirken diese beiden Verbindungen in der Gasphase oder beim zusammentreffen auf der Substratoberfläche untereinander. Diese Wechselwirkung führt zu einer Koordination der Verbindungen untereinander. Die Verbindungen werden im koordinierten Zustand abgeschieden, so dass eine Schicht ausgebildet wird, in der

eine Nahordnung vorliegt. Unter Nahordnung ist zu verstehen, dass nicht die gesamte Schicht an sich kristallin ist, aber um den Metallkomplex in seinem direkten Umfeld die organischen Verbindungen nach einem bestimmten Muster angeordnet sind, welches von dem gewählten Metallkomplex und der organischen Verbindung abhängt. Die gesamte Schicht an sich ist jedoch amorph und weist somit keine Fernordnung auf. Über die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplexe, und der damit verbundenen Überlappung der Orbitale, können über einen Metallkomplex-Liganden-Elektronentransfer zusätzliche Elektronen vom Metall auf den Liganden übertragen werden (Metall-Ligand-Charge-Transfer-Komplex). Diese Elektronen können für den Elektronentransport im organischen elektronischen Bauelement zur Verfügung stehen. Durch die Erhöhung der "freien" Elektronen wird die Elektronenleitfähigkeit im Bauelement deutlich verbessert. Dies führt zu einer Erhöhung der Effizienz und der Lebensdauer des organischen elektronischen Bauelements.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements koordiniert die organische Verbindung an das Metallatom.

Die Koordination der organischen Verbindung an das Zentralatom kann direkt über ein weiteres Atom erfolgen oder aber auch über ein aromatisches System. Bei oder nach der Koordination der organischen Verbindung wird vorzugsweise keiner der zuvor vorhandenen Liganden des Metallkomplexes abgespalten, es findet also kein Ligandenaustausch statt. Der Metallkomplex ist also in der Lage weitere zusätzliche Liganden aufzunehmen und weist damit am Zentralatom freie Koordinationsstellen auf, die durch weitere Liganden belegt werden können.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schrift von F.A. Cotton verwiesen (F.A. Cotton et al., Organometallics, 1999, 18, 2724-2726). In der Publikation von Cotton wird aufgezeigt wie ein Aromat, in diesem Fall einen sechsfach methylierten Benzolring, an einen Rhodiumkomplex koordiniert. Es wird beschrieben, dass es durch die Koordination des aromatischen Systems zu einer Kettenbildung kommen kann, wobei zwei Metallkomplexe durch eine organische Verbindung verbrückt werden. Der Aromat steht hierbei senkrecht oder fast senkrecht zwischen benachbarten, verbrückten Metallkomplexen.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst der Metallkomplex mehr als ein Zentralatom.

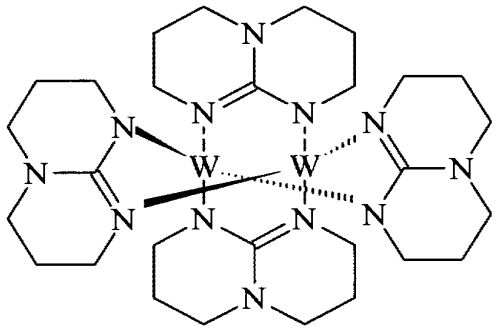
Das Vorhandensein von mehr als einem Zentralatom verbessert die Möglichkeit, dass mehrere organische Verbindungen gleichzeitig an den Metallkomplex koordinieren. Vorzugsweise weist der Metallkomplex zwei Metallzentralatome auf. In diesem Fall weißt jedes der beiden Zentralatome eine Koordinationsstelle auf, ohne dass es zur sterischen Behinderung kommt. Die beiden Zentralatome des Metall-komplexes können hierbei untereinander wechselwirken oder auch nicht. Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen eignen sich besonders gut zur Ausbildung von Ketten. In diesem Zusammenhang ist nochmals auf die Publikation von Cotton in Organometallics verwiesen. Hier wird die Kettenbildung eines Metallkomplexes mit zwei Rhodiumzentralatomen betrachtet. Es ist eine kettenartige Abfolge von Metallkomplexen und von zwei benachbarte Komplexe verbrückenden Aromaten dargestellt. Hierbei steht der Aromat senkrecht zwischen den Metallkomplexen, und die Rh-Rh-Achse senkrecht auf dem Aromaten. Für eine erfindungsgemäße Ausführungsform sind die

Metallkomplexe mit zwei Zentralatomen, die in der Verlängerung der Zentralatomachse noch keine Liganden aufweisen, bevorzugt, so dass das Zentralatom noch zwei freie bevorzugt gegenüberliegende Koordinationsstellen aufweist. Dies ist beispielsweise für den Rhodiumkomplex in der Publikation von Cotton gegeben. Für solche Metallkomplexe ist es aus sterischen Gründen besonders einfach, in Verlängerung der Zentralatomachse an beiden gegenüberliegenden Seiten zusätzliche Liganden anzulagern.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist das Zentralatom oder sind die Zentralatome ausgewählt aus: Cr, Mo oder W.

Hierbei ist W ein bevorzugtes Metallzentralatom. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Zentralatome im Metallkomplex W sind. Elemente Cr, Mo und W erweisen sich aus zwei Gründen als besonders vorteilhaft. Zum einen verfügen sie über die Möglichkeit mit zusätzlichen Liganden eine Koordination einzugehen, zum anderen haben ihre Metallkomplexe bei geeigneter Wahl der Liganden eine sehr niedrige Ionisationsenthalpie. Dies bedeutet, dass diese Metallkomplexe über eine hohe Bereitschaft und Möglichkeit verfügen, "freie" Elektronen bereitzustellen. Diese Elektronen können beispielsweise auf die zusätzlich gebundenen Liganden übertragen werden. Über diese Koordination und den damit verbundenen Metallkomplex-Ligand-Elektronentransfer (charge-transfer-complex) können der elektronenleitenden Schicht zusätzliche Elektronen zum Ladungstransport zur Verfügung gestellt werden. Über diesen Elektronen kann der Ladungstransport im organischen elektronischen Bauelement gesteigert werden was die Effizienz des Bauelements steigert. In diesem Zusammenhang sei auf eine

Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Science, Vol. 298, 2002, Seite 1971-1974) verwiesen. In dieser Publikation von Cotton wird ein $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex betrachtet wie er in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist:



Cotton zeigt in seiner Publikation, dass dieser Komplex zu den Verbindungen gehört, deren Elektronenkonfiguration geschlossene also aufgefüllte Elektronenschalen aufweist und trotzdem über ein extrem niedriges Ionisationspotential verfügt. Cotton zeigt des Weiteren, dass die Zentralatome in diesem Komplex sehr hohe Oxidationsstufen einnehmen können. Somit können von den beiden W-Zentralatomen viele Elektronen abgegeben werden.
In einer weiteren Publikation von Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, Seiten 121-126) wird von Cotton ein Syntheseweg für den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex aufgezeigt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten.

Vorzugsweise umfasst die organische Verbindung mehr als einen Heteroaromaten. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung

an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig zu koordinieren. Ein Heteroaromat hat gegenüber einem Aromaten den Vorteil, dass dieser nicht nur über das aromatische System (π-Elektronen) an ein Metallkomplex koordinieren kann, wie es in der Publikation von Cotton in Organometallics beschrieben wird, welche oben zitiert ist, sondern dass des Weiteren die Koordination auch direkt über das Heteroatom erfolgen kann. Je größer also die Anzahl der Heteroaromaten in der organischen Verbindung ist, desto größer ist die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen für einen Metallkomplex. Hierbei ist N ein bevorzugtes Heteroatom. N weist aufgrund des meist freien Elektronenpaares ein sehr gutes Koordinationsvermögen gegenüber Metallkomplexen auf.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung einen Heteroaromaten, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

Unter C-C-Bindung ist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu verstehen, der Heteroaromat und der Aromat sind also nicht kondensiert. Ein derartiges System, bei dem der Heteroaromat mit weiteren Aromaten über C-C-Einfachbindungen verknüpft ist, hat gegenüber den kondensierten Systemen den Vorteil, dass es sterisch nicht so anspruchsvoll und voluminös ist, und somit leichter an einen Metallkomplex koordinieren kann, beziehungsweise besser an mehrere Metallkomplexe gleichzeitig koordinieren kann. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

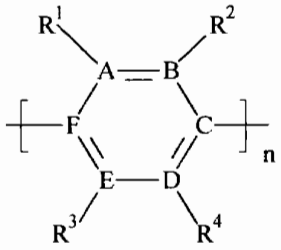
Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung

nur Heteroaromaten, welche keine kondensierten Systeme ausbilden. Die Heteroaromaten sind also nicht mit anderen heteroaromatischen oder aromatischen Systemen kondensiert. Auch hier ergibt sich wieder der sterische Vorteil der nicht-kondensierten Systeme gegenüber den kondensierten Systemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten mit einem oder zwei Heteroatomen. Unter Heteroaromat ist ein gesamtes kondensiertes System zu verstehen. Das Heteroatom bzw. die Heteroatome im Heteroaromat sind vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die organische Verbindung nur Heteroaromaten, deren Ringe aus sechs Atomen gebildet werden. Über diese Heteroaromaten kann in Konjugation mit anderen Heteroaromaten oder Aromaten am besten ein delokalisiertes π-Elektronensystem aufgebaut werden, welches gut in der Lage ist zusätzliche Ladung aufzunehemen. Das Heteroatom im Heteroaromat ist vorzugsweise N, O oder S, wobei N besonders bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements weist die organische Verbindung die allgemeine Formel auf:



hierbei

- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein, so dass ein Sechsring ausgebildet wird, sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

Verbindungen mit dieser allgemeinen Formel können an Metallkomplexe koordinieren. Des Weiteren eignen sich Verbindungen dieser allgemeinen Formel zur Einstellung des Farbeindrucks des organischen elektronischen Bauelements im ausgeschalteten Zustand.

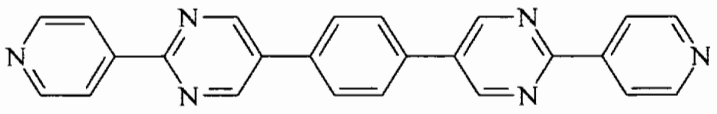
Durch eine geeignete Wahl des Metallkomplexes und der organischen Verbindung kann ein vorbestimmter Farbeindruck für das gewünschte äußere Erscheinungsbild zumindest im ausgeschalteten elektronischen Betriebszustand gewährleistet werden. Dies kann durch Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexe in der elektronenleitenden Schicht möglich sein. Dabei bilden der Metallkomplexes und die organischen

Verbindung Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, deren Absorptionsbande vorzugsweise im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen. Die Absorptionsbande der Charge-Transfer-Komplexe hängt dabei von der jeweiligen energetischen Lage ihrer HOMOs und LUMOs relativ zueinander ab. Die Charge-Transfer-Komplexe können somit einen vorbestimmten Farbeindruck ermöglichen.

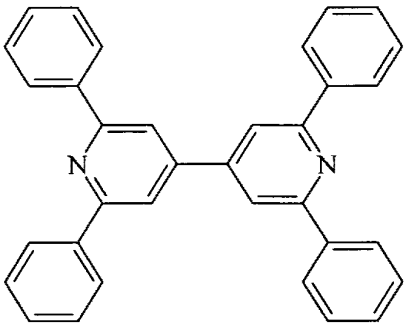
Diese Verbindungen weisen zusätzlich gute Ladungstransporteigenschaften auf, welche sich über die Anzahl der Stickstoffatome im Ringsystem steuern lassen.

Die Absorptionsbande der durch Kokondensation gebildeten Komplexe beeinflusst gezielt den entstehenden Farbeindruck des Bauelements im ausgeschalteten Zustand.
Die Oligo-pyridyl-und/oder-pyrimidyl-arene sind in ihrer Anordnung frei permutierbar und können in ihrer Peripherie wiederum Phenyl, Pyridyl und Pyrimidyl sowie Wasserstoff und Methyl als Substituenten tragen. Unter Oligo soll ein Wertebereich von n = 2 bis 8 verstanden werden.

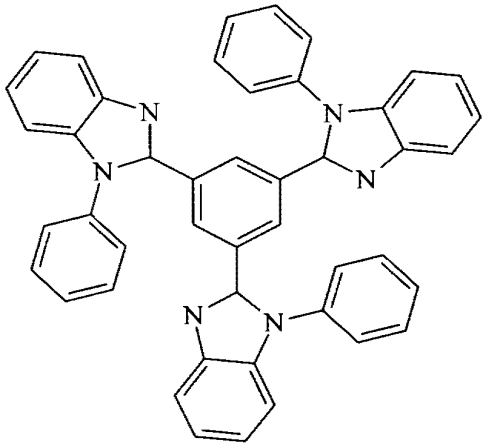
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



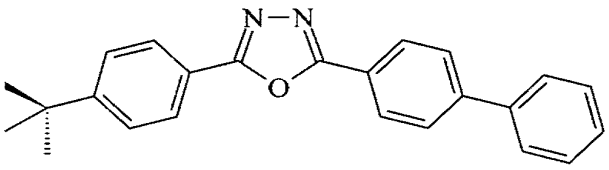
I



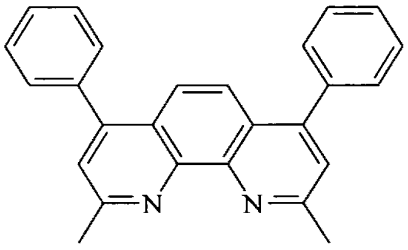
II



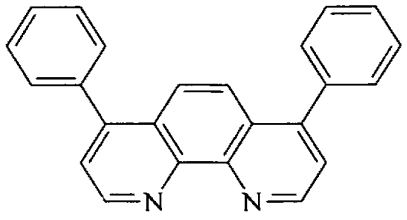
III



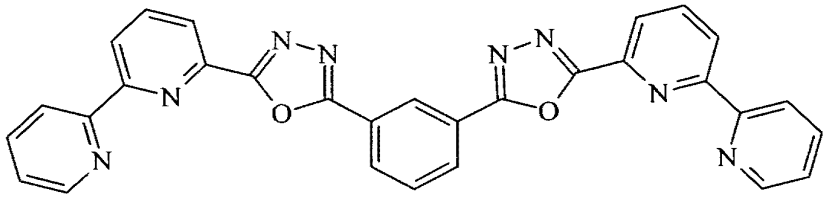
IV



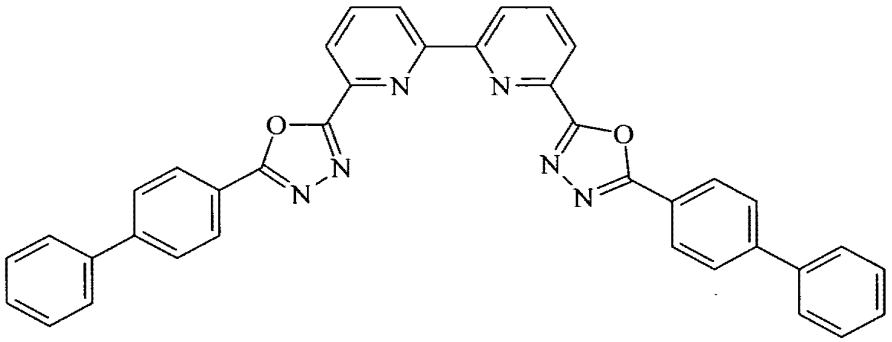
V



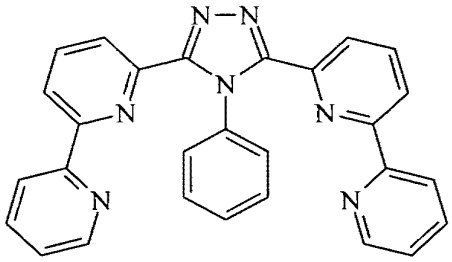
VI



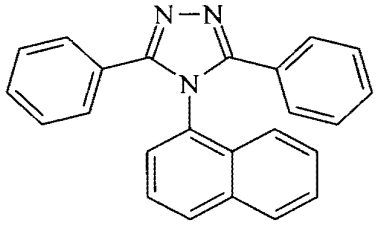
VII



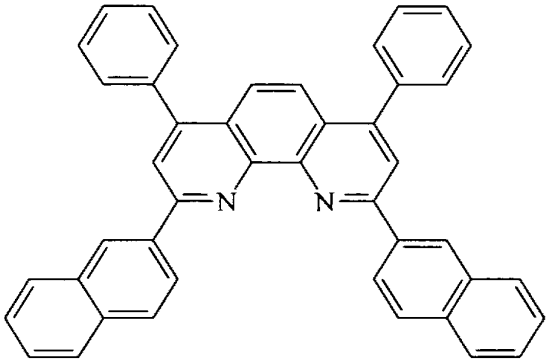
VIII



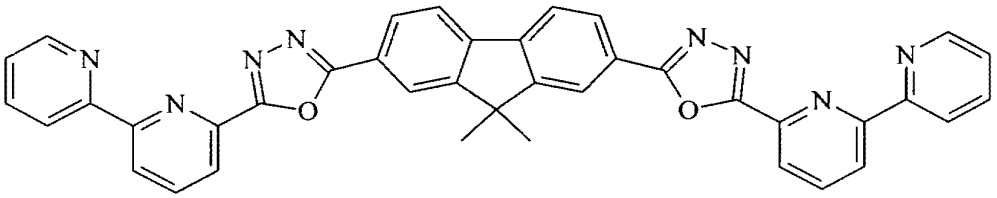
IX



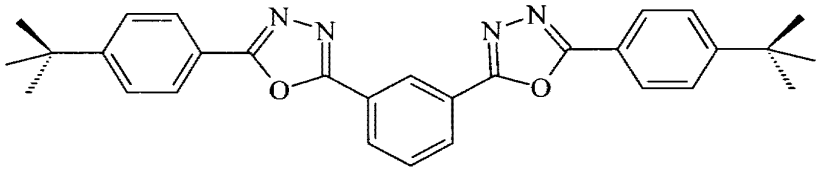
X



XI



XII

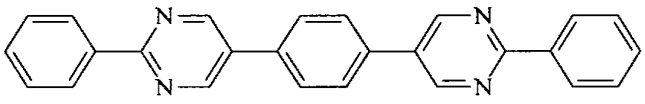


XIII

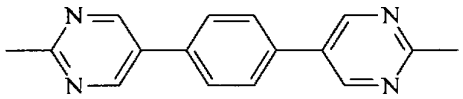
Die in den Strukturen I bis XIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst sowohl einen Aromaten wie auch einen Stickstoffheterozyklus. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I bis XIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert eine organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten

Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I bis XIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

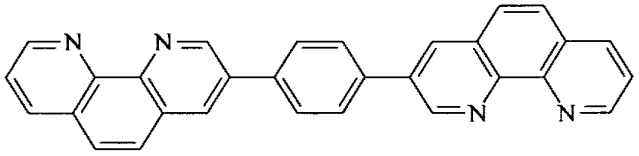
In einer weiteren Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die organische Verbindung ausgewählt aus:



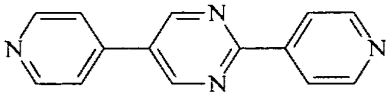
XIV



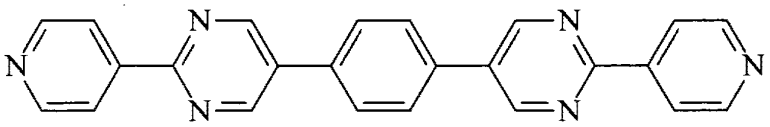
XV



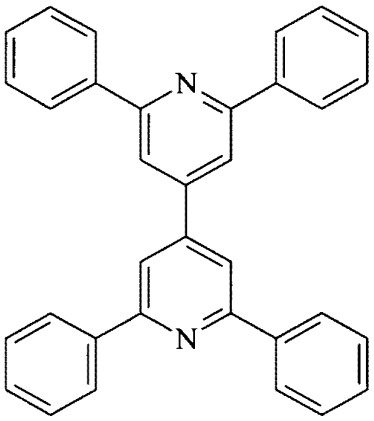
XVI



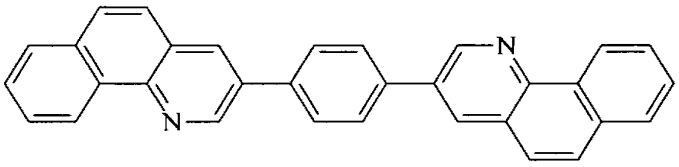
XVII



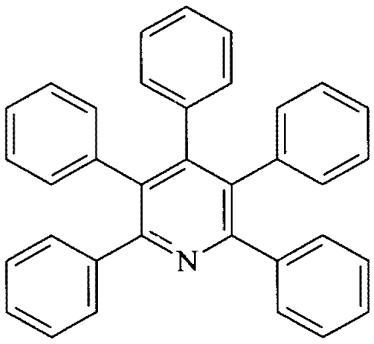
I



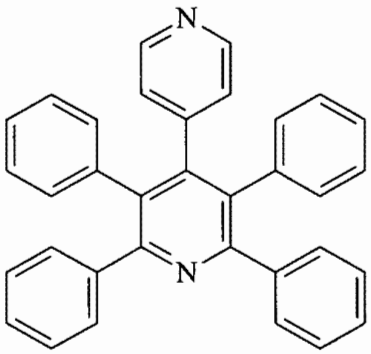
II



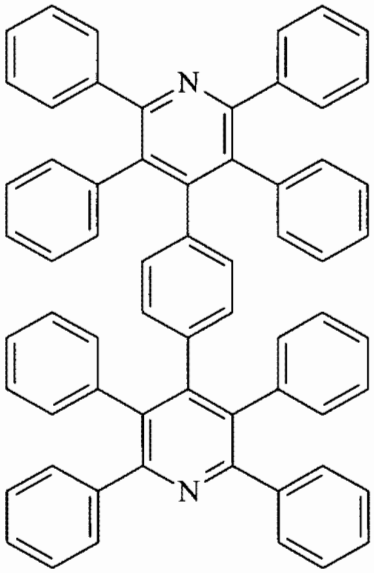
XVIII



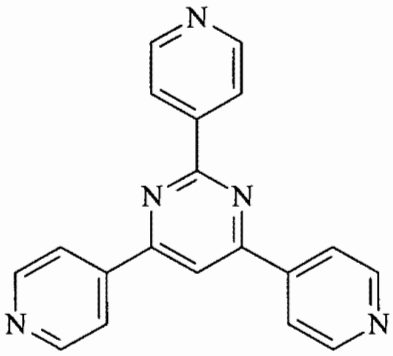
XIX



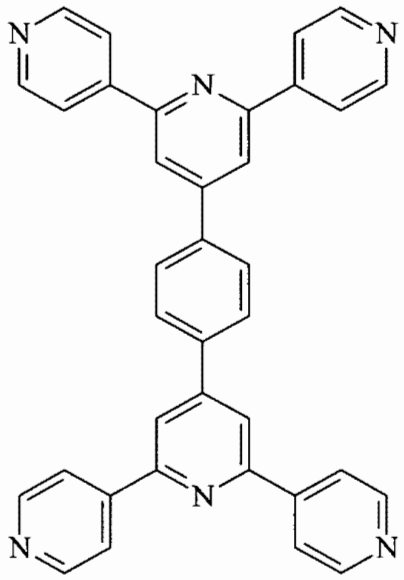
XX



XXI



XXII



XXIII

Die in den Strukturen I, II, XIV bis XXIII dargestellten Verbindungen eignen sich besonders gut als organische Verbindung für die elektronenleitende Schicht. Jede dieser Verbindungen umfasst einen Stickstoffheterozyklus, sowie zusätzlich einen weiteren Stickstoffheterozyklus oder einen Homoaromaten, welcher aus C-Atomen aufgebaut ist. Jede dieser Verbindungen weist somit mehrere Koordinationsstellen für Metallkomplexe auf. Diese Verbindungen I, II, XIV bis XXIII ermöglichen nicht nur die Ausbildung von zweidimensionalen Ketten, sondern durch ihre Vielzahl von Koordinationsstellen auch die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei koordiniert die organische Verbindung an mehr als zwei Metallkomplexe. Des Weiteren verfügen diese Verbindungen über große delokalisierte Elektronensysteme wie beispielsweise kondensierte Aromaten oder Aromaten die in elektronischer Konjugation zueinander stehen. Diese delokalisierten Elektronensysteme ermöglichen es den Verbindungen sehr gut weitere negative Ladungen aufzunehmen und zu transportieren, da diese zusätzliche Ladung einfach auf mehrere Atome im Molekül verteilt werden kann. Somit kann ein koordinierter

Metallkomplex gut negative Ladung auf die an ihn koordinierte organische Verbindung übertragen. Des Weiteren können Elektronen von den organischen Verbindungen I, II, XIV bis XXIII auch gut unter den organischen Verbindungen selbst weitergeleitet werden. Dies ist ebenfalls entscheidend für eine gute Elektronenleitfähigkeit in der elektronenleitenden Schicht.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine kettenartige Struktur ausgebildet wird und/oder verbrücken zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander, so dass eine netzartige Struktur ausgebildet wird.

Durch geeignete Wahl der Metallkomplexe zum Beispiel zweikernige Metallkomplexe und geeignete Wahl der organischen Verbindungen wie beispielsweise die Verbindungen I bis XXIII kommt es durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung in der Gasphase bzw. auf der abgeschiedenen Oberfläche zu Wechselwirkungen, so dass die Verbindungen aneinander koordinieren. Die Koordination bleibt auch bei der Ausbildung der elektronenleitenden Schicht erhalten. Diese Koordination kann zur Ausbildung von zweidimensionalen Ketten oder dreidimensionalen Netzen führen. Diese Ketten oder Netze werden als solche im Verdampfungsprozess abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor. Die Ausbildung von ketten- oder netzartigen Strukturen ermöglicht es, das von den Metallkomplexen zusätzliche Elektronen auf die organischen Verbindungen übertragen werden können, welche dann für den

Ladungstransport in der elektronenleitenden Schicht zur Verfügung stehen. In diesem Zusammenhang ist auf eine Publikation von F.A. Cotton (F.A. Cotton et al., Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, Seite 2903-2908) verwiesen. In dieser Publikation wird unter anderem an einem Metallkomplex mit zwei Rhodiumzentralatomen und einer siliziumorganischen Verbindung aufgezeigt wie es durch Mehrfachkoordination von mehreren Metallkomplexen an eine organische Verbindung zur Ausbildung von kettenartigen Strukturen kommen kann. In einem weiteren Beispiel in der Publikation von Cotton wird am Beispiel eines Tripyridinmethanols ($HO\text{-}C\text{-}(C_5H_4N)_3$) gezeigt, dass das Pyridin gleichzeitig über das Stickstoffheteroatom und über das aromatische System an zwei Metallkomplexe koordinieren kann. Die beiden weiteren Pyridinsubstituenten des Moleküls können ebenso an weitere Metallkomplexe koordinieren. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es durch geeignete Wahl der organischen Verbindung möglich ist gleichzeitig an mehrere Metallkomplexe zu koordinieren. Durch die entsprechende Wahl der Metallkomplexe können auch mehr als eine organische Verbindung an diesen koordinieren, wodurch es zu kettenartigen und/oder netzartigen Strukturen in der elektronenleitenden Schicht kommt.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements ist die elektronenleitende Schicht amorph und weist eine mikro- bis nanokristalline Nahstruktur auf.

Scheidet man organische Verbindungen, wie sie beispielsweise für elektronenleitende Schichten verwendet werden, über Verdampfung ab, so kann es zur Kristallisation der organischen Verbindungen kommen. Eine rein kristalline elektronenleitende Schicht hat sich als nachteilig erwiesen,

da diese Schicht Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist. Durch das Anlegen einer Spannung entstehen somit in der Schicht unterschiedliche Stromdichten. In Bereichen mit sehr hohen Stromdichten kann es zu Überhitzung und zu Beschädigung der elektronenleitenden Schicht kommen. Im Fall von lichtemittierenden Bauelementen führte die unterschiedliche Leitfähigkeit zusätzlich zu einer inhomogenen Abstrahlung. Das Problem wird durch eine makroskopisch bis nanoskopisch amorphe elektronenleitende Schicht gemindert. Eine solche Schicht ist erhältlich durch das gemeinsame Verdampfen der organischen Verbindung mit einem Metallkomplex, wobei die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert und dadurch die Kristallisation unterbindet. Durch den Metallkomplex muss aber sichergestellt werden, dass die jetzt makroskopisch bis nanoskopisch amorphe Struktur immer noch gute elektronenleitende Eigenschaften besitzt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die zusätzliche Verbindung zusätzliche Ladungsträger bereitstellt. Eine organische Verbindung, welche an den Metallkomplex koordiniert und somit mikrokristalline Strukturen ausbildet, ist in der Lage zusätzliche Ladungsträger, welche vom Zentralatom bereitgestellt werden, aufzunehmen. Somit wird die gegenüber der kristallinen Schicht reduzierte Mobilität der Ladungsträger durch eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger kompensiert. Ein organisches elektronisches Bauelement, beispielsweise eine OLED, welche eine solche Schicht umfasst, leuchtet homogen. An den Korngrenzen von OLED-Vorrichtungen, die makro-kristalline Schichten aufweisen ändern sich die Leitfähigkeiten, so dass es zu einem inhomogenen Leuchtbild kommt bzw. beispielsweise eine LED durch Überstrom an gewissen Stellen zerstört wird.

In einer Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst die elektronenleitende Schicht keine strahlungsemittierenden Substanzen.

Somit kann bei dieser Ausführungsform aus der elektronenleitenden Schicht keine Strahlung emittiert werden. Weder die organische Verbindung noch der Metallkomplex sind bei dieser Ausführungsform in der Lage Strahlung zu emittieren.

Eine Ausführungsform des organischen elektronischen Bauelements umfasst einen Metallkomplex dessen HOMO (highest occupied molecular orbital) näher an seiner Ionisationsenergie liegt, als das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) organischen Verbindung, welche zusätzlich an den Metallkomplex koordiniert.

Dies ermöglicht es, dass auch die Metallkomplexe, die eine abgeschlossene Elektronenstruktur besitzen, Elektronen über Komplex-Liganden-Ladungstransfer vom Komplex auf den Liganden übertragen. Diese übertragenen Elektronen leisten einen wesentlichen Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit der elektronenleitenden Schicht. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Publikation von Cotton in Science, welche bereits in einem vorangehenden Abschnitt diskutiert wurde, verwiesen. In dieser Publikation beschreibt Cotton die extrem niedrige Ionisierungsenthalpie von Komplexen der allgemeinen Formel $M_2(TBD\text{-}A)_4$, wobei in der Publikation das Zentralatom M ausgewählt ist aus Cr, Mo oder W. TBD-A steht für das Anion von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. Cotton führt in seiner Publikation eine genauere Betrachtung der Orbitale des Metallkomplexes sowie des TBD-A-Liganden durch. Hierbei zeigt er, dass die niedrige Ionisationsenthalpie unter anderem in

der Lage des HOMOs des Metallkomplexes relativ zum LUMO des TBD-A-Liganden begründet liegt.

Das organische elektronische Bauelement ist vorzugsweise als organische LED (OLED) ausgebildet, welche eine elektrolumineszierende Schicht umfasst. Bei dem organischen elektronischen Bauelement kann es sich aber beispielsweise aber auch um einen organischen Feldeffekttransistor um eine organische Solarzelle oder eine organischen Fotodetektor handeln. Ein organischer Feldeffekttransistor (OFET) besitzt drei Anschlüsse: Source, Gate und Drain. Das Substrat kann hierbei als Gate-Elektrode genutzt werden. Ist dies der Fall, so folgt aus das Substrat eine Isolatorschicht, auf der der Source und Drain Anschluss angeordnet sind. Sowohl zwischen Source und Drain wie auch über beiden Anschlüssen ist eine organische Halbleiterschicht angeordnet. Bei der organischen Solarzelle sind auf einem Substrat übereinander zwei Elektroden angeordnet, zwischen denen sich eine organische, photoaktive Schicht befindet. Die photoaktive Schicht absorbiert das Licht, wodurch es in der Schicht zur Ladungstrennung kommt. Die so gebildeten Elektronen wandern zur Anode und die Löcher zur Kathode wodurch ein Stromfluss generiert wird.

Die elektronenleitende Schicht eignet sich besonders gut für organische elektronische Bauelemente deren Effizienz unter anderem von einem guten Elektronentransport abhängt. So hängt beispielsweise bei einer OLED die Lumineszenz direkt von der Anzahl der gebildeten Excitonen ab. Diese hängt wiederum davon ab, wie viele Elektronen und Löcher rekombinieren. Ein guter Elektronen- und Lochtransport führen somit zu einer hohen Rekombinationsrate und somit zu einer guten Lumineszenz und Effizienz der OLED.

Neben dem organischen elektronischen Bauelement selbst werden auch Verfahren zur Herstellung des organischen elektronischen Bauelements beansprucht.

Eine Variante des Verfahrens zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements umfasst die Verfahrensschritte Bereitstellen eines Substrates als Verfahrensschritt A), Aufbringen einer ersten Elektrode im Verfahrensschritt B), Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht auf dem Substrat als Verfahrensschritt C), Aufbringen einer zweiten Elektrode im Verfahrensschritt D), wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

Durch ein solches Verfahren kann beispielsweise ein organisches elektronisches Bauelement gefertigt werden, wie es in Anspruch 1 beansprucht wird. Die elektronenleitende Schicht kann hierbei direkt auf ein Substrat abgeschieden werden oder es können zuvor auf dem Substrat andere Schichten abgeschieden werden, wie beispielsweise eine Elektrodenschicht, wobei dann die elektronenleitende Schicht auf die sich bereits auf dem Substrat befindlichen Schichten abgeschieden wird. Das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht erfolgt durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung. Das gleichzeitige Verdampfen ermöglicht es den Molekülen untereinander wechselzuwirken.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung an den Metallkomplex durch das gemeinsame Verdampfen.

Durch das zeitgleiche Verdampfen von Metallkomplexen und organischer Verbindung liegen beide Verbindungen zeitgleich nebeneinander in der Gasphase vor. Dies ermöglicht es der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase zu koordinieren. Die Koordination kann beispielsweise über einen Heteroaromaten in der organischen Verbindung erfolgen. Die Koordination bleibt auch beim Abscheiden zur elektronenleitenden Schicht bestehen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass der Metallkomplexen und die organischer Verbindung erst auf der zu beschichtenden Oberfläche oder beim Auftreffen auf die Oberfläche aufeinandertreffen und unter Bildung der elektronenleitende Schicht die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird die elektronenleitende Schicht als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden.

Durch die Koordination der organischen Verbindung an den Metallkomplex in der Gasphase können sich kettenartige oder netzartige Strukturen ausbilden. Diese kettenartigen oder netzartigen Strukturen werden dann auch als solche abgeschieden und liegen auch als solche in der elektronenleitenden Schicht im organischen elektronischen Bauelement vor.
Beim Auftreffen auf die Oberfläche sind die Moleküle noch soweit beweglich, dass sich die Koordinationsstellen finden und der entsprechende Energiebeitrag frei wird, d.h. es zu einer Koordination kommen kann.

In einer Verfahrensvariante wird der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und der organischen Verbindung beim Verdampfen gesteuert.

Je nach Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung kann der Grad der Vernetzung und somit die Ausbildung von netzartigen oder kettenartigen Strukturen gesteuert werden. Bezugsweise wird die organische Verbindung in einen Überschuss bezogen auf das Molverhältnis zum Metallkomplex verdampft.

Hierbei kann der Anteil des Metallkomplexes in der Schicht, welche den Metallkomplex und die organische Verbindung umfasst bei 1 bis 50 mol-% liegen, ein Anteil von 5 bis 25 mol-% ist bevorzugt, ein Anteil von 10 bis 15 mol-% besonders bevorzugt.

In einer weiteren Verfahrensvariante koordiniert die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex.

Der Metallkomplex und die organische Verbindung können beispielsweise aus zwei unterschiedlichen, räumlich voneinander getrennten Vorlagen verdampft werden. Es ist jedoch auch möglich, die beiden Verbindungen in eine Vorlage zu geben, ohne das in der festen Phase eine Reaktion oder Koordination unter den Verbindungen stattfindet und das die Verbindungen dann aus der gemeinsamen Vorlage verdampft werden.

Im Folgenden sollen exemplarisch anhand eines Beispiels eine Variante eines Herstellungsverfahrens näher beschrieben werden.

In einem Vakuumrezipienten werden in einem elektrisch beheizbaren Quarz- oder Keramiktiegel 200 mg $W_2(TBD\text{-}A)_4$ vorgelegt. In einem weiteren Quarz- oder Keramiktiegel wird die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur I vorgelegt. Es wird eine Glasplatte 60 mm x 60 mm mit einer strukturierten ITO-Elektrode (Indiumzinnoxid) auf einem Substrathalter circa 25 cm entfernt von den Tiegeln befestigt. Die Substratblende wird geschlossen und die beiden Quellen auf eine Abscheidungsrate von 4,5 nm/Sek. eingeregelt. Das Mol-Verhältnis von Metallkomplex zu organischer Verbindung beim Verdampfen betrug 1 zu 9. Es wird eine elektronenleitende Schicht mit einer Schichtdicke von 150 nm abgeschieden. Die elektronenleitende Schicht weist ein dreidimensionales Netzwerk aus dem Metallkomplex $W_2(TBD\text{-}A)_4$ und der organischen Verbindung I auf. Das organisch elektronische Bauelement wird mit einer 150 nm dicken Aluminiumelektrode vervollständigt.

In einer weiteren Variante des zuvor beschriebenen Herstellungsverfahrens für ein organisches elektronisches Bauelement, das eine OLED ist, wird vor der elektronenleitenden Schicht eine 10 nm dicke Schicht der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I aufgedampft. Aufgrund der geringen Schichtdicke kommt es hier nicht zur Kristallisation der organischen Verbindung. Die zuvor aufgedampfte Schicht aus der organischen Verbindung I reduziert die Emissionslöschung durch den $W_2(TBD\text{-}A)_4$-Komplex. Das bedeutet, dass der Anteil der Strahlung, die im Bauelement wieder absorbiert wird, reduziert wird.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird anstelle der organischen Verbindung der oben erwähnten Struktur I die organische Verbindung der oben erwähnten Struktur II verwendet.

Im Folgenden sollen Varianten der Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist und eine separate emittierende Schicht aufweist,

Figur 2 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als OLED ausgebildet ist, und neun Schichten umfasst,

Figur 3 die Strukturformeln von drei chemischen Verbindungen, die in einer OLED Verwendung finden,

Figur 4 die Energieniveaus in einer Ausführungsform eines optoelektronischen Bauelements,

Figur 5 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 6 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Spannung aufgetragen ist,

Figur 7 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Strahlungseffizienz gegen die Lumineszenz aufgetragen ist,

Figur 8 drei Messkurven von einer Ausführungsform einer OLED bei denen die Lumineszenz gegen die Zeit aufgetragen ist,

Figur 9 eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform, welche als organischer Feldeffekttransistor ausgebildet ist.

Figur 1 zeigt eine Schichtenfolge umfassend ein Substrat 1, darauf angeordnet eine erste Elektrode 2 und eine zweite Elektrode 4. Zwischen den beiden Elektroden liegen die elektronenleitende Schicht 3, sowie die emittierende Schicht 5. Durch das Anlegen von Spannung an die Elektroden wird von einer der beiden Elektroden, der Kathode, Elektronen in die Schichten 3 und 5 injiziert und von der anderen Elektrode Löcher. Durch die Rekombination der Elektronen und Löcher können sich Excitonen bilden. In der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform wird die Strahlung aus der emittierenden Schicht 5 emittiert. In dieser befinden sich die Substanzen, welche durch Excitonen zur Emission angeregt werden können. Hierbei kann es sich beispielsweise um phosphoreszierende oder fluoreszierende Substanzen handeln.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform des Bauelements, welches als OLED ausgebildet ist. In der Abbildung ist eine schematische Seitenansicht eines Schichtstapels aus neun Schichten dargestellt. Dabei ist auf einem Substrat 1, das beispielsweise aus Glas ist, eine erste Elektrode 2, die beispielsweise transparent und aus ITO (Indium-Zinn-Oxid) ist

angeordnet. Auf dieser Elektrode 2 ist eine Lochinjektionsschicht 13 angeordnet, auf der wiederum eine Lochtransportschicht 14 angeordnet ist. Auf der Lochtransportschicht 14 befindet sich eine organische aktive Schicht, die organische emittierende Schicht 5, auf der wiederum eine lochblockierende Schicht 16, auf die eine Elektronentransportschicht 17 folgt und auf dieser eine Elektroneninjektionsschicht 18 angeordnet sind. Auf der Elektroneninjektionsschicht 18 befindet sich eine zweite Elektrode 4, beispielsweise eine Metallelektrode.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen erster und zweiter Elektrodenschicht 2, 4 fließt Strom durch das Bauelement und in der emittierenden Schicht 5 wird Strahlung abgegeben, die beispielweise in Form von sichtbarem Licht beispielsweise über die erste Elektrodenschicht 2 und das Substrat 1 aus dem Bauelement ausgekoppelt werden kann. Alternativ kann auch zusätzlich oder alleine die zweite Elektrodenschicht 4 transparent ausgeformt sein und das Licht das Bauelement über beide Elektrodenschichten oder nur über die zweite Elektrodenschicht 4 verlassen.

Die elektronenleitende Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei jede Schicht sein, in der Elektronen transportiert werden. Vorzugsweise handelt es sich bei der elektronenleitenden Schicht gemäß der Erfindung um die Elektronentransportschicht 17 oder die Elektroneninjektionsschicht 18. Durch den verbesserten Elektronentransport können mehr Elektronen und Löcher rekombinieren, wodurch mehr Excitonen gebildet werden. Durch die gesteigerte Zahl an Excitonen wird die Emission und somit die Lichtausbeute erhöht.

Die elektronenleitende Schicht 3 gemäß der vorliegenden Erfindung kann hierbei auch eine Ladungsträgererzeugungsschicht (in der Abbildung nicht dargestellt) sein. Diese Ladungsträgererzeugungsschicht kann mit oder ohne eine Zwischenschicht an eine Lochtransportschicht grenzen. Eine Ladungsträgererzeugungsschicht ermöglicht es beispielsweise verschiedene OLEDs miteinander zu stapeln. Die Ladungsträgererzeugungsschicht kann zu diesem Zweck, als Zwischenschicht zwischen zwei OLED-Stapeln angeordnet, mit einer weiteren Spannungsversorgung versehen werden. Das kann insbesondere bedeuten, dass die Zwischenschicht so eingestellt werden kann, dass die zwei OLED-Stapel mit verschiedenen Spannungspotentialen angesteuert werden können.

Figur 3 zeigt die Struktur von drei organischen Verbindungen wie sie beispielsweise in einer OLED zum Einsatz kommen können. Die erste Strukturformel zeigt NPB (N,N'-Di(naphthyl-1-yl)-N-N'-diphenyl-benzidin) welches beispielsweise als Lochtransportschicht und Matrix für emittierende Stoffe geeignet ist. Die zweite Strukturformel zeigt Ir(ac) (Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)). Der Ir-Komplex kann beispielsweise als roter phosphoreszierender Farbstoff in einer OLED verwendet werden. Die dritte Strukturformel zeigt TPBI (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene), die organische Verbindung III. Diese Verbindung kann unter anderem für die löcherblockierende Schicht sowie für die elektronenleitende Schicht 3 verwendet werden.

Die Figur 4 zeigt schematisch die Energieniveaus der einzelnen Schichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als OLED ausgebildet

ist. Es sind jeweils die LUMOs und HOMOs der einzelnen Schichten angegeben, so wie die Schichtdicken der einzelnen Schichten. Auf die transparente Anode, welche aus ITO gefertigt ist folgt eine 30 nm dicke Schicht aus NPB. Auf diese erste Schicht aus NPB, welche die Funktion des Löchertransportes übernimmt, folgt eine weitere Schicht in der NPB als Matrixmaterial dient. Diese zweite Schicht aus NPB ist 7 nm dick weist zusätzlich einem Anteil von 10 mol-% Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetyl-acetonat) (Ir(ac)) auf, dessen Strukturformel in Figur 3 dargestellt ist. Sowohl das LUMO wie auch das HOMO der phosphoreszierenden Substanz Ir(ac) liegen knapp unter den entsprechenden Energieniveaus des Matrixmaterials NPD. Auf die emittierende Schicht folgt eine 10 nm dicke Schicht aus TPBI, der organischen Verbindung III. Diese Schicht hat eine löcherblockende Funktion. Die Energieniveaus von TPBI liegen jeweils unter den entsprechenden Energieniveaus der phosphoreszierenden Substanz. Auf die löcherblockierende Schicht folgt die elektronenleitende Schicht (ETL). Diese weist eine Schichtdicke von 30 nm in dieser Ausführungsform auf. Die elektronenleitende Schicht umfasst bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen einen Metallkomplex und eine organische Verbindung. Diese elektronenleitende Schicht ist erhältlich durch gemeinsames Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung. Die elektronenleitende Schicht übernimmt in dieser Ausführungsform die Funktion sowohl der elektroneninjizierenden Schicht wie auch der elektronen-transportierenden Schicht. Die Energieniveaus der elektronenleitenden Schicht liegen über den entsprechenden Energieniveaus der löcherblockierenden Schicht. Auf die elektronenleitende Schicht folgt eine Kathode aus Al. Werden nun Spannung an die Anode und die Kathode angelegt so werden

von der Anode Löcher und von der Kathode Elektronen in die löchertransportierende beziehungsweise elektronentransportierende Schicht induziert. Von dort aus wandern die positiven Ladungsträger, die „Löcher" und die Elektronen in die NPB-Schicht, welche mit dem phosphoreszierenden Stoff dotiert ist. Bei Rekombination der Löcher und der Elektronen auf dem roten Emitter werden Excitonen gebildet, welche den phosphoreszierenden Stoff zur Emission anregen können.

In den folgenden Figuren 5 bis 8 sind Messkurven sowohl erfindungsgemäßer Ausführungsformen mit Metallkomplex in der ETL, wie auch nicht erfindungsgemäßer Varianten ohne Metallkomplex in der ETL dargestellt. Hierbei wird jeweils die ETL variiert.

Figur 5 zeigt drei Messkurven (21, 22, 23) bei denen die Stromdichte J gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für diese Messkurve wurden drei OLED-Bauelemente gefertigt aus jeweils einer 120 nm dicken Indiumzinnoxidelektrode gefolgt von einer 150 nm dicken elektronenleitenden Schicht auf der eine 150 nm dicken Al-Elektrode angeordnet ist. Bei dieser Messung wurde für alle drei Messungen für die elektronenleitenden Schichten 3 der drei Bauelemente die gleiche organische Verbindung, nämlich die organische Verbindung der Struktur V, verwendet. Bei der Messkurve 21 liegt in der organischen Verbindung V ein Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex vor. In der Messkurve 22 liegt der Anteil an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ als Metallkomplex bei nur noch 1 mol-%. Die Messkurve 23 wurde mit der reinen organischen Verbindung V durchgeführt, also ohne Metallkomplex. Die in Figur 5 dargestellte Grafik zeigt, dass bereits mit einem Anteil von 1 mol-% (Messkurve 22) am Metallkomplex bei höheren Spannungen sehr gute Stromdichten

erreicht werden können. Auch bei geringer Spannung sind die Stromdichten, welche bereits mit 1 mol-% des Metallkomplex erzielt werden (Messkurve 22) bereits deutlich besser als die Stromdichten, welche mit der reinen organischen Verbindung erzielt werden (Messkurve 23). Die Stromdichten, welche in der Messkurve 21 mit dem 10 mol-%igen Gehalt an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ erzielt werden, liegen über dem gesamten Messbereich deutlich über den entsprechenden Werten bei gleicher Spannung der anderen beiden Messkurven 22 und 23. Figur 5 zeigt hiermit deutlich den Einfluss des Metallkomplexes auf die Stromdichte. Die vom dem Metallkomplex zusätzlich bereitgestellten "freien" Elektronen können somit einen entscheidenden Beitrag zum Elektronentransport im OLED-Bauelement leisten.

Figur 6 zeigt drei Messkurven (31, 32, 33) bei denen die Lumineszenz L gegen die Spannung U aufgetragen ist. Für die drei Messkurven wurden drei Bauelemente gefertigt, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei unterschiedlichen Messkurven wurde jeweils das Material für die elektronenleitende Schicht variiert. Für die Messkurve 31 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 32 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 33 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I und mit einer zusätzlichen Schicht zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode von einer Dicke von 0,7 nm aus LiF verwendet. In der Messkurve 33 liegt somit in der elektronenleitenden Schicht kein Metallkomplex vor. Aus Figur 6 ist deutlich ersichtlich,

dass in den Messkurven 31 und 32 also die Messkurven in den der Metallkomplex jeweils mit 10 mol-% in der elektronenleitenden Schicht vorhanden ist, bessere Lumineszenzen erreicht werden als mit der elektronenleitenden Schicht die nur aus der reinen organischen Verbindung besteht. In dieser Versuchsanordnung wurden mit der organischen Verbindung II noch bessere Werte erzielt, als mit der organischen Verbindung I. Aus Figur 6 ist klar ersichtlich, dass der Metallkomplex eine positive Auswirkung auf die Lumineszenz hat, was aus dem direkten Vergleich der Messkurven 32 und 33 hervorgeht.

Figur 7 zeigt drei Messkurven (41, 42, 43) bei denen die Strahlungseffizienz E gegen die Lumineszenz L aufgetragen ist. Der Aufbau der Bauelemente, die für diese Messkurven verwendet wurden, entspricht dem Aufbau wie er in den Ausführungen zu Figur 4 beschreiben ist. Die Materialien der elektronenleitenden Schicht wurden von Messkurve zu Messkurve variiert. In der Messkurve 41 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 42 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Die Messkurve 43 zeigt die Ergebnisse der Messung eines Bauelements unter Verwendung der organischen Verbindung I, jedoch ohne einen Metallkomplex. Das Bauelement der Messkurve 43 umfasst zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode zusätzlich eine Schicht aus LiF von einer Dicke von 0,7 nm. Wie aus Figur 7 deutlich zu erkennen ist, weisen die Messkurven 41 und 42 bei den die elektronenleitende Schicht neben der organischen Verbindung jeweils zusätzlich einen Gehalt von 10 mol% an dem Metallkomplex aufweisen, eine

deutlich verbesserte Effizienz gegenüber der Messkurve 43 mit der elektronenleitenden Schicht auf, die keinen Metallkomplex umfasst. Aus den Messwerten in Figur 7 ist somit deutlich zu erkennen, dass die Effizienz des Bauelements durch den Metallkomplex, welcher zusammen mit der organischen Verbindung verdampft wurde, deutlich gesteigert werden kann.

Figur 8 zeigt drei Messkurven (51, 52, 53) bei dem die Lumineszenz L gegen die Zeit t aufgetragen ist. Die „Lebenszeit" ist definiert als 50%-Wert der ursprünglich eingestellten Helligkeit, in diesem Fall 1000 cd/m². Unterschreitet ein Bauelement denn Schwellenwert von 500 cd/m² so gilt es als nicht mehr einsetzbar, seine „Lebenszeit" wird als abgelaufen angesehen. Für die Messkurven wurden jeweils Bauelemente verwendet, deren Aufbau dem Aufbau entspricht, wie er in der Figurenbeschreibung zu Figur 4 beschreiben ist. Für die drei Messkurven wurde jeweils die elektronenleitende Schicht variiert. In der Messkurve 51 wurde ein Bauelement verwendet, bei dem die elektronenleitende Schicht nur aus der organischen Verbindung I besteht. Das Bauelement weist zusätzlich zwischen der elektronenleitenden Schicht und der Al-Elektrode eine weitere Schicht von einer Dicke von 0,7 nm LiF auf. In der Messkurve 52 wurde eine elektronenleitende Schicht aus der organischen Verbindung I mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Für die Messkurve 52 wurde ein Bauelement mit einer elektronenleitenden Schicht aus der organischen Verbindung II mit einem Anteil von 10 mol-% an $W_2(TBD\text{-}A)_4$ verwendet. Figur 8 zeigt deutlich, dass in den beiden Messkurven 52 und 53, bei denen die elektronenleitende Schicht einen Metallkomplex aufweist, deutlich bessere Lebenszeiten erzielt wurden, als in der Messkurve 51, bei der die elektronenleitende Schicht keinen Metallkomplex aufweist.

Bei dieser Messung konnte in der Messkurve 53 mit der organischen Verbindung II nochmals deutlich bessere Lebensdauern (> 2500 h) erzielt werden, als in der Messkurve 52 mit der organischen Verbindung I (235 h).

Die in den Figuren 5 bis 8 dargestellten Messkurven zeigen jeweils deutlich, dass die Anwesenheit des Metallkomplexes, welcher gemeinsam mit der organischen Verbindung zur Ausbildung einer elektronenleitenden Schicht verdampft wurde, positiven Einfluss auf die jeweils gemessenen elektrischen und optoelektronischen Parameter hat. Es konnte in den entsprechenden organisch elektronischen Bauelementen eine höhere Stromdichte, höhere Lumineszenz, bessere Effizienz sowie eine längere Lebensdauer durch das gemeinsame Verdampfen des Metallkomplexes mit der organischen Verbindung erzielt werden.

Die Figur 9 zeigt eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche als organischer Feldeffekttransistor (OFET) ausgebildet ist. Auf dem Substrat 1 ist die erste Elektrode 2 angeordnet, welche als Gate-Elektrodenschicht ausgeformt ist. Auf die erste Elektrode 2 folgt eine Isolatorschicht 60, welche beispielsweise ein Dielektrikum umfassen kann. Die zweite Elektrode 4 ist als Source-Drain-Kontaktschichten ausgeformt und umfasst eine elektronenleitende Schicht. Zwischen Source- und Drain-Kontaktschicht ist ein Halbleiter 80 angeordnet, welcher aus einem lochleitenden Material besteht. Der organische Feldeffekttransistor umfasst des Weiteren eine Deckschicht 70, die beispielsweise zur Verkapselung dienen kann.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand von Ausführungsbeispielen beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neues Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn das Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen genannt ist.

Patentansprüche

1. Organisches elektronisches Bauelement, umfassend
- ein Substrat (1),
- eine erste Elektrode (2),
- eine zweite Elektrode (4),
- eine elektronenleitende Schicht (3) die so angeordnet ist, dass sie mit mindestens einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden ist,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) durch gemeinsames Verdampfen eines Metallkomplexes, welcher ein Metallzentralatom umfasst, mit einer organischen Verbindung erhältlich ist.

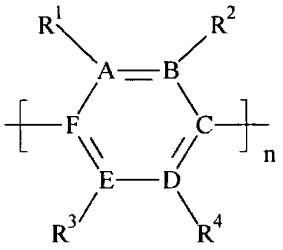
2. Organisches elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, wobei durch das gemeinsame Verdampfen die organische Verbindung an den Metallkomplex koordiniert.

3. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Metallkomplex mehr als ein Metallzentralatom umfasst.

4. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Metallzentralatom oder die Metallzentralatome ausgewählt sind aus Cr, Mo oder W.

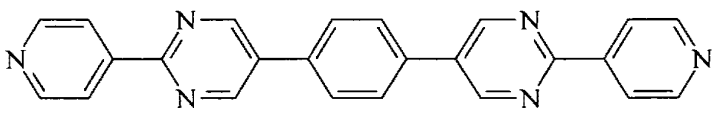
5. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung einen Heteroaromaten umfasst, welcher über eine C-C-Bindung mit einem Aromaten konjugiert ist.

6. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung die allgemeine Formel aufweist:

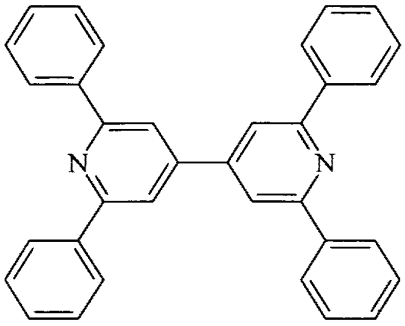


hierbei
- stehen die Ringglieder A bis F unabhängig voneinander für C oder eines oder zwei Ringglieder können N sein,
- n ist 2 bis 8, wobei die freien Valenzen der Enden jeweils unabhängig voneinander durch H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl abgesättigt sein können,
- R^1 bis R^4 können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl bzw. 4-Pyridyl sein und / oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 können miteinander durch Butadien bzw. Azabutadieneinheiten verbunden sein sowie zwischen dem n-ten und (n+1)-ten Ring durch Ethylen- bzw. Azomethineinheiten verbunden sein, wobei Phenanthren- bzw. Azaphenanthreneinheiten gebildet werden.

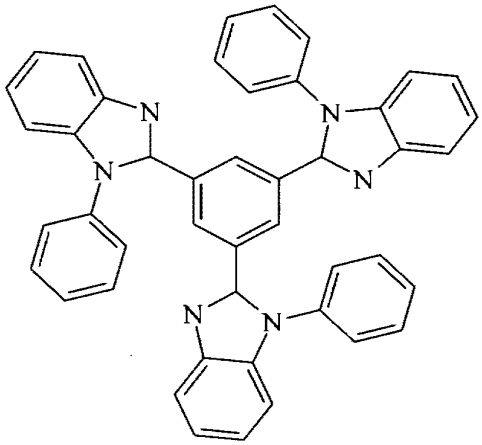
7. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



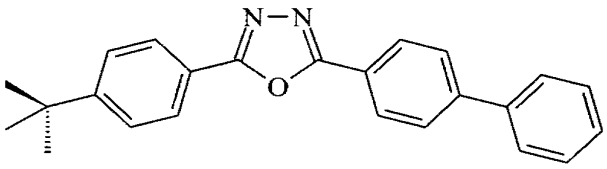
I



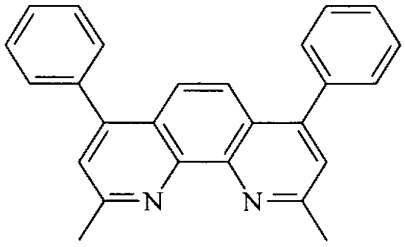
II



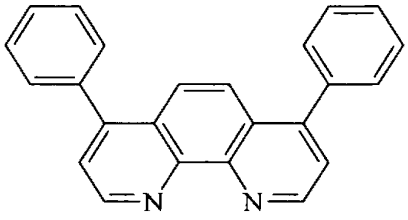
III



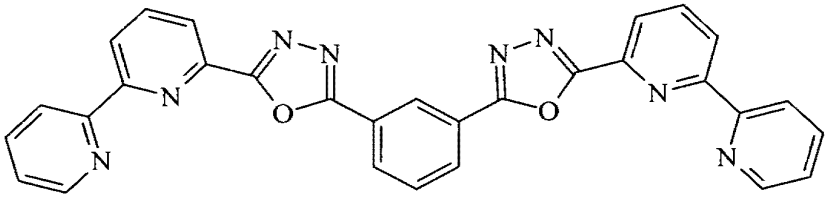
IV



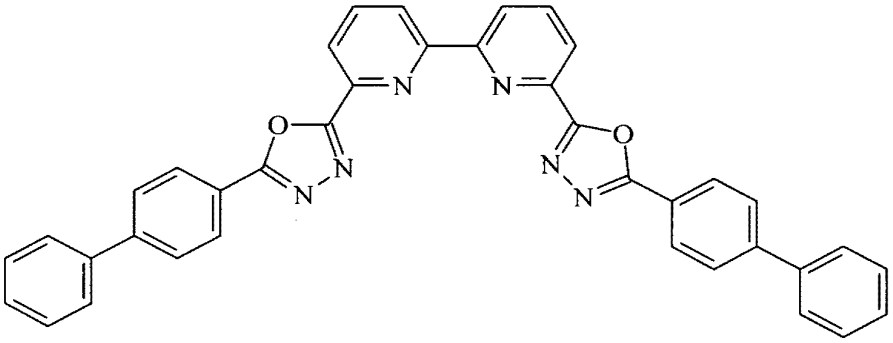
V



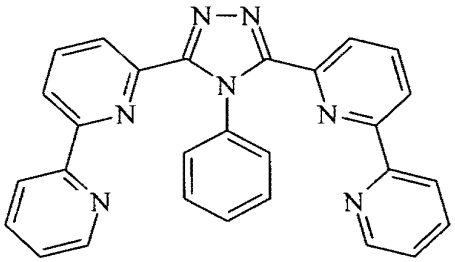
VI



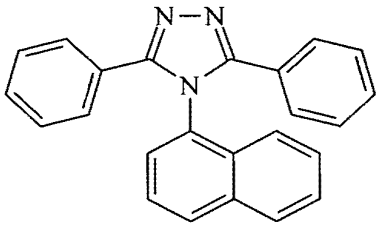
VII



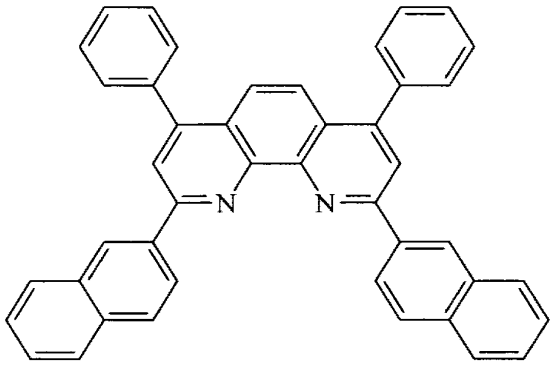
VIII



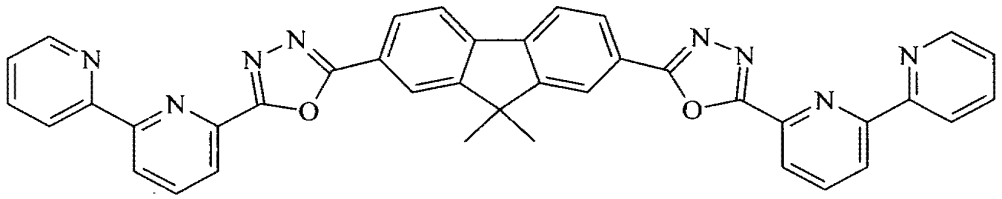
IX



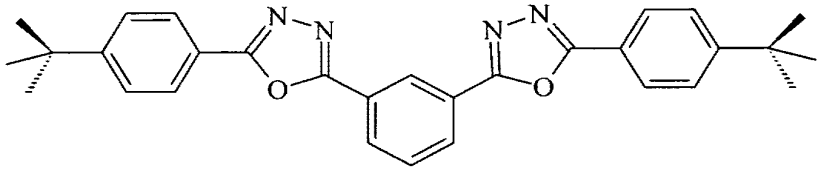
X



XI

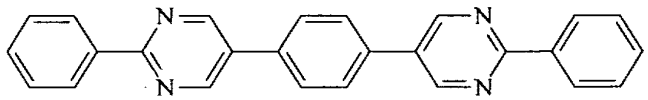


XII

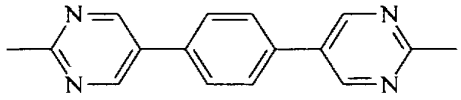


XIII

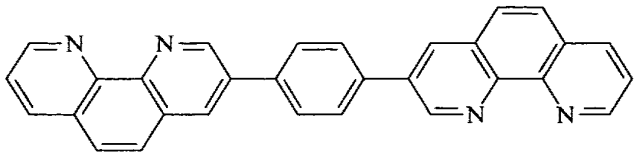
8. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus:



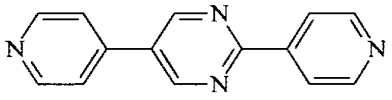
XIV



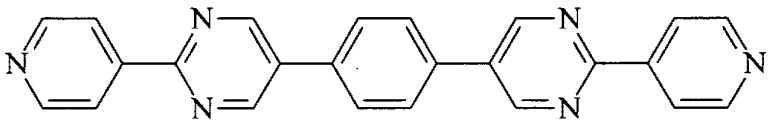
XV



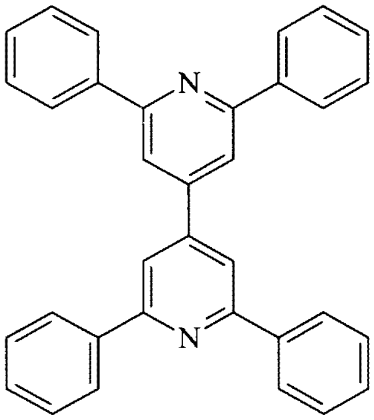
XVI



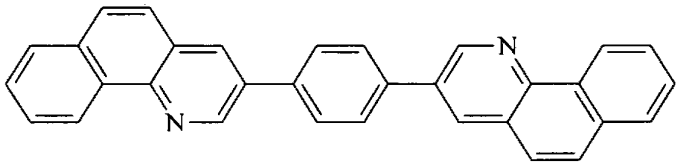
XVII



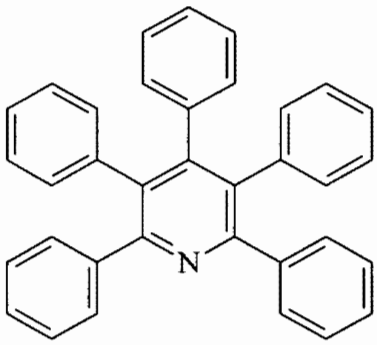
I



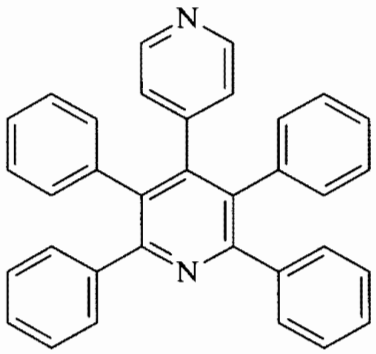
II



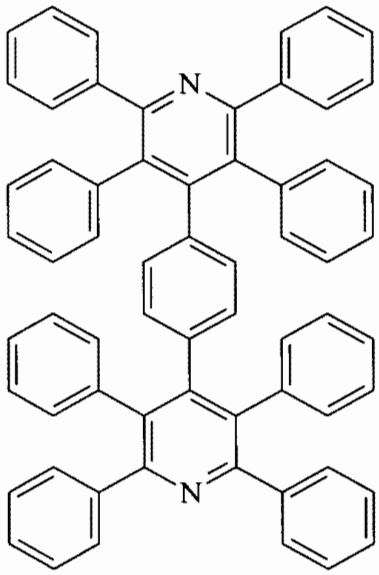
XVIII



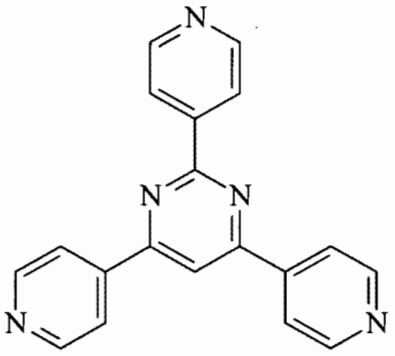
XIX



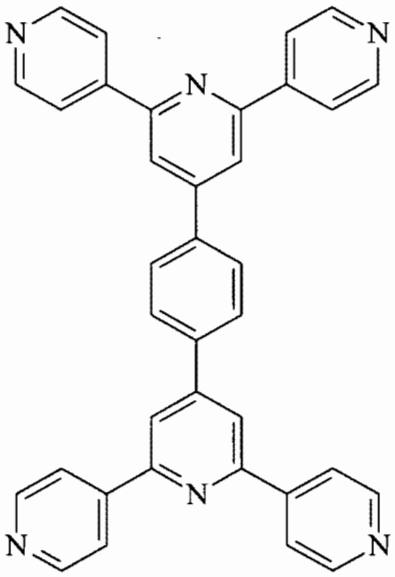
XX



XXI



XXII



XXIII

9. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei zumindest Teile der organischen Verbindungen zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine kettenartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird und/oder zumindest Teile der organischen Verbindungen mehr als zwei Metallkomplexe miteinander verbrücken, so dass eine netzartige Struktur der Metallkomplexe ausgebildet wird.

10. Organisches elektronisches Bauelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

ausgebildet als organische LED (OLED), welche zusätzlich eine organische emittierende Schicht (5) umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, umfassend die Verfahrensschritte:
A) Bereitstellen eines Substrates (1),
B) Aufbringen einer ersten Elektrode (2),
C) Abscheiden einer elektronenleitenden Schicht (3) auf dem Substrat (1),
D) Aufbringen einer zweiten Elektrode (4),
wobei das Abscheiden der elektronenleitenden Schicht (3) durch gleichzeitiges Verdampfen eines Metallkomplexes und einer organischen Verbindung erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
wobei beim gleichzeitigen Verdampfen die organische Verbindung in der Gasphase an den Metallkomplex koordiniert.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
wobei die elektronenleitende Schicht (3) als kettenartige oder netzartige Struktur abgeschieden wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei der Grad der Vernetzung der elektronenleitenden Schicht (3) durch das Verhältnis zwischen Metallkomplex und organischer Verbindung beim Verdampfen gesteuert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
wobei die organische Verbindung vor dem Verdampfen nicht an den Metallkomplex koordiniert.

FIG 1

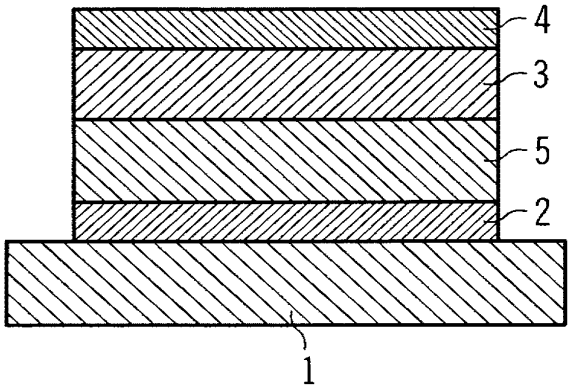


FIG 2

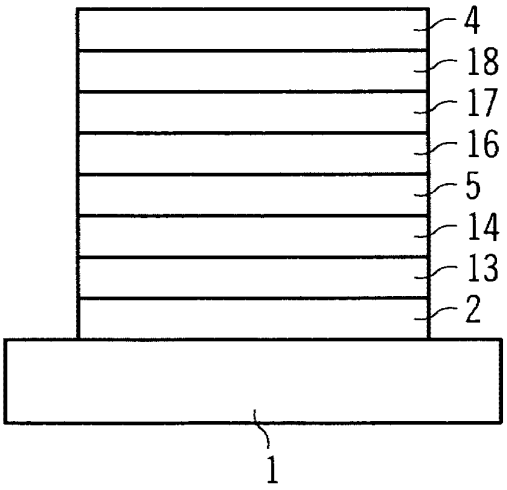
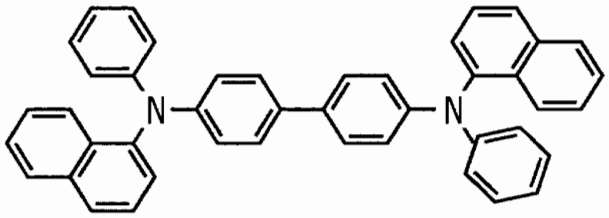
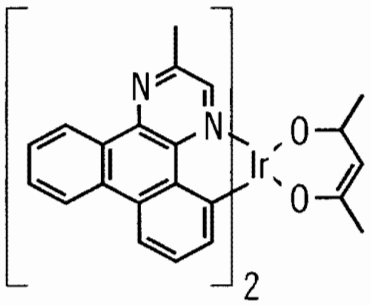


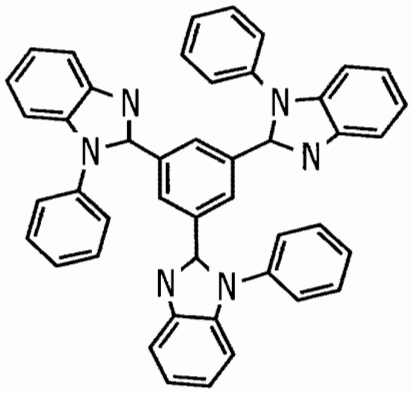
FIG 3



NPB



Ir(ac)



TPBI

FIG 4

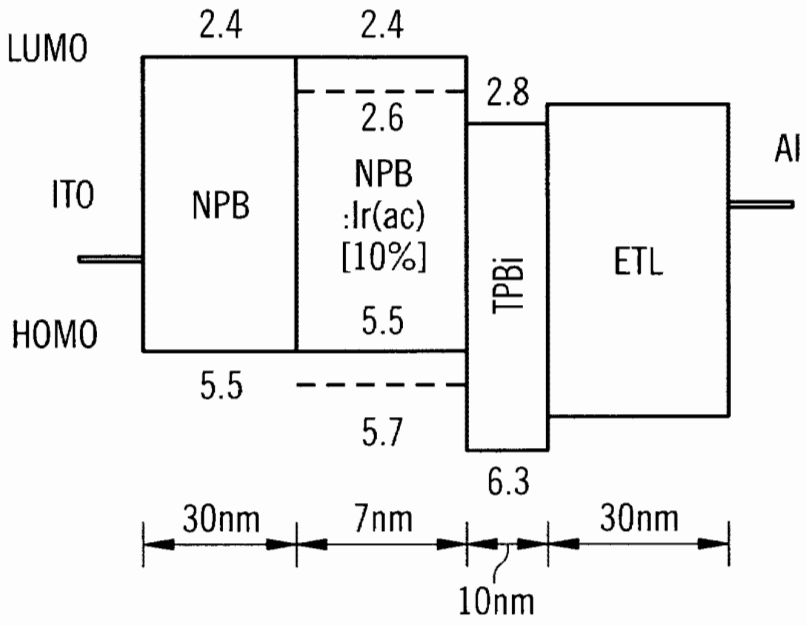

LUMO
2.4
2.4
2.8
2.6
NPB
:Ir(ac)
[10%]
Al
ITO
NPB
TPBi
ETL
HOMO
5.5
5.5
5.7
6.3
30nm
7nm
30nm
10nm

FIG 5

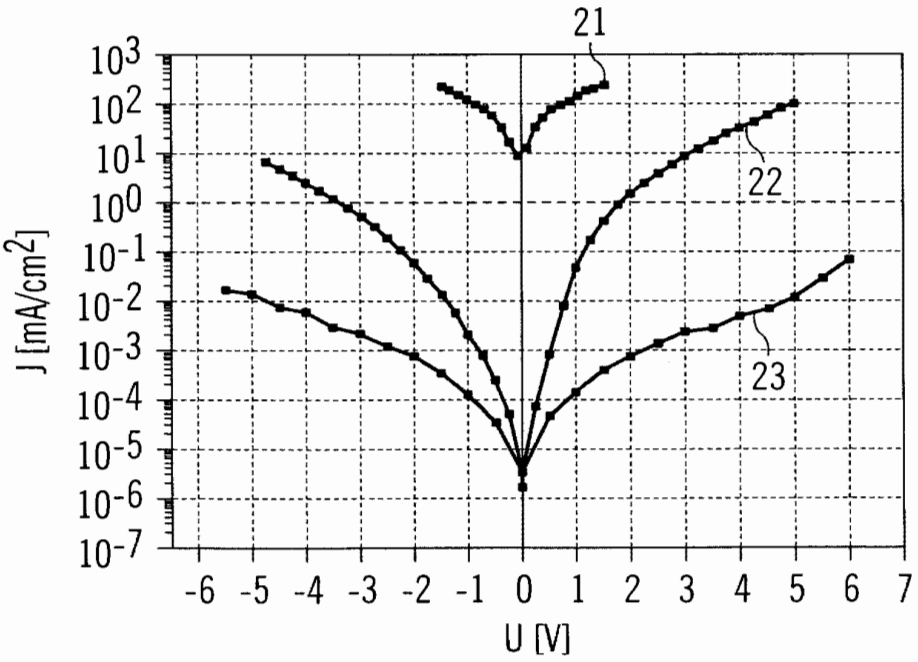

21
22
23
J [mA/cm²]
U [V]

FIG 6

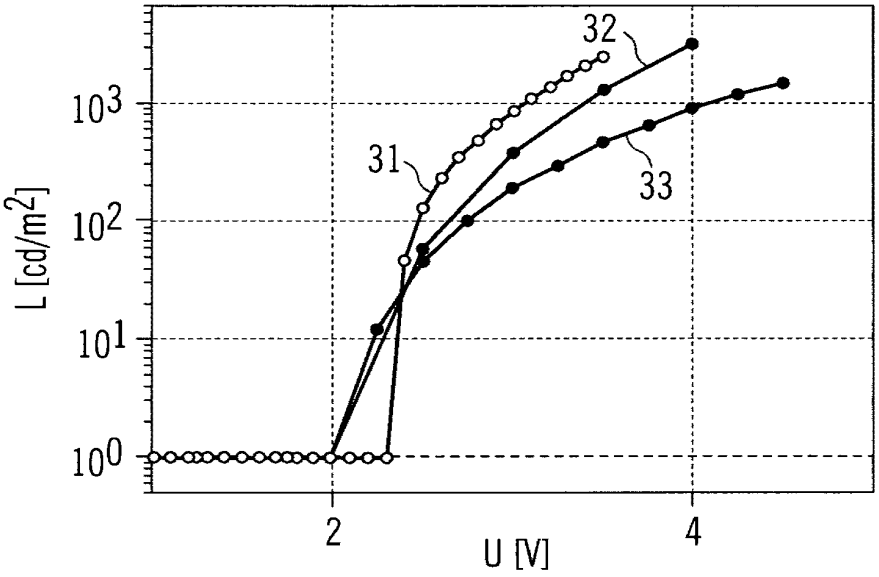

32
31
33
10^3
10^2
10^1
10^0
L [cd/m^2]
2
4
U [V]

FIG 7

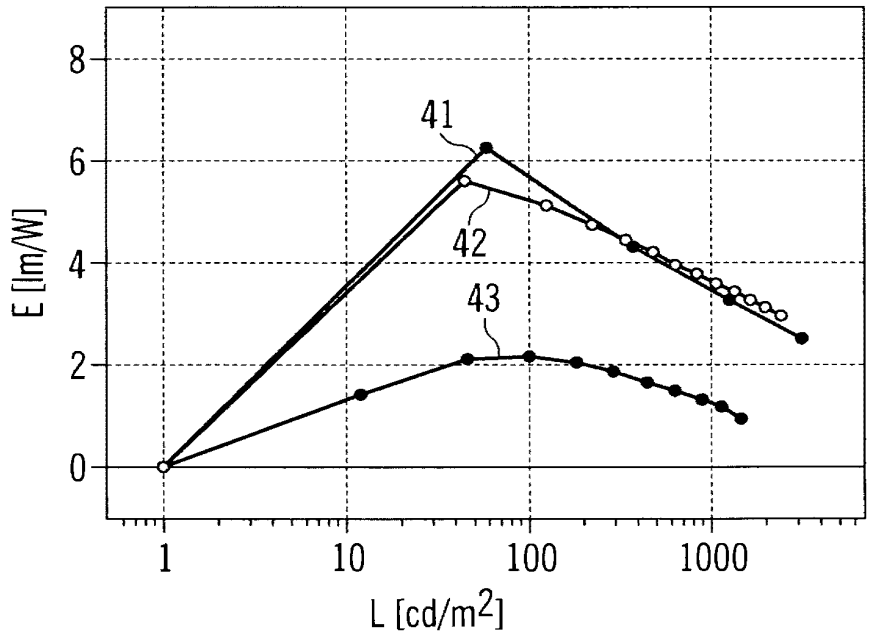

8
6
4
2
0
41
42
43
E [lm/W]
1
10
100
1000
L [cd/m^2]

FIG 8

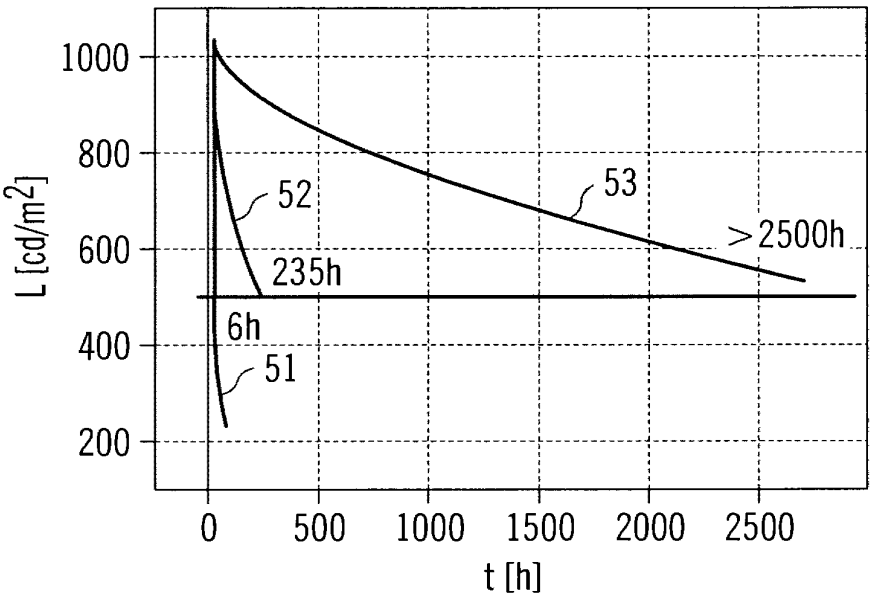
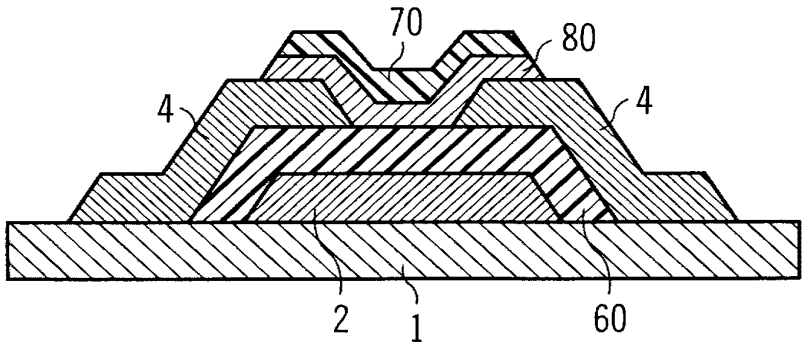

1000
800
600
400
200
L [cd/m²]
52
53
>2500h
235h
6h
51
0
500
1000
1500
2000
2500
t [h]

FIG 9


70
80
4
4
2
1
60

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

U.S. APPLICATION NUMBER NO.	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO.
13/121,090	Guenter SCHMID	5367-667PUS

27799
Cozen O"Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	
PCT/DE09/01359	
I.A. FILING DATE	PRIORITY DATE
09/25/2009	09/26/2008

CONFIRMATION NO. 5407
371 FORMALITIES LETTER



Date Mailed: 07/08/2011

NOTIFICATION OF MISSING REQUIREMENTS UNDER 35 U.S.C. 371 IN THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US)

The following items have been submitted by the applicant or the IB to the United States Patent and Trademark Office as a Designated Office (37 CFR 1.494):

- Priority Document
- Copy of the International Application filed on 03/25/2011
- English Translation of the IA filed on 03/25/2011
- Copy of the International Search Report filed on 03/25/2011
- Preliminary Amendments filed on 03/25/2011
- Information Disclosure Statements filed on 03/25/2011
- Request for Immediate Examination filed on 03/25/2011
- U.S. Basic National Fees filed on 03/25/2011
- Priority Documents filed on 03/25/2011

The applicant needs to satisfy supplemental fees problems indicated below.

The following items **MUST** be furnished within the period set forth below in order to complete the requirements for acceptance under 35 U.S.C. 371:

- Oath or declaration of the inventors, in compliance with 37 CFR 1.497(a) and (b), identifying the application by the International application number and international filing date.
- To avoid abandonment, a surcharge (for late submission of filing fee, search fee, examination fee or oath or declaration) as set forth in 37 CFR 1.492(h) of $130 for a non-small entity, must be submitted with the missing items identified in this letter.

SUMMARY OF FEES DUE:

Total additional fees required for this application is $**130** for a Large Entity:
- $**130** Surcharge.

ALL OF THE ITEMS SET FORTH ABOVE MUST BE SUBMITTED WITHIN TWO (2) MONTHS FROM THE DATE OF THIS NOTICE OR BY 32 MONTHS FROM THE PRIORITY DATE FOR THE APPLICATION, WHICHEVER IS LATER. FAILURE TO PROPERLY RESPOND WILL RESULT IN ABANDONMENT.

The time period set above may be extended by filing a petition and fee for extension of time under the provisions of 37 CFR 1.136(a).

Applicant is reminded that any communications to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5)

SDC EX. 1002 - 485/1378

Registered users of EFS-Web may alternatively submit their reply to this notice via EFS-Web.
https://sportal.uspto.gov/authenticate/AuthenticateUserLocalEPF.html

For more information about EFS-Web please call the USPTO Electronic Business Center at **1-866-217-9197** or visit our website at http://www.uspto.gov/ebc.

If you are not using EFS-Web to submit your reply, you must include a copy of this notice.

PATRICIA A BOOKER

Telephone: (571) 272-3882

SDC EX. 1002 - 486/1378

MULTIPLE DEPENDENT CLAIM FEE CALCULATION SHEET

Substitute for Form PTO-1360
(For use with Form PTO/SB/06)

Application Number	Filing Date
13121090	

Applicant(s) Guenter SCHMID

* May be used for additional claims or amendments

CLAIMS	AS FILED		AFTER FIRST AMENDMENT		AFTER SECOND AMENDMENT			*		*		*	
	Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend		Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend
1	1		1				51						
2		1		1			52						
3		2		1			53						
4		(1)		1			54						
5		(1)		1			55						
6		(1)		1			56						
7		(1)		1			57						
8		(1)		1			58						
9		(1)		1			59						
10		(1)		1			60						
11	1		1				61						
12		1		1			62						
13		2		1			63						
14		2		1			64						
15		(1)		1			65						
16							66						
17							67						
18							68						
19							69						
20							70						
21							71						
22							72						
23							73						
24							74						
25							75						
26							76						
27							77						
28							78						
29							79						
30							80						
31							81						
32							82						
33							83						
34							84						
35							85						
36							86						
37							87						
38							88						
39							89						
40							90						
41							91						
42							92						
43							93						
44							94						
45							95						
46							96						
47							97						
48							98						
49							99						
50							100						
Total Indep	2		2		0								
Total Depend	16	↵	13	↵	0	↵							
Total Claims	18		15		0								

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 13/121,090

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE($)
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	330
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	430
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	220
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	15 minus 20 =	*			OR	x 52 =	0.00
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	2 minus 3 =	*				x 220 =	0.00
APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $270 ($135 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							0.00
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL			TOTAL	980

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT A	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT B	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest found in the appropriate box in column 1.

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)	Attorney's Docket No. **5367-667PUS**

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

the specification of which (check only one item below)

[] is attached hereto

[x] was filed as United States application

Serial No. 13/121,090

on March 25, 2011

and was amended by Preliminary Amendment filed concurrently with the application

[] was filed as PCT international application

Number yPCT/DE2009/001359

on 25 September 2009

and was amended under PCT Article 19

on _ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment specifically referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119(a)-(d) or (f), or 365(b) of any foreign application(s) for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or 365(a) of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

PRIOR FOREIGN/PCT APPLICATIONS AND ANY PRIORITY CLAIMS UNDER 35 U.S.C. 119:

Country (if PCT, indicate "PCT")	Application Number	Date of Filing (day, month, year)	Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119	
Germany	10 2008 049 286.8	26 September 2008	[x] YES	[] NO
PCT	PCT/DE2009/001359	25 September 2009	[] YES	[x] NO
Germany	10 2008 056 391.9	7 November 2008	[x] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO

SDC EX. 1002 - 489/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)	Attorney's Docket No. **5367-667PUS**
POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) at *Cohen, Pontani, Lieberman & Pavane* to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith **Customer number 27799**	
Send correspondence to: *COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP* at the address for the following customer Number: **27799**	Direct Telephone calls to: (name and telephone number) Thomas Langer (212) 687-2770
I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under §1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.	

201	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Günter
	Middle Name::	
	Family Name::	SCHMID
	City of Residence::	Hemhofen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Lange Strasse 13
	City of mailing address::	Hemhofen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91334

202	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Ralf
	Middle Name::	
	Family Name::	KRAUSE
	City of Residence::	Erlangen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Ratiborerstrasse 10
	City of mailing address::	Erlangen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91058

SDC EX. 1002 - 490/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)			Attorney's Docket No. 5367-667PUS
203	**Primary Citizenship Country::**	Germany	
	Given Name::	Andreas	
	Middle Name::		
	Family Name::	KANITZ	
	City of Residence::	Höchstadt	
	Country of Residence::	Germany	
	Street of mailing address::	Nackendorf 27	
	City of mailing address::	Höchstadt	
	Country of mailing address::	Germany	
	Postal or Zip Code of mailing address::	91315	

204	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Jürgen
	Middle Name::	
	Family Name::	ADLER
	City of Residence::	Kleinseebach
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Kellergasse 7
	City of mailing address::	Kleinseebach
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91096

SDC EX. 1002 - 491/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. 5367-667PUS
205	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Stefan
	Middle Name::	
	Family Name::	SEIDEL
	City of Residence::	Nittendorf
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Bernsteinstrasse 12
	City of mailing address::	Nittendorf
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	93152

206	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Arvid
	Middle Name::	
	Family Name::	HUNZE
	City of Residence::	Erlangen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Heinrich-Kirchner-Strasse 32 Appartement 62
	City of mailing address::	Erlangen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91056

SDC EX. 1002 - 492/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. **5367-667PUS**
SIGNATURE OF INVENTOR 201	SIGNATURE OF INVENTOR 202	SIGNATURE OF INVENTOR 203
DATE 6/10/11	DATE 6/10/11	DATE 06/10/11
SIGNATURE OF INVENTOR 204	SIGNATURE OF INVENTOR 205	SIGNATURE OF INVENTOR 206
DATE	DATE	DATE
Additional inventor(s) name(s) & address(es) attached? [ ] Yes [x] No		

SDC EX. 1002 - 493/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)	Attorney's Docket No. **5367-667PUS**

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

the specification of which (check only one item below)

[] is attached hereto

[x] was filed as United States application

Serial No. 13/121,090

on March 25, 2011

and was amended by Preliminary Amendment filed concurrently with the application

[] was filed as PCT international application

Number yPCT/DE2009/001359

on 25 September 2009

and was amended under PCT Article 19

on _ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment specifically referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119(a)-(d) or (f), or 365(b) of any foreign application(s) for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or 365(a) of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

PRIOR FOREIGN/PCT APPLICATIONS AND ANY PRIORITY CLAIMS UNDER 35 U.S.C. 119:

Country (if PCT, indicate "PCT")	Application Number	Date of Filing (day, month, year)	Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119	
Germany	10 2008 049 286.8	26 September 2008	[x] YES	[] NO
PCT	PCT/DE2009/001359	25 September 2009	[] YES	[x] NO
Germany	10 2008 056 391.9	7 November 2008	[x] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO

SDC EX. 1002 - 494/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)	Attorney's Docket No. **5367-667PUS**

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) at *Cohen, Pontani, Lieberman & Pavane* to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith

Customer number 27799

Send correspondence to: *COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP* at the address for the following customer Number: **27799**	Direct Telephone calls to: (name and telephone number). Thomas Langer (212) 687-2770

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under §1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

201	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Günter
	Middle Name::	
	Family Name::	SCHMID
	City of Residence::	Hemhofen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Lange Strasse 13
	City of mailing address::	Hemhofen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91334

202	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Ralf
	Middle Name::	
	Family Name::	KRAUSE
	City of Residence::	Erlangen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Ratiborerstrasse 10
	City of mailing address::	Erlangen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91058

SDC EX. 1002 - 495/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)			Attorney's Docket No. 5367-667PUS
203	Primary Citizenship Country::	Germany	
	Given Name::	Andreas	
	Middle Name::		
	Family Name::	KANITZ	
	City of Residence::	Höchstadt	
	Country of Residence::	Germany	
	Street of mailing address::	Nackendorf 27	
	City of mailing address::	Höchstadt	
	Country of mailing address::	Germany	
	Postal or Zip Code of mailing address::	91315	

204	Primary Citizenship Country::	Germany
	Given Name::	Jürgen
	Middle Name::	
	Family Name::	ADLER
	City of Residence::	Kleinseebach
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Kellergasse 7
	City of mailing address::	Kleinseebach
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91096

SDC EX. 1002 - 496/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. 5367-667PUS
205	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Stefan
	Middle Name::	
	Family Name::	SEIDEL
	City of Residence::	Nittendorf
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Bernsteinstrasse 12
	City of mailing address::	Nittendorf
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	93152

206	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Arvid
	Middle Name::	
	Family Name::	HUNZE
	City of Residence::	Erlangen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Heinrich-Kirchner-Strasse 32 Appartement 62
	City of mailing address::	Erlangen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91056

SDC EX. 1002 - 497/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. **5367-667PUS**
SIGNATURE OF INVENTOR 201	SIGNATURE OF INVENTOR 202	SIGNATURE OF INVENTOR 203
DATE	DATE	DATE
SIGNATURE OF INVENTOR 204	SIGNATURE OF INVENTOR 205	SIGNATURE OF INVENTOR 206
DATE	DATE June/10/2011	DATE
Additional inventor(s) name(s) & address(es) attached? [ ] Yes [x] No		

SDC EX. 1002 - 498/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)	Attorney's Docket No. **5367-667PUS**

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

the specification of which (check only one item below)

[] is attached hereto

[x] was filed as United States application

Serial No. 13/121,090

on March 25, 2011

and was amended by Preliminary Amendment filed concurrently with the application

[] was filed as PCT international application

Number yPCT/DE2009/001359

on 25 September 2009

and was amended under PCT Article 19

on _ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment specifically referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119(a)-(d) or (f), or 365(b) of any foreign application(s) for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or 365(a) of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), or any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

PRIOR FOREIGN/PCT APPLICATIONS AND ANY PRIORITY CLAIMS UNDER 35 U.S.C. 119:

Country (if PCT, indicate "PCT")	Application Number	Date of Filing (day, month, year)	Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119	
Germany	10 2008 049 286.8	26 September 2008	[x] YES	[] NO
PCT	PCT/DE2009/001359	25 September 2009	[] YES	[x] NO
Germany	10 2008 056 391.9	7 November 2008	[x] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO
			[] YES	[] NO

SDC EX. 1002 - 499/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)	Attorney's Docket No. **5367-667PUS**

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) at *Cohen, Pontani, Lieberman & Pavane* to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith

Customer number 27799

Send correspondence to: *COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP* at the address for the following customer Number: **27799**	Direct Telephone calls to: (name and telephone number) Thomas Langer (212) 687-2770

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under §1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

201	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Günter
	Middle Name::	
	Family Name::	SCHMID
	City of Residence::	Hemhofen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Lange Strasse 13
	City of mailing address::	Hemhofen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91334

202	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Ralf
	Middle Name::	
	Family Name::	KRAUSE
	City of Residence::	Erlangen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Ratiborerstrasse 10
	City of mailing address::	Erlangen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91058

SDC EX. 1002 - 500/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. 5367-667PUS
203	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Andreas
	Middle Name::	
	Family Name::	KANITZ
	City of Residence::	Höchstadt
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Nackendorf 27
	City of mailing address::	Höchstadt
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91315

204	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Jürgen
	Middle Name::	
	Family Name::	ADLER
	City of Residence::	Kleinseebach
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Kellergasse 7
	City of mailing address::	Kleinseebach
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91096

SDC EX. 1002 - 501/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. 5367-667PUS
205	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Stefan
	Middle Name::	
	Family Name::	SEIDEL
	City of Residence::	Nittendorf
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Bernsteinstrasse 12
	City of mailing address::	Nittendorf
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	93152

206	**Primary Citizenship Country::**	Germany
	Given Name::	Arvid
	Middle Name::	
	Family Name::	HUNZE
	City of Residence::	Erlangen
	Country of Residence::	Germany
	Street of mailing address::	Heinrich-Kirchner-Strasse 32 Appartement 62
	City of mailing address::	Erlangen
	Country of mailing address::	Germany
	Postal or Zip Code of mailing address::	91056

SDC EX. 1002 - 502/1378

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. **5367-667PUS**
SIGNATURE OF INVENTOR 201	SIGNATURE OF INVENTOR 202	SIGNATURE OF INVENTOR 203
DATE	DATE	DATE
SIGNATURE OF INVENTOR 204 Jurgen Adler	SIGNATURE OF INVENTOR 205	SIGNATURE OF INVENTOR 206
DATE June, 20, 2011	DATE	DATE
Additional inventor(s) name(s) & address(es) attached? [ ] Yes [x] No		

COMBINED DECLARATION FOR PATENT APPLICATION AND POWER OF ATTORNEY (Includes Reference to PCT International Applications)		Attorney's Docket No. **5367-667PUS**
SIGNATURE OF INVENTOR 201	SIGNATURE OF INVENTOR 202	SIGNATURE OF INVENTOR 203
DATE	DATE	DATE
SIGNATURE OF INVENTOR 204	SIGNATURE OF INVENTOR 205	SIGNATURE OF INVENTOR 206
DATE	DATE	DATE 30th June 2011
Additional inventor(s) name(s) & address(es) attached? [ ] Yes [x] No		

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	13121090
Filing Date:	
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Guenter SCHMID
Filer:	Thomas Langer/yolanda usher
Attorney Docket Number:	5367-667PUS

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Oath/decl > 30 months from priority date	1617	1	130	130
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

SDC EX. 1002 - 505/1378

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**130**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	10908977
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Guenter SCHMID
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/yolanda usher
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS
Receipt Date:	08-SEP-2011
Filing Date:	
Time Stamp:	19:50:24
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	$130
RAM confirmation Number	6195
Deposit Account	503111
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.21 (Miscellaneous fees and charges)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Oath or Declaration filed	299911-01.PDF	606991 a9812e7246eebc0eb59781539d5e70cdb3c80d34	no	16
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	29645 d7c143de91fe9c859ebbd0a22047f740f2ce2ae3	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	636636		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	10908977
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Guenter SCHMID
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/yolanda usher
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS
Receipt Date:	08-SEP-2011
Filing Date:	
Time Stamp:	19:50:24
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	$130
RAM confirmation Number	6195
Deposit Account	503111
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.21 (Miscellaneous fees and charges)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Oath or Declaration filed	299911-01.PDF	606991 a9812e7246eebc0eb59781539d5e70cdb3c80d34	no	16
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	29645 d7c143de91fe9c859ebbd0a22047f740f2ce2ae3	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	636636		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

U.S. APPLICATION NUMBER NO.	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO.
13/121,090	Günter Schmid	5367-667PUS

27799
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	
PCT/DE09/01359	
I.A. FILING DATE	PRIORITY DATE
09/25/2009	09/26/2008

CONFIRMATION NO. 5407
371 ACCEPTANCE LETTER

OC000000049804481

Date Mailed: 09/13/2011

NOTICE OF ACCEPTANCE OF APPLICATION UNDER 35 U.S.C 371 AND 37 CFR 1.495

The applicant is hereby advised that the United States Patent and Trademark Office in its capacity as a Designated / Elected Office (37 CFR 1.495), has determined that the above identified international application has met the requirements of 35 U.S.C. 371, and is ACCEPTED for national patentability examination in the United States Patent and Trademark Office.

The United States Application Number assigned to the application is shown above and the relevant dates are:

09/08/2011	09/08/2011
DATE OF RECEIPT OF 35 U.S.C. 371(c)(1), (c)(2) and (c)(4) REQUIREMENTS	DATE OF COMPLETION OF ALL 35 U.S.C. 371 REQUIREMENTS

A Filing Receipt (PTO-103X) will be issued for the present application in due course. **THE DATE APPEARING ON THE FILING RECEIPT AS THE " FILING DATE" IS THE DATE ON WHICH THE LAST OF THE 35 U.S.C. 371 (c)(1), (c)(2) and (c)(4) REQUIREMENTS HAS BEEN RECEIVED IN THE OFFICE. THIS DATE IS SHOWN ABOVE.** *The filing date of the above identified application is the international filing date of the international application (Article 11(3) and 35 U.S.C. 363).* Once the Filing Receipt has been received, send all correspondence to the Group Art Unit designated thereon.

The following items have been received:

- Copy of the International Application filed on 03/25/2011
- English Translation of the IA filed on 03/25/2011
- Copy of the International Search Report filed on 03/25/2011
- Preliminary Amendments filed on 03/25/2011
- Information Disclosure Statements filed on 03/25/2011
- Oath or Declaration filed on 09/08/2011
- Request for Immediate Examination filed on 03/25/2011
- U.S. Basic National Fees filed on 03/25/2011
- Priority Documents filed on 03/25/2011

FORM PCT/DO/EO/903 (371 Acceptance Notice)

SDC EX. 1002 - 511/1378

Applicant is reminded that any communications to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5)

PATRICIA A BOOKER

Telephone: (571) 272-3882

SDC EX. 1002 - 512/1378

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 13/121,090

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE($)
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	330
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	430
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	220
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	15 minus 20 =	*			OR	x 52 =	0.00
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	2 minus 3 =	*				x 220 =	0.00
APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $270 ($135 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							0.00
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL			TOTAL	980

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT A	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT B	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest found in the appropriate box in column 1.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
13/121,090	09/08/2011		1110	5367-667PUS	15	2

CONFIRMATION NO. 5407

27799
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

FILING RECEIPT

OC000000049804460

Date Mailed: 09/13/2011

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Applicant(s)

Günter Schmid, Hemhofen, GERMANY;
Ralf Krause, Erlangen, GERMANY;
Andreas Kanitz, Hochstadt, GERMANY;
Jürgen Adler, Kleinseebach, GERMANY;
Stefan Seidel, Nittendorf, GERMANY;
Arvid Hunze, Erlangen, GERMANY;

Assignment For Published Patent Application

OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Regensburg, GERMANY

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 27799

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/DE09/01359 09/25/2009

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
GERMANY 10 2008 049 286.8 09/26/2008
GERMANY 10 2008 056 391.9 11/07/2008

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/10/2011
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 13/121,090**
Projected Publication Date: 12/22/2011
Non-Publication Request: No
Early Publication Request: No

SDC EX. 1002 - 514/1378

Title

Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

Preliminary Class

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4158).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier

SDC EX. 1002 - 515/1378

license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
13/121,090	09/08/2011	Gunter Schmid	5367-667PUS

CONFIRMATION NO. 5407

27799
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

PUBLICATION NOTICE



Title: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

Publication No.US-2011-0309340-A1
Publication Date:12/22/2011

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Office of Public Records. The Office of Public Records can be reached by telephone at (703) 308-9726 or (800) 972-6382, by facsimile at (703) 305-8759, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Office of Public Records, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently http://pair.uspto.gov/. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

SDC EX. 1002 - 517/1378

Attorney Docket # 5367-667PUS - 299911.000 Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Group Art: 2822

In re Application of

Guenter SCHMID et al.

Serial No.: 13/121,090

Filed: September 8, 2011

For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

REQUEST FOR CORRECTION OF FILING RECEIPT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SIR:

Attached is a copy of the official filing receipt received from the U.S. Patent and Trademark Office in the above-identified application.

There is an error in:

[X] Applicants' name and/or address

[] Title

[] Filing Date

[] Serial Number

[] Priority Data (country, number, date)

[X] Other [pls specify]

which should read as follows UNDER **Applicant(s)**:

Andreas Kanitz, Hoechstadt, GERMANY

which should read as follows under **Assignment For Published Patent Application**:

OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Regensburg, GERMANY

SDC EX. 1002 - 518/1378

A copy of the filing receipt is submitted herewith on which the requested change is entered. Also enclosed is a copy of the previously filed (March 25, 2011) Application Data Sheet showing the information correct.

It is respectfully requested that a corrected filing receipt be issued.

Respectfully submitted,
COZEN O'CONNOR

By: /Thomas Langer/
Thomas Langer
Reg. No. 27,264
277 Park Avenue
New York, New York 10172
(212) 883-4900

Dated: June 13, 2012

SDC EX. 1002 - 519/1378

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
13/121,090	09/08/2011		1110	5367-667PUS	15	2

CONFIRMATION NO. 5407

27799
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

FILING RECEIPT

OC000000049804460

Date Mailed: 09/13/2011

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Applicant(s)

Günter Schmid, Hemhofen, GERMANY;
Ralf Krause, Erlangen, GERMANY;
Andreas Kanitz, ~~Hochstadt, GERMANY;~~ Hoechstadt, GERMANY
Jürgen Adler, Kleinseebach, GERMANY;
Stefan Seidel, Nittendorf, GERMANY;
Arvid Hunze, Erlangen, GERMANY;

Assignment For Published Patent Application

OSRAM Opto Semiconductors ~~GmBH~~ GmbH, Regensburg, GERMANY

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 27799

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/DE09/01359 09/25/2009

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
GERMANY 10 2008 049 286.8 09/26/2008
GERMANY 10 2008 056 391.9 11/07/2008

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/10/2011
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 13/121,090**
Projected Publication Date: 12/22/2011
Non-Publication Request: No
Early Publication Request: No

RECEIVED
SEP 16 2011
SDC EX. 1002 - 520/1378

Title

Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

Preliminary Class

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4158).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier

SDC EX. 1002 - 521/1378

license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

Application Information

Application number::	
Filing Date::	
Application Type::	***Regular***
Subject Matter::	***Utility***
CD-ROM or CD-R?::	***None***
Title ::	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
Attorney Docket Number::	5367-667PUS
Request for Early Publication?::	***No***
Request for Non-Publication?::	***No***
Total Drawing Sheets::	5
Small Entity?::	***No***

SDC EX. 1002 - 523/1378

Applicant Information

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Guenter
Middle Name::	
Family Name::	SCHMID
City of Residence::	Hemhofen
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Lange Strasse 13
City of mailing address::	Hemhofen
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91334

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Ralf
Middle Name::	
Family Name::	KRAUSE
City of Residence::	Erlangen
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Ratiborerstrasse 10
City of mailing address::	Erlangen
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91058

SDC EX. 1002 - 524/1378

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Andreas
Middle Name::	
Family Name::	KANITZ
City of Residence::	Hoechstadt
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Nackendorf 27
City of mailing address::	Hoechstadt
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91315

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Juergen
Middle Name::	
Family Name::	ADLER
City of Residence::	Kleinseebach
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Kellergasse 7
City of mailing address::	Kleinseebach
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91096

SDC EX. 1002 - 525/1378

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Stefan
Middle Name::	
Family Name::	SEIDEL
City of Residence::	Nittendorf
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Bernsteinstrasse 12
City of mailing address::	Nittendorf
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	93152

Primary Citizenship Country::	Germany
Given Name::	Arvid
Middle Name::	
Family Name::	HUNZE
City of Residence::	Erlangen
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Heinrich-Kirchner-Strasse 32 Appartment 62
City of mailing address::	Erlangen
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	91056

SDC EX. 1002 - 526/1378

Correspondence Information

Correspondence Customer Number ::	27799
Name::	Cohen Pontani Lieberman & Pavane LLP
Street of mailing address::	551 Fifth Avenue Suite 1210
City of mailing address::	New York
State or Province of mailing address::	New York
Country of mailing address::	USA
Postal or Zip Code of mailing address::	10176
Phone number::	212-687-2770
Fax Number:	212-972-5487
E-Mail address::	docket@cplplaw.com

Representative Information

Representative Customer Number::	27799

Domestic Priority Information

Application ::	**Continuity Type::**	**Parent Application::** *no more than 20 characters*	**Parent Filing Date::** *8 characters, MM / DD / YY*
This application is	National Stage	PCT/DE2009/001359	25 September 2009

Foreign Priority Information

Country::	**Application number::**	**Filing Date::**	**Priority Claimed::**
Germany	10 2008 049 286.8	26 September 2008	[x] YES
Germany	10 2008 056 391.9	7 November 2008	[x] YES
			[] YES
			[] YES

SDC EX. 1002 - 527/1378

Assignee Information

Assignee name::	OSRAM Opto Semiconductors GmbH
Street of mailing address::	Leibnizstrasse 4
City of mailing address::	Regensburg
Country of mailing address::	Germany
Postal or Zip Code of mailing address::	93055

SDC EX. 1002 - 528/1378

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	12999588
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/Sheri Michals
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	13-JUN-2012
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	10:33:02
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Request for Corrected Filing Receipt	5367_667PUS_corr_PALM.PDF	300679 063a07cd88181467bc9bce39f06ed740b03cc56e	no	11

Warnings:	
Information:	

Total Files Size (in bytes):	300679

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
13/121,090	09/08/2011	2822	1110	5367-667PUS-299911.000	15	2

CONFIRMATION NO. 5407

CORRECTED FILING RECEIPT

27799
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

OC000000054853792

Date Mailed: 06/15/2012

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Applicant(s)

Günter Schmid, Hemhofen, GERMANY;
Ralf Krause, Erlangen, GERMANY;
Andreas Kanitz, Hoechstadt, GERMANY;
Jürgen Adler, Kleinseebach, GERMANY;
Stefan Seidel, Nittendorf, GERMANY;
Arvid Hunze, Erlangen, GERMANY;

Assignment For Published Patent Application

OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Regensburg, GERMANY

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 27799

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/DE09/01359 09/25/2009

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
GERMANY 10 2008 049 286.8 09/26/2008
GERMANY 10 2008 056 391.9 11/07/2008

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/10/2011
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 13/121,090**
Projected Publication Date: Not Applicable
Non-Publication Request: No
Early Publication Request: No

SDC EX. 1002 - 531/1378

Title

Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

Preliminary Class

257

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4158).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as

SDC EX. 1002 - 532/1378

set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation and commercialization of new technologies. The USA offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to encourage, facilitate, and accelerate business investment. To learn more about why the USA is the best country in the world to develop technology, manufacture products, and grow your business, visit SelectUSA.gov.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of Guenter SCHMID et al. Serial No.: 13/121,090 Filed: September 8, 2011 For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof	Examiner: SOWARD, Ida M. Group Art: 2822

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

S I R:

In compliance with the duty of disclosure under 37 C.F.R. § 1.56 and in accordance with the practice under 37 C.F.R. §§ 1.97 and 1.98, the Examiner's attention is directed to the documents listed on the enclosed Form PTO/SB/08a. Copies of the listed non U.S. documents are enclosed.

This information is being submitted subsequent to three months after the filing date of the present application but before the mailing of the first Office Action on the merits.

It is respectfully requested that the above information be considered by the Examiner and that the copy of the enclosed Form PTO/SB/08a be returned indicating that such information has been considered.

In accordance with 37 C.F.R §§1.97(g) and (h), the filing of this Information Disclosure Statement should not be construed as a representation that a search has been made or

SDC EX. 1002 - 534/1378

that information cited is, or is considered to be, material to patentability as defined in §1.56(b), or that any cited document listed or attached is (or constitutes) prior art. Unless otherwise indicated, the date of publication indicated for an item is taken from the face of the item and Applicant(s) reserve(s) the right to prove that the date of publication is in fact different.

If any fees or charges are deemed required at this time in connection with the application, the same may be charged to our Patent and Trademark Office Deposit Account No. 503111.

Respectfully submitted,
COZEN O'CONNOR

By /Alfred W. Froebrich/
Alfred W. Froebrich
Reg. No. 38,887
277 Park Avenue
New York, New York 10172
(212) 883-4900

Dated: July 16, 2012

SDC EX. 1002 - 535/1378

PTO/SB/08A (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 1 of 2

Complete if Known	
Application Number	13/121,090
Filing Date	September 8, 2011
First Named Inventor	Guenter SCHMID
Art Unit	2822
Examiner Name	SOWARD, Ida M.
Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000

Substitute for Form 1449/PTO | Complete if Known

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Document Number Number-Kind-Code [2] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	AA	US-2007/0060736	03-15-2007	Becker et al.	
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Foreign Patent Document Country Code [3]- Number [4]- Kind-Code [5] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T [6]
	BA	DE 103 37 346	03-31-2005			see ref. BI
	BB	DE 60 2004 008 472	05-29-2008	Boerner		Abstract
	BC	EP 1 64 7062	04-19-2006	Boerner		Abstract
	BD	DE 698 33 385	09-28-2006	Forrest et al.		Abstract
	BE	EP 1 04 4586	10-18-2000	Forrest et al.		Abstract
	BF	DE 699 12 968	04-22-2004	Christou		Abstract
	BG	EP 1 115 808	07-18-2001	Christou		Abstract
	BH	EP 1 923 448	05-31-2007	Choi et al.		✓
	BI	WO 2005/014689	02-17-2005	Becker et al.		Abstract

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

PTO/SB/08A (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)		
	Application Number	13/121,090
	Filing Date	September 8, 2011
	First Named Inventor	Guenter SCHMID
	Art Unit	2822
	Examiner Name	SOWARD, Ida M.
Sheet 2 of 2	Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000

NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[2]
	CA	Cotton, F. A. et al. "Closed-Shell Molecules that Ionize More Readily Than Cesium" Science, vol. 298, Dec. 6, 2002, pp. 1971-1974.	
	CB	Cotton, F.A. et al. "Multiple Bonds Between Metal Atoms" Springer Science and Business Medial, Vol. 3, 2005, pp: content, 1-21, 35-57, 189-191, 762-771, 804.	
	CC	Cotton, F.A. et al. "Studies of Tetrakis(trifluoroacetate) Dirhodium. 2. † APi Complex of Hexamethylbenzene with Tetrakis(trifluoroacetate) Dirhodium(II, II)" American Chemical Society, 1999, Vol. 18, pp. 2724-2726.	
	CD	Cotton, F. A. et al. "Supramolecular Assemblies of Dimetal Complexes with Polydentate N-Donor Ligands: from a Discrete Pyramid to a 3D Channel Network" Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, pp. 2903-2908.	
	CE	Cotton, F. A. et al. "Synthesis and Reactivity of a Very Strong Reducing Agent Containing a Quadruple Bond: Structures of W2(hpp)4 and W2(hpp)4Cl2" Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, pp. 121-126.	

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

Espacenet

Bibliographic data: DE10337346 (A1) — 2005-03-31

CONJUGATED POLYMERS CONTAINING DIHYDROPHENANTHRENE UNITS AND USE THEREOF

Inventor(s):		
Applicant(s):	COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE] ±	
Classification:	**- international:**	***C08G61/02; C08G61/12; C08L65/00; H01L51/30; H01L51/00;*** (IPC1-7): C07B37/04; C07B49/00; C07C25/00; C07D471/12; C07D487/12; C07F5/02; C07F7/22; C08G61/00; C08G61/10; C08G73/00; C08G73/06; C09K11/06; H01B1/12; H01L51/00
	- European:	C08G61/02; C08G61/12D; C08L65/00; H01L51/00M2B; H01L51/00M2B2
Application number:	DE20031037346 20030812	
Priority number(s):	DE20031037346 20030812	
Also published as:	WO2005014689 (A2) WO2005014689 (A3) US2007060736 (A1) US7723455 (B2) KR20060118403 (A) more	

Abstract not available for DE10337346 (A1)
Abstract of corresponding document: WO2005014689 (A2)

The invention relates to conjugated polymers containing novel structural units according to formula (1). The inventive materials are characterized by increased efficiency and a longer service life when used in polymer organic light emitting diodes.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

SDC EX. 1002 - 538/1378

(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 37 346 A1** 2005.03.31

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 37 346.2**
(22) Anmeldetag: **12.08.2003**
(43) Offenlegungstag: **31.03.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 61/00**
C08G 61/10, C08G 73/00, C08G 73/06, C07D 487/12, C07D 471/12, C07C 25/00, C07F 5/02, C07F 7/22, C09K 11/06, H01B 1/12, H01L 51/00
// C07B 37/04,49/00

(71) Anmelder:
Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte, 65929 Frankfurt

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Konjugierte Polymere enthaltend Dihydrophenanthren-Einheiten und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere, die neue Struktureinheiten gemäß Formel (I) enthalten. Die erfindungsgemäßen Materialien zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer bei Verwendung in einer polymeren organischen Leuchtdiode.

SDC EX. 1002 - 539/1378

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches, Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Polymere für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Farbsättigung, Effizienz, operative Lebensdauer, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

[0002] Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (sog. Full-Color-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Poly-Fluoren-Derivate, wie diese beispielsweise in EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 offenbart werden, in Betracht. Des weiteren sind auch Poly-Spirobifluoren-Derivate, wie in EP-A-0 707 020, EP-A-0 894 107 und WO 03/020790 offenbart, eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. Im allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die sogenannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP) (z. B. gemäß WO 92/18552), die Poly-tetrahydropyrene (z. B. gemäß EP-A-699699), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP-A-690086) in Frage.

[0003] Wie in einigen der o. g. Anmeldeschriften bereits herausgearbeitet wurde, ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077060). So ist dann in der Regel – ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") – die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

[0004] Der allgemeine Aufbau von PLEDs ist in den o. g. Anmeldeschriften bzw. Patenten wiedergegeben und auch weiter unten noch näher erläutert. Weitere Verfeinerungen (beispielsweise Passiv-Matrix-Adressierung, Aktiv-Matrix-Adressierung) sind ebenfalls bereits bekannt, sind aber für die weitere Beschreibung der hier vorliegenden Anmeldung nicht entscheidend.

[0005] Derzeit wird die Kommerzialisierung von sowohl einfarbigen als auch mehr- bzw. vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. Während die einfarbigen Displays eventuell durch einfache Beschichtungstechnologien (wie z. B. Rakeln, Spin-Coaten) erzeugt werden können, ist bei mehr- bzw. vollfarbigen Anzeigeelementen der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Tiefdruckverfahren, Siebdruck-Verfahren) sehr wahrscheinlich. All diese Verfahren benötigen jedoch lösliche Polymere.

[0006] Die konjugierten Polymere gemäß den o. g. Anmeldungen zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften für die aufgeführten Anwendungen auf.

[0007] Wichtige Eigenschaften sind hierbei v. a. folgende:

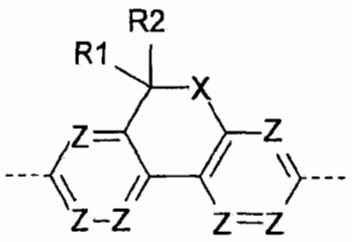
- Hohe Leucht- und Energieeffizienz bei der Verwendung in PLEDs.
- Lange operative Lebensdauer bei der Verwendung in PLEDs.
- Niedrige Betriebsspannung.
- Gute Lagerstabilität, sowohl in der Verwendung in PLEDs, als auch vor deren Einbringen in entsprechende Vorrichtungen.
- Gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, um überhaupt ein entsprechendes Beschichtungsverfahren zu ermöglichen.
- Vernünftige Zugänglichkeit, um die wirtschaftliche Verwendung in Massenprodukten zu ermöglichen.
- Erzielbarkeit verschiedener Farben, um vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) zu ermöglichen.

Aufgabenstellung

[0008] Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine neue Klasse von konjugierten Polymeren sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und deren Verwendung

in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0009] Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere, die mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

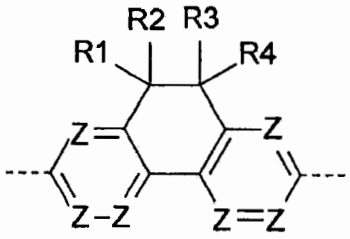
wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung besitzen:
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);
Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;
R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H beschreiben, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R6, O, S, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom (d. h. R1 und R2 bzw. R3 und R4) gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben, oder Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, $N(R6)_2$, $Si(R6)_3$ oder $B(R6)_2$;
R5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder Nersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können, oder F, CN, $N(R6)_2$ oder $B(R6)_2$;
R6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können;
die gestrichelte Bindung bedeutet dabei in Formel (I) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer; sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.

[0010] Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmal explizit darauf verwiesen, daß die Struktureinheiten gemäß Formel (I) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R1 bis R5 vorhanden sein können, bzw. R5 auch unterschiedliche Stellungen auf den beiden Seiten des Biaryls haben kann.

[0011] Unsubstituierte Poly(dihydrophenanthrene) sind bereits in JP 04288322 beschrieben. Durch die fehlende Substitution sowohl an der 9,10-Position, wie auch an den Aromaten, stellen diese Polymere jedoch keine Alternative zu erfindungsgemäßen Polymeren dar, da die unsubstituierten Polymere unlöslich sind und somit nicht aus Lösung verarbeitet werden können. Ebenso beschreibt F. Uckert (Diss., Uni Mainz 1998) die Synthese von Oligo-(9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydrophenanthren). Die Synthese von Polymeren aus diesen Bausteinen war jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit ebensowenig möglich wie ein Test der Oligomere in einer PLED. In derselben Arbeit wird die Synthese von Poly[9,10-dimethyl-9,10-bis(pivaloyloxy)-9,10-dihydrophenanthren] beschrieben. Dieses ist zwar gut löslich und zeigt prinzipiell blaue Elektrolumineszenz, durch die hohe Betriebsspannung ist jedoch der Energieverbrauch einer in PLED mit diesem Material zu hoch und die Lebensdauer ist zu gering, so daß auch dieser Substituent nicht geeignet ist für die Synthese von hocheffizienten und langlebigen Polymeren.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist X = C(R3)(R4), wie in Formel (Ia) dargestellt:

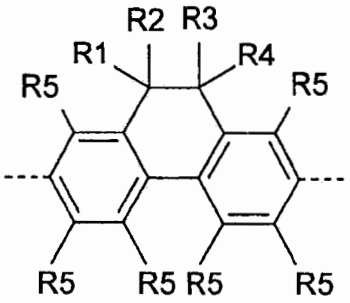
SDC EX. 1002 - 541/1378



FORMEL (Ia)

[0013] Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

[0014] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist X = C(R3)(R4) und Z = C(R5), wie in Formel (Ib) dargestellt:



FORMEL (Ib)

[0015] Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

[0016] Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sollen Polymere sein, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, daß natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugierte Polymere" nicht entwerten. Es sind jedoch keine Polymere, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nichtkonjugierten Segmenten enthalten, gemeint. Des weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

[0017] Die erfindungsgemäßen Polymere können nun neben den Einheiten gemäß Formel (I) noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den o. g. Patentanmeldungen bereits offenbart sind. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreiche Auflistung in der oben schon erwähnten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im folgenden beschriebenen Klassen stammen:

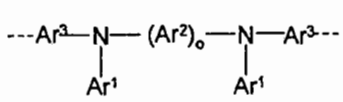
Gruppe 1:	Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
Gruppe 2:	Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
Gruppe 3:	Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
Gruppe 4:	Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann;
Gruppe 5:	Einheiten, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern;
Gruppe 6:	Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflußen;
Gruppe 7:	Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden.

[0018] Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens ein Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus den Gruppen 1 und/oder 2 enthalten.

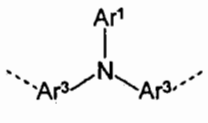
[0019] Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen Strukturelementen folgendes verstanden werden: Würde man aus diesen Strukturelementen Homopolymere oder -oligomere erzeugen, hätten diese – zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder Elektronen oder Löcher – eine höhere Ladungsträgermobilität, als dies bei einem Polymer, welches ausschließlich aus Strukturelementen gemäß Formel (I) besteht, der Fall ist. Bevorzugt ist die Ladungsträgermobilität (gemessen in $cm^2/(V \cdot s)$) mindestens um einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens um einen Faktor 50 größer.

[0020] Strukturelemente aus der Gruppe 1, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-paraphenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen, mit hochliegendem HOMO (HOMO = höchstliegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

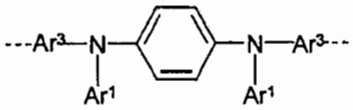
[0021] Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (XX),



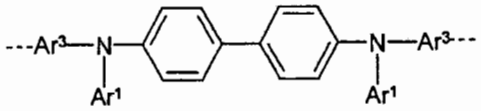
Formel (II)



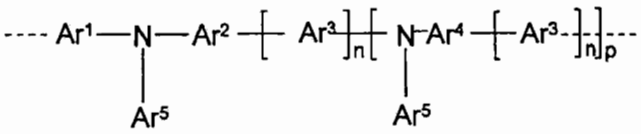
Formel (III)



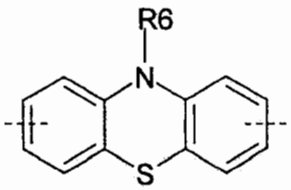
Formel (IV)



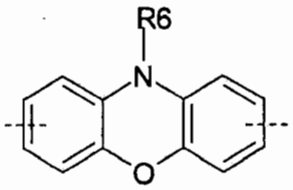
Formel (V)



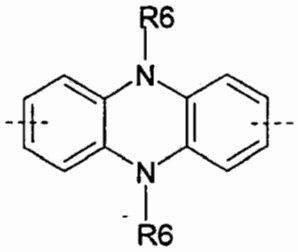
FORMEL (VI)



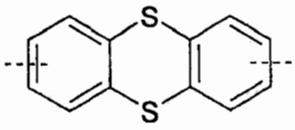
Formel (VII)



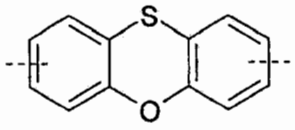
Formel (VIII)



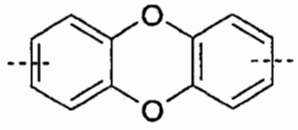
Formel (IX)



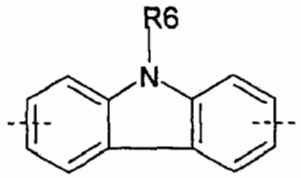
Formel (X)



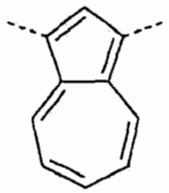
Formel (XI)



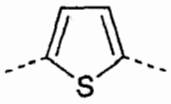
Formel (XII)



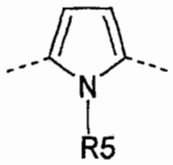
Formel (XIII)



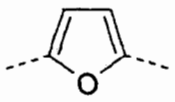
Formel (XIV)



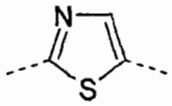
Formel (XV)



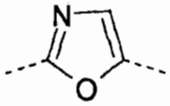
Formel (XVI)



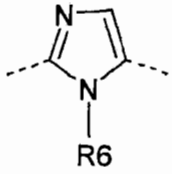
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

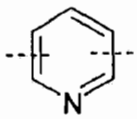


Formel (XX)

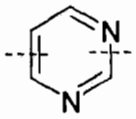
wobei die Substituenten R1 bis R6 die o. g. Bedeutung besitzen, die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und die Symbole und Indizes folgendes bedeuten:
n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, oder 2;
p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;
o ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2;
Ar^1, Ar^3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;
Ar^2, Ar^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Ar^1, Ar^3 oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit;
Ar^5 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder einem System gemäß Ar^1 oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Atomen (C- oder Heteroatome), welches substituiert oder unsubstituiert sein kann und welches aus mindestens zwei kondensierten Ringen besteht; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen.

[0022] Strukturelemente aus Gruppe 2, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Heterocyclen im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

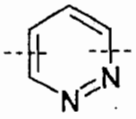
[0023] Bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind dabei gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII),



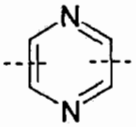
Formel (XXI)



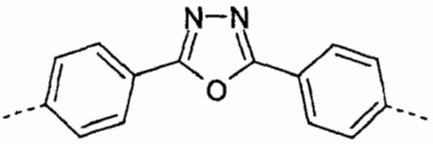
Formel (XXII)



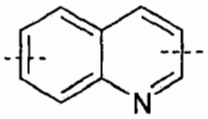
Formel (XXIII)



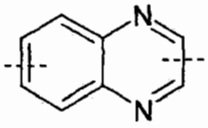
Formel (XXIV)



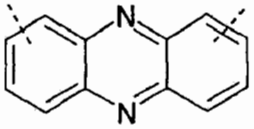
Formel (XXV)



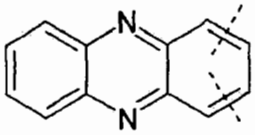
Formel (XXVI)



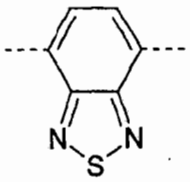
Formel (XXVII)



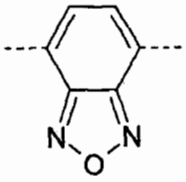
Formel (XXVIII)



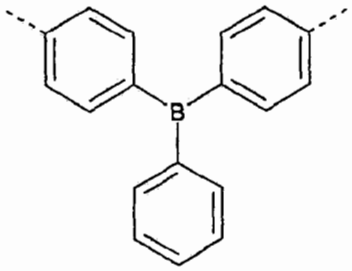
Formel (XXIX)



Formel (XXX)



Formel (XXXI)

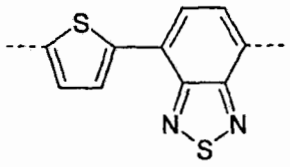


Formel (XXXII)

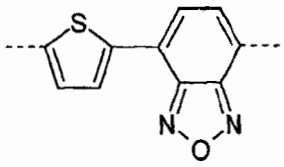
wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können.

[0024] Es kann besonders bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus Gruppe 3 enthalten sind, in denen Einheiten, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen, direkt aneinander gebunden sind. Dies sind nun unter anderem Einheiten gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXXVII), bzw. etwas allgemeiner gemäß Formel (XXXXVIII), die sowohl eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XX), als auch eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII) enthalten, wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und die Symbole R1, R2, R3, R4, R5, Ar^1 und Indizes n, p und o die oben genannte Bedeutung besitzen und
Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, N, P, Si oder Ge ist.

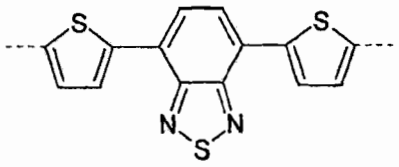
[0025] Es sei allerdings darauf verwiesen, daß es natürlich für den Fachmann ein leichtes ist, aus den o. g. Strukturen (II) bis (XX) bzw. (XXI) bis (XXXII) weitere geeignete Kombinationen zu synthetisieren und diese in die erfindungsgemäßen Polymere zu inkorporieren.



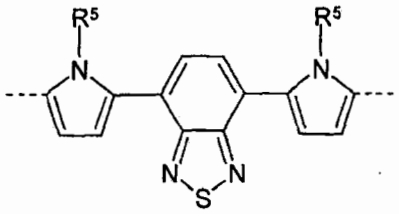
Formel (XXXIII)



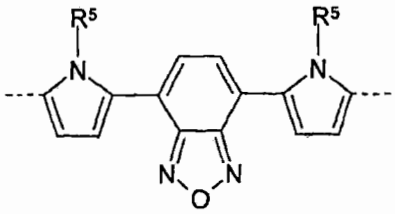
Formel (XXXIV)



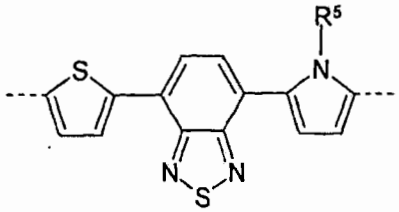
Formel (XXXV)



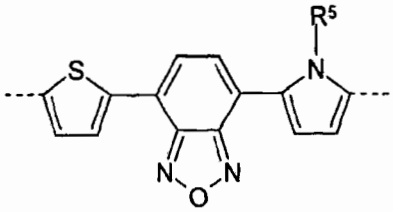
Formel (XXXVI)



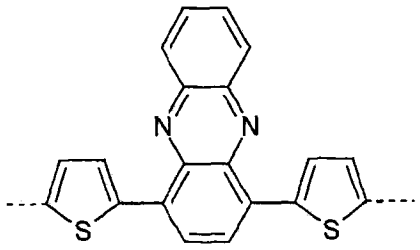
Formel (XXXVII)



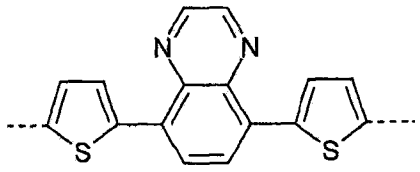
Formel (XXXVIII)



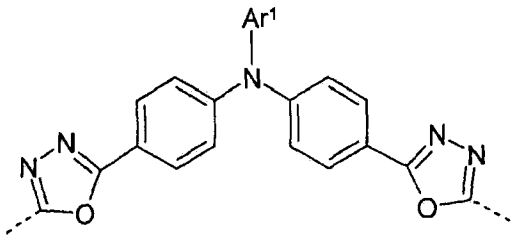
Formel (XXXIX)



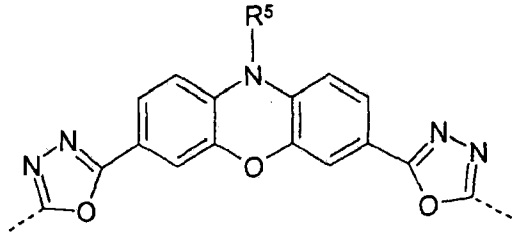
Formel (XXXX)



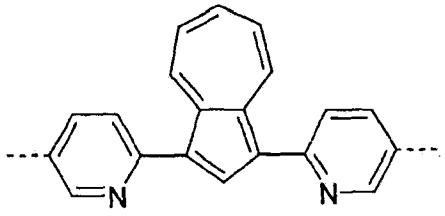
Formel (XXXXI)



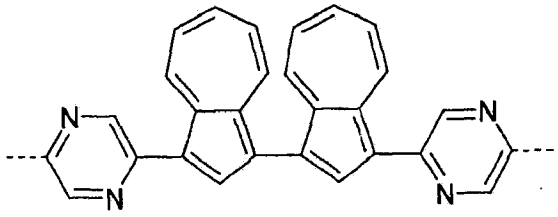
Formel (XXXXII)



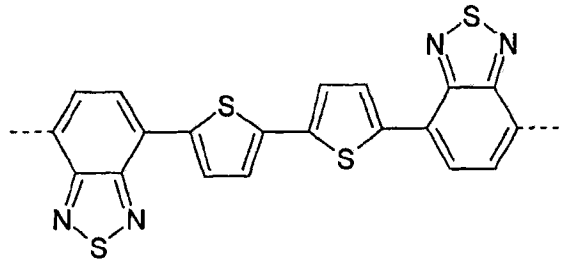
Formel (XXXXIII)



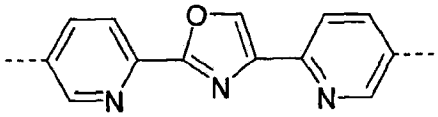
Formel (XXXXIV)



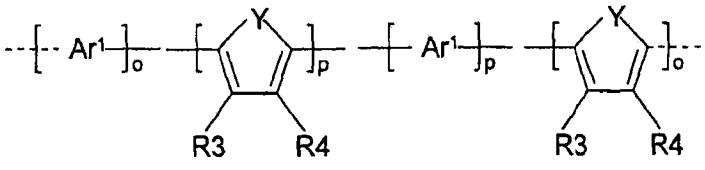
Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)



Formel (XXXXVII)

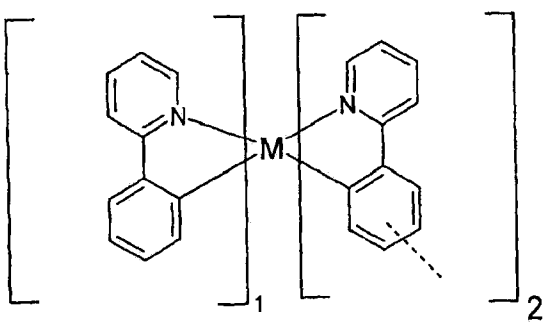


Formel (XXXXVIII)

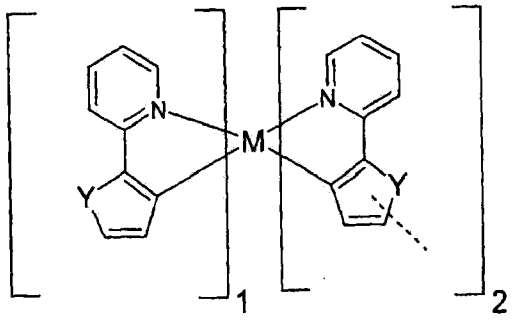
[0026] Struktureinheiten gemäß Gruppe 4 sind solche, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen, und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Die Verwendung derartiger Metallkomplexe in niedermolekularen OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6 beschrieben.

- Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten.
- Besonders geeignet hierfür sind Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle beeinhalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt scheinen hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der 8 bis 10 Gruppe (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten.
- Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen hier nun z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, DE 10116962, EP 1239526 und der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9 beschrieben sind.

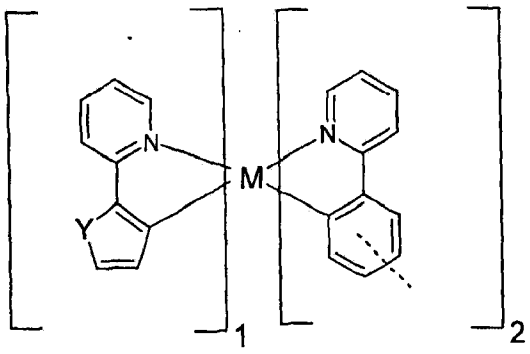
[0027] Entsprechende Monomere sind in der Anmeldeschrift WO 02/068435 beschrieben. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 4 sind dabei gemäß den Formeln (XXXXIX) bis (LVI),



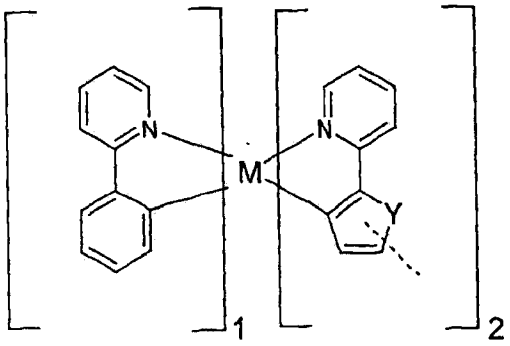
Formel (XXXXIX)



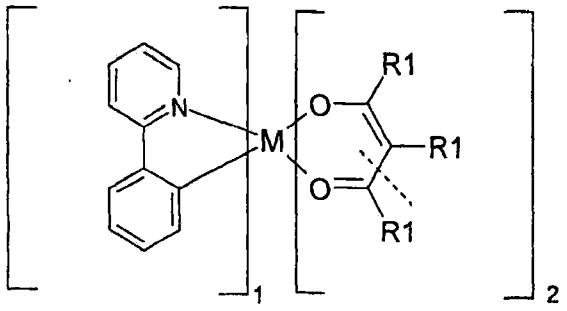
Formel (L)



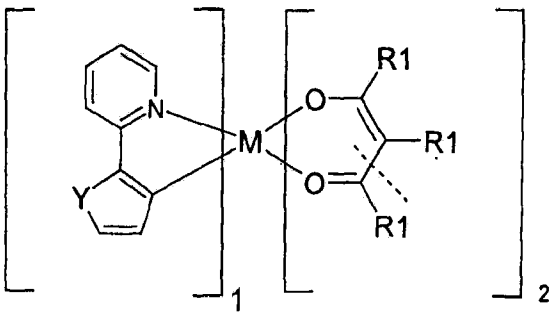
Formel (LI)



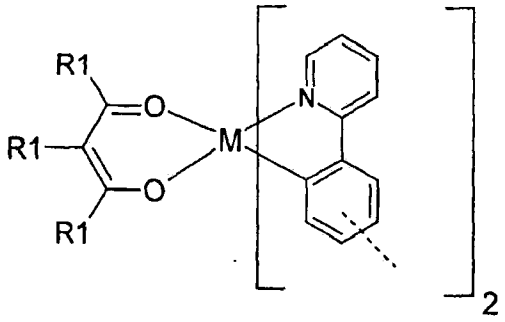
Formel (LII)



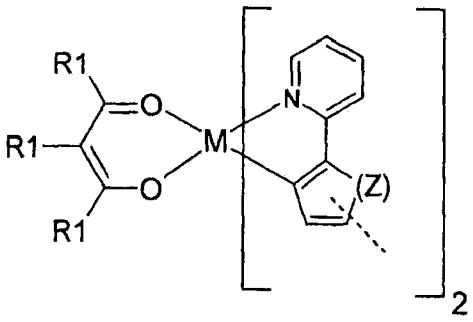
Formel (LIII)



Formel (LIV)



Formel (LV)



Formel (LVI)

wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und M für Rh oder Ir steht.

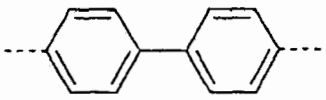
[0028] Strukturelemente der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, welche unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt werden können und welche damit die Phosphoreszenzeigenschaften der Strukturelemente der Gruppe 4 verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazoleinheiten, besonders bevorzugt überbrückte Carbazoldimereinheiten, in Frage, wie sie in den nicht offengelegten Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6 beschrieben werden.

[0029] Strukturelemente der Gruppe 6, die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, sind neben denen gemäß Formel (I) und Formeln (II) bis (LVI) des weiteren solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fällt, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nicht oder nur wenig beeinflußt bzw. keine metallorganischen Komplexe darstellt oder den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand erleichtern. Derartige Strukturelemente können die Morphologie, aber auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen.

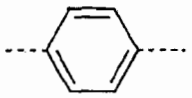
[0030] Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

[0031] Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthracenylen-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 3,9- oder 3,10-Perylenylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4"-Terphenylylen-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylen-, 4,4'-Stilben- oder 4,4"-Bisstyrylarylenderivate.

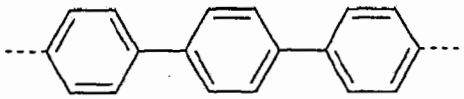
[0032] Ganz besonders bevorzugt sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß (LVII)-(LXVIII).



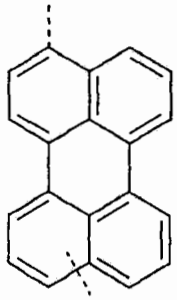
Formel (LVII)



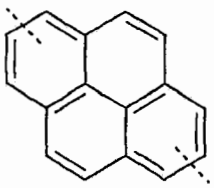
Formel (LVIII)



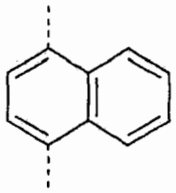
Formel (LIX)



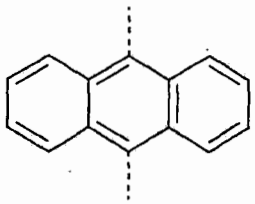
Formel (LX)



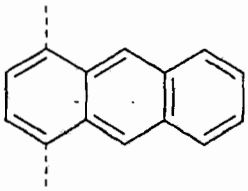
Formel (LXI)



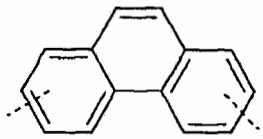
Formel (LXII)



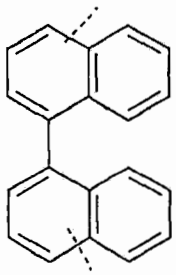
Formel (LXIII)



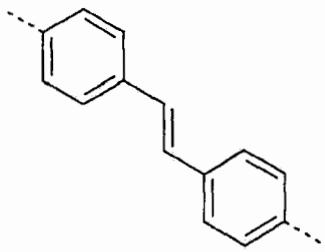
Formel (LXIV)



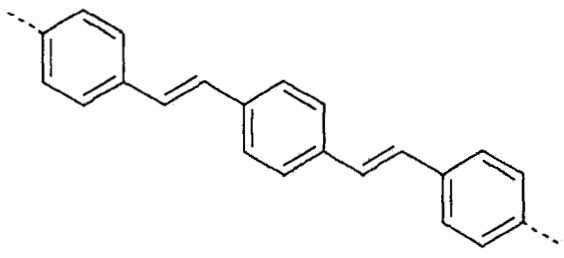
Formel (LXV)



Formel (LXVI)



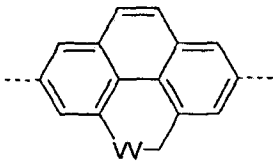
Formel (LXVII)



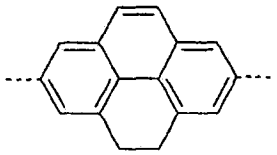
Formel (LXVIII)

[0033] Strukturelemente der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies wären beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydro-pyrenderivate, Fluorenderivate, Spirobifluorenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 7 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVIII), wobei die verschiedenen Positionen

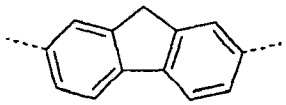
durch Substituenten R1 substituiert sein können,
YY Si oder Ge entspricht und
VV O, S, Se entspricht.



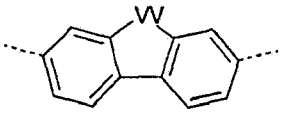
Formel (LXIX)



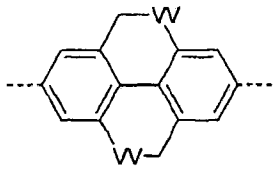
Formel (LXX)



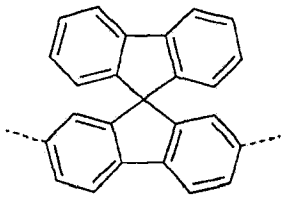
Formel (LXXI)



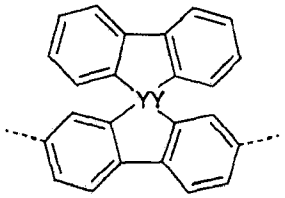
Formel (LXXII)



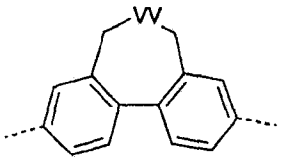
Formel (LXXIII)



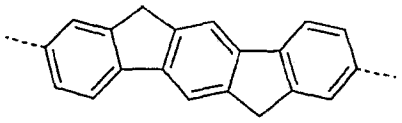
Formel (LXXIV)



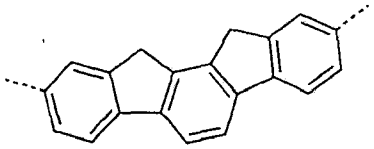
Formel (LXXV)



Formel (LXXVI)



Formel (LXXVII)



Formel (LXXVIII)

[0034] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten.

[0035] Des weiteren ist es ebenfalls bevorzugt, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt. So ist es bevorzugt, wenn gleichzeitig mindestens zwei Struktureinheiten aus der Gruppe 1, bzw. Gruppe 2, bzw. Gruppe 3, bzw. Gruppe 4, bzw. Gruppe 5, bzw. Gruppe 6, bzw. Gruppe 7 vorliegen.

[0036] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

[0037] Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten R1 bis R4 gewährleistet. Falls Substituenten R5 vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit bei.

[0038] Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten ist es bevorzugt, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch noch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, daß ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten, sowohl gemäß den Formeln (I) bis (LXXVIII) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.

[0039] Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen.

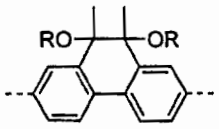
[0040] Nicht-aromatische C-Atome sind, wie beispielsweise in der Beschreibung für R1 bis R4 in Formel (I), in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthaften.

[0041] Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O ersetzt sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sind;
die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

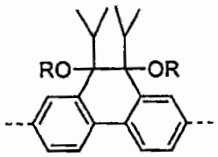
[0042] Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5);
R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O ersetzt sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sind;
die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

[0043] Ganz besonders bevorzugt sind des weiteren erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5);
R1, R3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O substituiert sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;
R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;
die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

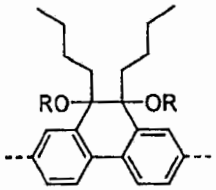
[0044] Beispiele für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) sind Strukturen gemäß Formel (LX-XIX) bis (CIV), wobei die Verknüpfung im Polymer jeweils über die 2,7-Positionen der Dihydrophenanthreneinheiten erfolgt, wie über die gestrichelten Bindungen angedeutet, und R für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen steht:



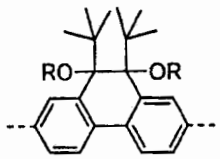
Formel (LXXIX)



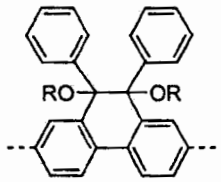
Formel (LXXX)



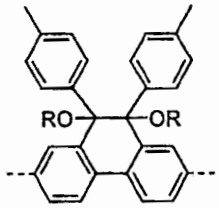
Formel (LXXXI)



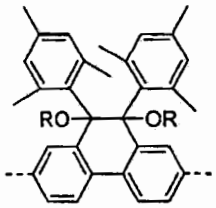
Formel (LXXXII)



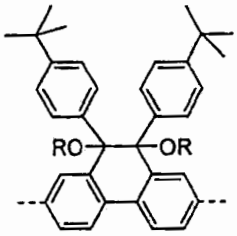
Formel (LXXXIII)



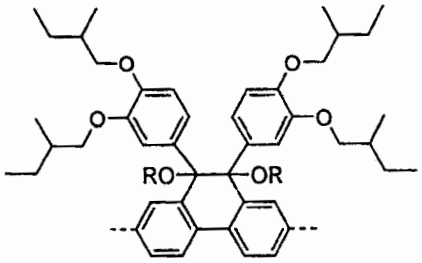
Formel (LXXXIV)



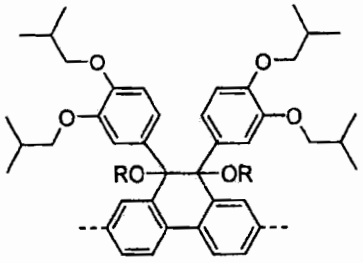
Formel (LXXXV)



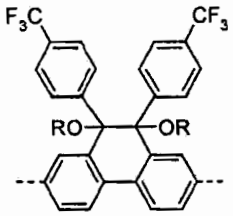
Formel (LXXXVI)



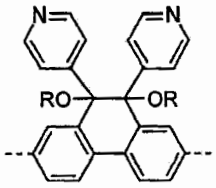
Formel (LXXXVI)



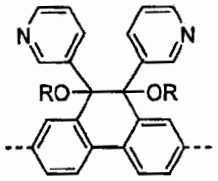
Formel (LXXXVIII)



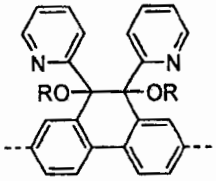
Formel (LXXXIX)



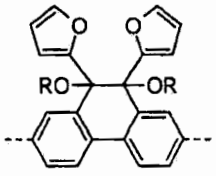
Formel (LXXXX)



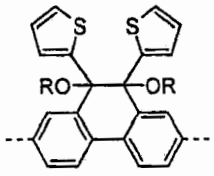
Formel (LXXXXI)



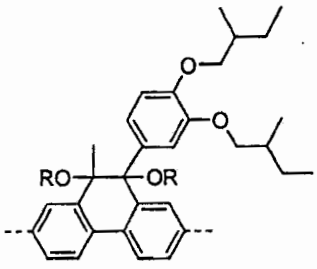
Formel (LXXXXII)



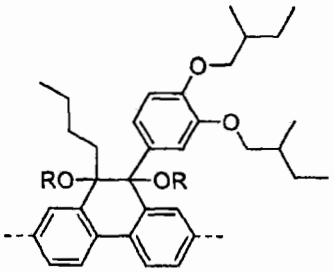
Formel (LXXXXIII)



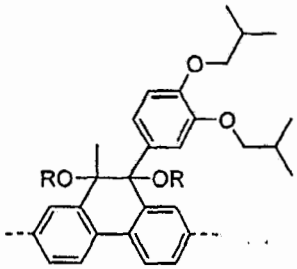
Formel (LXXXXIV)



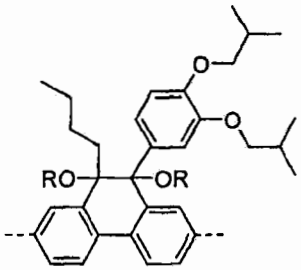
Formel (LXXXXV)



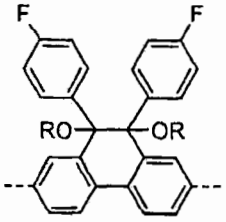
Formel (LXXXXVI)



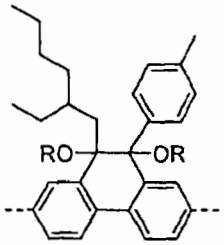
Formel (LXXXXVII)



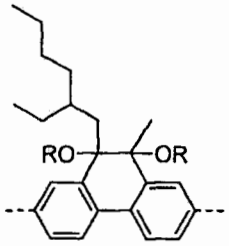
Formel (LXXXXVIII)



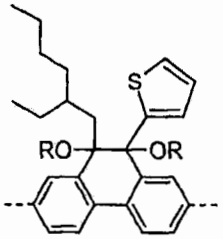
Formel (IC)



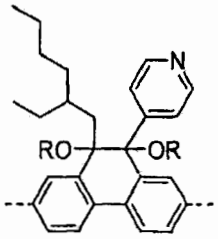
Formel (C)



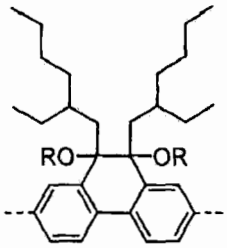
Formel (CI)



Formel (CII)



Formel (CIII)



Formel (CIV)

[0045] Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere oder Copolymere. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (I), bzw. gemäß den Formeln (LXXIX) bis (CIV), potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen, beispielsweise gemäß den Formeln (II) bis (LXXVI), besitzen.

[0046] Die erfindungsgemäßen Copolymere können nun statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen, oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich beschrieben in der nicht offengelegten Anmeldung „Konjugierte Copolymere, deren Darstellung und Verwendung" (interne Nummer C03020, Einreichungsdatum 11.08.2003, die offizielle Anmeldenummer lag noch nicht vor). Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0047] Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions- und -transporteigenschaften, Temperaturstabilität, elektrooptische Charakteristik etc. eingestellt werden.

[0048] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die außer Struktureinheiten gemäß Formel (I) noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (II) bis (LXXVIII) enthalten. Wenn vorhanden, ist der Anteil dieser Strukturelemente dabei mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 5 mol%. Der maximale Anteil dieser Strukturelemente ist dabei bevorzugt höchstens 90 mol%, besonders bevorzugt höchstens 60 mol%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

[0049] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in WO 03/020790 beschriebenen Poly-Spirobifluorenen und Polyfluorenen, beschrieben in WO 02/077060, die hiermit als nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende Vorteile auf:

(1) Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polymere (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Struktur) höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung aufweisen. Dies gilt besonders für die Copolymere, die blaue Emission zeigen, die ebenfalls in Bezug auf Farbort deutlich verbesserte Eigenschaften aufweisen. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energie-

SDC EX. 1002 - 555/1378

verbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.

(2) Des weiteren hat sich überraschend gezeigt, daß wiederum im direkten Vergleich die erfindungsgemäßen Polymere höhere operative Lebensdauern aufweisen, insbesondere im Fall von grün und blau emittierenden PLEDs.

(3) Auch vom Löslichkeitsverhalten (z. B. Gelierungstemperatur bei gegebener Konzentration, Viskosität bei gegebener Konzentration) sind die erfindungsgemäßen Polymere den bekannten Polymeren gleichwertig bzw. weisen z. T. bessere Löslichkeit in einer größeren Bandbreite von Lösungsmitteln auf.

(4) Die Zugänglichkeit und die Erzielbarkeit von Farben ist bei den erfindungsgemäßen Polymeren gleichwertig zum Stand der Technik. Dies stellt somit zwar keinen unmittelbaren Vorteil dar, bedeutet jedoch, daß die erfindungsgemäßen Monomeren ohne Abänderung weiterer Prozeßparameter bei der Polymerisation übernommen werden können, was keinesfalls erwartungsgemäß und damit überraschend ist.

[0050] Die Art des Einbaus der Strukturen gemäß Formel (II) bis (LXXVIII) ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (II) bis (VI) und Formeln (XIV) bis (XX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten, die im Polymer zur Konjugation führen, erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen; darunter sollen die Einbauweisen verstanden werden, wie sie in WO 03/020790 beschrieben sind. Für die Synthese der oben aufgeführten Monomere (II) bis (LXVIII) sei hier auch nur auf die umfassende Beschreibung in WO 03/020790 verwiesen; diese und die darin zitierte Literatur ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0051] Monomere gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXXVIII) lassen sich gemäß den für die Formeln (II) bis (XXXII) gemachten Angaben durch entsprechende Kombination der entsprechenden Vorstufen synthetisieren, wie in WO 03/020790 ausgeführt. Die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 4, die statt Elektrofluoreszenz Elektrophosphoreszenz bewirken, ist in der o. g. Anmeldeschrift WO 02/068435 ausgeführt; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

[0052] Für die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 5, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, sei an dieser Stelle auf die oben bereits zitierten Anmeldeschriften 10304819.7 und DE 10328627.6 verwiesen; diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0053] Die Herstellung von Monomeren, gemäß den Formeln (LVII) bis (LXVIII), die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, ist in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Im Gegensatz zu den dortigen Angaben werden diese in die hier vorliegenden erfindungsgemäßen Polymere nur als zusätzliche Möglichkeiten, um weitere Modifikationen zu gestatten, eingeführt. Monomere gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVI), die als Grundgerüst (Backbone) des resultierenden Polymers fungieren können, lassen sich, wie in den folgenden Stellen beschrieben, herstellen: Struktureinheiten gemäß Formel (LXIX) lassen sich beispielsweise gemäß Oae et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 2374-78 herstellen. Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (LXX) lassen sich beispielsweise gemäß Blaschke et al., J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 3675-81 herstellen. In der Anmeldeschrift WO 00/46321 wird, neben anderen Comonomeren, die Synthese von Monomeren des Typs (LXXI) beschrieben. Die Herstellung von Monomeren gemäß Formel (LXXII), worin VV = O entspricht, ist in der Literaturstelle von Costero et al., J. Chem. Res. Miniprint 1994, 4, 761-769 beschrieben. Die Synthese von Monomeren gemäß Formel (LXXIII), worin VV = O entspricht, ist beispielsweise in Wang et al., Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther. 1999, 34, 215-224 niedergelegt. Herstellungsverfahren für Monomere der Bauart gemäß (LXXIV) sind beispielsweise in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Verbindungen des Typs (LXXV) mit YY = Si sind von Ballweg et al., Silicon Chemistry 2002, 1, 57-60 beschrieben, und die Synthese von Monomeren gemäß Formel (LXXVI) ist von Williams et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996, 2259-2260 für VV = O beschrieben. Verbindungen des Typs (LXXVII) können beispielsweise synthetisiert werden, wie in der nicht offengelegten Anmeldeschrift GB 0226010.7 beschrieben, Verbindungen des Typs (LXXVIII), wie in der nicht offengelegten Anmeldeschrift EP 03014042.0 beschrieben.

[0054] Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (I) führen, sind Dihydrophenanthrene oder entsprechende Stickstoff-haltige Derivate, die an der 9,10-Position geeignet substituiert sind und an der 2,7-Position geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen.

[0055] Die Literatur zur Synthese solcher Dihydrophenanthren-Verbindungen verweist auf einige Methoden, wie z. B. die $Ni(COD)_2$ vermittelte Kaskadenreaktion zwischen o-Bromacetophenonen (Scherf et al., J. Org.

Chem. 1999, 64, 655-58), die zu Pinacolen führt. Solche Pinacole sind ebenfalls erhältlich durch zweifache Reaktion mit einem Grignard-Reagenz, einer Lithiumorganischen Verbindung oder einer Zinkorganischen Verbindung an Phenanthrenchinon. Dabei kann es bevorzugt sein, die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz zunächst am Phenanthrenchinon durchzuführen und erst zum Schluß Funktionalitäten einzuführen, die die Polymerisation erlauben, wie beispielsweise Bromfunktionalitäten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, zunächst das Phenanthrenchinon, beispielsweise durch Bromierung, zu funktionalisieren und danach die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz durchzuführen.

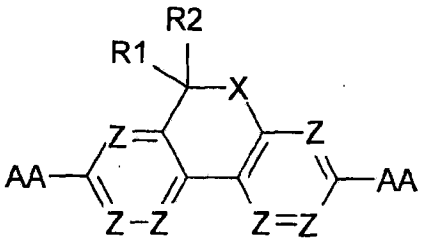
[0056] Die durch die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz entstandenen Pinacole können, um weitere löslichkeitsvermittelnde Substituenten einführen zu können, verethert werden. Weiterhin würde sich hier auch eine Esterfunktion anbieten, wie in der Literatur beschrieben (F. Uckert, Diss., Universität Mainz 1998). Dieser Ansatz, Carbonylfunktionen im Polymer zu generieren, wurde in dieser Erfindung allerdings wegen der unbekannten Folgereaktionspfade des zu erwartenden $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs (z. B. Norrish Typ 1 Spaltung) ausgeschlossen. Unsymmetrische Dihydrophenanthren-Derivate sind beispielsweise erhältlich durch Reaktion eines Phenanthrenchinons mit einem Äquivalent eines metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wie oben beschrieben, folgende Veretherung des entstandenen Alkohols und Umsatz mit einem weiteren Äquivalent eines anderen metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wiederum gefolgt von Veretherung.

[0057] Der Weg der doppelten Reaktion mit einem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz und anschließenden Alkylierung bietet die zweifache Möglichkeit der Einführung von löslichkeitsvermittelnden Substituenten und ermöglicht die Einführung weiterer Funktionalitäten an der richtigen Position innerhalb der Biarylachse (dirigierender Effekt). So kann beispielsweise durch Bromierung, beispielsweise mit elementarem Brom oder NBS, ein Dibromderivat erzeugt werden, das entweder direkt als Monomer in der Polymerisation eingesetzt werden kann oder durch Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise in Boronsäurederivate oder Stannate umgesetzt werden kann, die dann ebenfalls in der Polymerisation eingesetzt werden können.

[0058] Sonstige Synthesewege, wie z. B. photochemische Varianten (Bestrahlung von vinylsubstituierten Biphenylen) führen zu Dihydrophenanthrenen (Laarhoven et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1978, 915-22), die noch benzylische Wasserstoffatome tragen, die im Diodenbetrieb erfahrungsgemäß zu verkürzten Lebensdauern führen und deshalb nicht bevorzugt sind.

[0059] Monomere, die im Polymer zu Einheiten gemäß Formel (I) führen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0060] Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind daher bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (CV),



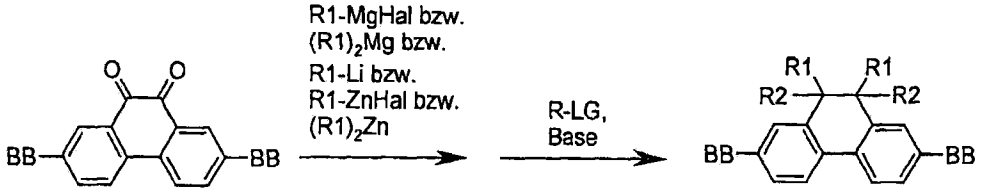
FORMEL (CV)

dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (I).

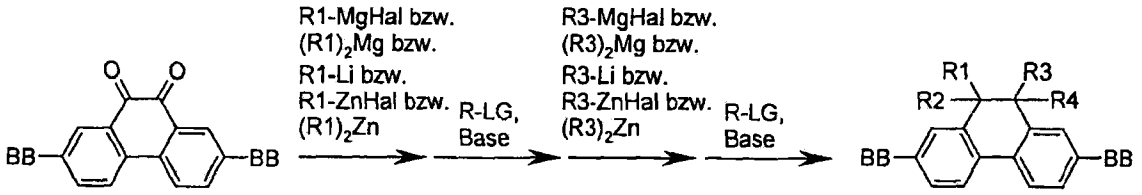
[0061] Bevorzugt ist AA ausgesucht aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, $O\text{-}SO_2R5$, $B(OH)_2$, $B(OR5)_2$ und $Sn(R5)_3$.

[0062] Die C,C-Verknüpfungen sind dabei bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung. Insbesondere bevorzugt sind hier monomere Verbindungen gemäß Formel (CV), die nach Reaktion im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CIV) führen.

[0063] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren gemäß Formel (CVI) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), bzw. ein Verfahren gemäß Formel (CVII) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), wobei X für C(R3)(R4) und Z für C(R5) steht, außerdem R1 und R3 eine Alkyl- oder Arylgruppe und R2 und R4 eine Alkoxygruppe darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



Formel (CVI)



Formel (CVII)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:
BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;
R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;
R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;
R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;
Hal steht für F, Cl, Br, I.

[0064] Der Vorgang der Addition des metallorganischen Mg-, Li- bzw. Zn-Reagenzes, gefolgt von der Umsetzung mit einem Alkylierungsreagenz wird dabei für die Synthese der unsymmetrischen monomeren Verbindung zweimal nacheinander durchgeführt.

[0065] Unter Magnesium-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Mg-C Bindung aufweisen, wobei neben R_2Mg auch R-Mg-Halogenid (R = Alkyl, Aryl) als so genannte Grignard-Verbindungen bevorzugt werden. Unter Lithium-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Li-C Bindung aufweisen, im einfachsten Fall R-Li, z. B. Phenyllithium, Butyllithium, Methyllithium, wobei kovalente Mehrzentrenbindungen ausdrücklich zugelassen sind. Unter Zink-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Zn-C Bindung aufweisen, wobei Verbindungen der allgemeinen Formeln R_2Zn und R-Zn-Halogenid (R = Alkyl, Aryl) bevorzugt sind (vgl. „Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0", Georg-Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1999).

[0066] Als Base für die Veretherung eignen sich bevorzugt Metallhydride, wie beispielsweise Natriumhydrid, Metallcarbonate, wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, oder Metallalkoholate, wie beispielsweise Natriummethanolat, Natriumethanolat oder Kalium-tert-butanolat.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß Formel (CVI) bzw. (CVII) wird als metallorganisches Reagenz eine Grignardverbindung verwendet.

[0068] Die erfindungsgemäßen Polymere werden nun in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens eines durch die Formel (I) und, wenn vorhanden, weitere durch die Formeln (II) bis (LXXVIII) beschrieben sind. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell relativ viele. Es haben sich hier jedoch einige Typen besonders bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen:

(A) Polymerisation gemäß SUZUKI
(B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO
(C) Polymerisation gemäß STILLE

[0069] Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0.

[0070] Es kann außerdem bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendrimeren oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern, den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber emittieren. Aber auch elektronisch inaktive Substanzen können sinnvoll sein, um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0071] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise beschrieben in WO 02/072714, in WO 03/019694 und in der darin zitierten Literatur. Diese Lösungen können dann verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spincoating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing).

[0072] Die erfindungsgemäßen Polymere können nun in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in DE 10304819.7 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

[0073] Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

[0074] Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

[0075] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

[0076] Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

[0077] PLEDs finden z. B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbige Displays, Hinweisschilder und in optoelektronischen Kopplern.

[0078] Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und den entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in Organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), für Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

[0079] Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ist ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ausführungsbeispiel

Teil A: Synthese der erfindungsgemäßen Monomere für Einheiten gemäß Formel (I) (Dihydrophenanthren (= DHP)-Einheiten)

A 1 Herstellung symmetrischer DHP-Monomere

A 1.1 Herstellung von 2,7-substituierten 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.1.1 Herstellung von 9,10-Dibutyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol

[0080] Zu einer Lösung von 41.75 g (0.2 mol) Phenanthrenchinon in 800 mL trockenem THF wurden bei einer Innentemperatur von 10 °C 300 mL einer 2.0 M Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid (0.6 mol) innerhalb 1.5 h zugetropft und anschließend bei RT für 6 h gerührt. Nach Hydrolyse mit 125 mL ges. NH_4Cl Lösung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen, das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert und die org. Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene braune Feststoff wurde anschließend zweimal aus EtOH/H_2O (70:30) umkristallisiert. Man erhielt 60.6 g (93%) farbloser Nadeln.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.68 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H), 7.55 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 2.04 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, OH), 1.75 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.32 (m, 2 H, alkyl), 1.1 (m, 2 H, alkyl), 1.00 (m, 2 H, alkyl), 0.77 (m, 2 H, alkyl), 0.73 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.2 Herstellung von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren

[0081] Zu einer Suspension von 10 g NaH (60% in Mineralöl, 250 mmol) in 80 mL trockenem DMSO wurden innerhalb 30 min 26.6 g des oben hergestellten Diols in 80 mL trockenem DMSO bei ca. 15 °C Innentemperatur zugetropft, die Mischung für weitere 30 min bei RT gerührt und anschließend 16 mL MeI (250 mmol) innerhalb 1 h zugespritzt und die Lösung weitere 2 h gerührt. Anschließend wurden 80 mL 15% NH_4OH zugetropft, das Reaktionsgemisch zweimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten org. Phasen dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein beiges Öl, das laut RP-HPLC einen Reinheitsgrad von 99.0% aufwies und ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt wurde.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.64 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.51 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.28 (m, 4 H), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.13 (m, 2 H, alkyl), 1.52 (m, 2 H, alkyl), 1.16 (m, 2 H, alkyl), 1.08 (m, 2 H, alkyl), 0.97 (m, 2 H, alkyl), 0.88 (m, 2 H, alkyl) 0.67 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.3. Herstellung von 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM1)

[0082] 28.9 g (82 mmol) 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren wurden in 190 mL trockenem DMF gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise über einen Zeitraum von 1 h mit 17 mL Brom (0.33 mol) versetzt und anschließend bei RT für 48 h gerührt. Nach dieser Zeit gab man 125 mL ges. Na_2SO_3-Lsg zu und extrahierte den Ansatz zweimal mit CH_2Cl_2, reextrahierte die vereinigten organischen Phasen dreimal mit ges. $NaHCO_3$-Lsg. und trocknete über Na_2SO_4. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene gelbe Feststoff wurde dreimal aus MeOH/i-PrOH umkristallisiert. Es verblieben 17.6 g (42%) farbloser Kristalle, die laut RP-HPLC einen Gehalt >99.98% aufwiesen.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.65 (d, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H), 7.43 (m, 4 H), 3.67 (s, 6 H, OMe), 2.11 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.10 (m, 6 H, alkyl), 0.67 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl), 0.59 (m, 2 H, alkyl). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt.

A 1.1.4. Herstellung von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethylenglycolester) (EM2)

[0083] Eine Grignardlösung, hergestellt aus 4.9 g Mg (203 mmol), 100 mg Iod (0.4 mmol), 0.75 mL Dichlorethan (9.5 mmol) und 49.3 g 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (96.6 mmol) in 270 mL THF, wurde bei –75 °C zu einer Lösung von 30.1 g $B(OMe)_3$ (590 mmol) in 125 mL THF innerhalb 2 h zugetropft. Man ließ innerhalb 6 h auf 0 °C erwärmen, wonach die Viskosität der Suspension stark angestiegen war. Die Suspension wurde mit 100 mL Ethylacetat verdünnt, 15 mL Eisessig sowie 35 mL H_2O zugegeben, die org. Phase abgetrennt, zweimal mit 1 M HCl gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Sirup wurde in 175 mL trockenem Toluol suspendiert und nach Zugabe von 10.8 mL Ethylenglycol (193 mmol) am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Die nunmehr klare Lösung wurde im Vakuum eingeengt und der feste Rückstand einmal aus Ethylacetat sowie dreimal aus Tolu-

ol/Heptan umkristallisiert. Es verblieben 32 g (66%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.97%.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.96 (s, 2 H), 7.75 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 7.69 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 4.39 (s, 8 H, Ethylen), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.12 (m, 2 H, alkyl), 1.48 (m, 2 H, alkyl), 1.17 (m, 2 H, alkyl), 1.03 (m, 2 H, alkyl), 0.94 (m, 2 H, alkyl), 0.65 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl), 0.57 (m, 2 H, alkyl).

A 1.2 Herstellung von 2,7-substituierten 9,10-(4-tert-Butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.2.1 Herstellung von 2,7-Dibromphenanthrenchinon

[0084] 62.5 g Phenanthrenchinon (300 mmol) wurden in 750 mL konz. H_2SO_4 gelöst und bei RT mit 106.8 g NBS (600 mmol) versetzt. Nach 30 min intensivem Rührens wurde der dunkle Brei in 2 L Eiswasser gegossen, der hellrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in EtOH (500 mL) ausgerührt. Nach erneutem Absaugen und Auskochen in CH_2Cl_2 erhielt man das Dibromid (85 g, 77%) in ausreichender Reinheit für weitere Umsetzungen (ca. 98% lt. ^{1}H-NMR).
^{1}H-NMR (d_6-DMSO): [ppm] = 8.21 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 2 H), 8.08 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.95 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H).

A 1.2.2 Herstellung von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren

[0085] Zu einer Suspension von 75.5 g Dibromphenanthrenchinon (207 mmol) in 500 mL trockenem THF wurde das Grignardreagenz, hergestellt aus 132.2 g 4-tert-Butylbrombenzol (621 mmol) und 15.1 g Mg (621 mmol) in 620 mL trockenem THF, bei 0 °C Innentemperatur innerhalb 30 min zugetropft. Die resultierende grüne Lösung wurde 1 h bei RT gerührt und dann mit 200 mL ges. NH_4Cl-Lsg. versetzt, vom entstandenen Niederschlag abgesaugt, dieser mit Ethylacetat gewaschen und das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der verbliebene Feststoff in MeOH ausgekocht. Man erhielt 86.6 g (66%) des Dioles als farblosen Feststoff.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.73 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2 H), 7.66 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.53 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H), 7.27 (m, 4 H), 7.22 (m, 4 H), 2.23 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, O-H), 1.24 (s, 18 H, t-Bu).

A 1.2.3 Herstellung von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM3)

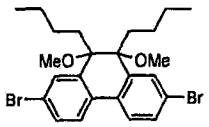
[0086] Zu einer Suspension von 13.1 g NaH (60% Dispersion in Mineralöl, 328 mmol) in 180 mL trockenem DMSO gab man bei RT in kleinen Portionen 69.3 g des oben hergestellten Dihydrophenanthrendiols zu und rührte die dunkle Lösung für 30 min bei RT. Anschließend tropfte man 20.4 mL MeI (328 mmol) zu, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Nach 3 h wurden 180 mL 15% NH_4OH sowie 100 mL MeOH zugetropft, der Kristallbrei abgesaugt und mit Wasser und EtOH gewaschen. Nach dreimaliger Umkristallisation aus EtOH/Toluol erhielt man 47 g (65%) des Bisethers mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.77 (d, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 2 H), 7.58 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H), 7.48 (d, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H), 7.31 (br, d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2 H), 7.27 (br, d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2 H), 6.74 (br, d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2 H), 6.25 (br, d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2 H), 2.77 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt

A 1.2.4 Herstellung von 9,10-Bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethlenglycolester) (EM4)

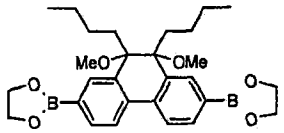
[0087] Zu einer Lösung bestehend aus 11.1 g $B(OMe)_3$ in 50 mL trockenem THF wurde ein Grignard Reagenz, hergestellt aus 23.6 g des oben genannten DHP-Dibromides (35.6 mmol) und 1.8 g Mg in 100 mL trockenem THF, bei –60 °C innerhalb von 4 h getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde das zähe RG mit 10 mL Eisessig und 50 mL Wasser verdünnt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene farblose Schaum wurde in 100 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe von 4 mL Ethylenglycol (71.2 mmol) bis zur konstanten Wasserabgabe zum Sieden erhitzt. Anschließend destillierte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte den verbliebenen Feststoff viermal aus Ethylacetat um. Man erhielt 17 g (74%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.99 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 7.92 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 2 H), 7.78 (d, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 2 H), 7.36 (br, d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2 H), 7.22 (br, d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H), 6.72 (br, d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 6.24 (br, d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 2 H), 4.33 (m, 8 H, Ethylen), 2.73 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu).

Teil B: Herstellung von Polymeren enthaltend Dihydrophenanthreneinheiten

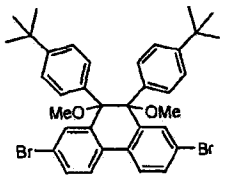
[0088] Die Strukturen der beschriebenen erfindungsgemäßen Monomere (EM) und weiterer Monomere für erfindungsgemäße Polymere und Vergleichspolymere (M) sind im folgenden abgebildet. Die Synthese dieser Verbindungen ist oben und in WO 03/020790 niedergelegt. 9,10-Dibromanthracen wurde käuflich erworben (Aldrich, 98%) und durch Umkristallisation aus Dioxan weiter aufgereinigt.



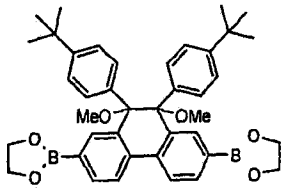
EM1



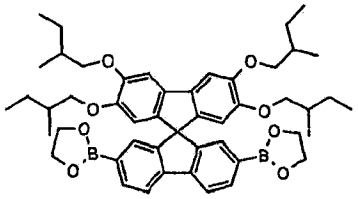
EM2



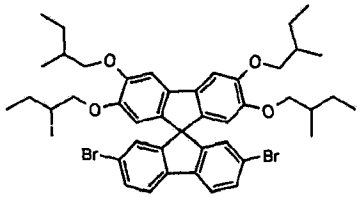
EM3



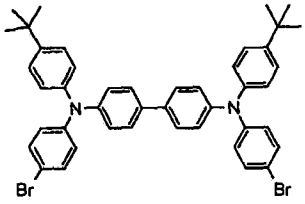
EM4



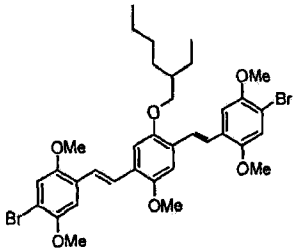
M1



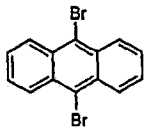
M2



M3



M4



M6

B 1: Herstellung von Polymer P3:

[0089] Copolymerisation von 50 mol% 9,10-Bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren-2,7-bis-(boronsäureethlenglycolester) (EM4), 20 mol% von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren (EM3), 10 mol% N,N'-Bis-(4-bromophenyl)-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (M3) und 20% 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-bis-(4-brom-2,5-dimethoxystyryl)-benzol (M4): 1.2888 g (2.0 mmol) EM4, 0.5300 g (0.8 mmol) EM3, 0.3035 g (0.2 mmol) M3, 0.5748 g (0.8 mmol) M4, 2.0300 g (8.8 mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 6 mL Toluol, 19 mL Dioxan und 12.5 mL Wasser wurden 30 min durch Durchleiten von Argon entgast. Anschließend wurden 3.65 mg (12 µmol) Tris-o-tolylphosphin und 0.45 mg (2 µmol) Palladiumacetat unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter Argonüberlagerung bei 87 °C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 20 Minuten wurden noch weitere 15 mL Toluol auf Grund der hohen Viskosität zugegeben. Nach 30 Minuten wurden 12 mg 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)benzolboronsäure zugesetzt. Nach weiteren 60 Minuten Erhitzen wurden 20 mg 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)-brombenzol zugesetzt und noch 60 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 5%iger wäßriger Natriumdiethyldithiocarbamat Trihydrat Lösung 4 h bei 65 °C verrührt. Die organische Phase wurde dreimal mit H_2O gewaschen und durch Eintropfen in 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 120 mL Toluol gelöst, über Celite filtriert, mit 200 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum bis zur Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 2.1 g (95%) des Polymers P3 als gelblichen Feststoff.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] 8.1-6.8 (m, 12.8 H, DHP, TAD arom.); 6.3 (br. s, 1.4 H, DHP); 4.1-3.6 (3 × m, 3.4 H, OCH_2, OCH_3); 3.0-2.5 (3 × m, 4.2 H, OCH_3 DHP); 1.9-0.7 (m, 17.4 Alkyl H, darunter bei 1.3 t-Butyl).
GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10 µm mixed-B 2 × 300 × 7.5 mm^2, 35 °C, RI Detektion:
Mw = 207 000 g/mol, Mn = 58 000 g/mol.

B2: Herstellung von Polymer P4

[0090] Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(t-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM3) gemäß Yamamoto (nach noch nicht offengelegter Anmeldeschrift DE 10241814.4):

Herstellung der Katalysator-Lösung:

[0091] Mangan (0.11 g, 2 mmol) wurde mit in 5 mL DMF gelöstem $NiBr_2$ (200 mg, 0.9 mmol) bei Raumtemperatur gemischt. Die Liganden-Lösung, bestehend aus 150 mg (0.96 mmol) Bipyridin und 0.12 mL (1.0 mmol) COD gelöst in 15 mL Toluol wurde langsam zugegeben. Nach 5-10 Minuten wurde die Lösung tief violett. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt.

[0092] Mangan (350 mg, 6.4 mmol) und die Katalysator-Lösung (2 mL) wurden 10 Minuten bei 50 °C unter Argon gerührt. Die Mischung blieb stabil violett. Dann wurden das Monomer (1.06 g, 1.6 mmol) EM3 in 16 mL Toluol gelöst zugegeben; dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot und wurde anschließend für fünf Tage bei 50 °C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 mL Toluol verdünnt und über Celite filtriert. Die organische Phase wurde dreimal mit HCl (50 mL) und mit H_2O gewaschen und durch Eintropfen in 500 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 50 mL Toluol gelöst, mit 500 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Polymer wurde 48 h in einem Gemisch aus THF/MeOH 1:1 soxhletiert, in 50 mL Toluol gelöst und in 500 mL Methanol ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 0.6 g (75%) P7 als blaßgelben Feststoff.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] 8.1-6.9 (m, 12 H); 6.7 (br s, 2 H); 2.9-2.5 (m, 6 H, OCH_3); 1.4-1.1 (m, 18 Alkyl H).
GPC: THF; 1 ml/min, Plgel 10 µm Mixed-B 2 × 300 × 7.5 mm^2, 35 °C, RI Detektion:
Mw = 135 000 g/mol, Mn = 30 000 g/mol.

[0093] Auf die gleiche Weise wie in den oben beschriebenen Beispielen wurden weitere Comonomere, die in der Patentschrift WO 03/020790 aufgeführt sind, eingebaut und so weitere rot, grün und blau emittierende Polymere hergestellt. Ebenso wurden Vergleichspolymere (im folgenden mit V bezeichnet) synthetisiert, die statt Einheiten gemäß Formel (I) Spirobifluoren-Einheiten enthalten.

[0094] Alle diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Diese PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (von H.C. Stark, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

[0095] Die wichtigsten Device-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer) sind in Tabelle I aufgeführt und sind den Vergleichspolymeren gegenübergestellt, die keine Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

SDC EX. 1002 - 564/1378

DE 103 37 346 A1 2005.03.31

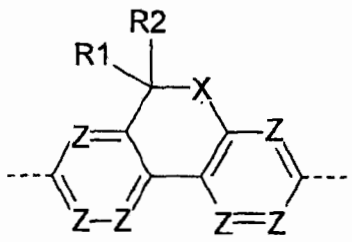
Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]						GPC*		Elektrolumineszenz				
Erfindungsgemäße Polymere mit Dihydrophenanthreneinheiten												
Poly-mer Nr.												
	EM4	**EM3**	**M3**	**M5**	**M4**	M_W (·1000 g/mol)	M_N (·1000 g/mol)	λ_{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m² [V]	CIE Koordinaten	Lebens-dauer bei 100 Cd/m² [h]
P1	50	40	10			1476000	355000	461	4.40	4.0	0.16/0.15	1700
P2	50	30	10	10		194000	67800	467	2.09	4.1	0.16/0.18	1900
P3	50	20	10		20	360000	43000	522	12.0	3.3	0.30/0.57	15000
Vergleichspolymere mit Spirobifluoreneinheiten wie in WO 03/020790 beschrieben												
	M1	**M2**	**M3**	**M5**	**M4**	M_W (·1000 g/mol)	M_N (·1000 g/mol)	λ_{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m² [V]	CIE Koordinaten	Lebens-dauer bei 100 Cd/m² [h]
V1	50	40	10			523000	132000	454	3.30	4.4	0.16/0.17	1250
V2	50	30	10	10		306000	80500	457	2.99	4.4	0.16/0.19	1500
V3	50	20	10		20	303000	64500	520	10.5	3.4	0.29/0.56	5000

Tabelle 1: Eigenschaften von Poly(dihydrophenanthrenen und deren Vergleich mit Poly(spirofluorenen); alle Polymere wurden über eine Suzuki-Polymerisation hergestellt.

* GPC Messungen: THF; 1 mL/min, PIgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht.

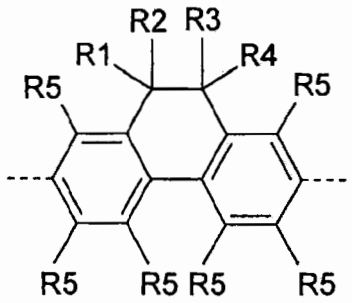
Patentansprüche

1. Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mindestens 1 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

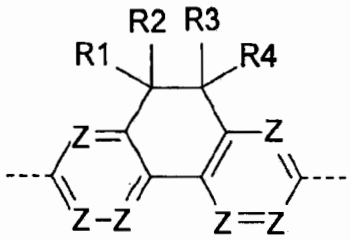
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);
Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;
R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H beschreiben, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R6, O, S, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere N-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben, oder Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, $N(R6)_2$, $Si(R6)_3$ oder $B(R6)_2$;
R5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40



FORMEL (Ib)

C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können, oder F, CN, $N(R6)_2$ oder $B(R6)_2$;
R6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können;
die gestrichelte Bindung bedeutet dabei die Verknüpfung im Polymer.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für C(R3)(R4) steht, wie in Formel (Ia) dargestellt:



FORMEL (Ia)

3. Polymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z für C(R5) steht, wie in Formel (Ib) dargestellt:

4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen.

5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen.

6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, die Kombinationen von Einzeleinheiten gemäß den Ansprüchen 4 und 5 aufweisen.

7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Elektrofluoreszenz Elektrophosphoreszenz erhalten werden kann.

8. Polymere gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Einheiten enthalten, welche den Übergang vom Singulett- zu Triplett-Zustand erleichtern.

9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflußen.

10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden.

11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltigen Heterocyclen mit hochliegendem HOMO ausgewählt sind.

12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weiterer O, S oder N-haltigen Heterocyclen mit niedrigliegendem LUMO, ausgewählt sind.

13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren, aus Verbindungen ausgewählt sind, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.

14. Polymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schweratome aus den Elementen der 8. bis 10. Gruppe (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) ausgewählt sind.

15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die

Struktureinheiten, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, aus der Gruppe der Carbazole oder der überbrückten Carbazoldimere ausgewählt sind.

16. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflußen, ausgewählt sind aus aromatischen Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen und/oder Stilben- oder Bisstyrylarylenderivaten, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

17. Polymere gemäß Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, daß die beschriebenen Strukturelemente ausgewählt sind aus 1,4-Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthracenylen-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 3,9- oder 3,10-Perylenylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4"-Terphenylylen-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylen-, 4,4'-Stilben- oder 4,4"-Bisstyrylarylenderivaten.

18. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergrundgerüst-Einheiten aus 4,5-Dihydropyrenderivaten, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivaten, Fluorenderivaten, Spirobifluorenderivaten, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivaten und/oder cis- oder trans-Indenofluorenen ausgewählt sind.

19. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind.

20. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette vorhanden sind.

21. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß für die Symbole in Formel (I) gilt:
X ist bei jedem Auftreten C(R3)(R4);
Z ist bei jedem Auftreten C(R5);
R1, R3 sind bei jedem Aftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O substituiert sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;
R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;
die anderen Symbole sind wie in Anspruch 1 definiert.

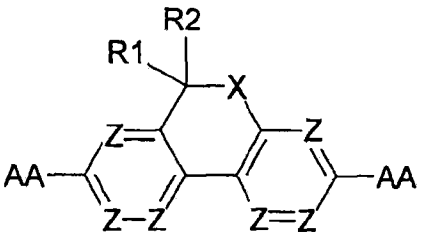
22. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) aus den Formeln (LXXIV) bis (CIV) ausgesucht sind.

23. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

24. Blends (Mischungen), enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 23.

25. Lösungen, enthaltend ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 24 in einem oder mehreren Lösemitteln.

26. Monomere bifunktionelle Verbindungen gemäß Formel (CV),



FORMEL (CV)

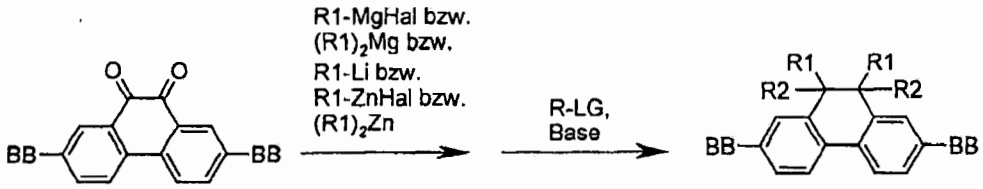
dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C,C-Verknüpfungen copolymerisieren und die Symbole X, Z und R1 bis R6 dieselbe dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

27. Verbindungen gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass AA ausgesucht ist aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, $B(OH)_2$, $B(OR5)_2$ und $Sn(R5)_3$, wobei R5 dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 1 hat.

28. Verbindungen gemäß Anspruch 26 und/oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass die C,C-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

29. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Verbindungen gemäß Formel (CV) im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CIV) führen.

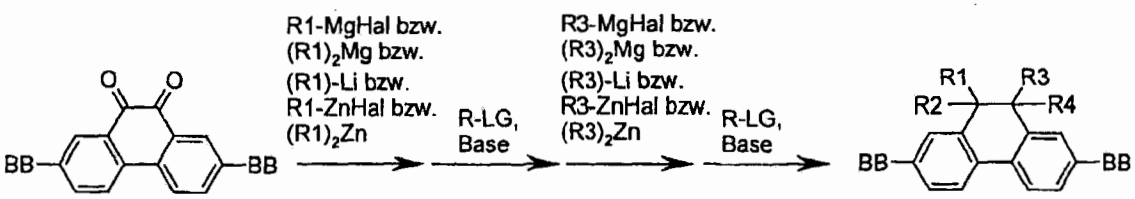
30. Verfahren gemäß Formel (CVI) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), in denen X für C(R1)(R2) und Z für C(R5) steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



Formel (CVI)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:
BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie für AA unter Anspruch 25 beschrieben;
R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;
R1 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;
R2 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;
Hal steht für F, Cl, Br, I.

31. Verfahren gemäß Formel (CVII) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CV), wobei X für C(R3)(R4) und Z für C(R5) steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen und wiederholung dieser Reaktionsabfolge:



Formel (CVII)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:
BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;
R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert;

R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;
R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;
Hal steht für F, Cl, Br, I.

32. Verfahren gemäß Anspruch 30 und/oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgangsgruppe LG Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat darstellt.

33. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass als Base ein Metallhydrid, ein Alkoholat oder ein Carbonat eingesetzt wird.

34. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass als metallorganische Verbindung ein Grignardreagenz verwendet wird.

35. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 als Elektrolumineszenzmaterial.

36. Polymere lichtemittierende Diode (PLED) mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 enthält.

37. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 in Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in Organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), in Organischen Solarzellen (O-SCs) oder in Organischen Laserdioden (O-Laser).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

Espacenet

Bibliographic data: DE602004008472 (T2) — 2008-05-29

MULTIFLUORINATED CONDUCTOR MATERIAL FOR LEDS FOR IMPROVING THE LIGHT OUTCOUPLING

Inventor(s):	BOERNER H F PHILIPS I P [DE] ±
Applicant(s):	PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE] ±

Classification:	**- international:**	***H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50; H01L51/52***
	- European:	H01L51/00M12B; H01L51/00M12D; H01L51/00M2B6; H01L51/00M6F; H01L51/00M6H; H01L51/00M6H12B
Application number:	DE200460008472T 20040624	
Priority number (s):	EP20030102032 20030707; WO2004IB50999 20040624	
Also published as:	WO2005004251 (A1) US2006163562 (A1) JP2007528586 (A) EP1647062 (A1) EP1647062 (B1) more	

Abstract not available for DE602004008472 (T2)
Abstract of corresponding document: WO2005004251 (A1)

Conductor material for LEDs for improving the light outcoupling, wherein the conductor material is selected from the group comprising hole conductor material, electron conductor material and/or emitter material, the conductor material comprises at least one conductive fluorinated organic substance having at least one fluorinated alkyl substituent, one fluorinated alkenyl substituent and/or one fluorinated alkynyl substituent, wherein at least two fluorine atoms are bonded to at least one carbon atom of the fluorinated substituent, and the conductive fluorinated organic substance has a refractive index of >_ 1.30 and <_ 1.55.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 008 472 T2** 2008.05.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 647 062 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 008 472.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB2004/050999**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 744 403.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/004251**
(86) PCT-Anmeldetag: **24.06.2004**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **13.01.2005**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.04.2006**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **22.08.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.05.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***H01L 51/30*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
03102032 **07.07.2003** **EP**

(73) Patentinhaber:
Philips Intellectual Property & Standards GmbH, 20099 Hamburg, DE

(74) Vertreter:
Volmer, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 52066 Aachen

(72) Erfinder:
Boerner, H.F. Philips I.P., 52066 Aachen, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(54) Bezeichnung: **MEHRFACHFLUORIERTES LEITERMATERIAL FÜR LEDS ZUR VERBESSERUNG DER LICHTAUSKOPPLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung, eine organische Leuchtdiode (OLED) oder polymere Leuchtdiode (PolyLED), welche das Leitermaterial enthält, sowie auf Leuchtmittel, welche eine solche organische Leuchtdiode (OLED) oder polymere Leuchtdiode (PolyLED) aufweisen.

[0002] OLEDs sind vom Stand der Technik her bekannt. Typische OLEDs weisen kleine Moleküle auf und werden im Vakuumsublimationsverfahren in mehreren Schichten vorgesehen. Die einfachste Form einer organischen Leuchtdiode OLED besteht aus drei Schichten. Bei Verwendung auf dem Gebiet von Flachbildschirmen wird mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichtetes Glas als transparenter Träger und erste Elektrode eingesetzt. Auf das sich darauf befindliche Polymer wird z.B. Calcium oder Aluminium als zweite Elektrode aufgebracht. Oftmals werden mindestens zwei, maximal 7-8 Schichten in einer Gesamtdicke von etwa 100 nm aufgetragen. Das Substrat besteht aus Glas, das mit dem transparenten, leitenden Material ITO, welches als Anode dient, beschichtet ist. Die Kathode besteht aus dünnen, aufgesputterten Metallschichten, die an die organischen Schichten angrenzen. Die organischen Materialien, in denen Licht erzeugt wird, weisen typischerweise einen Brechungsindex von 1,7 auf. Dieser Wert gilt bei einer Wellenlänge im nahen Infrarot; bei etwa 1000 nm. Bei den meisten Materialien erfolgt eine Absorption im blauen oder ultravioletten Spektralbereich; der Brechungsindex steigt zu diesen Resonanzpunkten hin steil an. Die Lichtauskopplung aus den Schichten findet bei einem relativ hohen Brechungsindex von etwa 1,7-1,8 statt. Das ITO weist einen Brechungsindex im Bereich von 1,7-1,9 auf.

[0003] Sowohl organische Leuchtdioden OLEDs, zum Beispiel aus kleinen Molekülen, als auch solche aus Polymeren, PolyLEDs, haben den Nachteil einer zu geringen Auskoppeleffizienz, die gewöhnlich lediglich 20% bis maximal 50% des in dem Bauteil erzeugten Lichts auskoppelt. Der Rest des Lichts wird in Wellentypen eingekoppelt, welche das Licht in das Substrat oder in die Licht erzeugende Schicht selbst weiterleiten, wo es schließlich absorbiert wird.

[0004] Nach dem Stand der Technik existiert eine große Anzahl organischer, Licht erzeugender Materialien. Zum Beispiel wird in EP-A2 0 848 579 eine Verbindung mit einer Triphenylaminstruktur und insgesamt sechs CF_3-CPh_2-CF_3 Substituenten beschrieben, wobei dieses Material zur Verwendung in einem Elektrolumineszenzelement geeignet ist.

[0005] EP-A2 0 848 579 offenbart organische Materialien mit zum Teil CF_3 Substituenten für eine organische EL-Einrichtung, welche ausgezeichnete Fähigkeiten zum Injizieren von Löchern von einer Metallelektrode besitzen und Haltbarkeit aufweisen, sowohl eine organische EL-Einrichtung, der durch Verwendung des obigen Materials eine ausgezeichnete Stabilität verliehen wird. In EP-A2 0 848 579 werden lediglich elektrische Eigenschaften berücksichtigt, um die Lichtemissionshelligkeit einer EL-Einrichtung zu verbessern.

[0006] Die nach dem Stand der Technik verwendeten, organischen Materialien weisen jedoch einen hohen Auskopplungsverlust auf. Bei Dioden, wie z.B. OLEDs oder Poly-LEDs, stellt der Auskopplungsverlust die stärkste Verlustquelle bei Lichtemission von der Diode dar. Es besteht daher ein großer Bedarf an einer Diodenschicht, insbesondere für Anwendungen im Displaybereich, mit verbesserter Lichtauskopplung, d.h. einer Reduzierung des Auskopplungsverlusts zur Verbesserung der Lichterzeugung einer Diode.

[0007] Der Erfindung liegt als Aufgabe zugrunde, insbesondere ein Leitermaterial für LEDs mit verbesserten Lichtauskopplungseigenschaften vorzusehen.

[0008] Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung vorgesehen, wobei

- das Leitermaterial aus der Gruppe, der Löcherleitermaterial, Elektronenleitermaterial und/oder Emittermaterial angehören, ausgewählt wird,
- das Leitermaterial mindestens eine leitende, fluorierte, organische Substanz mit mindestens einem fluorierten Alkylsubstituenten, einem fluorierten Alkenylsubstituenten und/oder einem fluorierten Alkinylsubstituenten enthält, wobei mindestens zwei Fluoratome an mindestens ein Kohlenstoffatom des fluorierten Substituenten gebunden sind, und
- die leitfähige, fluorierte, organische Substanz einen Brechungsindex von $\geq 1{,}30$ und $\leq 1{,}50$ aufweist.

[0009] Es wurde nun überraschenderweise festgestellt, dass eine Leitermaterialschicht auf der Basis leitfähiger, fluorierter, organischer Substanzen mit einem Brechungsindex von $\geq 1{,}30$ und $\leq 1{,}50$ erzeugtes Licht we-

sentlich besser als Leitermaterialschichten aus Substanzen mit einem höheren Brechungsindex auskoppelt, wobei die Auskopplung von Licht mit abnehmendem Brechungsindex der erfindungsgemäßen, leitenden, fluorierten, organischen Substanzen in der Leuchtschicht zunimmt. Folglich sind leitende, fluorierte, organische Substanzen, welche einen Brechungsindex von ≤ 1,45 und ≥ 1,34, besser von ≤ 1,43 und ≥ 1,35, noch besser von ≤ 1,41 und ≥ 1,37, am besten einen Brechungsindex von ≤ 1,41 und ≥ 1,39 aufweisen, besonders geeignet. Weitere geeignete, leitende, fluorierte, organische Substanzen können einen Brechungsindex von 1,349, 1,352, 1,361 oder 1,407 bei einer mittleren Abweichung des Brechungsindex von ± 0,002 aufweisen.

[0010] Neben einem vorteilhaften Brechungsindex von ≥ 1,30 und ≤ 1,50 weisen diese Materialien auch eine niedrige Dielektrizitätskonstante ε auf.

[0011] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung kann das Halbleitermaterial einer Löcherleitermaterial, Elektronenleitermaterial und/oder Emittermaterial sein.

[0012] Die leitenden, fluorierten, organischen Substanzen gemäß der Erfindung eignen sich somit insbesondere als Leitermaterial zur Herstellung von Schichten, zum Beispiel für LEDs, wie z.B. OLEDs oder PolyLEDs. Entsprechende organische Leuchtdioden (OLEDs) oder polymere Leuchtdioden (PolyLEDs) gemäß der Erfindung können eine oder mehrere Schichten aus mindestens einer leitenden, fluorierten, organischen Substanz mit einem Brechungsindex von ≤ 1,50 und ≥ 1,30, vorzugsweise ≤ 1,45 und ≥ 1,34, besser ≤ 1,43 und ≥ 1,35, noch besser ≤ 1,41 und ≥ 1,37, am besten einen Brechungsindex von ≤ 1,40 und ≥ 1,39 aufweisen.

[0013] OLEDs und/oder PolyLEDs gemäß der Erfindung können insbesondere für Leuchtmittel eingesetzt werden. Solche Leuchtmittel können mindestens eine, vorzugsweise 2 bis 10, OLEDs und/oder PolyLEDs umfassen. Die Anzahl OLEDs und/oder PolyLEDs in dem Leuchtmittel gemäß der Erfindung kann auch wesentlich höher sein.

[0014] Dioden gemäß der Erfindung, wie z.B. OLEDs und/oder PolyLEDs, können in Leuchtmitteln wie Lampen, Leuchten, Strahlern, segmentierten und pixelierten Anzeigeelementen, Hintergrundbeleuchtungssystemen von LCD-Anzeigen aller Art, Notbeleuchtungen und dergleichen enthalten sein.

[0015] Zur Verbesserung der Lichtauskopplung wird es daher vorgezogen, dass mindestens eine Lichtauskopplungsschicht der LED mindestens eine leitende, fluorierte, organische Substanz gemäß der Erfindung enthält. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Schicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besser mindestens 40 Gew.-%, noch besser mindestens 50 Gew.-%, noch besser mindestens 60 Gew.-%, noch besser mindestens 70 Gew.-%, am besten mindestens 80 Gew.-% von mindestens einer der leitenden, fluorierten, organischen Substanzen gemäß der Erfindung enthält. Eine oder mehrere Schichten können ebenfalls vollständig aus mindestens einer, vorzugsweise mindestens 2 bis 10, leitenden, fluorierten, organischen Substanzen gemäß der Erfindung bestehen.

[0016] Die Diode, insbesondere LED oder OLED, kann mindestens eine erfindungsgemäße Schicht, vorzugsweise 2 bis 10, noch besser 3 bis 7 Schichten gemäß der Erfindung umfassen. Erfindungsgemäß ausgebildete Schichten können identische oder unterschiedliche leitende, fluorierte, organische Substanzen aufweisen. Darüber hinaus kann der Gewichtsgehalt der erfindungsgemäßen, leitenden, fluorierten, organischen Substanzen in den jeweiligen Schichten, bezogen auf das jeweilige Gesamtgewicht der Schicht, identisch oder unterschiedlich sein.

[0017] Es kann für die Lichtauskopplung von Vorteil sein, wenn der mittlere Brechungsindex aller Substanzen von mindestens einer erfindungsgemäß ausgebildeten Schicht im Bereich von ≤ 1,5 und ≥ 1,3, vorzugsweise ≤ 1,45 und ≥ 1,34, besser ≤ 1,43 und ≥ 1,35, noch besser ≤ 1,41 und ≥ 1,37, am besten im Bereich von ≤ 1,41 und ≥ 1,39 liegt.

[0018] Die Lichtauskopplung für eine Diode mit mindestens einer erfindungsgemäß ausgebildeten Schicht, gemessen in Lumen, wobei die Schicht einen mittleren Brechungsindex D von ≥ 1,3 und ≤ 1,5 aufweist, kann, im Vergleich zu der gleichen Anordnung, jedoch aus einem Leitermaterial mit einem höheren mittleren Brechungsindex D von X = 1,8, zum Beispiel mindestens etwa 5%, vorzugsweise mindestens etwa 10%, besser mindestens etwa 15%, noch besser mindestens etwa 20%, noch besser mindestens etwa 30%, am besten mindestens etwa 40% betragen.

[0019] Typische Werte für die Schichtdicken in einer Diode, insbesondere einer OLED, sind 15-150 nm für das ITO und 50-300 nm für die organischen Schichten.

[0020] Gemäß der vorliegenden Erfindung hat sich gezeigt, dass Leitermaterialien, bei denen mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt werden und die dann einen Brechungsindex D von ≥ 1,30 und ≤ 1,50 aufweisen, erfindungsgemäß geeignet sind. Als besonders vorteilhaft zur Verwendung als Leitermaterialien zur Ausbildung einer Diodenschicht haben sich Substanzen mit perfluorierten, linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- und/oder Alkinyl-Resten bzw. -substituenten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, in der Kette erwiesen.

[0021] Im Folgenden werden Substanzen genannt, welche erfindungsgemäß verwendet werden können, wobei die Möglichkeit besteht, dass diese Substanzen zum Beispiel als Elektronen- oder Löcherleiter, insbesondere in OLEDs, eingesetzt werden.

[0022] Leitende, fluorierte, organische Substanzen, die erfindungsgemäß geeignet sind, können aus der Gruppe, welcher Arylverbindungen, perfluoriertes Adamantan, Triphenylaminverbindungen, Carbazolverbindungen, Oxadiazolverbindungen, Triazolverbindungen, Triazinverbindungen, Fluorenverbindungen, Hexaphenylbenzolverbindungen, Phenanthrolinverbindungen, Pyridinverbindungen, Polyfluoren mit perfluorierten Seitenketten, konjugierte Polymere, Poly-para-phenylen-vinylen (PPV), Polyvinylcarbazol, Metallkomplexe, insbesondere Metallkomplexe mit Al, Ga und/oder Zn als Metallion, Chinolin-Verbindungen, Acetylacetonat-Verbindungen, Bipyridin-Verbindungen, Phenathrolin-Verbindungen und/oder Metallkomplexe mit Carbonsäuren als Liganden angehören, ausgewählt werden.

[0023] Leitende, fluorierte, organische Substanzen, die erfindungsgemäß geeignet sind, weisen mindestens einen fluorierten Substituenten in Form eines linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- und/oder Alkinyl-Restes bzw. -substituenten auf.

[0024] Bevorzugt werden fluorierte Substituenten, auf welche C_mF_{m+x} angewandt wird, wobei
m = 1 bis 30, vorzugsweise m = 2 bis 20, besser m = 4 bis 17, noch besser 6 bis 15, und
X = 0 bis m + 1, wobei m eine ganze Zahl darstellt. X ist vorzugsweise mindestens 1 und maximal 2·m + 1.

[0025] Nach einem Ausführungsbeispiel gemäß der Erfindung m = 4 bis 18 und X = m bis 2·m + 1.

[0026] Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel gemäß der Erfindung m = 8 bis 16 und X = m bis 2·m + 1.

[0027] Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel gemäß der Erfindung m = 10 bis 14 und X = m bis 2·m + 1.

[0028] Die maximale Anzahl von X ist durch die maximal mögliche Anzahl von Fluoratomen für den jeweiligen Substituenten begrenzt. Somit ist X für einen ungesättigten, linearen Alkylrest bzw. -substituenten größer als im Vergleich zu einem linearen, ungesättigten Rest bzw. Substituenten mit gleicher Kettenlänge.

[0029] Die leitende, fluorierte, organische Substanz kann ein Monomer, Oligomer oder Polymer sein, wobei die leitende, fluorierte Substanz vorzugsweise konjugierte Zweifach- und/oder Dreifachbindungen vorsieht und vorzugsweise ein Molekulargewicht von ≥ 100 und ≤ 300,000, vorzugsweise ≥ 1000 und ≤ 200,000, besser ≥ 10,000 und ≤ 200,000, noch besser ≥ 50,000 und ≤ 100,000, aufweisen kann. Das Molekulargewicht für Polymere, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden können, kann auch wesentlich höher als 300,000 sein.

[0030] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung stehen die Begriffe "Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin, Phosphinoxid", wenn nicht anders angegeben, für:
Alkyl = lineares oder verzweigtes C_1-C_{20}-Alkyl, vorzugsweise Ethyl, Propyl, Isopropyl, tert-Butyl, Butyl, Pentan.
Alkenyl = C_2-C_{20}-Alkenyl.
Alkinyl = C_2-C_{20}-Alkinyl.
Cycloalkyl = C_3-C_{10}-Cycloalkyl.
Alkoxy = C_1-C_6-Alkoxy.
Alkylen = Methylen; 1,1-Ethylen; 1,2-Ethylen; 1,1-Propyliden; 1,2-Propylen; 1,3-Propylen; 2,2-Propyliden; Butan-2-ol-1,4-diyl; Propan-2-ol-1,3-diyl; 1,4-Butylen; Cyclohexan-1,1-diyl; Cyclohexan-1,2-diyl; Cyclohexan-1,3-diyl; Cyclohexan-1,4-diyl; Cyclopentan-1,1-diyl; Cyclopentan-1,2-diyl; und/oder Cyclopentan-1,3-diyl.
Aryl= Homo- oder Heteroaromaten mit einem Molekulargewicht von ≤ 300.
Arylen = 1,2-Phenylen; 1,3-Phenylen; 1,4-Phenylen; 1,2-Naphtalenylen; 1,3-Naphtalenylen; 1,4-Naphtalenylen; 2,3-Naphtalenylen; 1-Hydroxy-2,3-phenylen; 1-Hydroxy-2,4-phenylen; 1-Hydroxy-2,5-phenylen; und/oder 1-Hydroxy-2,6-phenylen.

Heteroaryl = Pyridinyl; Pyrimidinyl; Pyrazinyl; Triazolyl; Pyridazinyl; 1,3,5-Triazinyl; Quinolinyl; Isoquinolinyl; Quinoxalinyl; Imidazolyl; Pyrazolyl; Benzimidazolyl; Thiazolyl; Oxazolidinyl; Pyrrolyl; Carbazolyl; Indolyl; und/oder Isoindolyl.

Heteroarylen = Pyridindiyl; Quinolindiyl; Pyrazodiyl; Pyrazoldiyl; Triazoldiyl; Pyrazindiyl; und/oder Imidazoldiyl; insbesondere Pyridin-2,3-diyl; Pyridin-2,4-diyl; Pyridin-2,5-diyl; Pyridin-2,6-diyl; Pyridin-3,4-diyl; Pyridin-3,5-diyl; Quinolin-2,3-diyl; Quinolin-2,4-diyl; Quinolin-2,8-diyl; Isoquinolin-1,3-diyl; Isoquinolin-1,4-diyl; Pyrazol-1,3-diyl; Pyrazol-3,5-diyl; Triazol-3,5-diyl; Triazol-1,3-diyl; Pyrazin-2,5-diyl; und/oder Imidazol-2,4-diyl.

C1-C6-Heterocycloalkyl = Piperidinyl; Piperidin; 1,4-Piperazin, Tetrahydrothiophen; Tetrahydrofuran; 1,4,7-Triazacyclononan; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadecan; 1,4-Diaza-7-thiacyclononan; 1,4-Diaza-7-oxacyclononan; 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan; 1,4-Dioxan; 1,4,7-Trithiacyclononan; Pyrrolidin; und/oder Tetrahydropyran.

Heterocycloalkylen = Piperidin-1,2-ylen; Piperidin-2,6-ylen; Piperidin-4,4-yliden; 1,4-Piperazin-1,4-ylen; 1,4-Piperazin-2,3-ylen; 1,4-Piperazin-2,5-ylen; 1,4-Piperazin-2,6-ylen; 1,4-Piperazin-1,2-ylen; 1,4-Piperazin-1,3-ylen; 1,4-Piperazin-1,4-ylen; Tetrahydrothiophen-2,5-ylen; Tetrahydrothiophen-3,4-ylen; Tetrahydrothiophen-2,3-ylen; Tetrahydrofuran-2,5-ylen; Tetrahydrofuran-3,4-ylen; Tetrahydrofuran-2,3-ylen; Pyrrolidin-2,5-ylen; Pyrrolidin-3,4-ylen; Pyrrolidin-2,3-ylen; Pyrrolidin-1,2-ylen; Pyrrolidin-1,3-ylen; Pyrrolidin-2,2-yliden; 1,4,7-Triazacyclonon-1,4-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-2,3-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-2,9-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-3,8-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-2,2-yliden; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1,4-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1,8-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-2,3-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-2,5-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1,2-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-2,2-yliden; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-1,4-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-1,7-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-1,2-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-2,3-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-2,2-yliden; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-1,4-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-1,7-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-2,3-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-1,2-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-2,2-yliden; 1,4-Diaza-7-thiacyclonon-1,4-ylen; 1,4-Diaza-7-thiacyclonon-1,2-ylen; 1,4-Diaza-7-thiacyclonon-2,3-ylen; 1,4-Diaza-7-thiacyclonon-6,8-ylen; 1,4-Diaza-7-thiacyclonon-2,2-yliden; 1,4-Diaza-7-oxacyclonon-1,4-ylen; 1,4-Diaza-7-oxacyclonon-1,2-ylen; 1,4-Diaza-7-oxacyclonon-2,3-ylen; 1,4-Diaza-7-oxacyclonon-6,8-ylen; 1,4-Diaza-7-oxacyclonon-2,2-yliden; 1,4-Dioxan-2,3-ylen; 1,4-Dioxan-2,6-ylen; 1,4-Dioxan-2,2-yliden; Tetrahydropyran-2,3-ylen; Tetrahydropyran-2,6-ylen; Tetrahydropyran-2,5-ylen; Tetrahydropyran-2,2-yliden; 1,4,7-Trithiacyclonon-2,3-ylen; 1,4,7-Trithiacyclonon-2,9-ylen; und/oder 1,4,7-Trithiacyclonon-2,2-yliden.

Heterocycloalkyl = Pyrrolinyl; Pyrrolidinyl; Morpholinyl; Piperidinyl; Piperazinyl; Hexamethylenimin; 1,4-Piperazinyl; Tetrahydrothiophenyl; Tetrahydrofuranyl; 1,4,7-Triazacyclononanyl; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecanyl; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadecanyl; 1,4-Diaza-7-thiacyclononanyl; 1,4-Diaza-7-oxacyclononanyl; 1,4,7,10-Tetraazacyclododecanyl; 1,4-Dioxanyl; 1,4,7-Trithiacyclononanyl; Tetrahydropyranyl; und/oder Oxazolidinyl.

Amine = $-N(R)_2$, wobei jedes R unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; und/oder Phenyl, wobei beide R einen $-NC_3$ bis $-NC_5$ heterocyclischen Ringschluss bilden können.

Halogen = F; Cl; Br und/oder I, besonders bevorzugt F.

Sulphonat = $-S(O)_2OR$, wobei R = H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

Sulphat = $-OS(O)_2OR$, wobei R = H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

Sulphon: $-S(O)_2R$, wobei R = H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5 und/oder Amine (zur Bildung von Sulphonamid), ausgewählt aus der Gruppe mit: $-NR'_2$, wobei jedes R' unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; und/oder Phenyl, wobei, wenn beide R' = C_1-C_6-Alkyl, die R gemeinsam einen $-NC_3$ bis $-NC_5$ heterocyclischen Ringschluss bilden können.

Carboxylatderivate = -C(O)OR, wobei R' aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_{20}-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

Carbonylderivate = -C(O)R, wobei R aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5 und/oder Amin (zur Ausbildung von Amid), ausgewählt aus der Gruppe mit: $-NR'_2$, wobei jedes R' unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; und/oder Phenyl, wobei, wenn beide R' = C_1-C_6-Alkyl, die R' gemeinsam einen $-NC_3$ bis $-NC_5$ heterocyclischen Ringschluss bilden können.

Phosphonat = $-P(O)(OR)_2$, wobei jedes R unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

Phosphat = $-OP(O)(OR)_2$, wobei jedes R unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

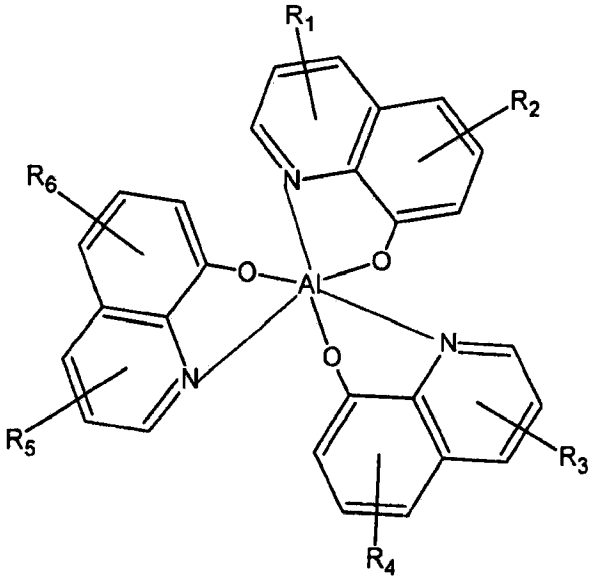
Phosphin = $-P(R)_2$, wobei jedes R unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5.

Phosphinoxid = $-P(O)R_2$, worin jedes R unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; Phenyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5 und/oder Amin (zur Ausbildung von Phosphonamidat), aus-

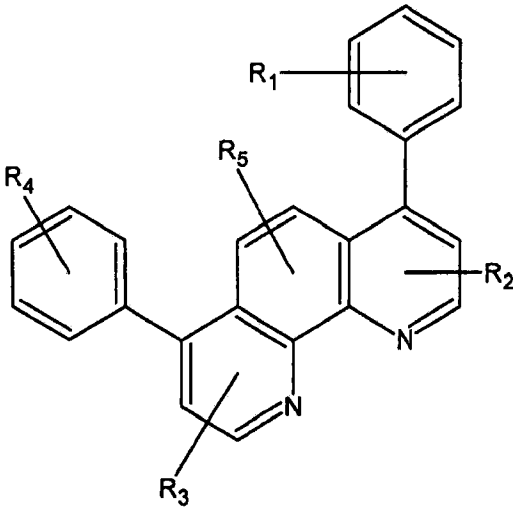
gewählt aus der Gruppe mit: $-NR'_2$, wobei jedes R' unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt wird, welcher angehören: H; C_1-C_6-Alkyl; C_1-C_6-Alkyl-C_6H_5; und/oder Phenyl, wobei, wenn beide R' = C_1-C_6-Alkyl, die R' gemeinsam einen $-NC_3$ bis $-NC_5$ heterocyclischen Ringschluss bilden können.

[0031] R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und/oder R_9 sind gleich oder unterschiedlich und werden aus der Gruppe ausgewählt, welcher Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin und/oder Phosphinoxid angehören, wobei mindestens ein Rest R, ausgewählt aus der Gruppe R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und/oder R_9, einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkinyl-Substituenten darstellt, bei dem mindestens zwei Fluoratome an mindestens ein Kohlenstoffatom gebunden sind.

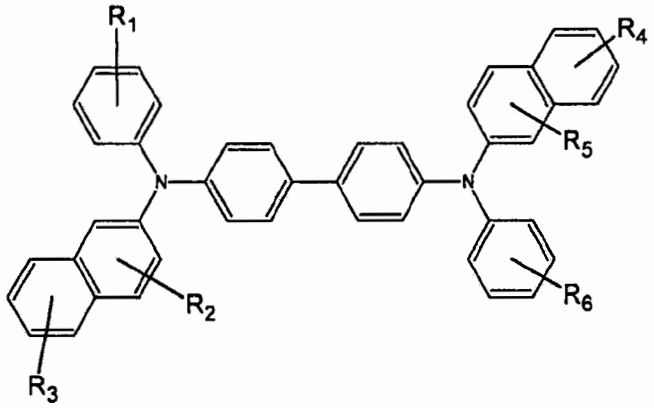
[0032] Eine leitende, fluorierte, organische Substanz, welche erfindungsgemäß verwendet werden kann, kann vorzugsweise aus der Gruppe mit mindestens einer Verbindung mit einer der nachstehenden Strukturformeln I bis XX ausgewählt werden:



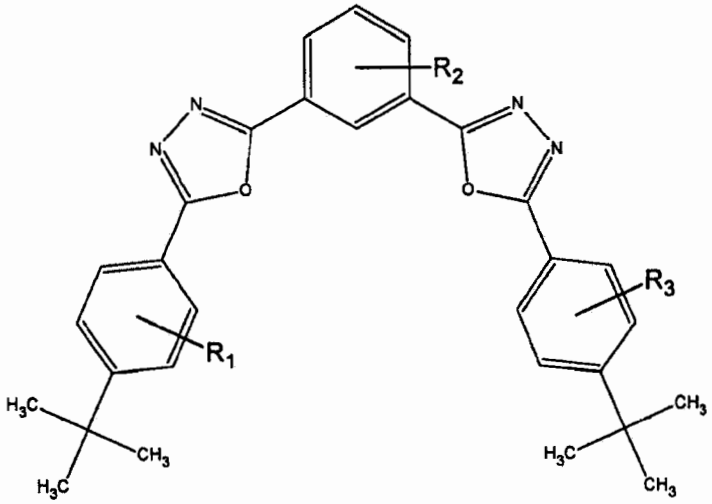
Formel I



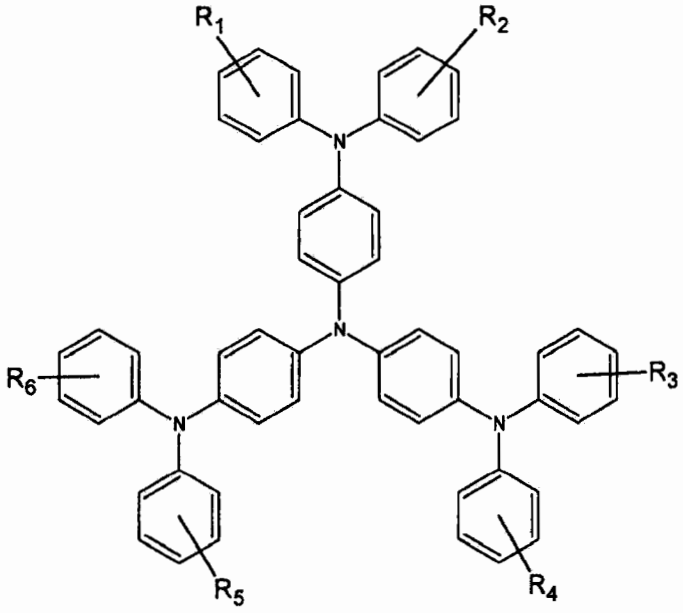
Formel II



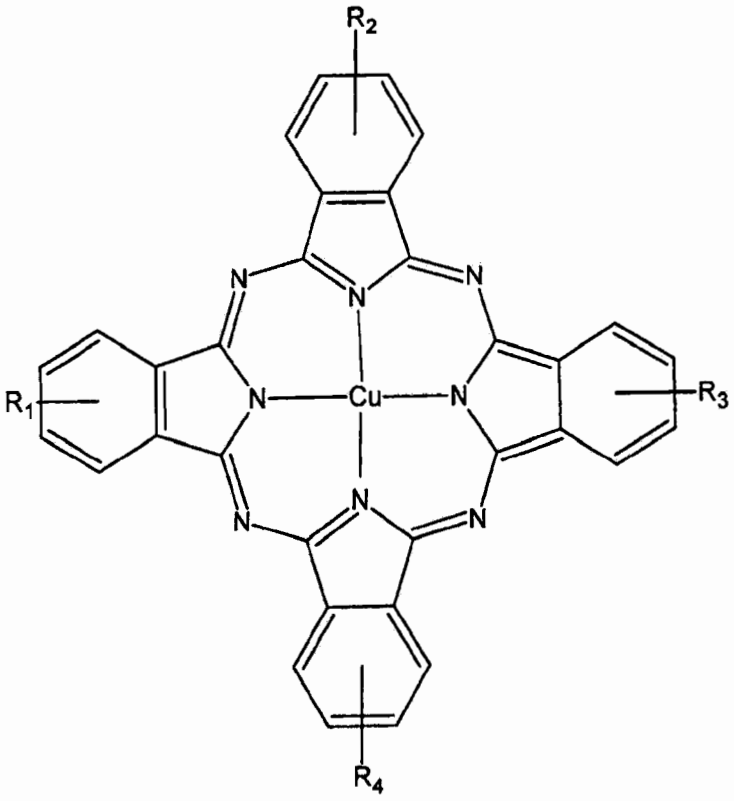
Formel III



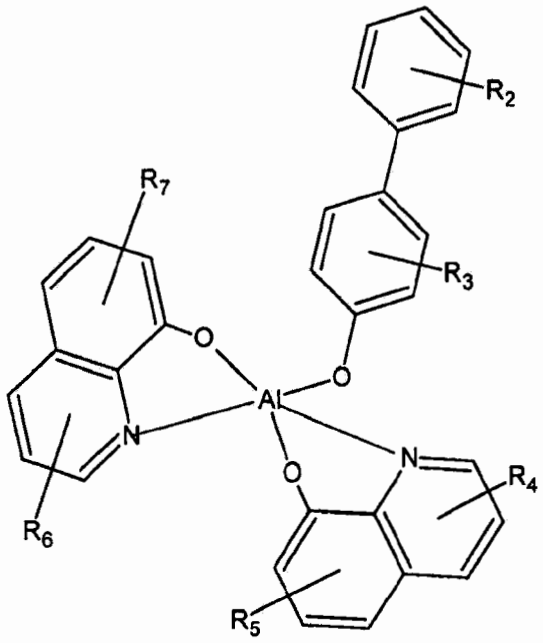
Formel IV



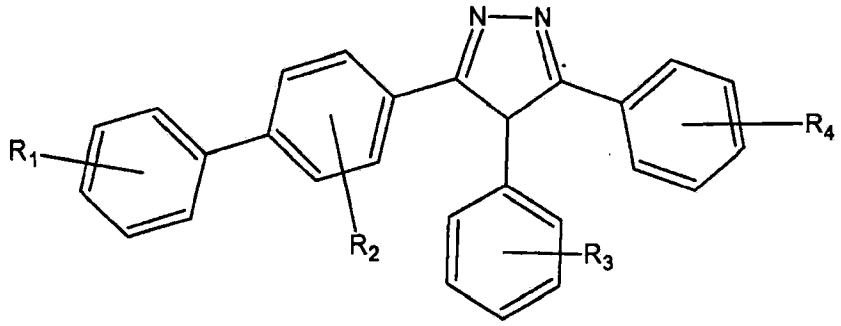
Formel V



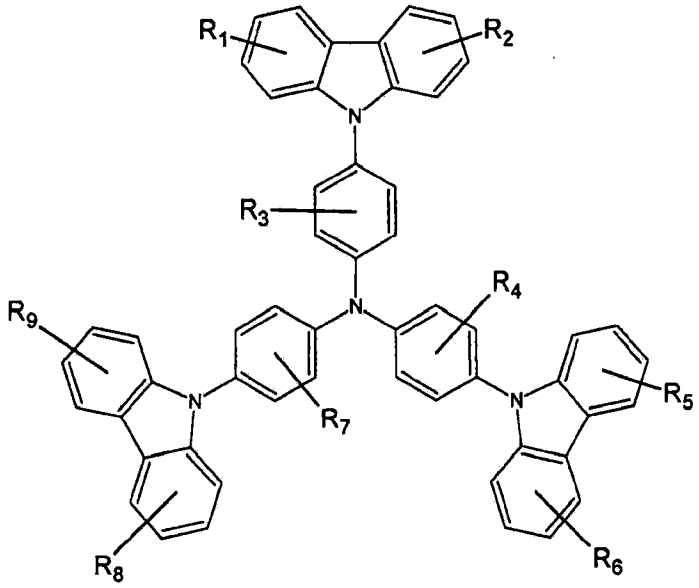
Formel VI



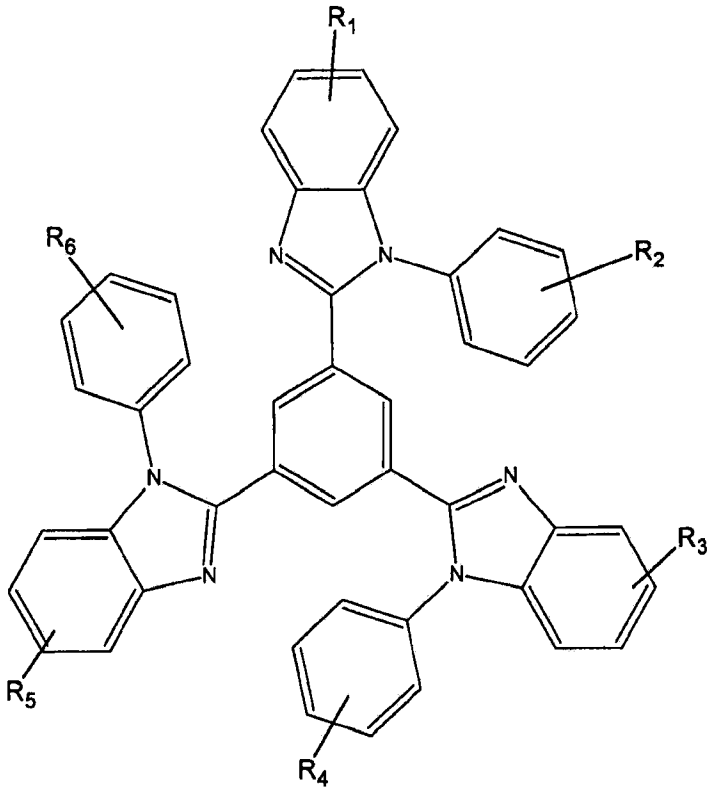
Formel VII



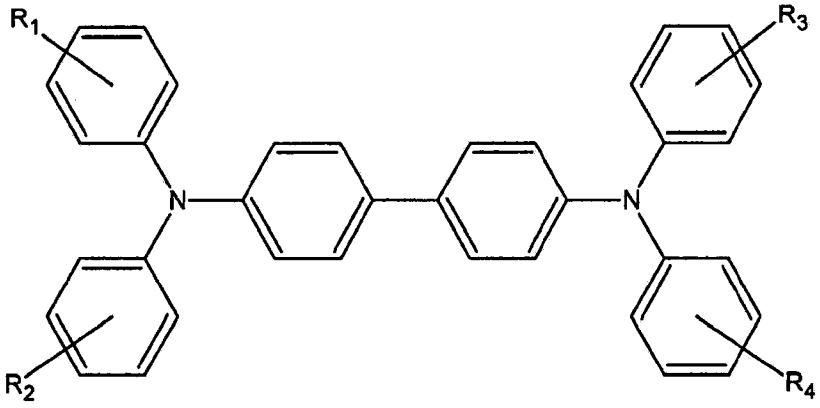
Formel VIII



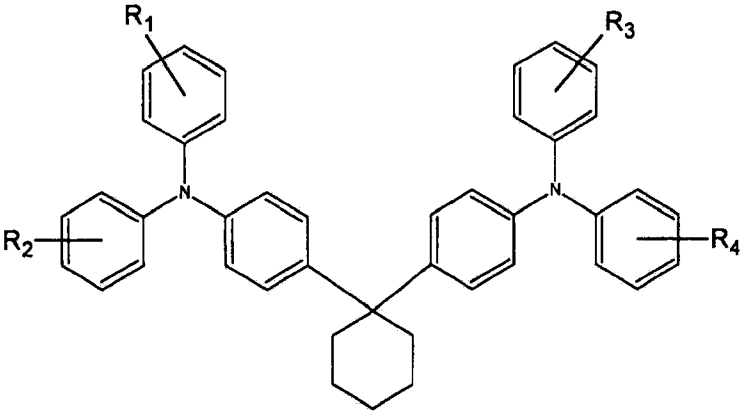
Formel IX



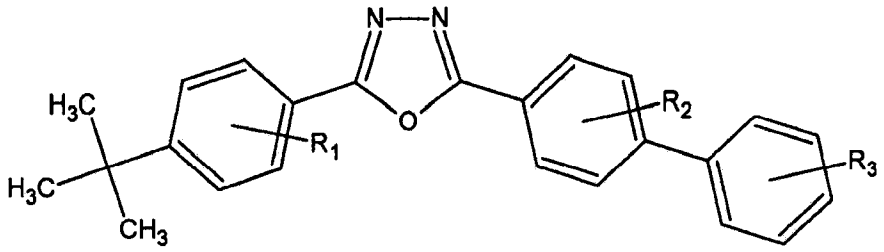
Formel X



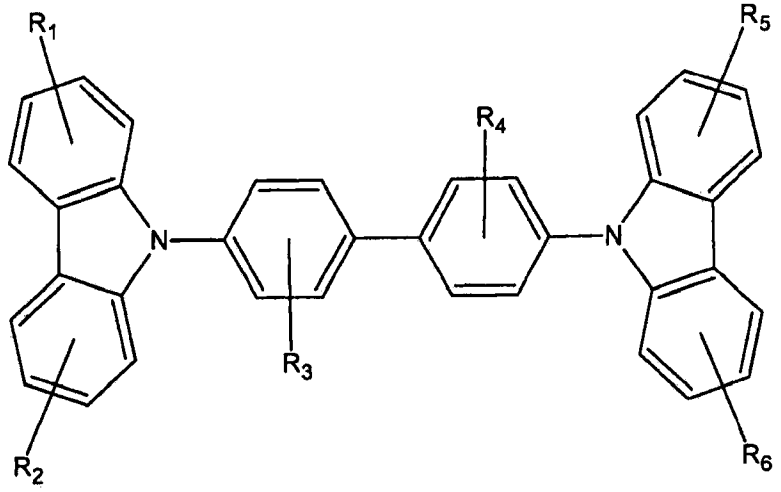
Formel XI



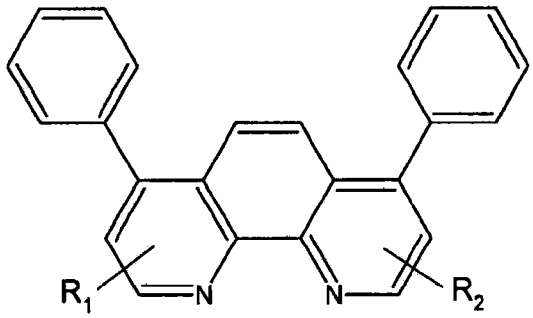
Formel XII



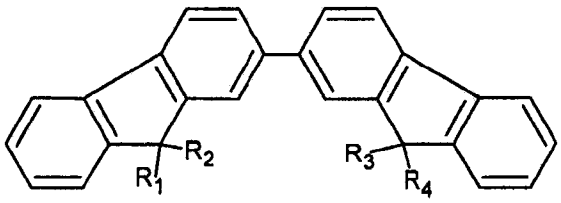
Formel XIII



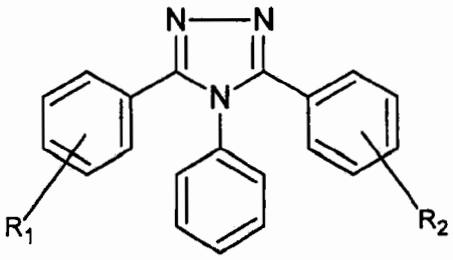
Formel XIV



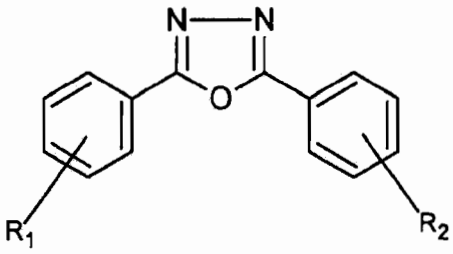
Formel XV



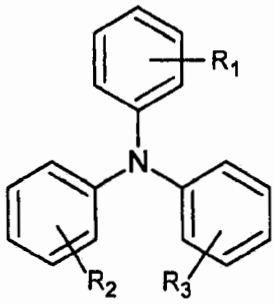
Formel XVI



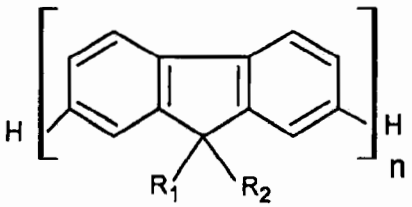
Formel XVII



Formel XVIII



Formel XIX



Formel XX

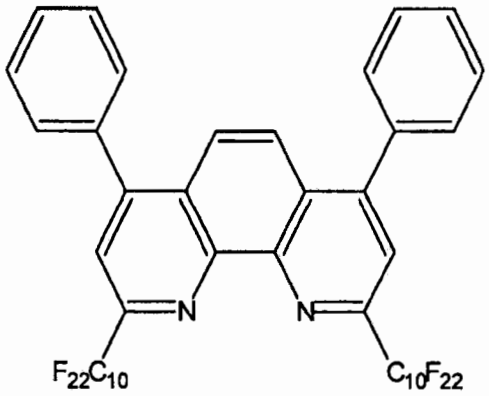
wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und/oder R_9 zumindest teilweise identisch oder unterschiedlich sind und aus der Gruppe ausgewählt werden, welcher Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin und/oder Phosphinoxid angehören,
wobei mindestens ein Rest R, ausgewählt aus der Gruppe R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und/oder R_9, einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkinyl-Substituenten darstellt, bei dem mindestens zwei Fluoratome an mindestens ein Kohlenstoffatom gebunden sind;
wobei n = 1 bis 10,000,000, vorzugsweise 10 bis 1,000,000, besser 100 bis 500,000, noch besser 500 bis 250,000, noch besser 1000 bis 100,000, am besten 5,000 bis 50,000.

[0033] Vorzugsweise weist mindestens eine der Verbindungen gemäß Formeln I bis XX mindestens einen Rest R auf, ausgewählt aus der Gruppe R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und/oder R_9, der einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkinyl-Substituenten darstellt, welcher mindestens 3 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 15 Kohlenstoffatome, besser 5 bis 12 Kohlenstoffatome, noch besser 6 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens sieben Fluoratome gebunden sind.

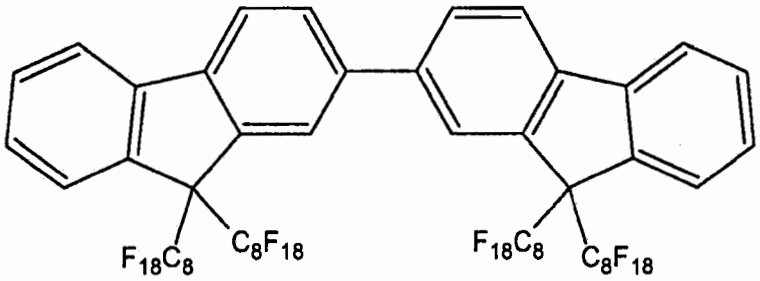
[0034] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung weist mindestens eine der Verbindungen gemäß Formeln I bis XX mindestens einen Rest R, ausgewählt aus der Gruppe R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und/oder R_9 auf, der einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkinyl-Substituenten darstellt, der

- mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 9 Fluoratome gebunden sind,
- vorzugsweise mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 13 Fluoratome gebunden sind,
- besser mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 17 Fluoratome gebunden sind,
- noch besser mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 21 Fluoratome gebunden sind, und/oder
- am besten mindestens ein Alkyl-Substituent, Alkenyl-Substituent und/oder Alkinyl-Substituent perfluoriert ist.

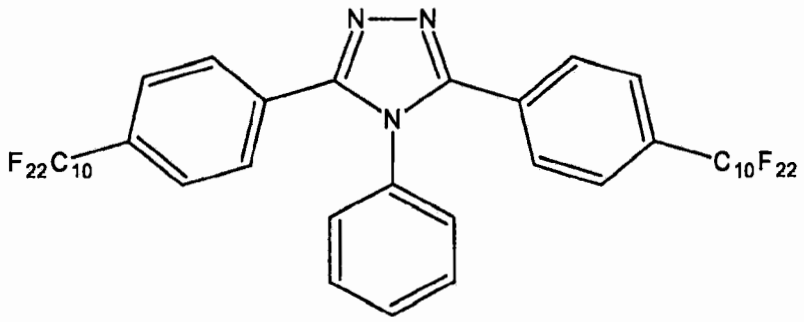
[0035] Erfindungsgemäß können am besten geeignete, leitende, fluorierte, organische Substanzen vorzugsweise aus der Gruppe mit wenigstens einer Verbindung mit einer der nachstehenden Strukturformeln XXI bis XXVI ausgewählt werden:



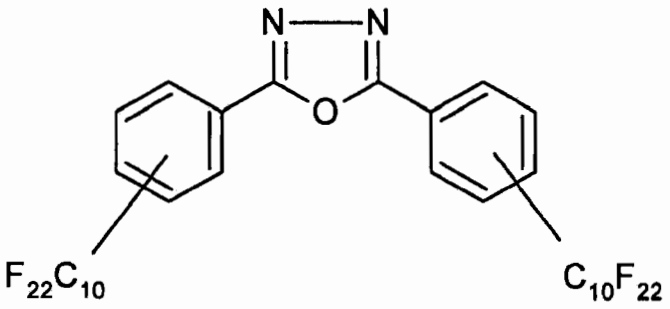
Formel XXI



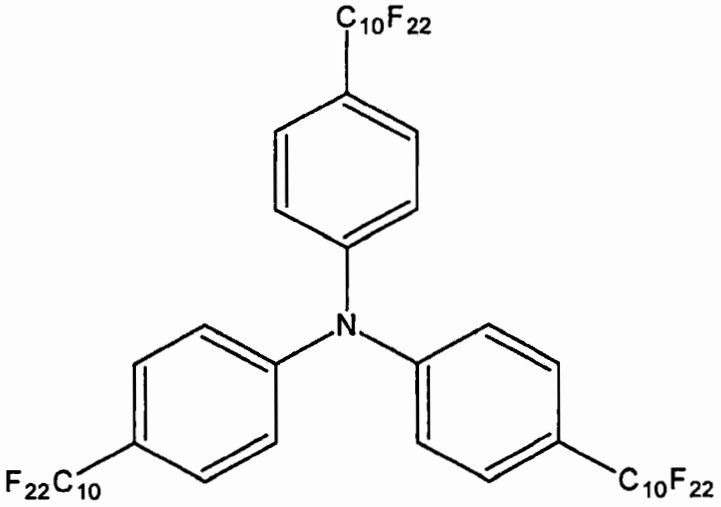
Formel XXII



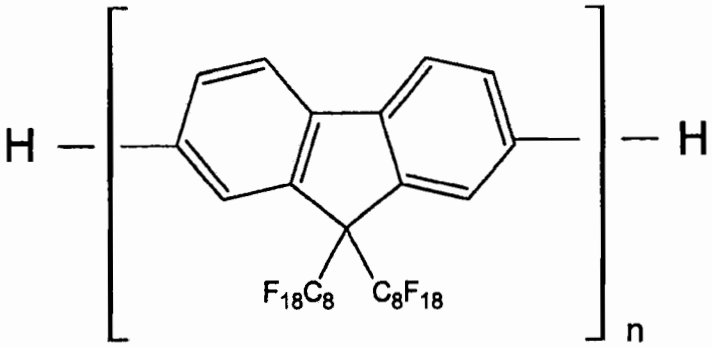
Formel XXIII



Formel XXIV



Formel XXV



Formel XXVI

wobei n = 1 bis 10,00,000, vorzugsweise 10 bis 1,000,000, besser 100 bis 500,000, noch besser 500 bis 250,000, noch besser 1000 bis 100,000, am besten 5,000 bis 50,000.

[0036] Bei leitenden, fluorierten, organischen Substanzen, welche gemäß der Erfindung verwendet werden können und eine Triphenylaminstruktur aufweisen, ist es von Vorteil, wenn diese einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkinyl-Substituenten aufweisen, der

- mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 9 Fluoratome gebunden sind,
- vorzugsweise mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 13 Fluoratome gebunden sind,
- noch besser mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 17 Fluoratome gebunden sind, und/oder
- am besten mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 21 Fluoratome gebunden sind;

wobei die maximale Anzahl Fluoratome durch den jeweiligen Alkyl-Substituenten, Alkenyl-Substituenten und/oder Alkinyl-Substituenten begrenzt ist.

[0037] Die Brechungsindizes beziehen sich auf eine Temperatur von 23° C, eine Wellenlänge von $\lambda = 550$ nm und sind, wenn nicht anders erwähnt, auf ± 0,01 genau angegeben. Zur Messung des Brechungsindex wurde ein Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer M2000V von J.A. Woollam verwendet.

[0038] In vielen OLEDs wird die folgende Schichtstruktur verwendet: auf einem Substrat ist eine erste Elektrode, die Anode, angeordnet. In Angrenzung an die Anode befinden sich eine Löcherleitungsschicht, eine Emissionsschicht, eine Elektronenleitungsschicht sowie eine Kathode. Die Löcher werden von der Löcherleitungsschicht, welche auch die Injektion von Löchern aus der Anode ermöglicht, in die Emissionsschicht transportiert. Die Emissionsschicht umfasst zum Beispiel eine Matrix aus einem Löcherleiter- und Elektronenleitermaterial, in dem die Licht emittierenden Moleküle eingebettet sind. In der Emissionsschicht treffen die Löcher auf Elektronen, welche von der Kathode über die Elektronenleitungsschicht in die Emissionsschicht transportiert werden. Durch Rekombination der Elektronen und der Löcher werden Exzitonen erzeugt, die bei Zurückversetzen in den Grundzustand Energie freisetzen. Die Licht emittierenden Moleküle in der Emissionsschicht werden direkt oder durch Energieübertragung angeregt.

[0039] Da in den meisten Fällen die Löcher die Majoritätsladungsträger sind, ist es von Vorteil, eine so genannte Löchersperrschicht zwischen der Emissionsschicht und der Elektronenleitungsschicht anzuordnen, die den Transport von Löchern zu der Kathode verhindert. Nachteil ist, dass sich die Löcher an der Grenzfläche zwischen Emissionsschicht und Löchersperrschicht akkumulieren und an dieser Stelle eine positive Raumladung aufbauen. Dadurch wirkt die OLED wie ein verlustbehafteter Kondensator.

[0040] Es hat sich gezeigt, dass die Quantenausbeute einer OLED mit zunehmender Kapazität sinkt. Die Ursache hierfür sind Interaktionen zwischen den Exzitonen und Ladungsträgern oder Ladungen (Polaronen), welche zu einem unerwünschten Quenching der Exzitonen führen können. Diese Interaktionen können in verstärkter Weise in der positiven Raumladungszone auftreten, die sich in der Emissionsschicht befindet.

[0041] Bei einer vorgegebenen geometrischen Größe (Fläche A, Elektrodenabstand d) eines Kondensators wird die Kapazität C gemäß der Formel $C = (\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A)/d$ berechnet, wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante des leeren Raumes ($8{,}854\ 10^{-12}$ As/Vm) und ε die Dielektrizitätskonstante des Materials des Dielektrikums darstellen.

[0042] Eine Verringerung der Kapazität C kann durch eine Verringerung der Dielektrizitätskonstanten ε des Materials des Dielektrikums, in diesem Fall der Materialien in den Schichten zwischen Anode und Kathode, und zwar insbesondere der Materialien in der Emissionsschicht und der Löchersperrschicht, erreicht werden. Dabei ist es von Vorteil, dass die Dielektrizitätskonstante ε der Materialien < 5, vorzugsweise < 4, besser < 3 ist. Noch besser ist eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon < 2.8$ und am besten eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon < 2.5$. Diese Materialien weisen kein permanentes Dipolmoment auf und lassen sich nur schwer polarisieren.

[0043] Auf Grund der verringerten Kapazität C wird die gespeicherte Ladung in der OLED sogar bei konstanter Spannung reduziert. Eine verminderte Raumladung verringert die Reaktionen zwischen Exzitonen und Ladungsträgern oder Ladungen und verhindert somit das unerwünschte Quenching der Exzitonen.

[0044] Die oben beschriebenen, erfindungsgemäßen Materialien weisen eine derart niedrige Dielektrizitätskonstante ε auf, und durch ihre Verwendung als Matrix in der Emissionsschicht und/oder in der Löchersperrschicht kann die Kapazität C gesenkt und die Quantenausbeute einer OLED erhöht werden. Zum Beispiel beträgt die berechnete Dielektrizitätskonstante ε von 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-spirobifluoren (Spiro-Quarterphenyl) 3,57 und die berechnete Dielektrizitätskonstante ε von Hexaphenylbenzol 3,03.

Patentansprüche

1. Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung, wobei
– das Leitermaterial aus der Gruppe, der Lochleitermaterial, Elektronenleitermaterial und/oder Emittermaterial angehören, ausgewählt wird,
– das Leitermaterial zumindest eine leitende, fluorierte, organische Substanz mit mindestens einem fluorierten Alkyl-Substituenten, einem fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einem fluorierten Alkinyl-Substituenten enthält, wobei mindestens zwei Fluoratome mit mindestens einem Kohlenstoffatom des fluorierten Substituenten eine Bindung eingegangen sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass
– die leitende, fluorierte, organische Substanz einen Brechungsindex von ≥ 1,30 und ≤ 1,50 aufweist.

2. Leitermaterial nach Anspruch 1, wobei der fluorierte Substituent ein linearer oder verzweigter Alkyl-, Alkenyl- und/oder Alkinyl-Substituent ist.

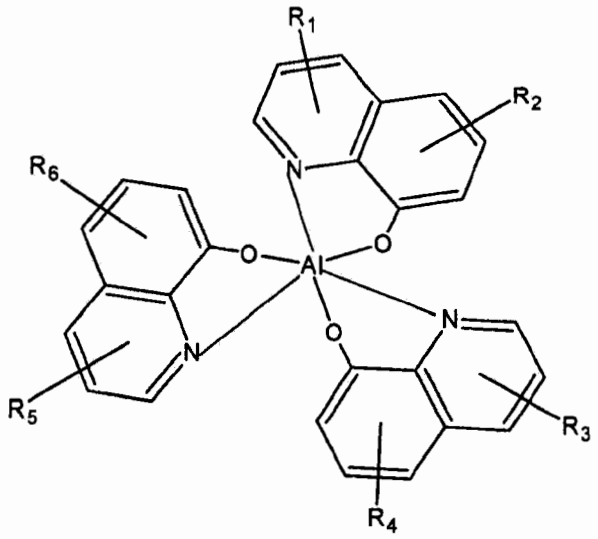
3. Leitermaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei auf mindestens einen fluorierten Substituenten C_mF_{m+x} angewandt wird, wobei
m = 1 bis 20, vorzugsweise m = 2 bis 16, noch besser m = 4 bis 12, und
X = 1 bis m + 1, wobei m eine ganze Zahl darstellt.

4. Leitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die leitende, fluorierte, organische Substanz ein Monomer, Oligomer oder Polymer ist, wobei die leitende, fluorierte Substanz vorzugsweise konjugierte Zweifach- und/oder Dreifachbindungen, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von ≥ 100 und ≤ 300.000, aufweist.

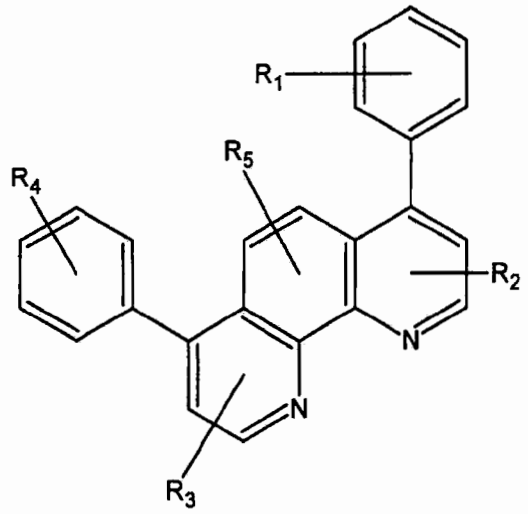
5. Leitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die leitende, fluorierte, organische Substanz aus der Gruppe, der Arylverbindungen, perfluoriertes Adamantan, Triphenylaminverbindungen, Carbazolverbindungen, Oxadiazolverbindungen, Triazolverbindungen, Triazinverbindungen, Fluorenverbindungen, Hexaphenylbenzolverbindungen, Phenanthrolinverbindungen, Pyridinverbindungen, Polyfluoren mit perfluorierten Seitenketten, konjugierte Polymere, Poly-para-phenylen-vinylen (PPV), Polyvinylcarbazol, Metallkomplexe, insbesondere Metallkomplexe mit Al, Ga und/oder Zn als Metallion, Chinolin-Verbindungen, Acetylacetonat-Verbindungen, Bipyridin-Verbindungen, Phenathrolin-Verbindungen und/oder Metallkomplexe mit Carbonsäuren als Liganden angehören, ausgewählt wird.

6. Leitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die leitende, fluorierte, organische Substanz einen Brechungsindex von ≤ 1,45, vorzugsweise einen Brechungsindex von ≤ 1,40, noch besser einen Brechungsindex von ≤ 1,39, am besten jedoch einen Brechungsindex von ≤ 1,37 aufweist.

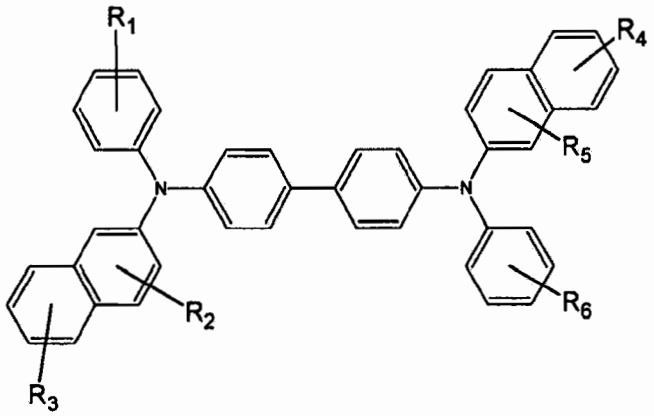
7. Leitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die leitende, fluorierte, organische Substanz aus der Gruppe, der mindestens eine Verbindung mit einer der nachfolgenden Strukturformeln I bis XX angehört, ausgewählt wird:



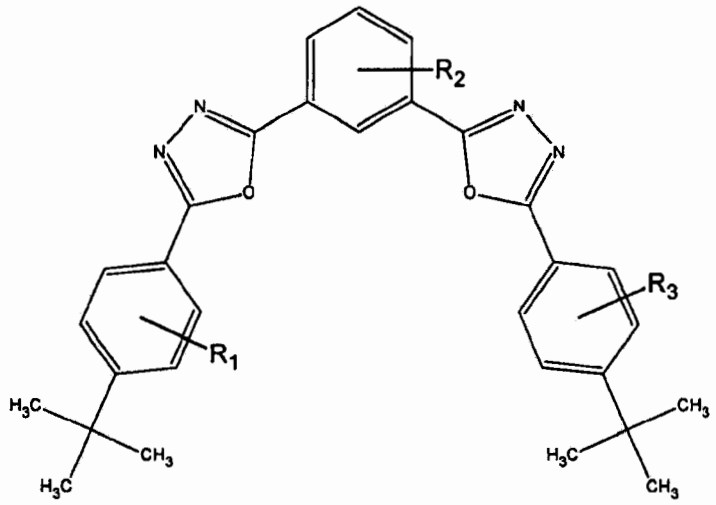
Formel I



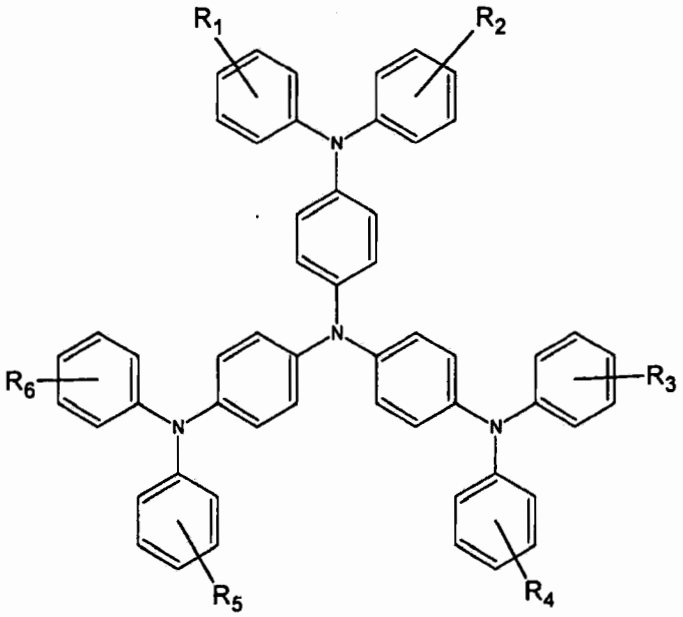
Formel II



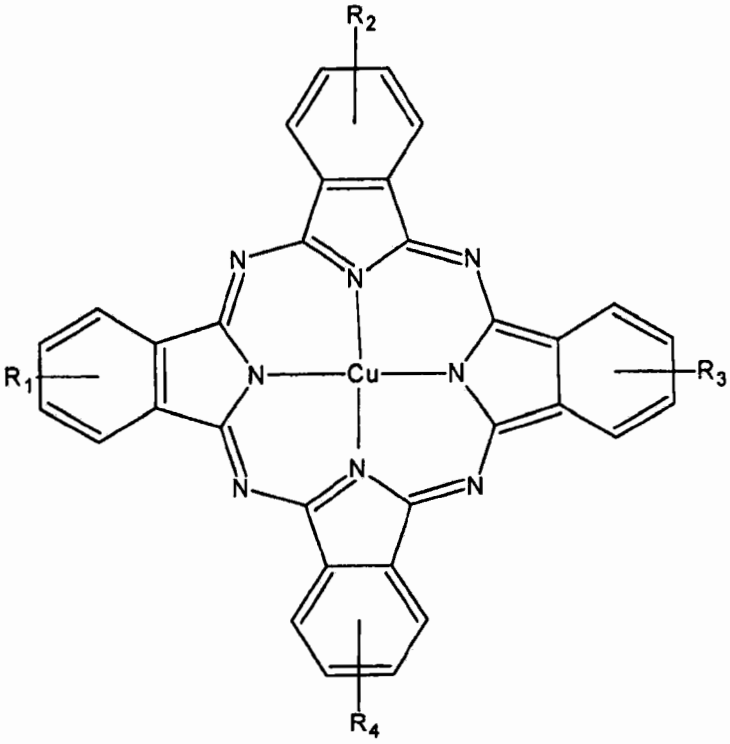
Formel III



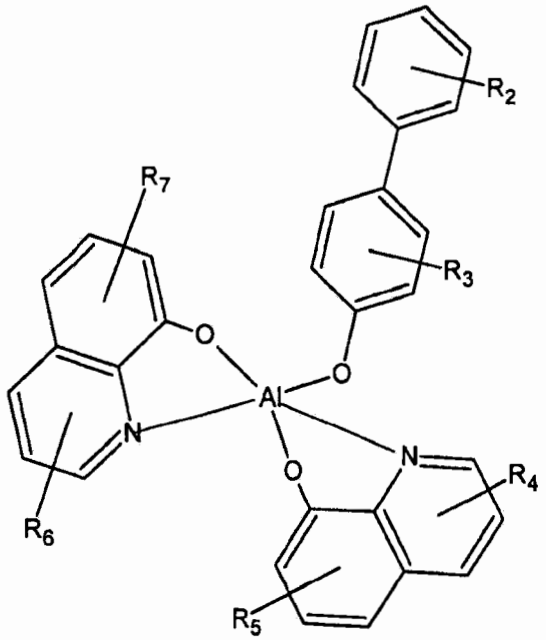
Formel IV



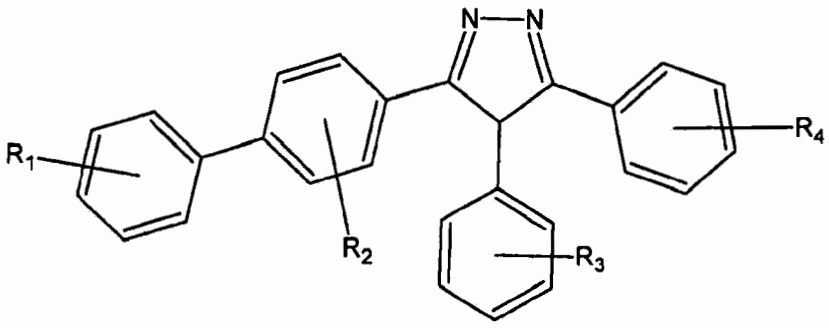
Formel V



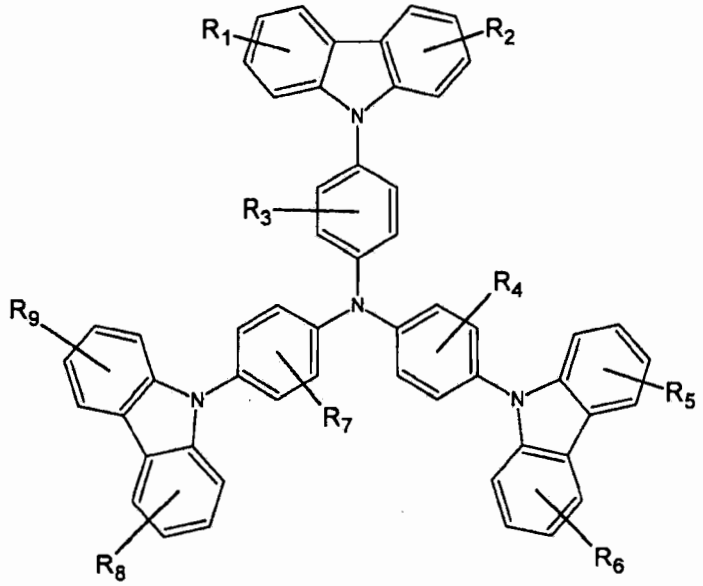
Formel VI



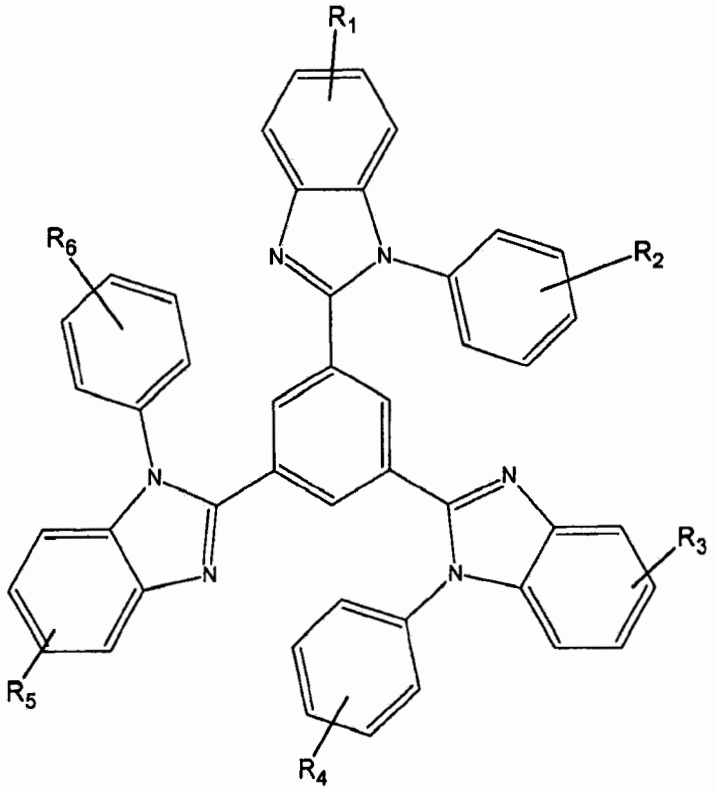
Formel VII



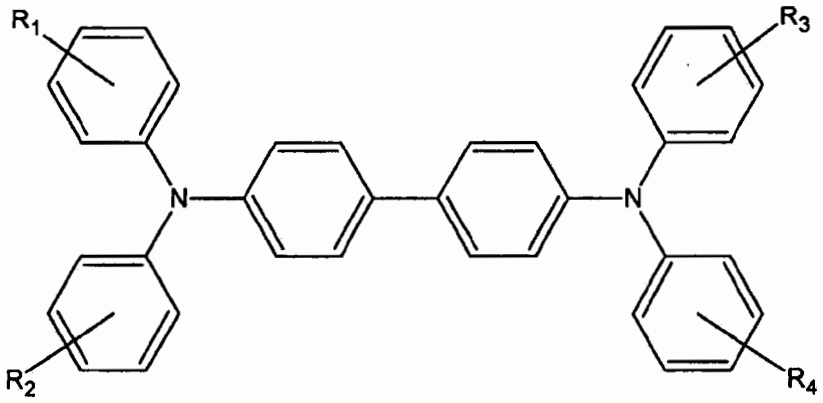
Formel VIII



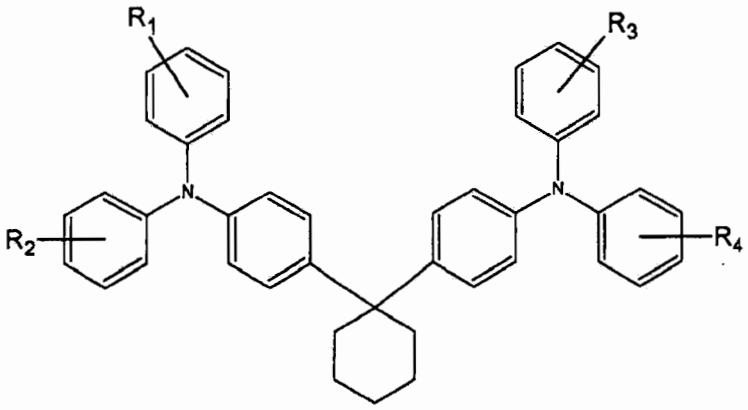
Formel IX



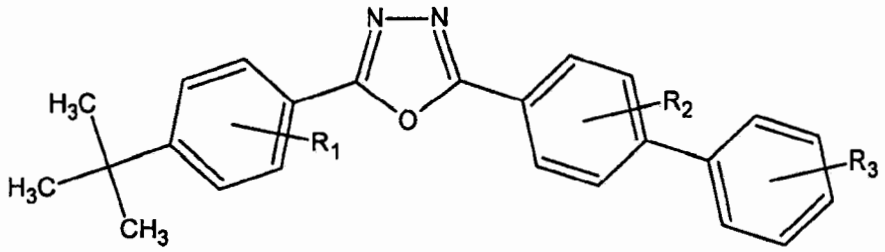
Formel X



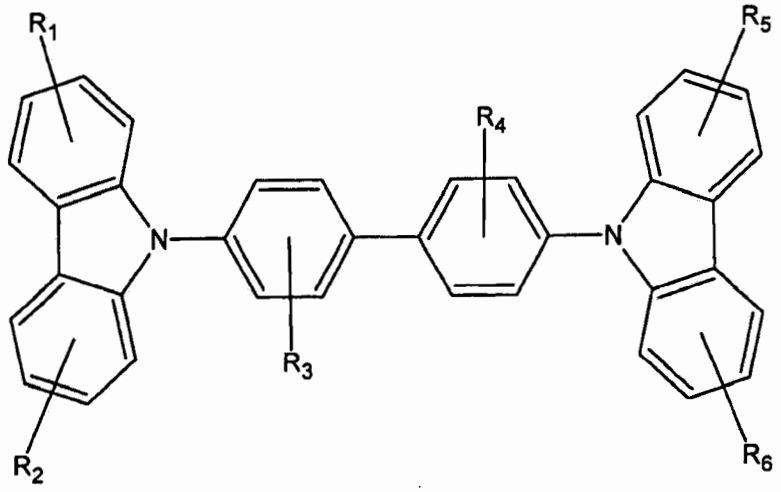
Formel XI



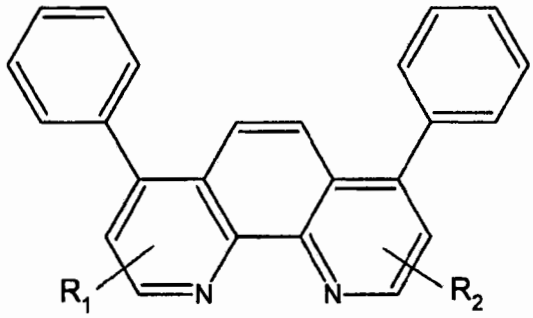
Formel XII



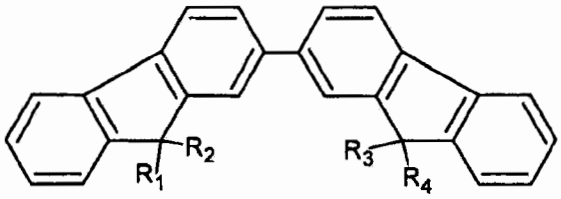
Formel XIII



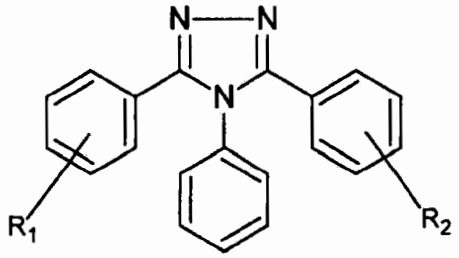
Formel XIV



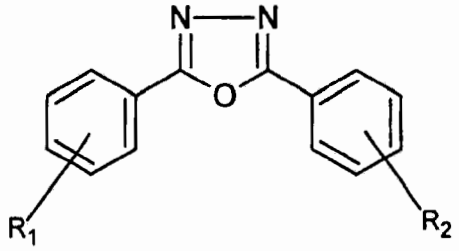
Formel XV



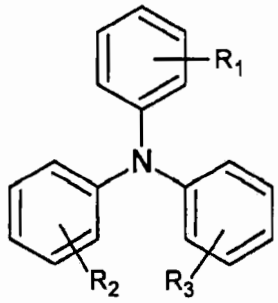
Formel XVI



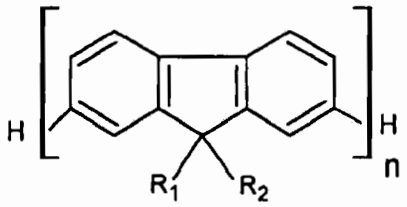
Formel XVII



Formel XVIII



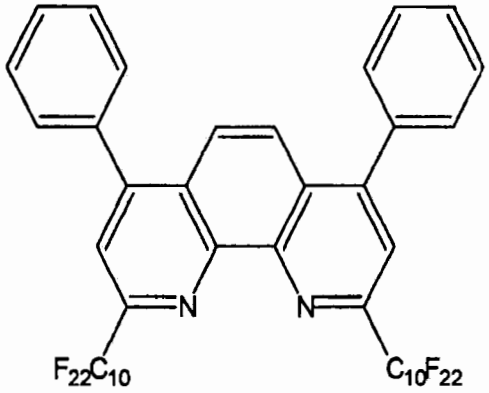
Formel XIX



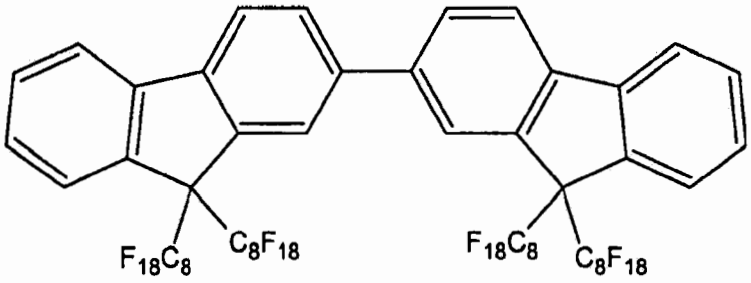
Formel XX

wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und R_9 zumindest teilweise identisch oder unterschiedlich sind und aus der Gruppe, der Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin und/oder Phosphinoxid angehören, ausgewählt werden, wobei zumindest ein R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 und/oder R_9 einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkinyl-Substituenten darstellt, bei dem mindestens zwei Fluoratome mit mindestens einem Kohlenstoffatom eine Bindung eingegangen sind, und
wobei n = 1 bis 10.000.000, vorzugsweise 10 bis 1.000.000, besser 100 bis 500.000, noch besser 500 bis 250.000, besonders bevorzugt 1000 bis 100.000, am besten jedoch 5.000 bis 50.000.

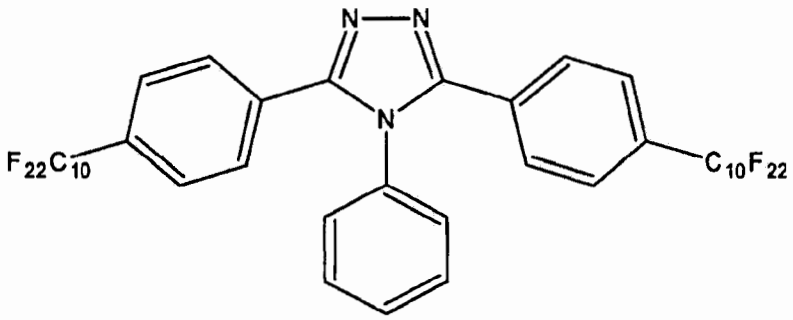
8. Leitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die leitende, fluorierte, organische Substanz aus der Gruppe, der mindestens eine Verbindung mit der nachfolgenden Strukturformel XXI bis XXVI angehört, ausgewählt wird:



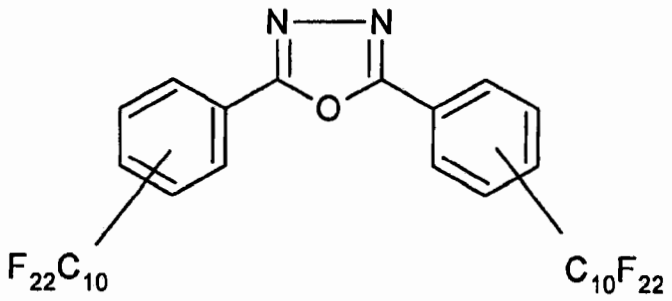
Formel XXI



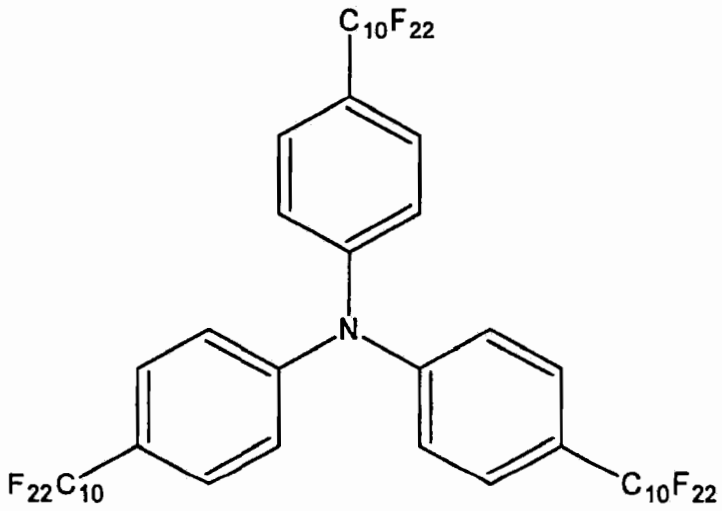
Formel XXII



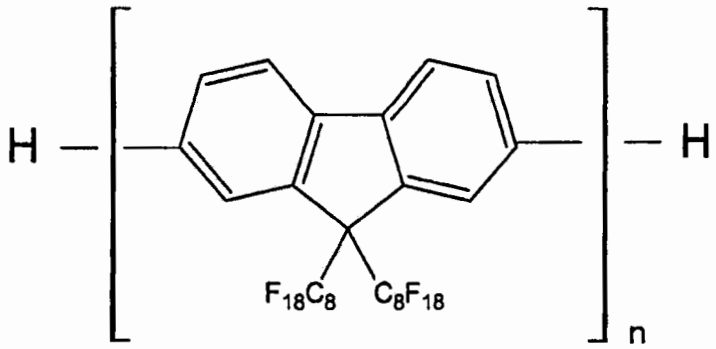
Formel XXIII



Formel XXIV



Formel XXV



Formel XXVI

wobei n = 1 bis 10.000.000, vorzugsweise 10 bis 1.000.000, besser 100 bis 500.000, noch besser 500 bis 250.000, besonders bevorzugt 1000 bis 100.000, am besten jedoch 5000 bis 50.000.

9. Diode, insbesondere eine organische Leuchtdiode (OLED) oder polymere Leuchtdiode (PolyLED), mit einer oder mehreren Leiterschichten nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 8.

10. Leuchtmittel mit mindestens einer Diode, insbesondere einer OLED und/oder PolyLED nach Anspruch 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:
(11) Publication number: **EP 1 647 062 A0**
(11) Numéro de publication:

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 2005/004251 (art. 158 des EPÜ).

International application published by the World Intellectual Property Organisation under number:

WO 2005/004251 (art. 158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 2005/004251 (art. 158 de la CBE).

Espacenet

Bibliographic data: EP1647062 (A1) — 2006-04-19

MULTIFLUORINATED CONDUCTOR MATERIAL FOR LEDS FOR IMPROVING THE LIGHT OUTCOUPLING

Inventor(s):	BOERNER H F [DE] ±
Applicant(s):	PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL] ±

Classification:	**- international:**	***H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50; H01L51/52;*** (IPC1-7): H01L51/30
	- European:	H01L51/00M12B; H01L51/00M12D; H01L51/00M2B6; H01L51/00M6F; H01L51/00M6H; H01L51/00M6H12B
Application number:		EP20040744403 20040624
Priority number (s):		WO2004IB50999 20040624; EP20030102032 20030707; EP20040744403 20040624
Also published as:		EP1647062 (B1) WO2005004251 (A1) US2006163562 (A1) JP2007528586 (A) DE602004008472 (T2) more

Abstract not available for EP1647062 (A1)
Abstract of corresponding document: WO2005004251 (A1)

Conductor material for LEDs for improving the light outcoupling, wherein the conductor material is selected from the group comprising hole conductor material, electron conductor material and/or emitter material, the conductor material comprises at least one conductive fluorinated organic substance having at least one fluorinated alkyl substituent, one fluorinated alkenyl substituent and/or one fluorinated alkynyl substituent, wherein at least two fluorine atoms are bonded to at least one carbon atom of the fluorinated substituent, and the conductive fluorinated organic substance has a refractive index of >_ 1.30 and <_ 1.55.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:
(11) Publication number: **EP 1 647 062 A0**
(11) Numéro de publication:

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 2005/004251 (art. 158 des EPÜ).

International application published by the World Intellectual Property Organisation under number:

WO 2005/004251 (art. 158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 2005/004251 (art. 158 de la CBE).

Espacenet

Bibliographic data: EP1044586 (A2) — 2000-10-18

METHOD FOR FABRICATING HIGHLY TRANSPARENT NON-METALLIC CATHODES

Inventor(s):	FORREST STEPHEN R [US]; BURROWS PAUL [US]; PARTHASARATHY GAUTAM [US]; O'BRIEN DIARMUID [IE]; THOMPSON MARK E [US]; YU YUJIAN [US]; SHOUSTIKOV ANDREI [US]; PETASIS NICOS A [US]; SIBLEY SCOTT [US]; LOY DOUGLAS [US]; KOENE BRIAN E [US]; KWONG RAYMOND C [US] ±
Applicant(s):	UNIV PRINCETON [US]; UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US] ±

Classification:	**- international:**	***C07C211/61; C07D223/14; C07D223/26; C07D487/22; C09K11/06; H01L33/00; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50; H01L51/52; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/28; H01L27/32;*** (IPC1-7): H01L51/50; H05B33/28
	- European:	C07C211/61; C07D223/14; C07D223/26; C07D403/10; C07D487/22; C09K11/06; H01L51/00A8; H01L51/00M12B; H01L51/00M12D; H01L51/00M12F; H01L51/00M12M; H01L51/00M12N; H01L51/00M6F; H01L51/00M6H14B; H01L51/50E3; H01L51/50G; H01L51/52B4; H01L51/52B4T; H05B33/14; H05B33/28

Application number:	EP19980953300 19981008
Priority number(s):	WO1998US21171 19981008; US19970948130 19971009; US19970064005P 19971103; US19970964863 19971105; US19970980986 19971201; US19980053030 19980401; US19980054707 19980403; US19980058305 19980410; US19980152960 19980914
Also published as:	EP1044586 (A4) EP1044586 (B1) WO9920081 (A2) WO9920081 (A3) KR20050119212 (A) more

Abstract not available for EP1044586 (A2)
Abstract of corresponding document: WO9920081 (A2)

A novel class of low reflectivity, high transparency, non-metallic cathodes useful for a wide range of electrically active, transparent organic devices are disclosed. As a representative embodiment, the highly transparent non-metallic cathode of an OLED

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:
(11) Publication number:
(11) Numéro de publication:

1 044 586

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 99/20081 (art.158 des EPÜ).

International application published by the World Intellectual Property Organisation under number:

WO 99/20081 (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 99/20081 (art.158 de la CBE).

Espacenet

Bibliographic data: DE69912968 (T2) — 2004-04-22

DIVALENT LANTHANIDE METAL COMPLEXES

Inventor(s):	CHRISTOU VICTOR [GB]; SALATA OLEG VICTOROVITCH [GB]; SHIPLEY CHRISTOPHER [GB] ±	
Applicant(s):	ISIS INNOVATION [GB] ±	
Classification:	**- international:**	***C07F5/00; C07F5/02; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50; H01L51/00;*** (IPC1-7): C07D231/00; C09K11/06; H05B33/14
	- European:	C07F5/02B; C09K11/06; H01L51/00M12H
Application number:	DE19996012968T 19990924	
Priority number (s):	GB19980020805 19980925; WO1999GB03201 19990924	
Also published as:	WO0018851 (A1) US6492526 (B1) JP2002525833 (A) EP1115808 (A1) EP1115808 (B1) more	

Abstract not available for DE69912968 (T2)
Abstract of corresponding document: WO0018851 (A1)

Organometallic complexes comprising a divalent lanthanide metal cation complexed with from one to three polydentate ligands which preferably contain one or more pyrazolyl groups, such as trispyrazolylborate anions, are useful in light emitting devices e.g., in electroluminescent flat panel displays. In the complexes, several classes of which are novel, the lanthanide metal is preferably Eu since the Eu complexes have the ability to exhibit bright electroluminescence ranging from yellow to orange to blue.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 12 968 T2** 2004.04.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 115 808 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 12 968.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB99/03201**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 947 674.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/18851**
(86) PCT-Anmeldetag: **24.09.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **06.04.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.07.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **19.11.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C09K 11/06**
H05B 33/14, C07D 231/00

(30) Unionspriorität:
9820805 **25.09.1998** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Isis Innovation Ltd., Summertown, Oxford, GB

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(72) Erfinder:
CHRISTOU, Victor, Oxford OX1 3QR, GB; SALATA, Oleg Victorovitch, Oxford OX1 3PJ, GB; SHIPLEY, Christopher, Driffield, East Yorkshire YO25 0NN, GB

(54) Bezeichnung: **ZWEIWERTIGE LANTHANIDKOMPLEXEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft zweiwertige Lanthanidmetall-Komplexe, Verfahren zu deren Herstellung und lichtemittierende Vorrichtungen bzw. Bauelemente, die die Komplexe enthalten.

[0002] Flachbildschirmanzeigen sind für viele gegenwärtige Anwendungen, einschließlich Laptop-Computer und „head up"-Displays, die kritische Schlüsseltechnologie, da sie gegenüber herkömmlichen Kathodenstrahlenröhren-Anzeigen, verschiedene potenzielle Vorteile, einschließlich Kompaktheit und niedrigen Stromverbrauch, bieten.

[0003] Momentan wird der Flachbildschirmanzeigen-Markt von der Flüssigkristall-Technologie dominiert, jedoch weisen diese Materialien verschiedene Nachteile auf, einschließlich geringe Arbeitssichtwinkel, schlechten Bildkontrast und hohen Stromverbrauch. Als alternative Technologie für Flachbildschirmanzeigen eröffnen elektrolumineszierende (EL) Anzeigen unter Verwendung von halbleitenden, organischen Polymeren das Potenzial von niedrigen Kosten, verbesserten Sichtwinkeln, besserem Kontrast und geringerem Stromverbrauch. Jedoch haben diese Materialien häufig breite Emissionsprofile, was eine schlechte Chromatizität und einen verminderten Wirkungsgrad der Vorrichtung bzw. des Bauelements ergibt.

[0004] Typischerweise ist eine Flachbildschirmanzeige eine Mehrschichtanordnung von strukturell wichtigen Filmen, bestehend aus einer transparenten Elektrode, Isolierung, Phosphor und Metallelektrode. Alle sind wichtige Materialien bei der Vorrichtungsherstellung, jedoch das einzige besonders wichtige Element bei der Entwicklung einer mehrfarbigen elektrolumineszierenden Vorrichtung ist der Phosphor.

[0005] Es ist bekannt, dass Organometallkomplexe als Phosphore in elektrolumineszierenden Bauelementen verwendet werden können. Beispielsweise beschreibt US 5552547 Komplexe von Aluminium, Gallium und Indium, worin einer der Liganden als ein „Einbau"-Fluoreszenzfarbstoff wirkt. Die Farbe von dem Licht, das von dem Komplex emittiert wird, wird durch den Liganden, der als der Farbstoff wirkt, bestimmt.

[0006] Auf Lanthanid basierende Materialien erreichten als Phosphore für Dünnfilm-Bauelemente Popularität, da sie gegenüber anderen lichtemittierenden Spezies verschiedene potenzielle Vorteile bieten: wie enge Emissionslinienbreiten, das Potenzial für Vorrichtungsstrukturen mit einem Wirkungsgrad größer als 25% und ausgezeichnete Farbtafel-Koordinaten gemäß Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). Bislang wurde in der Literatur von zwei verschiedenen Typen auf Lathanidmetall basierenden Phosphoren berichtet; jene, die auf anorganischen Matrizen im festen Zustand, dotiert mit kleinen Mengen des Lanthanidions und Molekularkoordinationskomplexen, basieren. Herkömmliche, anorganische Dünnfilm-EL-Bauelemente basieren auf Phosphoren im festen Zustand und diese Gruppe von Materialien ist unter allen EL-Bauelementen in der Literatur jene, die am ausgedehntesten untersucht werden. Leider erfordern diese Bauelemente im festen Zustand, die häufig auf dotierten II-VI-Materialien basieren, große Steuerspannungen und dies behindert ihre Entwicklung für tragbare Dünnfilmanzeigen, obwohl es Berichte von hinreichendem Funktionieren von Dünnfilm-Strukturen gibt. Kürzlich haben verschiedene Arbeitsgruppen die Stärke von molekularen Organometall-Phosphoren erkannt, um die Verarbeitungs- und Herstellungsvorteile von organischen Materialien mit emissiven Eigenschaften der Materialien im festen Zustand zu implementieren und Berichte über die Verwendung von Lanthanidkoordinationskomplexen als Hybrid-Materialien wurden zunehmend üblicher. Bis jetzt basierten diese Bauelemente fast ausschließlich auf dreiwertigen Europium-(rot-emittierend)- und Terbium-(grün-emittierend)-Komplexen mit zweizähnigen Sauerstoff-Donorliganden, wie Benzoesäurebenzoylund Acetylacetonat-Derivate.

[0007] M. A. Pavier et al., Thin Solid Films, 284–285 (1996) 644–647, beschreiben Elektrolumineszenz von Dysprosium- und Neodymium-enthaltenden Langmuir-Blodgett-Filmen. Das Metall ist in dem dreiwertigen Zustand in den Komplexen und der verwendete Ligand ist ein auf Pyrazolon basierendes Molekül, in dem das Binden an das Metall durch den Liganden über eine Anordnung vom ß-Diketonattyp stattfindet.

[0008] Der dreiwertige Europium-Komplex mit Phenanthrolin und Thenoyltrifluoroaceton wird in Sano et al., Jpn. J. Appl. Phys., Band 34 (1995), S. 1883–1887 und Campos et al. in J. Appl. Phys., Band 80, Nr. 12 (1996), S. 7144–7150, offenbart. Sowohl Sano et al. als auch Campos et al. lehren die Verwendung von Komplexen, um rotes Licht in elektrolumineszierenden Bauelementen bereitzustellen. Wie die von Pavier et al. offenbarten Komplexe, ist es der ß-Diketonat-Teil des Liganden, der an das Metall bindet. Elektrolumineszierende Bauelemente, die ein Seltenerdenmetall-Actinid oder organischen Übergangsmetallkomplex als ein elektrolumineszierendes Material enthalten, werden auch in WO 98/58037 beschrieben. Diese Komplexe enthalten als chelatisierende Gruppen vorzugsweise ß-Diketon- oder Dipyridylketon-Verbindungen.

[0009] Die Synthese und Struktur von Verbindungsnamen Bis(tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat)samarium(II) wird von Takats et al. in Organometallics 1993, 12, 4286–4288 beschrieben. Jedoch gibt es keine Erwähnung für die lichtemittierenden Eigenschaften der Verbindung, nur ihre Struktur und jene ihres Reaktionsprodukts mit Azobenzoh. Die Synthesen und Strukturen der Verbindungen Bis[hydrotris(3-tert.butyl-5-methylpyrazolyl)borato]samarium und Bis[hydrotris(3-tert.butyl-5-methylpyrazolyl)borato]ytterbium werden von Zhang et al in New J. Chem. 1995, 19, 573–585 beschrieben. Bestimmte Bis- und Mono-hydroxytris(pyrazolyl)borat-Komplexe von Samarium und Ytterbium werden auch von J. Takats, J. Alloys and Compounds 249 (1997) 52–55

beschrieben.

[0010] Lichtemittierende Bauelemente, die Lanthanid(III)-Komplexe enthalten, werden in WO 98/06242 beschrieben. Trispyrazolylborat-Komplexe von Nicht-Lanthanidmetallen werden auch erwähnt, jedoch nur als elektronentransportierende Wirte für Phosphore. Es gibt keine Erwähnung von der Verwendung von Trispyrazolylborat-Komplexen als Phosphore, von Komplexen von diesen Liganden mit Lanthanidmetallionen oder von Lanthanid(II)-Komplexen überhaupt.

[0011] Eines der mit den optischen Emissionen von dreiwertigen Lanthanidmetallionen verbundenen Probleme ist, dass sie durch relativ schwache verbotene Spin-f-f-Übergänge dominiert werden. Auch ist die Wellenlänge der Emission von diesen Übergängen im Allgemeinen unabhängig von dem Liganden in dem Komplex und ist deshalb schwierig durch Verändern der Beschaffenheit des Liganden einzustellen. Die vorliegende Erfindung löst diese Probleme mit dem Bereitstellen einer neuen Klasse von Lanthanidmetall-Komplexen zur Verwendung als Phosphore in lichtemittierenden Bauelementen, worin das Lathanidmetall im Oxidationszustand 2^+, d. h. es ist zweiwertig, vorliegt.

[0012] Folglich stellt die vorliegende Erfindung eine lichtemittierende Vorrichtung bereit, umfassend einen Komplex, enthaltend ein zweiwertiges Lanthanidmetallkation, komplexiert mit einem bis drei mehrzähnigen Liganden, worin jeder Ligand ein oder mehrere Pyrazolyl-Gruppen, gegebenenfalls substituiert und gegebenenfalls kondensiert mit einem substituierten oder unsubstituierten, heterocyclischen oder carbocyclischen, aromatischen oder nicht-aromatischen Ringsystem, wobei eines der Stickstoffatome der Pyrazolyl-Gruppen eine koordinative Bindung zu dem Metall bildet, umfasst.

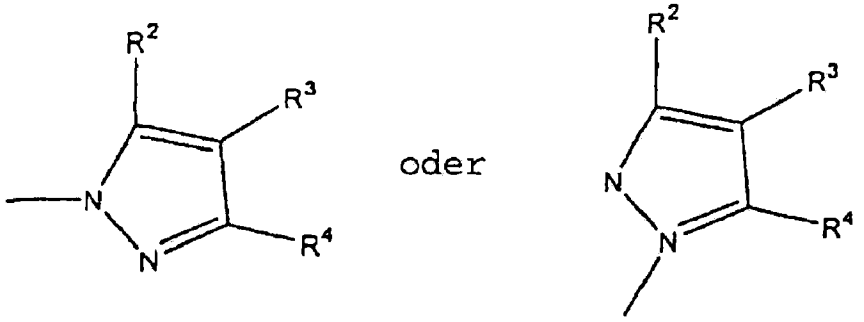
[0013] Im Gegensatz zu den Emissionen der dreiwertigen Lanthanidmetallionen können Emissionen aus dem Metall in dem zweiwertigen Zustand aus sowohl Inter-Schalenübergängen zwischen dem angeregten $4f^6 5d^1$-Zustand und dem $4f^7$-Grundzustand als auch Ladungsübertragung (CT)-Übergängen entstehen, wobei beide davon quantenmechanisch erlaubt sind, und deshalb potenziell sehr wirksam sind. Weiterhin ist im Gegensatz zum f-f-Übergang von dreiwertigen Spezies die Wellenlänge der Emission Liganden-abhängig und deshalb potenziell abstimmbar. Emissionslinienbreiten werden auch verbreitert, da der Übergang durch Differenzen in Metall-Ligand-Bindungslängen zwischen den Grund- und angeregten Zuständen des Moleküls beeinflusst wird.

[0014] Jeder Ligand in dem in der erfindungsgemäßen Vorrichtung verwendeten Komplex umfasst eine oder mehrere Pyrazolyl-Gruppen, gegebenenfalls substituiert und gegebenenfalls kondensiert mit einem substituierten oder unsubstituierten, heterocyclischen oder carbocyclischen, aromatischen oder nicht-aromatischen Ringsystem und eines der Stickstoffatome der Pyrazolyl-Gruppen bildet eine koordinative Bindung mit dem Metall. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist jeder Ligand ein Trispyrazolylborat-Anion, wobei die Pyrazolyl-Gruppen jeweils gegebenenfalls substituiert und gegebenenfalls kondensiert sind, mit einem substituierten oder unsubstituierten, heterocyclischen oder carbocyclischen, aromatischen oder nicht-aromatischen Ringsystem, das gegebenenfalls an dem Boratom substituiert ist.

[0015] Geeignete Komplexe zur Verwendung in der Erfindung sind wünschenswerterweise jene, der Formel (I):

$$[(Z(L)_3)_pM]A_q \quad (I)$$

worin
Z ein Kohlenstoffatom oder R^1-B-Fragment darstellt,
p 1 oder 2 ist,
q 2 – p ist und
A ein Gegenion darstellt.
R^1 bedeutet: (i) Wasserstoff, Aryl oder Aralkyl, jeweils gegebenenfalls substituiert mit einem bis fünf Halogen- oder C_1 bis C_6-Alkylgruppen; oder (ii) C_1 bis C_6-Alkyl, C_2 bis C_6-Alkenyl oder C_2 bis C_6-Alkinyl, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen
wobei jedes L kovalent an Z gebunden ist und unabhängig ausgewählt ist, aus der Gruppe der Formel (II) oder (III)



(II) (III)

worin R^2, R^3 und R^4 unabhängig ausgewählt sind, aus: (i) Halogen, Cyano, Nitro, Sulfono, Amino, C_1 bis C_6-Alkylamino, C_1 bis C_6-Alkylamido, Carboxyl, C_1 bis C_6-Alkyloxycarbonyl, Hydroxy, C_1 bis C_6-Alkoxy, C_1 bis C_6-Alkylcarbonyloxy, C_1 bis C_6-Alkylcarbonyl, C_1 bis C_6-Halogenalkoxy und Wasserstoff; (ii) Aryl oder Aralkyl, jeweils gegebenenfalls substituiert an dem Ring oder für Aralkyl an der Alkylen-Kette mit einer oder mehreren der vorstehend unter (i) erwähnten Gruppen; und (iii) C_1 bis C_6-Alkyl, C_2 bis C_6-Alkenyl oder C_2 bis C_6-Alkinyl, jeweils gegebenenfalls mit einer oder mehreren der vorstehend unter (i) und (ii) erwähnten Gruppen substituiert oder entweder R^2 und R^3 oder R^3 und R^4 so gebunden sind, dass sie ein kondensiertes, aromatisches oder nichtaromatisches Ringsystem mit dem Pyrazolyl-Ring von L bilden
und M ein zweiwertiges Lanthanidmetallion, ausgewählt aus Eu, Sm und Yb, darstellt, p vorzugsweise 2 ist.

[0016] Die erfindungsgemäße, lichtemittierende Vorrichtung kann eine Flachbildschirmanzeige sein.

[0017] Eine Vielzahl von Komplexen der Formel (I) wird als neu angenommen und werden auch durch die Erfindung bereitgestellt.

[0018] Der wie hierin verwendete Begriff „Alkyl" ist vorgesehen verzweigte und unverzweigte C_1 bis C_6-Gruppen und alicyclische Verbindungen für die C_3 bis C_6-Gruppen abzudecken. Die Begriffe „Alkenyl" und „Alkinyl" sind zum Abdecken von verzweigten und unverzweigten C_2-C_6-Gruppen vorgesehen, die eine oder mehrere ungesättigte C=C-Bindungen bzw. C≡C-Bindungen enthalten.

[0019] Der Begriff „Aryl" deckt aromatische C_6 bis C_{10}-Gruppen, wie Phenyl und Naphthyl, sowie Heterocyclen, wie Pyridyl, Furyl und Thiophenyl, ab. Der Begriff „Aralkyl" bedeutet C_1 bis C_3-Alkyl, substituiert mit Aryl, wie Benzyl.

[0020] Der Begriff „Halogen" bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod. von diesen ist Fluor das bevorzugte Halogen für die erfindungsgemäßen Komplexe.

[0021] M ist Eu (Europium), Sm (Samarium) oder Yb (Ytterbium), da von allen Lanthanidmetallen diese drei die stabilsten, zweiwertigen Verbindungen und Komplexe bilden. Die erfindungsgemäßen Eu-Komplexe sind besonders bevorzugt bezüglich ihrer Fähigkeit Lichtelektrolumineszenz zu zeigen, die, wie hierin offenbart, von gelb bis orange bis blau reichen kann.

[0022] Die in der Erfindung verwendeten Trispyrazolyl-Liganden wurden als besonders wirksam bezüglich ihrer sensibilisierenden Wirksamkeit gefunden, d. h. beim Überführen von Energie zu dem Metall in dem Anregungsschritt des lichtemittierenden (beispielsweise Elektrolumineszenz-) Verfahren. Sie verleihen auch hohe radiative Wirksamkeiten den Komplexen durch Bereitstellen von einigen nicht radiativen Durchgängen zur Entspannung (d. h. Energieverlust aus dem Metall in seinem angeregten Zustand). Einige von diesen Liganden wurden mitgeteilt. Dias et al., Inorg Chem, 1995, 34, 1975 und 1996, 35, 267 und Renn et al. Hely Chim Acta (1995), 78, 993 beschreiben die Synthese der fluorierten Trispyrazolylborat-Liganden. Julia et al., Organic Preparations and Procedures International, 16, 299, 1984 offenbaren die Herstellung von Trispyrazolylmethan-abgeleiteten Liganden. Die herkömmlichen Synthesewege von diesen Komplexen eröffnen weitere Vorteile für lichtemittierende Bauelemente dahingehend, dass diese Materialien in streng aneroben und wasserfreien Bedingungen hergestellt werden und somit Wasser und Sauerstoff aus der Vorrichtungsherstellung in allen Stufen ausgeschlossen sind. Es ist von Vorteil, da Wasser dafür bekannt ist, dass es die Photolumineszenz in molekularen Spezies löscht und sowohl Sauerstoff als auch Wasser eine verschlechternde Wirkung auf die Eigenschaften von lichtemittierenden Bauelementen aufweisen.

[0023] Die erfindungsgemäßen Komplexe werden im Allgemeinen hierin „organometallisch" genannt. Der Fachmann wird diesen Begriff allerdings auch synonym mit dem Begriff „Koordination" verwenden. Auch deckt der wie hierin verwendete Begriff „Komplex" sowohl neutrale Spezies als auch Verbindungen, die eine geladene Organolanthanid-Spezies als Teil eines Komplex-Salzes enthalten, ab.

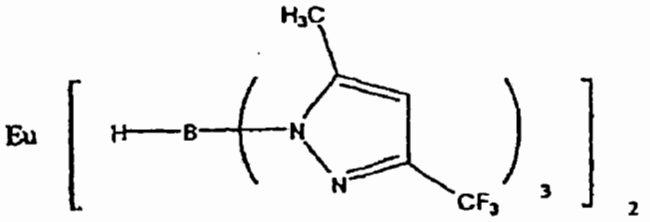
[0024] Das aus der lichtemittierenden Vorrichtung der Erfindung emittierte Licht kann durch verschiedene Mechanismen, wie Elektrolumineszenz, Photolumineszenz oder Kathodolumineszenz, erzeugt werden, wobei Elektrolumineszenz bevorzugt ist.

[0025] In den erfindungsgemäßen, lichtemittierenden Bauelementen können die Komplexe als ein dünner

Film des Komplexes selbst oder in Form einer Dispersion des Komplexes in einer Polymermatrix bereitgestellt werden. wenn eine Matrix verwendet wird, ist diese vorzugsweise von dem Typ, der herkömmlicherweise in lichtemittierenden (beispielsweise elektrolumineszierenden) Bauelementen verwendet wird und basiert auf Polymersystemen, wie Polyvinylcarbazol (PVK) oder Polymethylmethacrylat (PMMA), mit einem Loch-transportierenden Material, wie 2-(4-Biphenylyl)-5-(5-tert-butylbenzol)-1,3,4-oxadiazol (BBO). Die in der Erfindung verwendeten Organolanthanid-Komplexe können selbst als Elektronentransportierende Materialien getrennt von oder zusätzlich zu einem Phosphor in den lichtemittierenden Bauelementen wirken.

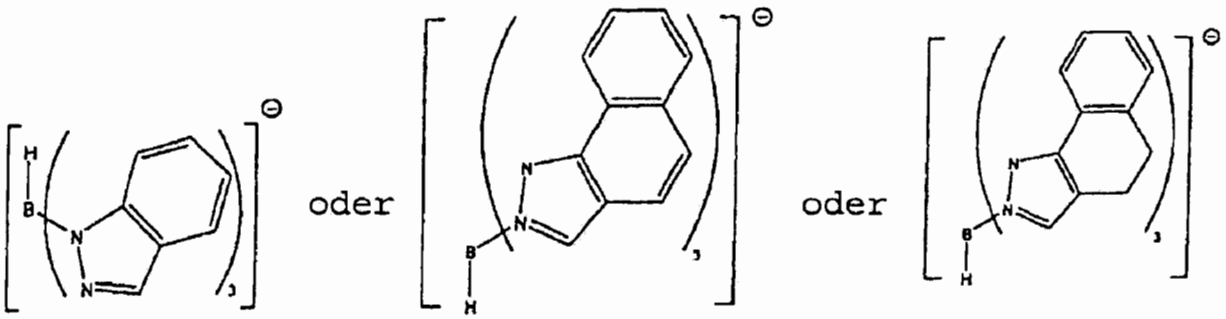
[0026] Die in den Komplexen der Formel (I) der vorliegenden Erfindung verwendeten Liganden ZL_3, worin R^4 und/oder R^2 $-(CX_2)_nX$ oder gegebenenfalls substituiertes, orthodihalogeniertes oder orthodiperhalogenmethyliertes Aryl darstellt, sind besonders vorteilhaft zur Verwendung in der erfindungsgemäßen, lichtemittierenden Vorrichtung, da sie Komplexe ohne Kohlenstoff-Wasserstoff (C-H)-Bindungen innerhalb 5 Å (0,5 nm) des Metallzentrums bereitstellen. Halten der C-H-Bindungen entfernt von dem Metallzentrum vermindert die Anzahl an nicht radiativen Durchgängen für die Entspannung der Komplexe und erhöhen somit ihre lichtemittierende Wirksamkeit.

[0027] In den Komplexen der Formel I sind R^4 und/oder R^2 geeigneterweise Trifluormethyl. Auch können R^4 und R^2 beide Methyl sein. R^3 kann Wasserstoff darstellen und R^2 Trifluormethyl. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung hat der organometallische Komplex die vorstehende Formel, worin Z H-B darstellt und mindestens eine der Gruppen L eine Pyrazolyl-Gruppe mit der vorstehenden Formel II oder III darstellt, worin mindestens einer von R^2, R^3 und R^4 eine Trifluormethyl-Gruppe darstellt. Vorzugsweise ist in jeder Gruppe L einer von R^2 und R^4 eine Trifluormethyl-Gruppe und der andere ist ausgewählt aus C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Aryl und Aralkyl, wie vorstehend definiert, und R^3 ist H. Ein spezielles Beispiel für einen solchen Komplex hat die Formel



[0028] Dieser spezielle Komplex, der hellblaue Lumineszenz unter UV-Bestrahlung zeigt, gehört zu einer Unterklasse von Europium-Verbindungen der Formel I mit mindestens einem Trispyrazolylborat-Liganden, der CF_3 und andere Ringsubstituenten enthält, die als Elektrolumineszenz-Phosphore verwendet werden können. Die Beschaffenheiten von anderen variablen Substituenten-Gruppen an den Pyrazolyl-Ringen wirkt, um die Eigenschaften des Komplexes, wie Flüchtigkeit, Löslichkeit und Loch- und Elektronen-transportierende Eigenschaften, abzustimmen. Es wurde auch gefunden, dass das Vorliegen der Trifluormethyl-Substituenten eine Schutzwirkung auf das Eu-Ion aufweist, wodurch somit die Komplexe für Luft und Feuchtigkeit stabiler gemacht werden, selbst beim Aussetzen für einige Wochen.

[0029] Als eine Alternative zu dem Vorstehenden kann ZL_3 sein:



[0030] Die erhöhte Konjugation der kondensierten bi- und poly-cyclischen Systeme kann für Elektronenübertragung innerhalb des Komplexes vorteilhaft sein.

[0031] Die Komplexe der Formel I hat vorzugsweise p gleich 2 und q gleich Null, sodass sie insgesamt neutral sind. Neutrale Komplexe sind besonders verwendbar, da sie relativ leicht verdampft werden, und somit leicht zu reinigen und als ein dünner Film, beispielsweise in der lichtemittierenden Vorrichtung, abzuscheiden sind. Wenn die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Komplexe jedoch positiv geladen sind, können sie durch Verbindungen, die in den Komplexen ein Gegenion enthalten, bereitgestellt werden. Das Gegenion sollte vorzugsweise keine nicht-radiativen Durchgänge zur Entspannung des Metalls bereitstellen. Deshalb ist es bevorzugt, dass das Gegenion keine Bindungen zwischen Wasserstoff und anderen Atomen, wie Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen, enthalten sollte. Trifluormethylsulfonat, CF_3SO_3, Halogenid (Fluorid, Chlorid, Bromid oder

SDC EX. 1002 - 605/1378

Jodid), Nitrat, NO_3^- und Perchlorat, ClO_4^-, sind geeignete Gegenionen für diesen Zweck.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung als ein Verfahren zum Herstellen des erfindungsgemäßen Komplexes, wie in Formel I definiert, außerdem bereit, dass die Schritte des Umsetzens von M^{2+}-Ionen (d. h. zweiwertige Lanthanidionen) mit ZL_3-Anionen in Lösung und Abtrennen des Komplexes aus dem Reaktionsgemisch umfasst.

[0033] Das Verfahren wird in einem geeigneten Lösungsmittel (beispielsweise einem aprotischen Lösungsmittel, wie THF) bei etwa oder oberhalb Raumtemperatur bis zu dem Siedepunkt des Lösungsmittels für einen ausreichenden Zeitraum, um eine geeignete Menge des Komplexes, vorzugsweise unter Rühren, zu bilden, ausgeführt. Wenn der Komplex in dem Lösungsmittel für die Reaktion unlöslich ist, kann er aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration entfernt werden und anschließend, wenn es neutral ist, durch Sublimation (vorzugsweise bei vermindertem Druck) oder Kristallisation aus einem weiteren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gereinigt werden. Der Komplex kann aus dem Lösungsmittel für die Reaktion entweder selbst oder als ein gemischtes Salz (beispielsweise als ein Metallat mit anderen Ionen in der Lösung) ausgefällt werden. Wenn der Komplex in dem Lösungsmittel für die Reaktion löslich ist, kann er von beliebigen unlöslichen Nebenprodukten (falls vorliegend) durch Filtration getrennt werden oder als ein Feststoff durch Verdampfen des Reaktionslösungsmittels (vorzugsweise unter vermindertem Druck) erhalten werden. Wiederum kann der Komplex durch Sublimation oder Kristallisation gereinigt werden.

[0034] Um das Vorliegen von Wassermolekülen in dem Komplex zu vermeiden, was nicht-radiative Relaxationswege bereitstellen könnte, wird das Verfahren vorzugsweise unter wasserfreien Bedingungen ausgeführt. Es kann ebenfalls vorteilhaft sein, Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch durch Ausführen des Verfahrens unter einer Inertgas-Atmosphäre, beispielsweise von Stickstoff oder Argon, auszuschließen.

[0035] Das Verfahren kann über die nachstehende Reaktion ausgeführt werden:

$$pM'ZL_3 + MA_2 \rightarrow (ZL_3)_pMA_q + pM'A$$

worin M' ein einwertiges Metall, wie ein Alkalimetall, beispielsweise Natrium oder Kalium, oder Thallium, oder Silber (als Tl^+ bzw. Ag^+) darstellt.

[0036] p, M, Z und L sind wie vorstehend definiert und q ist 2 – p, und A ist ein Gegenion.

[0037] In einer bevorzugten Version des Verfahrens werden zwei äquivalente $M'ZL_3$ in einem Lösungsmittel suspendiert oder gelöst und werden mit einem Äquivalent eines zweiwertigen Lanthanid-Salzes behandelt. Das Reaktionsgemisch wird für einen Zeitraum zwischen einer und 100 Stunden entweder bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur von bis zu dem Siedepunkt des Lösungsmittels unter Standard-Bedingungen gerührt.

[0038] Die beigefügten Zeichnungen erläutern mit Hilfe von nur dem Beispiel die vorliegende Erfindung. In den Zeichnungen:

[0039] **Fig.** 1 zeigt schematisch die verwendeten erfolgreichen und nicht erfolgreichen Strukturen zum Herstellen einer EL-Vorrichtung gemäß der Erfindung;

[0040] **Fig.** 2 ist eine Kurve von Strom-Spannungseigenschaften einer erfindungsgemäßen Vorrichtung; und

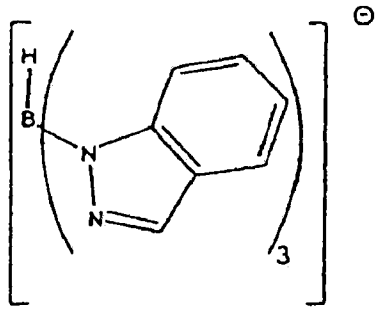
[0041] **Fig.** 3 zeigt die Spektren von W-VIS-Absorption und Photolumineszenz eines Komplexes der Erfindung zusammen mit dem EL-Spektrum für den gleichen Komplex in einer EL-Vorrichtung der Erfindung.

[0042] **Fig.** 4 zeigt das PL-Emissionsspektrum des in Beispiel 7 hergestellten Komplexes $Eu[Tp(CF_3, CH_3)]_2$.

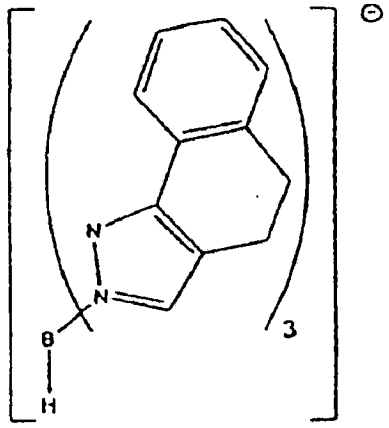
BEISPIELE

[0043] Die nachstehenden Verbindungen werden in abgekürzter Form, wie nachstehend in den Beispielen ausgewiesen, angegeben.

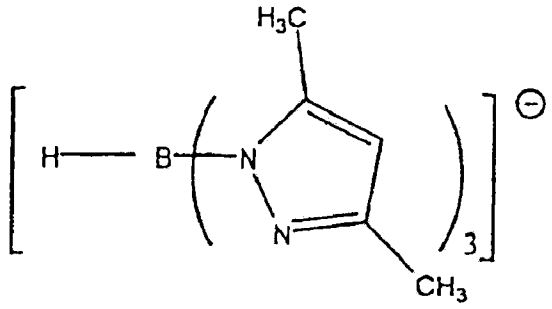
Tind =



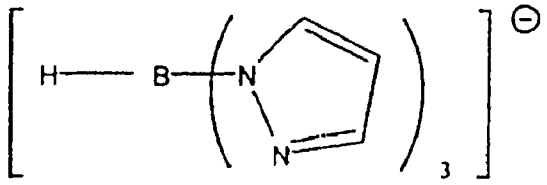
Tp^{12} =



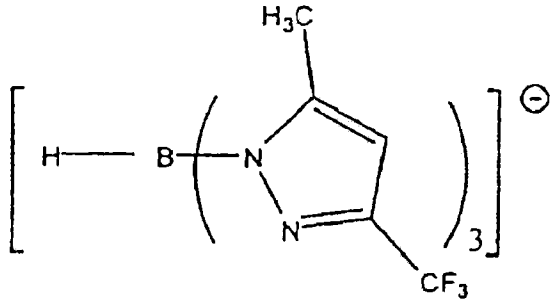
Tp* =



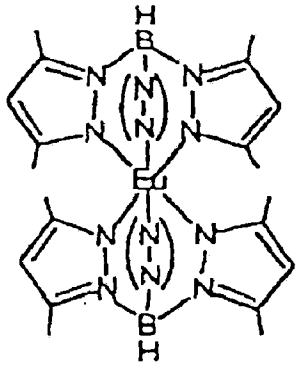
Tp =



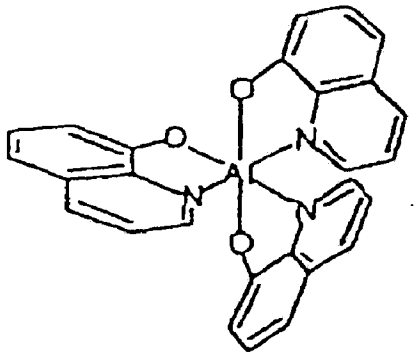
Tp (CF_3,CH_3) =



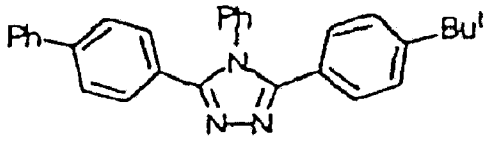
$EuTp^*_2$ =



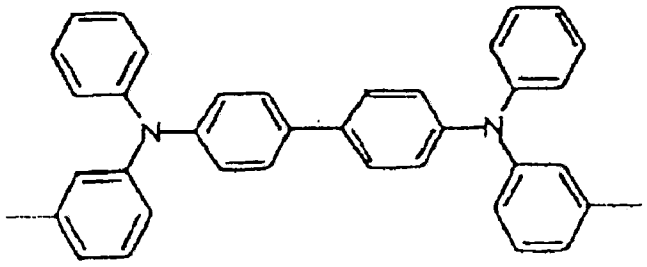
Alq =



TAZ =



TPD =



BEISPIEL 1

Herstellung von Bis(tris(dimethylpyrazolyl)borat)europium (II) (EuTp*2)

[0044] Bis(tris(dimethylpyrazolyl)borat)europium (II), (Tp^*_2Eu,1b) wurde in nahezu quantitativen Ausbeuten durch Reaktion von $EuI_2(THF)_2$ mit einer stöchiometrischen Menge KTp* (d. h. $K[HB(C_5H_7N_2)_3]$) in THF hergestellt. Das Produkt fiel aus der Lösung als sein KI-Metallat, 1a, als ein helloranges Pulver, das in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich war, aus. Sublimation von 1a in einem Hochvakuum spaltete das Metallat unter Bereitstellen des homoleptischen Komplexes 1b, als ein helloranges, mikrokristallines Pulver, das in THF löslich ist. Die Zusammensetzung von diesem paramagnetischen Material wurde durch Massenspektroskopie, Elementaranalyse und Vergleich ihres IR-Spektrums mit jenem des strukturell analogen Sm(II)-Derivats verifiziert. Photolumineszenz-(PL)-Messungen von sowohl 1a als auch 1b bei Raumtemperatur waren identisch und zeig-

ten breite Emission bei λ_{max} 596 nm (100%) mit einer vollen Breite bei halber maximaler (FWHM) Längenbreite von 50 nm und weniger intensiver (5%) Emission bei λ_{max} 430 nm.

[0045] Eine Lösung von $EuI_2(THF)_2$ (1,1 g, 2,0 mMol) in THF (30 ml) wurde tropfenweise zu einer Lösung von KTp* (1,33g, 4,0 mMol) auch in THF (30 ml) bei Raumtemperatur gegeben. Ein helloranger Niederschlag des metallierten Komplexes bildete sich sofort. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der hellorange Rückstand wurde mit THF (2 × 20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet unter Gewinnung des analytisch reinen Metallats (d. h. des Addukts 1b mit Kaliumjodid) 1a als ein helloranger, mikrokristalliner Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute (1,83 g, 96%). Sublimation bei 100°C unter Hochvakuum (10^{-5} mTorr) lieferte den orangen, homoleptischen Komplex 1b quantitativ. Sowohl 1a als auch 1b wurden ohne weitere Reinigung für die EL-Untersuchungen verwendet. Analyse berechnet für $C_{30}H_{44}B_2EuN_{12}$: C, 48,3 : H, 5,94; N, 22,5; Eu, 20,4; B, 2,90; Gefunden: C, 47,4; H, 5,88; N, 22,1; Eu, 19,9; B, 2,98: PL (fest) [nm] 430 (5%), 596 (100%); λ_{max} [nm] 216 (100%), 410 (5%); ν_{max} (Nujol) [cm^{-1}]; 2526 (m), 1734 (w), 1577 (vs), 1440 (s), 1417 (s), 1365 (s), 1346 (s), 1192 (vs), 1140 (w), 1073 (s), 1037 (s), 986 (m), 829 (m), 697 (m), 667 (w), 654 (m). FAB-MS 747 (3%), 450 (3%), 299 (37%), 203 (100%).

BEISPIEL 2

$SmTp^*_2$

[0046] SmI_2.2THF (0,45 g, 0,86 mMol) in THF (25 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von KTp* (0,545 g, 1,64 mMol) in THF (25 ml) gegeben. Ein roter, unlöslicher Feststoff wurde sofort gebildet. Die Reaktion wurde nur in einem spekulativen Maßstab zum Untersuchen von beliebigen Photolumineszenz-Eigenschaften ausgeführt.

BEISPIEL 3

$YbTp^*_2$

[0047] 1 g (4,1 mMol) $YbCl_2$ und 2,724 g (8,2 mMol) KTp* wurden unter Stickstoff vermischt. 50 ml THF wurden zugegeben unter Gewinnung einer milchigen Lösung, die graue Flocken von $YbCl_2$ enthielt, dieses Gemisch wurde 24 Stunden rühren lassen. Nach Rühren wurde das Gemisch rot und schien ein metallisch-graues Pulver zu enthalten. Die rote Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt unter Bereitstellen von 1,85 g eines rosa-farbenen Feststoffs.

BEISPIEL 4

$EuTind_2$

[0048] EuI_2.2THF (1,1 g, 2 mMol) wurde trocken mit KTind (1,609 g, 4 mMol) gemischt und 50 ml THF wurden unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde sofort orange und wurde 24 Stunden rühren lassen. Ungleich $EuTp^*_2$ war das Produkt in THF löslich. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und das orange Produkt in Et_2O extrahiert. Dieser Extrakt wurde vom Lösungsmittel abgestreift, unter Gewinnen von 1,57 g eines matt orangefarbenen Feststoffs.

BEISPIEL 5

$EuTp^{12}2$

[0049] EuI_2.2THF (1,1 g, 2 mMol) und KTp^{12} (2,234 g, 4 mMol) wurden vermischt und 50 ml THF wurden zugegeben, unter Gewinnung einer gelben Lösung, die man übernacht rühren ließ. Die gelbe Lösung wurde von einem weißen Niederschlag (vermutlich KI) abfiltriert und aufkonzentriert, und dann bei –30°C in einem Versuch zum Kristallisieren des gewünschten Produkts gekühlt. Dieses Verfahren ergab eine weitere Ausfällung von KI und die Lösung wurde erneut filtriert, aufkonzentriert und mit dem gleichen Ergebnis gekühlt. Das Erhitzen der Lösung führte zu einer Änderung in der Farbe von gelb zu orange, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum lieferte 2,759 eines orange-gelben Feststoffs, der beim Stehen unter Argon braun wurde.

BEISPIEL 6

$EuTp_2$

[0050] EuI_2.2THF (1 g, 1,8 mMol) und KTp (0,917 g, 3,6 mMol) wurden trocken vermischt und 50 ml THF zugegeben, unter Gewinnung einer hellgelben Lösung, die man übernacht rühren ließ. Filtration und Verdampfung von Lösungsmittel unter Vakuum lieferten einen gelb-orangen Feststoff.
Ausbeute: 0,95g
Elementaranalyse berechnet für $C_{18}H_{20}B_2EuN_{12}$ (%):
C, 37,4; H, 3,5; B, 3,7; Eu, 26,3; N, 29,1.
Gefunden: C, 41,1; H, 4,8; N, 23,2; B, 1,7; Eu, 19,4.
[0051] Die Diskrepanz in diesen Zahlen schlägt Koordination von etwa 3 THF-Molekülen vor. Probleme können auch aufgrund der Luftempfindlichkeit der Verbindung auftreten.

BEISPIEL 7

A. Herstellung von 3-Trifluormethyl-5-methylpyrazol

[0052] Zu 1,1,1-Trifluor-2,4-pentadion (15,14g, 98 mMol) in MeOH (200 ml) wurde Hydrazinmonohydrat (4,92g, 98 mMol) in MeOH (50 ml) und c.HCl (1,3 ml, 32%) gegeben. Die erhaltene, klare Lösung wurde 12 Stunden rühren lassen. Entfernung von Lösungsmittel durch Destillation bis zu 200°C ergab ein klares Öl, das beim Stehen kristallisierte. Diese Kristalle wurden in Et_2O gelöst, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel untervermindertem Druck entfernt. Der erhaltene, weiße Feststoff wurde bei 80°C und 10^{-2} mbar sublimiert unter Gewinnung des reinen Pyrazols als einen weißen Feststoff (10,91 g, 73 mMol, 74%).

B. Herstellung von Kaliumtris(3-trifluormethyl-5-methylpyrazolyl) borat ($KTp(CF_3, CH_3)$)

[0053] KBH_4 (0,58 g, 10,8 mMol) und 3-Methyl-5-trifluormethylpyrazol (5,0 g, 36,8 mMol) wurden unter Stickstoff vermischt. 5 ml Decalin wurden unter Ar zugegeben. Dieses Gemisch wurde unter Rühren für 334 Stunden auf 180°C erhitzt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mit zwei 25 ml-Portionen von trockenem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde dann in 50 ml trockenes THF extrahiert und filtriert. Entfernung des THF ergab das reine Produkt (1,155 g, 2,3 mMol, 21%).
NMR-Daten
Proton-NMR:
Lösungsmittel DMSO-d6
6,24 ppm (1H, s, Pyrazol-Proton)
1,89 ppm (3H, s, CH_3)
^{19}F-NMR:
–60 ppm (s, CF_3)
^{11}B-NMR:
Lösungsmittel $CDCl_3$
–3,5 ppm (d, BH)
Fp. ~240°C (zersetzt)
IR Nujol-Verreibung 2527 cm^{-1}
MS 499 (Stammion) stimmt mit Isotopen-Stimulierung von m+ überein.

C. Herstellung von Eu $[Tp(CF_3, CH_3)]_2$

[0054] Die Komplexe wurden durch Umsetzen von zwei Äquivalenten KTp (CF_3, CH_3) mit EuI_2. THF in THF für 24 Stunden hergestellt. Dann wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt, der feste Rückstand zweimal mit Diethylether gewaschen, getrocknet und dann bei 220°C und 10^{-3} bar sublimiert, unter Gewinnen des reinen Komplexes. Der erhaltene Komplex zeigte hellblaue Lumineszenz unter UV-Bestrahlung (**Fig.** 4).

BEISPIEL 8

Herstellung der elektrolumineszierenden (EL)-Vorrichtung

[0055] Indium-Zinnoxid (ITO)-beschichtetes Glas mit niedrigem Widerstand wurde in 1" × 1" (2,54 cm × 2,54 cm) Platten geschnitten und 10 Minuten in Waschmittel, desionisiertem Wasser, Aceton und Methanol Ultraschall-gereinigt und dann in einem Strom von trockenem Stickstoff getrocknet. Nach Reinigen wurden die Sub-

strate innerhalb eines Vakuum-Verdampfers mit einem Grunddruck, besser als 1×10^{-6} Torr (1,33 nbar) angeordnet und die organischen Schichten wurden nacheinander aus Mo-Booten mit einer Abscheidungsgeschwindigkeit von 0,1–0,4nm/s, wie durch einen geeichten, kristalldicken Monitor gemessen, verdampft. Die Substrate wurden bei Raumtemperatur während der Verdampfung gehalten. Nach Abscheidung der organischen Schichten wurden die Strukturen zu einem zweiten Verdampfer überführt, wo eine Anordnung von 0,5 mm Durchmesser Al-Kontakten durch eine Schattenmaske zu einer Dicke von 150 nm verdampft wurden.

[0056] Alle elektrischen Tests und optischen Messungen wurden unter Umgebungsbedingungen ohne auf die Bauelemente angewendete Schutzbeschichtung ausgeführt. EL-Messungen wurden unter Vorwärtsvorspannung (ITO positiv) ausgeführt, unter Emissionsausstoß wurde in Vorwärtsrichtung durch die transparente ITO-Elektrode betrachtet. Die Stromspannungs (I-V)-Eigenschaften wurden mit einer programmierbaren Thurlby-Thandar TSX3510P-Gleichstromquelle und einem programmierbaren Keithley 617-Elektrometer, beide gesteuert durch IBMkompatible PC über IEEE488-Interface, gemessen. EL-Eigenschaften von Bauelementen, einschließlich Spektral- und Stromabhängigkeiten des Lichtausstoßes wurden mit einem LOT-Oriel Instaspec™ IV ladungsgekoppelten Bauelement (CCD)-Detektor, angeschlossen an einen Multispec™ 1/8 M-Spektrographen von Oriel mit 400 Linien/mm-Gittereinteilung, gemessen. Eine faserverbundene Signaloptik wurde zum Fokussieren des Bildes der Vorrichtung zu dem Eintreten des Spektrographen verwendet. Das System wurde mit einer Oriel 200 W QTHgeeichten Lampe, angeschlossen an eine radiometrische Stromquelle von Oriel von 300 W geeicht. Die Werte von Strahlung und Luminanz wurden auch mit einem International Light IL1700-Forschungsradiometer, ausgestattet mit einem geeichten Si-Photodetektor, gemessen. Lösungs-PL-Spektren wurden unter Verwendung eines Perkin-Elmer-LS50B-Spektrophotometers aufgezeichnet. IR-Spektren wurden unter Verwendung eines Perkin Elmer 1710 FTIR-Spektrometers als Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten aufgezeichnet. Lösungs-UV-VIS-Spektren wurden unter Verwendung eines Perkin Elmer Lambda 19 UV-VIS-NIR-Spektrometers als THF-Lösungen aufgezeichnet.

[0057] Sowohl 1a als auch 1b wurden verdampft unter Bildung von Dünnfilmen ohne bemerkenswerten Unterschied der Vorrichtungseigenschaften. Folglich wurden alle Bauelemente aufgrund der Einfachheit der Synthese aus 1a hergestellt. Verschiedene Vorrichtungsstrukturen wurden zum Erstellen der Dünnfilmeigenschaften von 1a hergestellt.

[0058] Einzel- und Doppelschichtstrukturen ohne eine Lochtransportierende Schicht (HTL) (**Fig.** 1b) erzeugten keine EL. Die Einführung eines HTL (N,N'-Diphenyl-N-N'-bis-(3-methyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin) (TPD)) in eine Einschicht-Vorrichtung von 1b (**Fig.** 1c) ergab eine schwache EL mit breiten Komponenten in den blauen und orangen Bereichen des sichtbaren Spektrums. Dies stimmt mit der Ladungsrekombination an der TPD/Ib-Heterojunktionsgrenzfläche überein. Mehrschichtstrukturen, die sowohl TPD als auch Tris(8-quinolato-N,O)aluminium(III) (Alq) enthalten (**Fig.** 1d), zeigten EL mit orange und grünen Komponenten, was Ladungsrekombination in sowohl den Alq als auch 1b-Schichten vermuten lässt. Wenn die Dicke der Alq-Schicht sank, sank die Intensität der Grün-Emission ebenfalls. Da Ladungstransport durch die Phosphor-Schicht in das ETL aufzutreten schien, und dies unter Vermindern der Vorrichtungswirksamkeit erfolgte, wurde die Struktur modifiziert, um ETL mit lochblockierenden Eigenschaften einzuschließen (**Fig.** 1e). Dieses Verfahren wurde von anderen als ein wirksames Verfahren zum Verbessern von EL in Vorrichtungen bzw. Bauelementen mitgeteilt, wenn Ladungstransport durch Schichten ein Problem ist. Folglich beobachteten wir in unserem System eine verbesserte Bauelementleistung, wenn 3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ) als eine solche Schicht verwendet wurde. Der in dieser Arbeit getestete optimale Bauelementaufbau war eine 10 nm-Schicht von 1b, bedampft auf ein ITO-Substrat, das vorher auch durch Bedampfung mit einer 40nm-Schicht von TPD beschichtet wurde. Eine 20nm-Schicht von TAZ wurde oben auf die 1b-Schicht bedampft und der katodische Kontakt erfolgte durch Bedampfen einer Schicht von Al oben auf den TAZ. Eine typische Strom-Spannungseigenschaft für diese Vorrichtung wird in **Fig.** 2 gezeigt.

[0059] Das EL-Spektrum für die Emission aus der Vorrichtung wird in **Fig.** 3 angegeben. Diese Figur zeigt auch die Spektren von UV-VIS-Absorption und Photolumineszenz von 1b.

[0060] Unter diesen Bedingungen zeigte die Vorrichtung orange Elektrolumineszenz (**Fig.** 3) mit einer maximalen Lumineszenz von 10 cd/m^2 bei einer Stromdichte von 20 mA/cm^2, dies entspricht einer äußeren Quantenwirksamkeit von 0,01% und ist vergleichbar mit jener, die in anderen molekularen Lanthanid-basierenden Bauelementen gesehen wurde. Die 1931 CIE-Koordinaten der Emission waren x = 0,5418 und y = 0,4500. Die Luminanz war direkt proportional dem Strom zwischen 0,075 mA und 0,5 mA. Das EL-Spektrum der Vorrichtung befindet sich nahe dem PL-Spektrum von 1b was vermuten lässt, dass Emission aus dem Europium-Komplex entsteht. Das EL-Spektrum ist auch stark an der langen Wellenlängenseite der Emission verbreitert. Solche Merkmale sind normalerweise mit der Bildung eines Exciplex oder Heterogenezitäten entweder in der emittierenden Schicht oder bei Schichtjunktionen verbunden und können in diesem Fall aus der TPD/1b-Wechselwirkung an der Heterostrukturgrenzfläche in der Vorrichtung entstehen.

[0061] Die durch die vorliegende Erfindung bereitgestellten, neuen, zweiwertigen Organolanthanidkomplexe sind hoffnungsvolle abstimmbare, flüchtige Phosphore für Dünnfilm-Bauelemente.

Patentansprüche

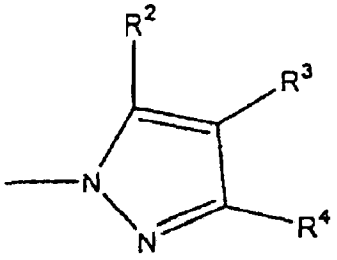
1. Lichtemittierende Vorrichtung, umfassend einen Komplex, enthaltend ein zweiwertiges Lanthanidmetallkation, komplexiert mit einem bis drei mehrzähnigen Liganden, worin jeder Ligand eine oder mehrere Pyrazolyl-Gruppen, gegebenenfalls substituiert und gegebenenfalls kondensiert mit einem substituierten oder unsubstituierten, heterocyclischen oder carbocyclischen, aromatischen oder nicht-aromatischen Ringsystem, wobei eines der Stickstoffatome der Pyrazolyl-Gruppen eine koordinative Bindung zu dem Metall bildet, umfasst.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Liganden Trispyrazolylborat-Anionen darstellen, wobei die Pyrazolyl-Gruppen gegebenenfalls substituiert und gegebenenfalls kondensiert sind, mit einem substituierten oder unsubstituierten, heterocyclischen oder carbocyclischen, aromatischen oder nicht-aromatischen Ringsystem, gegebenenfalls substituiert an dem Boratom.

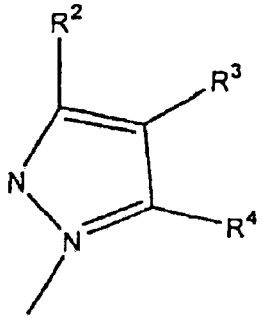
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Komplex die Formel (I) aufweist:

$[(Z(L)_3)_pM]A_q$ (I)

worin
Z ein Kohlenstoffatom oder R^1-B-Fragment darstellt,
p 1 oder 2 ist,
q 2 – p ist und
A ein Gegenion darstellt,
R^1 bedeutet: (i) Wasserstoff, Aryl oder Aralkyl, jeweils gegebenenfalls substituiert mit einem bis fünf Halogenatomen oder C_1 bis C_6-Alkylgruppen; oder (ii) C_1 bis C6-Alkyl, C_2 bis C6-Alkenyl oder C_2 bis C_6-Alkinyl, jeweils gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen,
wobei jedes L kovalent an Z gebunden ist und unabhängig ausgewählt ist aus einer Gruppe der Formel (II) oder (III)



oder



(II) (III)

worin R^2, R^3 und R^4 unabhängig ausgewählt sind, aus: (i) Halogen, Cyano, Nitro, Sulfono, Amino, C_1 bis C_6-Alkylamino, C_1 bis C_6-Alkylamido, Carboxyl, C_1 bis C_6-Alkyloxycarbonyl, Hydroxy, C_1 bis C_6-Alkoxy, C_1 bis C_6-Alkylcarbonyloxy, C_1 bis C6-Alkylcarbonyl, C_1 bis C_6-Halogenalkoxy und Wasserstoff; (ii) Aryl oder Aralkyl, jeweils gegebenenfalls substituiert an dem Arylring oder für Aralkyl, an der Alkylen-Kette mit einer oder mehreren der vorstehend unter (i) erwähnten Gruppen; und (iii) C_1 bis C_6-Alkyl, C_2 bis C_6-Alkenyl oder C_2 bis C_6-Alkinyl, jeweils gegebenenfalls mit einer oder mehreren der vorstehend unter (i) und (ii) erwähnten Gruppen substituiert oder entweder R^2 und R^3 oder R^3 und R^4 so gebunden sind, dass sie ein kondensiertes, aromatisches oder nichtaromatisches Ringsystem mit dem Pyrazolyl-Ring von L bilden
und M ein zweiwertiges Lanthanidmetallion darstellt, wobei das Lanthanidmetall Eu, Sm oder Yb darstellt.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei M Eu darstellt.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei R^4 und/oder R^2 $-(CX_2)_nX$ darstellt, worin n 0 oder eine positive, ganze Zahl von 1 bis 6 ist und X Halogen oder orthohalogeniertes oder orthodiperhalogenmethyliertes Aryl darstellt.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, wobei R^4 und/oder R^2 Trifluormethyl darstellen.

7. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei R^4 und R^2 beide Methyl darstellen.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei R^3 Wasserstoff darstellt.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei Z H-B darstellt.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei p 2 ist und q 0 ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 3, wobei der Komplex die Formel I aufweist, worin Z H-B darstellt und mindestens eine der Gruppen L eine Pyrazolyl-Gruppe der Formel II oder III darstellt, worin mindestens einer von R^2, R^3 und R^4 eine Trifluormethyl-Gruppe darstellt.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei für jede Gruppe L einer von R^2 und R^4 eine Trifluormethyl-Gruppe darstellt und der andere aus C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Aryl und Aralkyl ausgewählt ist, R^3 H darstellt und M Eu darstellt.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die eine Flachbildschirmanzeige darstellt.

14. Organometallischer Komplex der Formel (I)

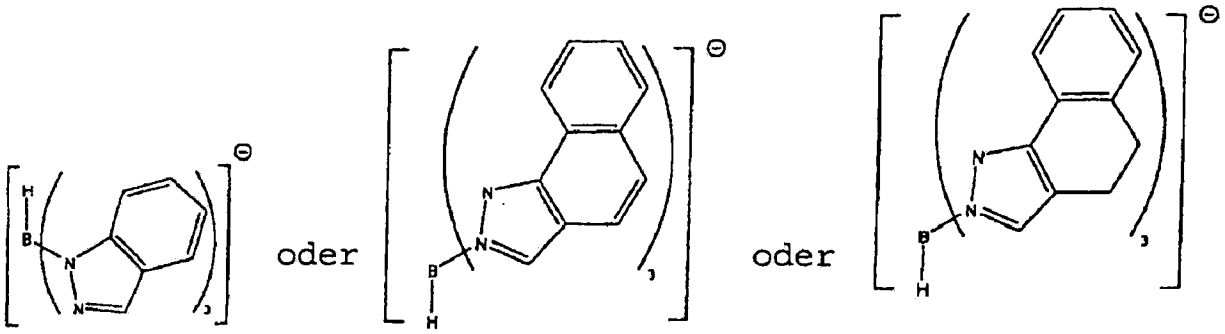
$[(Z(L)_3)_pM]Aq$ (I)

worin Z, p, R^1, R^2, R^3, R^4, L, A, q und M wie in Anspruch 3 definiert sind,
mit der Maßgabe, dass wenn p 2 ist und Z HB darstellt:
(i) wenn R^3 Wasserstoff darstellt, R^2 und R^4 nicht beide Wasserstoff oder beide Methyl darstellen;
(ii) wenn R^3 Wasserstoff darstellt und einer von R^2 und R^4 Wasserstoff darstellt, der andere nicht Phenyl oder 2'-Thienyl darstellt; und
(iii) wenn R^2 Methyl darstellt und R^3 Wasserstoff darstellt, R^4 nicht $-C(CH_3)_3$ darstellt.

15. Komplex nach Anspruch 14, wobei M Eu darstellt.

16. Komplex, entweder nach Anspruch 14 oder Anspruch 15, worin Z H-B darstellt.

17. Komplex nach einem der Ansprüche 14 bis 16, worin ZL_3



darstellt.

18. Komplex nach einem der Ansprüche 14 bis 17, worin p 2 ist, und q 0 ist.

19. Komplex nach Anspruch 14, worin Z H-B darstellt und mindestens eine der Gruppen L eine Pyrazolyl-Gruppe der Formel II oder III darstellt, worin mindestens einer von R^2, R^3 und R^4 eine Trifluormethyl-Gruppe darstellt.

20. Komplex nach Anspruch 19, worin in jeder Gruppe L einer von R^2 und R^4 eine Trifluormethyl-Gruppe darstellt und der andere aus C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, Aryl und Aralkyl ausgewählt ist, R^3 H darstellt und M Eu darstellt.

21. Verfahren zum Herstellen des Komplexes nach einem der Ansprüche 14 bis 20, umfassend die Schritte des Umsetzens von M^{2+}-Ionen mit ZL_3^--Ionen in Lösung und Abtrennen des Komplexes aus dem Reaktionsgemisch.

22. Verfahren nach Anspruch 21, das unter im Wesentlichen wasserfreien Bedingungen ausgeführt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

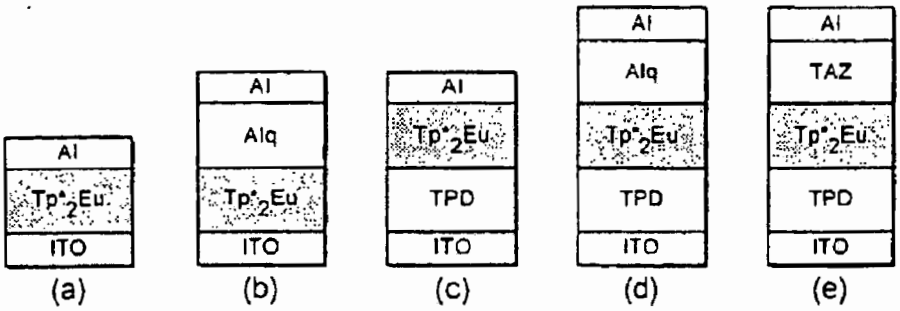


FIG. 1

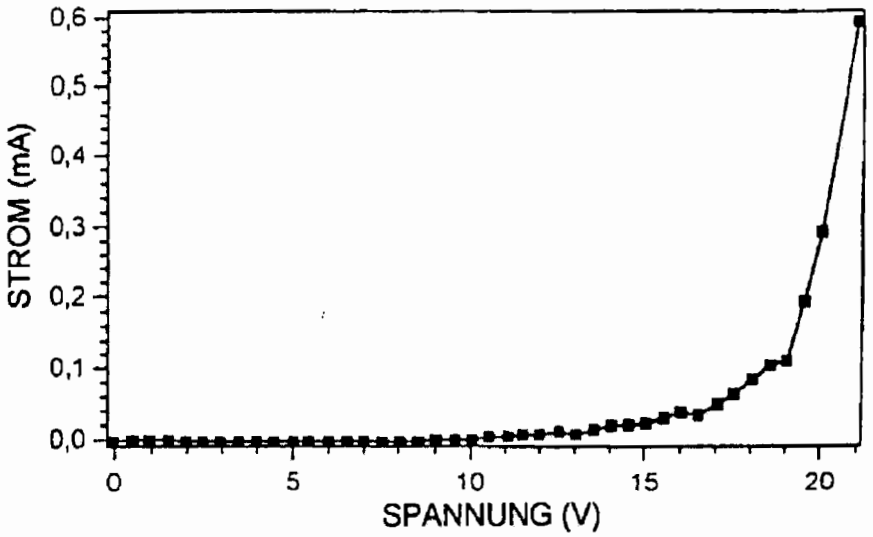


FIG. 2

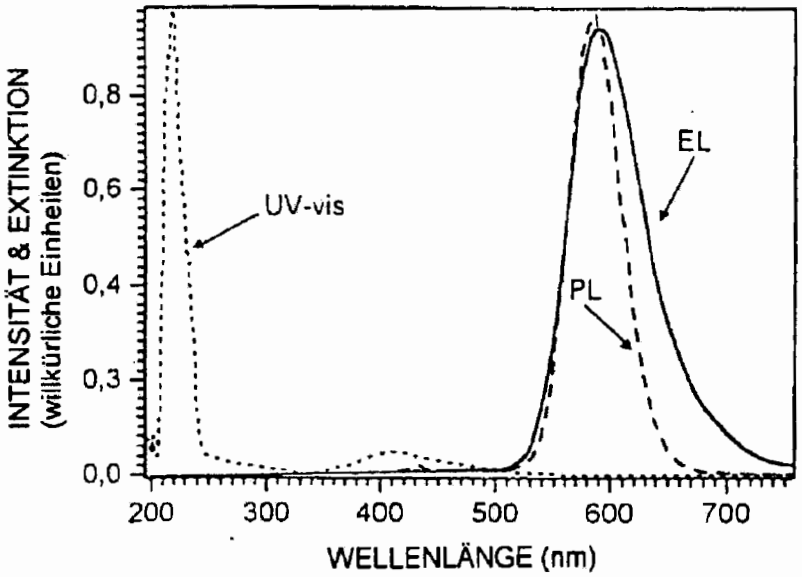

INTENSITÄT & EXTINKTION
(willkürliche Einheiten)
0,0
0,3
0,4
0,6
0,8
UV-vis
EL
PL
200
300
400
500
600
700
WELLENLÄNGE (nm)

FIG. 3

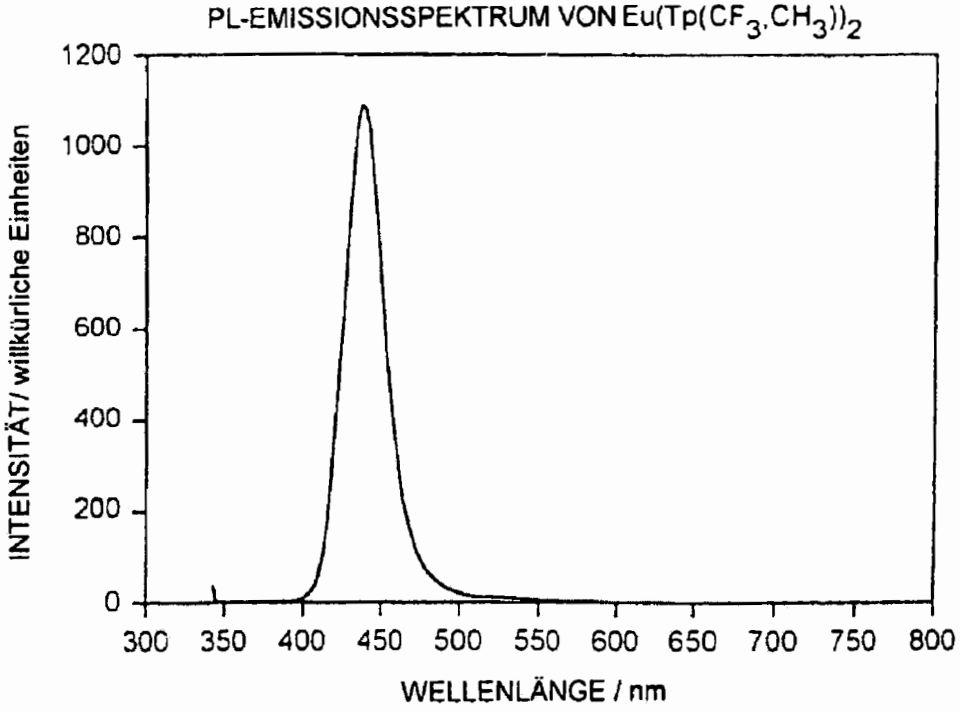

PL-EMISSIONSSPEKTRUM VON Eu(Tp(CF3,CH3))2
INTENSITÄT/ willkürliche Einheiten
0
200
400
600
800
1000
1200
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
WELLENLÄNGE / nm

FIG. 4

Espacenet

Bibliographic data: EP1115808 (A1) — 2001-07-18

DIVALENT LANTHANIDE METAL COMPLEXES

Inventor(s):	CHRISTOU VICTOR [GB]; SALATA OLEG VICTOROVITCH [GB]; SHIPLEY CHRISTOPHER [GB] ±	
Applicant(s):	ISIS INNOVATION [GB] ±	
Classification:	**- international:**	***C07F5/00; C07F5/02; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50; H01L51/00;*** (IPC1-7): C07D231/00; C09K11/06; H05B33/14
	- European:	C07F5/02B; C09K11/06; H01L51/00M12H
Application number:	EP19990947674 19990924	
Priority number (s):	WO1999GB03201 19990924; GB19980020805 19980925	
Also published as:	EP1115808 (B1) WO0018851 (A1) US6492526 (B1) JP2002525833 (A) DE69912968 (T2) more	

Abstract not available for EP1115808 (A1)
Abstract of corresponding document: WO0018851 (A1)

Organometallic complexes comprising a divalent lanthanide metal cation complexed with from one to three polydentate ligands which preferably contain one or more pyrazolyl groups, such as trispyrazolylborate anions, are useful in light emitting devices e.g., in electroluminescent flat panel displays. In the complexes, several classes of which are novel, the lanthanide metal is preferably Eu since the Eu complexes have the ability to exhibit bright electroluminescence ranging from yellow to orange to blue.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:
(11) Publication number: **EP 1 115 808 A0**
(11) Numéro de publication:

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 00/18851 (art. 158 des EPÜ).

International application published by the World Intellectual Property Organisation under number:

WO 00/18851 (art. 158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 00/18851 (art. 158 de la CBE).

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 923 448 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
21.05.2008 Bulletin 2008/21

(51) Int Cl.:
C09K 11/06 *(2006.01)* ***H05B 33/14*** *(2006.01)*

(21) Application number: **07109290.2**

(22) Date of filing: **31.05.2007**

(84) Designated Contracting States:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Designated Extension States:
AL BA HR MK RS

(30) Priority: **09.11.2006 KR 20060110534**
22.02.2007 KR 20070018089

(71) Applicant: **Samsung SDI Co., Ltd.**
Suwon-si
Gyeonggi-do (KR)

(72) Inventors:
- **Choi, Kyung-Hoon**
  Suwon-si
  Gyeonggi-do (KR)
- **Lee, Kwan-Hee**
  Suwon-si
  Gyeonggi-do (KR)
- **Chun, Min-Seung**
  Seoul 137-875 (KR)
- **Lim, Choon-Woo**
  Seoul 137-875 (KR)

(74) Representative: **Hengelhaupt, Jürgen et al**
Gulde Hengelhaupt Ziebig & Schneider
Wallstrasse 58/59
10179 Berlin (DE)

Remarks:
Amended claims in accordance with Rule 137(2) EPC.

(54) Organic light emitting diode including organic layer comprising organic metal complex

(57) Organic light emitting diodes (OLEds) are provided. In one embodiment, an OLED includes a first electrode, a second electrode and an organic layer positioned between the first and second electrodes. The organic layer comprises an organic metal complex represented by the formula $[M(L)_2]_a$, in which L is an anionic ligand, M is a metal, and a is an integer ranging from 2 to 4.

EP 1 923 448 A1

Description

Field of the Invention

[0001] The present invention relates to organic light emitting diodes including organic layers comprising organic metal complexes. More particularly, the invention is directed to organic light emitting diodes including organic layers comprising oligomer type organic metal complexes.

Description of the Related Art

[0002] Organic light emitting diodes (OLEDs) are self-emissive light-emitting devices. OLEDs have wide viewing angles, good contrast and quick response time, and implement full color images.

[0003] In a conventional organic light emitting diode, an anode is formed on a substrate. A hole transport layer, an emissive layer, an electron transport layer and a cathode are sequentially formed on the anode. When a current is applied to the anode and the cathode, electrons injected from the cathode migrate to the emissive layer via the electron transport layer. The electrons are recombined in the emissive layer with holes injected from the anode to generate excitons. When the excitons drop from an excited state to a ground state, light is emitted from the emissive layer, thereby forming an image. An exciton can be in one of two states: singlet or triplet. The light that is emitted when excitons drop to the ground state from a singlet excitation state is referred to as "fluorescence." The light that is emitted when excitons drop to the ground state from a triplet excitation state is referred to as "phosphorescence." Fluorescence having a 25% probability of a singlet excitation state (triplet excitation state: 75%) has low luminous efficiency, whereas phosphorescence having a 25% probability of a singlet excitation state and a 75% probability of a triplet excitation state can theoretically have an internal quantum efficiency of about 100%. However, in conventional organic light emitting diodes, it is difficult to obtain satisfactory electrical properties.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0004] In one embodiment of the present invention, an organic light emitting diode includes an organic layer comprising an oligomer type organic metal complex.

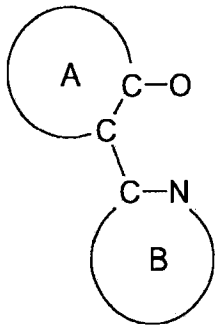
[0005] According to the present invention, an organic light emitting diode includes a first electrode, a second electrode and an organic layer positioned between the first electrode and the second electrode. The organic layer comprises an organic metal complex represented by Formula 1:

Formula (1) $[M(L)_2]_a$

[0006] In Formula 1, L is an anionic ligand, M is a metal and a is an integer ranging from 2 to 4.

[0007] Preferably, M is selected from the group consisting of Zn, Ni, Co and Fe.

[0008] According to an embodiment of the invention L is an anionic ligand represented by formula (2a):



(2a)

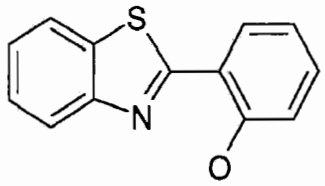
wherein A is a substituted or non-substituted aromatic ring selected from the group consisting of benzene, pentalene, indene, naphthalene, azulene, heptalene, biphenylene, indacene, acenaphthylene, fluorene, phenalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, triphenylene, pyrene, chrysene, naphthacene, picene, perylene, pentaphene and hecacene; and

B is a substituted or non-substituted heteroaromatic ring independently selected from the group consisting of pyrrole,

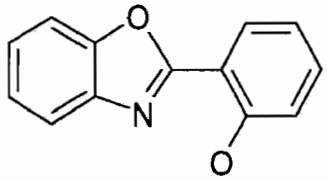
imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole.

[0009] In the foregoing embodiment A is preferably selected from the group consisting of benzene and naphthalene and/or B is preferably selected from the group consisting of pyridine, benzothiazole, benzooxazole, quinoline and benzoimidazole.

[0010] L may be represented by formulae (4a) or (5a):



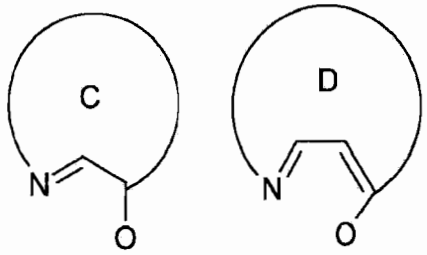
(4a)



(5a)

[0011] Preferably, in the foregoing embodiment M is Zn and a is 2.

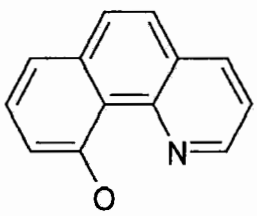
[0012] According to another embodiment of the invention L represents a substituted or non-substituted anionic ligand selected represented by formulae (2b) or (2c)



(2b) (2c)

wherein C and D are substituted or non-substituted heteroaromatic rings independently selected from the group consisting of pyrrole, imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole.

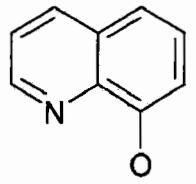
[0013] L may be represented by formula (6a):



(6a)

[0014] Preferably, in the foregoing embodiment M is Zn and a is 2.

[0015] L may also be represented by formula (7a):



(7a)

[0016] Preferably, in the foregoing embodiment M is Zn and a is 4.

[0017] The organic layer may be an emissive layer. The emissive layer may comprise a phosphorescent dopant and the organic metal complex represented by Formula 1 as a host. The phosphorescent dopant may comprise an organic metal complex comprising a metal selected from the group consisting of Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr and Hf, especially the phosphorescent dopant may comprise an organic metal complex comprising a metal selected from the group consisting of Ir and Pt. The emissive layer may further comprise a second host selected from the group consisting of CBP, Alq3, BAlq and Bebq. The second host may be present in an amount ranging from 50 to 150 parts by weight based on 100 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 1. The organic light emitting diode may further comprise at least one layer selected from the group consisting of a hole injection layer, a hole transport layer, an electron transport layer and an electron injection layer.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0018] The above and other features and advantages of the present invention will become more apparent by reference to the following detailed description when considered in conjunction with the attached drawings in which:

FIG. 1 is a graph illustrating mass analysis data of an organic metal complex according to one embodiment of the present invention;
FIG. 2 is a graph illustrating Thermogravimetric Analysis (TGA) of an organic metal complex according to one embodiment of the present invention;
FIG. 3 is a graph of Digital Scanning Calorimetry (DSC) of an organic metal complex according to one embodiment of the present invention;
FIG. 4 is a cross-sectional view of an organic light emitting diode according to one embodiment of the present invention;
FIG. 5 is a graph comparing the voltages with respect to current density of organic light emitting diodes prepared according to Examples 1 and 2 and the Comparative Example;
FIG. 6 is a graph comparing the luminance with respect to efficiency of organic light emitting diodes prepared according to Examples 1 and 2 and the Comparative Example;
FIG. 7 is a graph comparing the lifetimes of organic light emitting diodes prepared according to Examples 1 and 2 and the Comparative Example;
FIG. 8 is a graph comparing the Electroluminescence (EL) spectra of organic light emitting diodes prepared according to Examples 1 and 2 and the Comparative Example;
FIG. 9 is a graph of the efficiencies of organic light emitting diodes prepared according to Examples 3 and 4;
FIG. 10 is a graph of the current densities with respect to voltage of organic light emitting diodes prepared according to Examples 3 and 4;
FIG. 11 is a graph of the lifetimes of organic light emitting diodes prepared according to Examples 3 and 4; and
FIG. 12 is a graph of the Electroluminescence (EL) spectra of organic light emitting diodes prepared according to Examples 3 and 4.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0019] According to one embodiment of the present invention, an organic light emitting diode includes an organic layer formed of an organic metal complex represented by Formula 1 below.

Formula (1) $[M(L)_2]_a$

[0020] In Formula 1, M is a core metal, L is a ligand coordinated with the core metal M, and a is an integer ranging

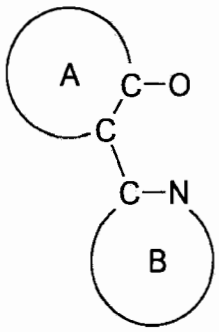
SDC EX. 1002 - 622/1378

from 2 to 4. Since the organic metal complex is represented by Formula 1 in which a is an integer ranging from 2to 4, the organic metal complex is an oligomer complex, and not a monomer complex.

[0021] In Formula 1, M is a metal that can be five-coordinated or six-coordinated with L. Therefore, the organic metal complex of Formula 1 is having at least 2 core metals M. The at least 2 core metals (M) can simultaneously bind one common ligand, i.e. the common ligand coordinates two adjacent core metals. Preferred examples of core metals M include Zn, Co, Ni, and Fe, especially their metal ions.

[0022] In Formula 1, L is an anionic ligand, and can be coordinated with one or two core metals M.

[0023] According to an embodiment of the invention L is an anionic ligand represented by formula (2a):



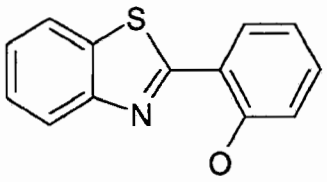
(2a)

wherein A is a substituted or non-substituted aromatic ring selected from the group consisting of benzene, pentalene, indene, naphthalene, azulene, heptalene, biphenylene, indacene, acenaphthylene, fluorene, phenalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, triphenylene, pyrene, chrysene, naphthacene, picene, perylene, pentaphene and hecacene; and

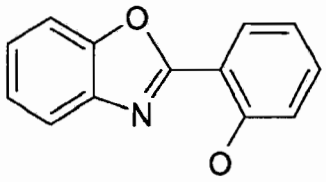
[0024] B is a substituted or non-substituted heteroaromatic ring independently selected from the group consisting of pyrrole, imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole.

[0025] In the foregoing embodiment A is preferably selected from the group consisting of benzene and naphthalene and/or B is preferably selected from the group consisting of pyridine, benzothiazole, benzooxazole, quinoline and benzoimidazole.

[0026] L may be represented by formulae (4a) or (5a):



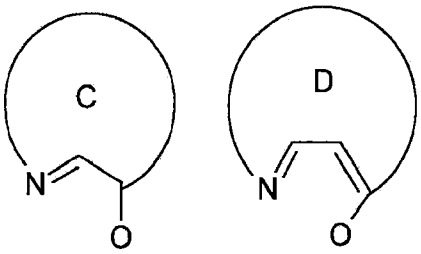
(4a)



(5a)

[0027] Preferably, in the foregoing embodiment M is Zn and a is 2.

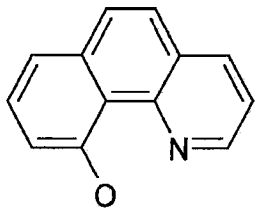
[0028] According to another embodiment of the invention L represents a substituted or non-substituted anionic ligand selected represented by formulae (2b) or (2c)



(2b) (2c)

wherein C and D are substituted or non-substituted heteroaromatic rings independently selected from the group consisting of pyrrole, imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole.

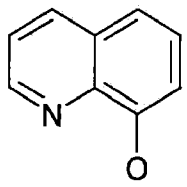
[0029] L may be represented by formula (6a):



(6a)

[0030] Preferably, in the foregoing embodiment M is Zn and a is 2.

[0031] L may also be represented by formula (7a):



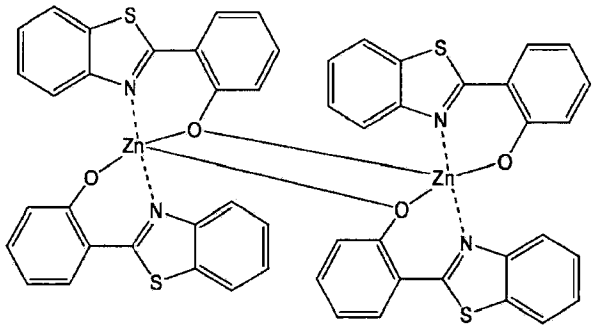
(7a)

[0032] Preferably, in the foregoing embodiment M is Zn and a is 4.

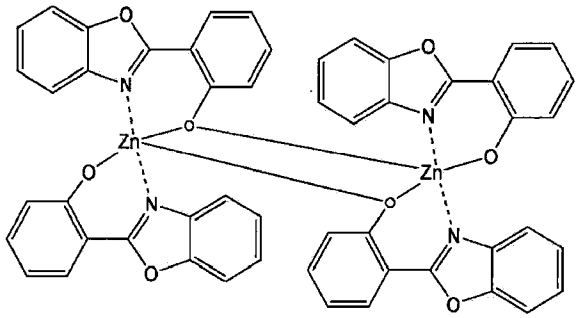
[0033] Each of the rings A, B, C and D may each independently have a substituent, nonlimiting examples of which include hydrogen atoms, halogen atoms, hydroxyl groups, cyano groups, substituted and unsubstituted C_1-C_{30} alkyl groups, substituted and unsubstituted C_1-C_{30} alkoxy groups, substituted and unsubstituted C_1-C_{30} acyl groups, substituted and unsubstituted C_2-C_{30} alkenyl groups, substituted and unsubstituted C_2-C_{30} alkynyl groups, substituted and unsubstituted C_6-C_{30} aralkyl groups, substituted and unsubstituted C_6-C_{30} aryl groups, and substituted and unsubstituted C_5-C_{30} heteroaryl groups.

[0034] In exemplary embodiments, a compound represented by Formula (1) can be represented by Formulae (4), (5) or (6) below.

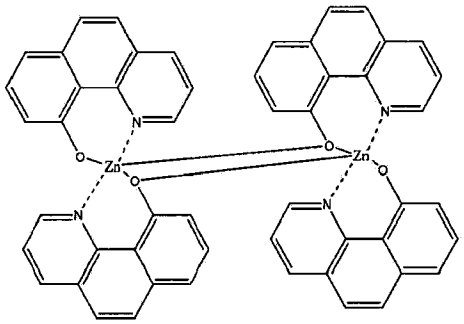
Formula (4)



Formula (5)



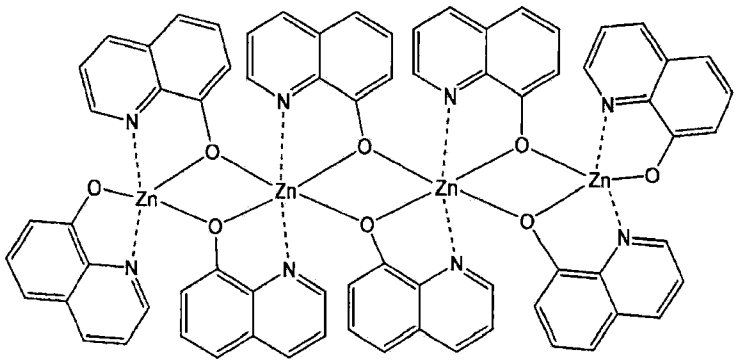
Formula (6)



[0035] FIG. 1 illustrates mass analysis data of an organic metal complex represented by Formula (4).

[0036] Another exemplary compound satisfying Formula (1) can be represented by Formula (7) below.

Formula (7)



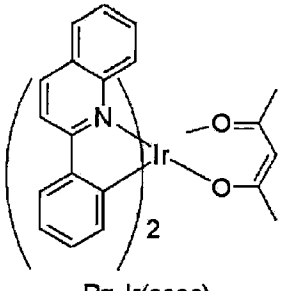
[0037] The organic metal complexes described above have high thermal stability. For example, FIG. 2 is a graph of Thermogravimetric Analysis (TGA) of the organic metal complex of Formula (4), and FIG. 3 is a graph of Digital Scanning Calorimetry (DSC) of the organic metal complex of Formula (4). As shown in FIGs. 2 and 3, the organic metal complex of formula (4) has high thermal stability, and thus is suitable for an organic layer of an organic light emitting diode.

[0038] An organic metal complex according to one embodiment of the present invention can be used in an organic layer of an organic light emitting diode, particularly as an emissive layer. Here, the emissive layer can further include a phosphorescent dopant, and the organic metal complex can be used as a host. The phosphorescent dopant is not particularly limited, and can be any known phosphorescent dopant.

[0039] Preferred examples of the phosphorescent dopant include organic metal complexes including Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr or Hf. More preferably, the phosphorescent dopant includes Ir or Pt. When an organic metal complex comprising 4-coordinate Pt is used as a phosphorescent dopant, an emissive layer can be formed at a relatively low deposition temperature. Thus, an organic light emitting diode having high efficiency and long lifetime can be highly mass-produced.

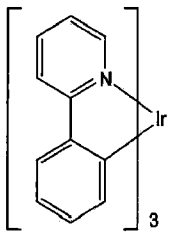
[0040] Preferred examples of suitable phosphorescent dopants include bisthienylpyridine acetylacetonate Iridium, bis (benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium, Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium, bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate, tris(1-phenylisoquinoline) Iridium, tris(phenylpyridine) Iridium, tris(2-biphenyl pyridine) Iridium, tris(3- biphenyl pyridine) Iridium, tris(4-biphenyl pyridine) Iridium, $Ir(pq)_2(acac)$ represented by Formula 8 below where pq is 2-phenylquinoline and acac is acetylacetone, $Ir(ppy)_3$ represented by Formula 9 below where ppy is phenyl pyridine, platinum(II)octaethylporphyrin (PtOEP), compounds represented by Formula 10 below, Firpic represented by Formula 11 below, $Ir(piq)_3$ represented by Formula 12 below, $Ir(piq)_2acac$ represented by Formula 13 below where piq is phenylisoquinoline, compounds represented by Formula 14 below, compounds represented by Formula 15 below, compounds represented by Formula 16 below, compounds represented by Formula 17 below and combinations thereof.

Formula (8)

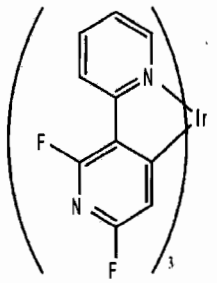


$Pq_2Ir(acac)$

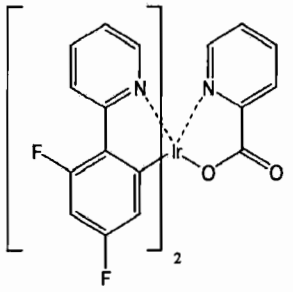
Formula (9)



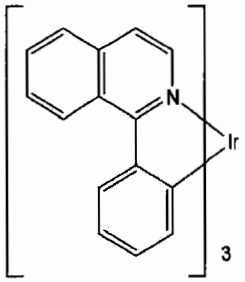
Formula (10)



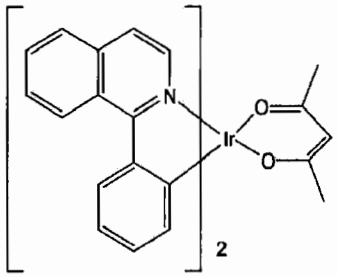
Formula (11)



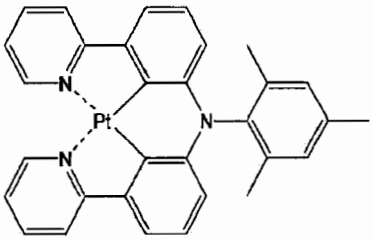
Formula (12)



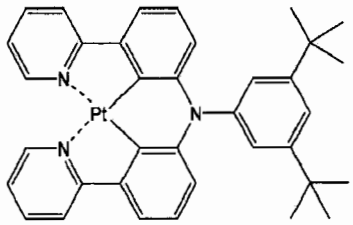
Formula (13)



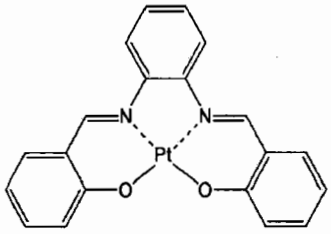
Formula (14)



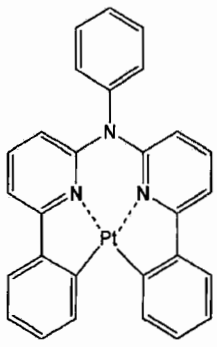
Formula (15)



Formula (16)



Formula (17)



[0041] When the organic metal complex according to the present invention acts as a host by being used with the

phosphorescent dopant, the emissive layer of the organic light emitting diode can further include a second host. Preferred examples of suitable second hosts include CBP (4,4-N,N-dicarbazole-biphenyl), Alq3 (Aluminum tris(8-hydroxyquinoline)), BAlq and BeBq and combinations thereof.

[0042] The second host may be present in an amount ranging from 50 to 150 parts by weight based on 100 parts by weight of the organic metal complex. In one embodiment, the second host is present in an amount ranging from 90 to 110 parts by weight based on 100 parts by weight of the organic metal complex. When the amount of the second host is within this range, proper charge balance can be obtained.

[0043] According to another embodiment of the present invention, in addition to the emissive layer described above, the organic light emitting diode can further include a hole injection layer, a hole transport layer, an electron transport layer, an electron injection layer or a combination thereof. Although the organic metal complex according to one embodiment is used with a phosphorescent dopant (and optionally with a second host) for the emissive layer, the organic metal complex has good electron transport properties and therefore need not further include a hole blocking layer, which is used in conventional organic light emitting diodes. By not including a hole blocking layer, an organic light emitting diode having low driving voltage, high efficiency, good luminescence and long lifetime can be obtained.

[0044] FIG. 4 is a cross-sectional view of an organic light emitting diode according to one embodiment of the present invention. Referring to FIG. 4, an organic light emitting diode according to one embodiment includes a substrate on which is formed a first electrode, a hole injection layer (HIL), a hole transport layer (HTL), an emissive layer (EML), an electron transport layer (ETL), an electron injection layer (EIL) and a second electrode.

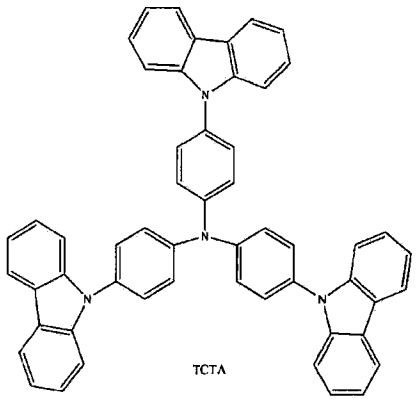
[0045] The first electrode is first formed on the substrate. The substrate is any substrate used in conventional organic light emitting devices and may be a glass substrate or a plastic substrate having good transparency, surface smoothness, manageability and waterproofness. The first electrode can be a transparent electrode, a reflective layer or the like, formed of a high conductive metal such as Li, Mg, Al, Al-Li, Ca, Mg-In, Mg-Ag, Ca- Al, Al-ITO, ITO, IZO or the like.

[0046] Next, the hole injection layer (HIL) can be formed on the first electrode using various known methods such as vacuum deposition, spin coating, casting, the Langmuir Blodgett (LB) process, or the like.

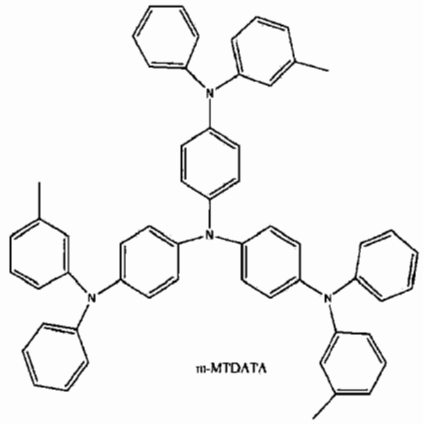
[0047] When the HIL is formed by vacuum deposition, the vacuum deposition conditions may vary according to the compound used to form the HIL, and the desired structure and thermal properties of the HIL to be formed. In general, however, the vacuum deposition may be performed at a deposition temperature ranging from about 100°C to about 500°C, a pressure ranging from about 133.322 x 10^{-8} to about 133.322 x 10^{-3} Pa (about 10^{-8} to about 10^{-3} torr), and a deposition speed ranging from about 0.01 to about 100 A/sec.

[0048] When the HIL is formed by spin coating, the coating conditions may vary according to the compound that is used to form the HIL, and the desired structure and thermal properties of the HIL to be formed. In general, however, the coating speed may range from about 2,000 to about 5,000 rpm, and the temperature for heat treatment (which is performed to remove a solvent after coating) may range from about 80 to about 200°C.

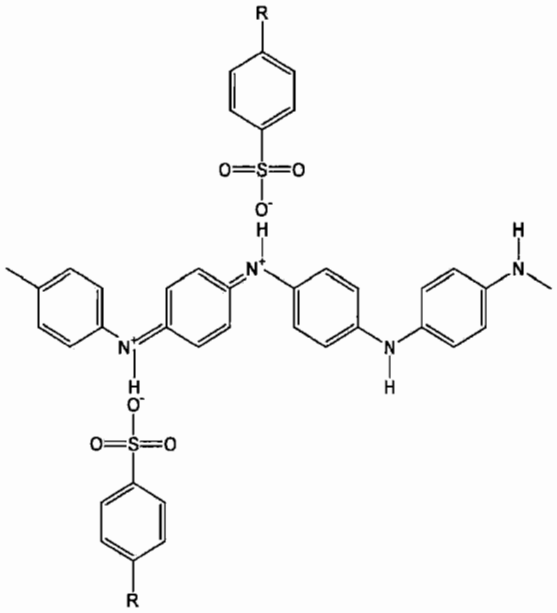
[0049] The HIL is not particularly limited and can be formed of any known hole injection material. Nonlimiting examples of suitable materials for use as the HIL include copper phthalocyanine (CuPc) and Starburst-type amines such as TCTA, m-MTDATA, IDE406 (fabricated by IDEMITZ), Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid (Pani/DBSA) and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate (PEDOT/PSS) and the like.



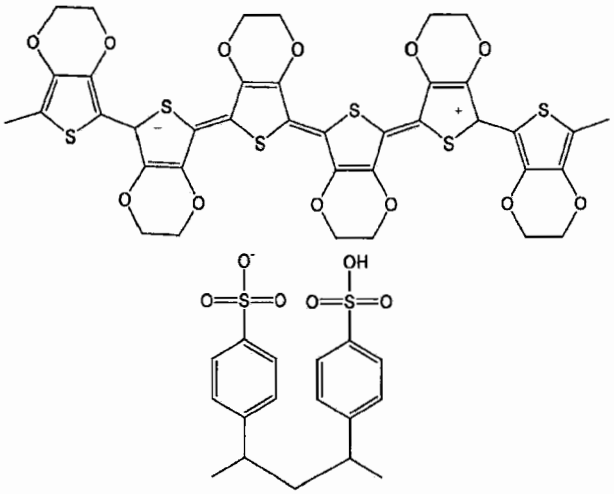
TCTA



m-MTDATA



Pani/DBSA

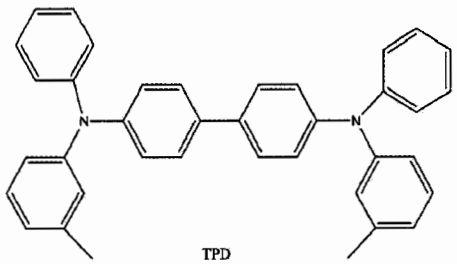


PEDOT/PSS

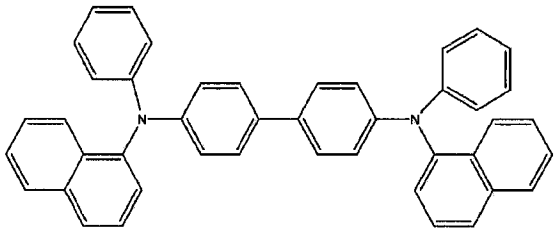
[0050] The thickness of the HIL may range from about 20 to about 200 nm. In one embodiment, for example, the thickness of the HIL ranges from about 40 to about 150 nm. When the thickness of the HIL is within these ranges, the HIL has excellent hole injecting abilities and excellent driving voltage properties.

[0051] Next, the hole transport layer (HTL) can be formed on the HIL by vacuum deposition, spin coating, casting, LB, or the like. When the HTL is formed by vacuum deposition or spin coating, the deposition and coating conditions are similar to those used for the formation of the HIL, although the deposition and coating conditions may vary according to the material that is used to form the HTL.

[0052] The HTL is not particularly limited and can be formed of any known hole transport material. Nonlimiting examples of suitable materials for use as the HTL include 1,3,5-tricarbazolylbenzene, 4,4'-biscarbazolylbiphenyl, polyvinylcarbazole, m-biscarbazolylphenyl, 4,4'-biscarbazolyl-2,2'-dimethylbiphenyl, 4,4',4"-tri(N-carbazolyl)triphenylamine, 1,3,5-tri(2-carbazolylphenyl)benzene, 1,3,5-tris(2-carbazolyl-5-methoxyphenyl)benzene, bis(4-carbazolylphenyl)silane, N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'diamine (TPD), N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl benzidine (α-NPD), N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB), poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine (TFB), poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-(4-butylphenyl-bis-N, N-phenyl-1,4-phenylenediamin e (PFB) and the like.



TPD



α -NPD

[0053] The thickness of the HTL may range from about 10 to about 100 nm. In one embodiment, for example, the thickness of the HTL ranges from about 20 to about 60nm. When the thickness of the HTL is within these ranges, the HTL has excellent hole transporting abilities and excellent driving voltage properties.

[0054] Next, the emissive layer (EML) can be formed on the HTL by vacuum deposition, spin coating, casting, LB, or the like. When the EML is formed by vacuum deposition or spin coating, the deposition and coating conditions are similar to those used for the formation of the HIL, although the deposition and coating conditions may vary according to the material that is used to form the EML. Here, the EML can include an organic metal complex represented by Formula 1 described above, and can further include a phosphorescent dopant and/or additional host, as described above.

[0055] The amount of the phosphorescent dopant may range from about 0.1 to about 20 parts by weight based on 100 parts by weight of an emissive layer forming material (that is, 100 parts by weight is the total weight of the organic metal complex, which is a host, and the phosphorescent dopant). In one embodiment for example, the amount of phosphorescent dopant ranges from about 0.5 to about 15 parts by weight. When the amount of the phosphorescent dopant is greater than about 0.1 parts by weight, the effect of the addition of the dopant can be obtained. When the amount of the phosphorescent dopant is less than about 20 parts by weight, concentration quenching can be prevented.

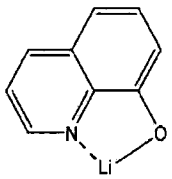
[0056] The thickness of the EML may range from about 10 to about 60 nm. In one embodiment, for example, the thickness ranges from about 15 to about 50 nm. When the thickness of the EML is within these ranges, excellent lifetime and driving voltage properties can be obtained.

[0057] Next, the electron transport layer (ETL) can be formed on the EML by vacuum deposition, spin coating, casting, LB, or the like. When the ETL is formed by vacuum deposition or spin coating, the deposition and coating conditions are, in general, similar to those used for the formation of the HIL, although the deposition and coating conditions may vary according to the material that is used to form the ETL. One nonlimiting examples of a suitable material for the ETL includes tris(8-quinolinorate)aluminum (Alq_3).

[0058] The thickness of the ETL may range from about 10 to about 40 nm. In one embodiment, for example, the thickness ranges from about 25 to about 35 nm. When the thickness of the ETL is greater than about 10 nm, an excellent charge imbalance due to proper electron transporting speed can be obtained. In addition, when the thickness of the ETL is less than about 40 nm, an excellent driving voltage of the organic light emitting diode may be obtained.

[0059] Next, the electron injection layer (EIL) can be formed on the ETL by vacuum deposition, spin coating, casting, LB, or the like. When the EIL is formed by vacuum deposition or spin coating, the deposition and coating conditions are, in general, similar to those used for the formation of the ETL, although the deposition and coating conditions may vary according to the material that is used to form the EIL.

[0060] Nonlimiting examples of suitable materials for the EIL include BaF_2, LiF, NaCl, CsF, Li_2O, BaO, Liq and the like.



Liq

[0061] The thickness of the EIL may range from about 0.2 to about 1 nm. In one embodiment, for example, the thickness ranges from about 0.2 to about 0.5 nm. When the thickness of the EIL is within these ranges, excellent electron injecting abilities and driving voltages can be obtained.

[0062] Finally, the second electrode can be formed by depositing a material for forming the second electrode on the EIL to complete the organic light emitting diode according to one embodiment of the present invention.

[0063] The material for forming the second electrode may be a highly conductive transparent metal oxide such as ITO, IZO, SnO_2, ZnO or the like. Alternatively, the second electrode may be a transparent electrode, a reflective electrode or the like that is formed as a thin film. Nonlimiting examples of suitable materials for the thin film include Li, Mg, Al, Al-Li, Ca, Mg-In, Mg-Ag, Ca-Al and the like.

[0064] The first and second electrodes may act as an anode and a cathode.

[0065] Although an organic light emitting diode according to one embodiment of the present invention and a method of manufacturing the same have been described with reference to the structure illustrated in FIG. 4, it is understood that the structure of the organic light emitting diode according to the present invention is not limited to that illustrated in FIG. 4.

[0066] The organic light emitting diodes according to the present invention can be used in various types of flat display devices, for example, passive matrix organic light emitting devices and active matrix organic light emitting devices. In particular, when the organic light emitting diodes are used in passive matrix organic light emitting devices, the first electrode can be electrically connected to a source electrode or drain electrode of a thin film transistor in the organic light emitting device.

Examples

[0067] The present invention will now be described with reference to the following examples. However, it is understood that the following examples are presented for illustrative purposes only and are not intended to limit the scope of the invention.

Example 1

[0068] A substrate having a thickness of 100 nm (Aluminium and ITO)(manufactured by SDI) as an anode was cut to a size of 50mm x 50mm x0.7mm and was ultrasonically washed in isopropyl alcohol and pure water, respectively, for 5 minutes, and then washed with UV and ozone for 30 minutes.

[0069] A hole injection layer having a thickness of 60 nm was formed on the anode using m-TDATA as a hole injecting material. Then, NPB as a hole transporting material was deposited on the hole injection layer to form a hole transport layer having a thickness of 20 nm. 92 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 4 as a host and 8 parts by weight of $Ir(piq)_2acac$ as a phosphorescent dopant were deposited on the hole transport layer to form an emissive layer having a thickness of 30nm. Then, Alq3 having a thickness of 30 nm was formed on the emissive layer to form an electron transport layer. Liq was deposited on the electron transport layer to form an electron injection layer having a thickness of 0.5 nm. Then, MgAg having a thickness of 150 nm was formed as a cathode to complete the manufacture of an organic light emitting diode.

Example 2

[0070] An organic light emitting diode was manufactured as in Example 1, except that the emissive layer included 50 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 4 as a first host, 50 parts by weight of CBP as a second host and 8 parts by weight of $Ir(piq)_2acac$ as a phosphorescent dopant.

Comparative Example

[0071] An organic light emitting diode was manufactured as in Example 1, except that the emissive layer included 92 parts by weight of CBP as a host and 8 parts by weight of $Ir(piq)_2acac$ as a phosphorescent dopant.

Evaluation Results

[0072] Current density, efficiency and lifetime of the organic light emitting diodes of Examples 1 and 2 and the organic light emitting diode of the Comparative Example were evaluated using a PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit and McScience Polaronix M6000. The results are shown in FIGS. 5, 6 and 7, respectively.

[0073] Referring to FIG. 5, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 1 and 2 according to the present invention have higher current density (mA/cm^2) as compared to the organic light emitting diode of Comparative Example.

[0074] Referring to FIG. 6, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 1 and 2 according to the present invention have higher efficiency compared to the organic light emitting diode of the Comparative Example.

[0075] Referring to FIG. 7, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 1 and 2 according to the

present invention have longer lifetimes compared to the organic light emitting diode of the Comparative Example.

[0076] Electroluminescence (EL) spectra of the organic light emitting diodes of Examples 1 and 2 and the organic light emitting diode of Comparative Example were evaluated using a Spectra Radiometer (PR650, Photo Researcher Inc.) (measured at 5 V), and the results are shown in FIG. 8. Referring to FIG. 8, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 1 and 2 and the organic light emitting diode of Comparative Example exhibit red emission where a maximum emission peak is observed at about 630 nm.

Example 3

[0077] An organic light emitting diode was manufactured as in Example 1, except that the emissive layer included 92 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 4 as a host and 8 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 14 as a phosphorescent dopant.

Example 4

[0078] An organic light emitting diode was manufactured as in Example 1, except that the emissive layer included 90 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 4 as a host and 10 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 14 as a phosphorescent dopant.

Evaluation

[0079] Efficiency, current density and lifetime of the organic light emitting diodes of Examples 3 and 4 were evaluated using a PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit and McScience Polaronix M6000. The results are shown in FIGS. 9, 10 and 11, respectively.

[0080] Referring to FIG. 9, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 3 and 4 all have high efficiencies.

[0081] Referring to FIG. 10, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 3 and 4 all have high current densities (mA/cm^2).

[0082] Referring to FIG. 11, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 3 and 4 all have long lifetimes.

[0083] EL spectra of the organic light emitting diodes of Examples 3 and 4 were evaluated using a Spectra Radiometer (PR650, Photo Researcher Inc.) (measured at 5 V), and the results are shown in FIG. 12. Referring to FIG. 12, it can be seen that the organic light emitting diodes of Examples 3 and 4 exhibit red emission where a maximum emission peak is observed at about 630 nm.

[0084] The oligomer-type organic metal complexes according to the present invention can be used as a host. Organic light emitting diodes employing the oligomer-type organic metal complexes according to the present invention have high current density, good luminescence, high current efficiency, long lifetime and the like.

Claims

1. An organic light emitting diode comprising:

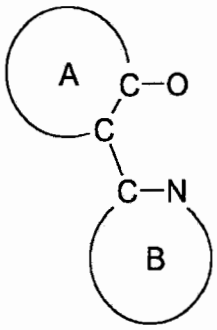
   a first electrode;
   a second electrode; and
   an organic layer positioned between the first and second electrodes, wherein the organic layer comprises an organic metal complex represented by Formula 1:

   Formula (1) $[M(L)_2]_a$

   wherein L is an anionic ligand, M is a metal, and a is an integer ranging from 2 to 4.

2. The organic light emitting diode of claim 1, wherein M is selected from the group consisting of Zn, Ni, Co and Fe.

3. The organic light emitting diode of one of claims 1 or 2, wherein L is an anionic ligand represented by formula (2a):



(2a)

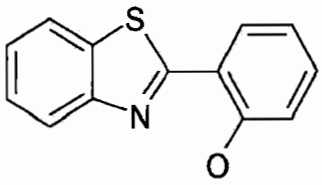
wherein A is a substituted or non-substituted aromatic ring selected from the group consisting of benzene, pentalene, indene, naphthalene, azulene, heptalene, biphenylene, indacene, acenaphthylene, fluorene, phenalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, triphenylene, pyrene, chrysene, naphthacene, picene, perylene, pentaphene and hecacene; and

B is a substituted or non-substituted heteroaromatic ring independently selected from the group consisting of pyrrole, imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole.

4. The organic light emitting diode of claim 3, wherein A is selected from the group consisting of benzene and naphthalene.

5. The organic light emitting diode of one of claims 3 or 4, wherein B is selected from the group consisting of pyridine, benzothiazole, benzooxazole, quinoline and benzoimidazole.

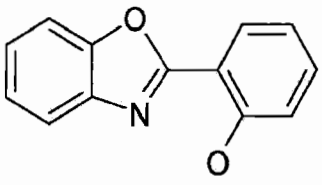
6. The organic light emitting diode of claim 3, wherein L is represented by formula (4a):



(4a)

7. The organic light emitting diode of claims 2 and 6, wherein M is Zn and a is 2.

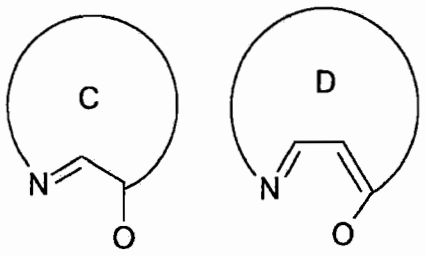
8. The organic light emitting diode of claim 3, wherein L is represented by formula (5a):



(5a)

9. The organic light emitting diode of claims 2 and 8, wherein M is Zn and a is 2.

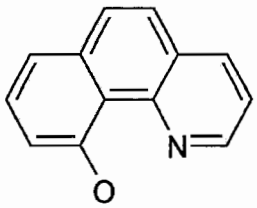
10. The organic light emitting diode of one of claims 1 or 2, wherein L represents a substituted or non-substituted anionic ligand selected represented by formulae (2b) or (2c)



(2b) (2c)

wherein C and D are substituted or non-substituted heteroaromatic rings independently selected from the group consisting of pyrrole, imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole.

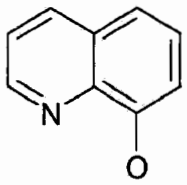
11. The organic light emitting diode of claim 10, wherein L is represented by formula (6a):



(6a)

12. The organic light emitting diode of claims 2 and 11, wherein M is Zn and a is 2.

13. The organic light emitting diode of claim 10, wherein L is represented by formula (7a):



(7a)

14. The organic light emitting diode of claims 2 and 13, wherein M is Zn and a is 4.

15. The organic light emitting diode of any of the preceding claims, wherein the organic layer is an emissive layer.

16. The organic light emitting diode of claim 15, wherein the emissive layer comprises a phosphorescent dopant and the organic metal complex represented by Formula 1 as a host.

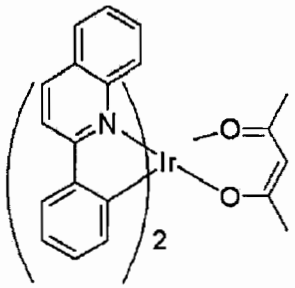
17. The organic light emitting diode of claim 16, wherein the phosphorescent dopant comprises an organic metal complex comprising a metal selected from the group consisting of Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr and Hf.

18. The organic light emitting diode of claim 17, wherein the phosphorescent dopant comprises an organic metal complex comprising a metal selected from the group consisting of Ir and Pt.

19. The organic light emitting diode of claim 18, wherein the phosphorescent dopant is selected from the group consisting of bisthienylpyridine acetylacetonate Iridium, bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium, bis(2-phenylbenzo-

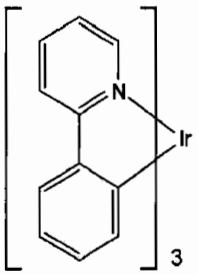
thiazole)acetylacetonate Iridium, bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate, tris(1-phenylisoquinoline) Iridium, tris(phenylpyridine) Iridium, tris(2-biphenylpyridine) Iridium, tris(3-biphenylpyridine) Iridium, tris(4-biphenylpyridine) Iridium, $Ir(pq)_2(acac)$ represented by Formula 8 where pq is 2-phenylquinoline and acac is acetylacetone, $Ir(ppy)_3$ represented by Formula 9 where ppy is phenyl pyridine, platinum(II)octaethylporphyrin (PtOEP), compounds represented by Formula 10, Firpic represented by Formula 11, $Ir(piq)_3$ represented by Formula 12, $Ir(piq)_2acac$ represented by Formula 13 where piq is phenylisoquinoline, compounds represented by Formula 14, compounds represented by Formula 15, compounds represented by Formula 16, compounds represented by Formula 17 and combinations thereof:

Formula (8)

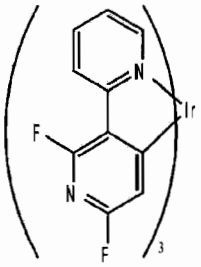


$Pq_2Ir(acac)$

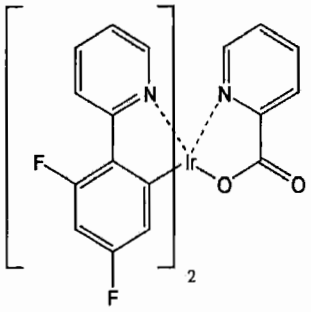
Formula (9)



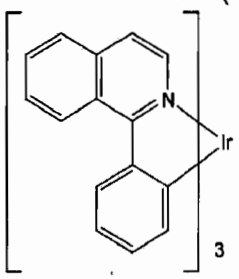
Formula (10)



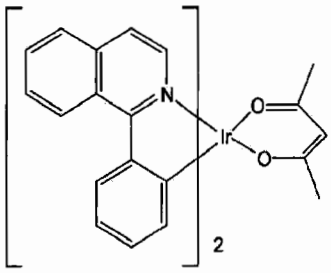
Formula (11)



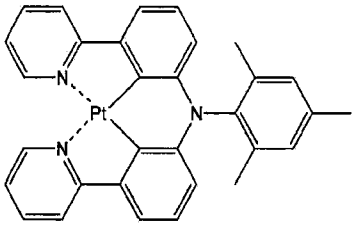
Formula (12)



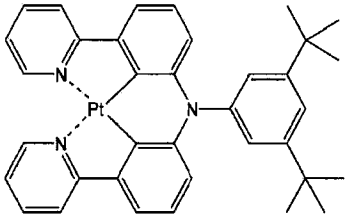
Formula (13)



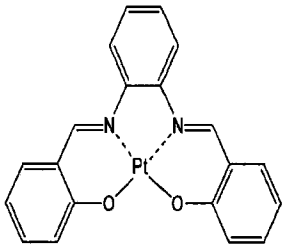
Formula (14)



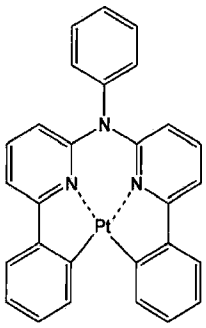
Formula (15)



Formula (16)



Formula (17)



20. The organic light emitting diode of one of claims 16 to 19, wherein the emissive layer further comprises a second host selected from the group consisting of CBP, Alq3, BAlq and Bebq.

21. The organic light emitting diode of claim 20, wherein the second host is present in an amount ranging from 50 to 150 parts by weight based on 100 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 1.

22. The organic light emitting diode of one of claims 15 to 21, wherein the organic light emitting diode further comprises at least one layer selected from the group consisting of a hole injection layer, a hole transport layer, an electron transport layer and an electron injection layer.

Amended claims in accordance with Rule 137(2) EPC.

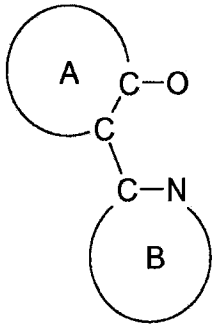
1. An organic light emitting diode comprising:

a first electrode;
a second electrode; and
an organic layer positioned between the first and second electrodes, wherein the organic layer comprises an organic metal complex represented by Formula 1:

$$[M(L)_2]_a \qquad \text{Formula (1)}$$

wherein M is a metal, a is an integer ranging from 2 to 4, and

(i) L is an anionic ligand represented by formula (2a):

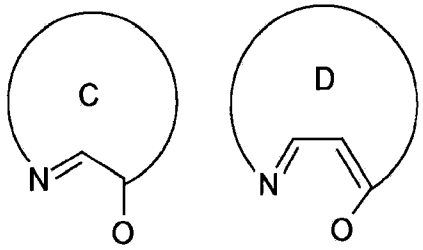


(2a)

wherein A is a substituted or non-substituted aromatic ring selected from the group consisting of benzene, pentalene, indene, naphthalene, azulene, heptalene, biphenylene, indacene, acenaphthylene, fluorene, phenalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, triphenylene, pyrene, chrysene, naphthacene, picene, perylene, pentaphene and hecacene; and

B is a substituted or non-substituted heteroaromatic ring independently selected from the group consisting of pyrrole, imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole; or

(ii) L represents a substituted or non-substituted anionic ligand selected represented by formulae (2b) or (2c)



(2b) (2c)

wherein C and D are substituted or non-substituted heteroaromatic rings independently selected from the group consisting of pyrrole, imidazole, pyrazole, isothiazole, isoxazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, isoindole, indole, indazole, purine, quinoline, phthalazine, naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, carbazole, phenanthridine, acridine, perimidine, phenanthroline, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, benzothiazole, benzooxazole and benzoimidazole.

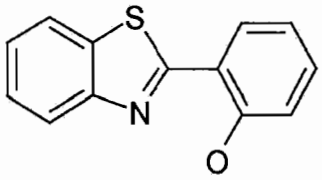
2. The organic light emitting diode of claim 1, wherein M is selected from the group consisting of Zn, Ni, Co and Fe.

3. The organic light emitting diode of alternative (i) of claim 1, wherein A is selected from the group consisting of benzene and naphthalene.

4. The organic light emitting diode of one of alternative (i) of claims 1 or 3, wherein B is selected from the group consisting of pyridine, benzothiazole, benzooxazole, quinoline and benzoimidazole.

5. The organic light emitting diode of alternative (i) of claim 1, wherein L is represented by formula (4a):

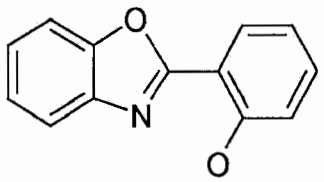
SDC EX. 1002 - 638/1378



(4a)

6. The organic light emitting diode of claims 2 and 5, wherein M is Zn and a is 2.

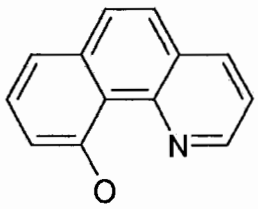
7. The organic light emitting diode of alternative (i) of claim 1, wherein L is represented by formula (5a):



(5a)

8. The organic light emitting diode of claims 2 and 7, wherein M is Zn and a is 2.

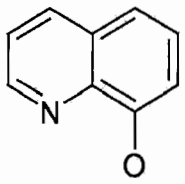
9. The organic light emitting diode of alternative (ii) of claim 1, wherein L is represented by formula (6a):



(6a)

10. The organic light emitting diode of claims 2 and 9, wherein M is Zn and a is 2.

11. The organic light emitting diode of alternative (ii) of claim 1, wherein L is represented by formula (7a):



(7a)

12. The organic light emitting diode of claims 2 and 11, wherein M is Zn and a is 4.

13. The organic light emitting diode of any of the preceding claims, wherein the organic layer is an emissive layer.

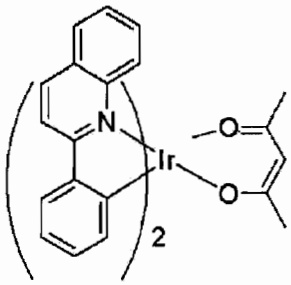
14. The organic light emitting diode of claim 13, wherein the emissive layer comprises a phosphorescent dopant and the organic metal complex represented by Formula 1 as a host.

15. The organic light emitting diode of claim 14, wherein the phosphorescent dopant comprises an organic metal complex comprising a metal selected from the group consisting of Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr and Hf.

16. The organic light emitting diode of claim 15, wherein the phosphorescent dopant comprises an organic metal complex comprising a metal selected from the group consisting of Ir and Pt.

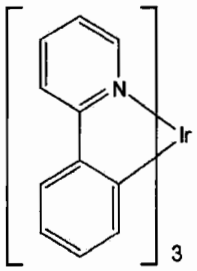
17. The organic light emitting diode of claim 16, wherein the phosphorescent dopant is selected from the group consisting of bisthienylpyridine acetylacetonate Iridium, bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium, bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium, bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate, tris(1-phenylisoquinoline) Iridium, tris(phenylpyridine) Iridium, tris(2-biphenylpyridine) Iridium, tris(3-biphenylpyridine) Iridium, tris(4-biphenylpyridine) Iridium, $Ir(pq)_2(acac)$ represented by Formula 8 where pq is 2-phenylquinoline and acac is acetylacetone, $Ir(ppy)_3$ represented by Formula 9 where ppy is phenyl pyridine, platinum(II)octaethylporphyrin (PtOEP), compounds represented by Formula 10, Firpic represented by Formula 11, $Ir(piq)_3$ represented by Formula 12, $Ir(piq)_2acac$ represented by Formula 13 where piq is phenylisoquinoline, compounds represented by Formula 14, compounds represented by Formula 15, compounds represented by Formula 16, compounds represented by Formula 17 and combinations thereof:

Formula (8)

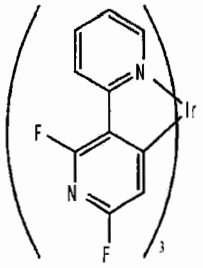


$Pq_2Ir(acac)$

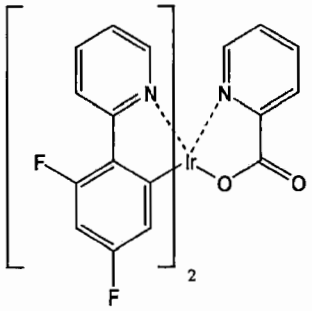
Formula (9)



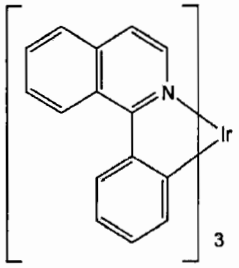
Formula (10)



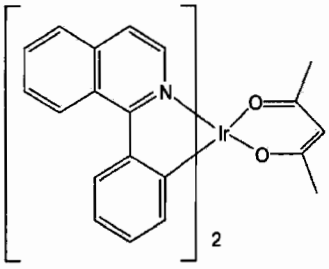
Formula (11)



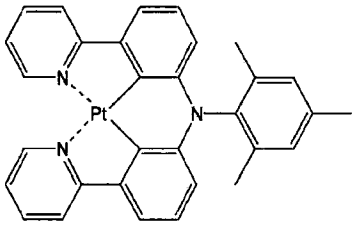
Formula (12)



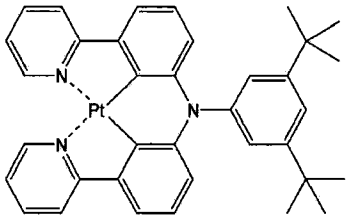
Formula (13)



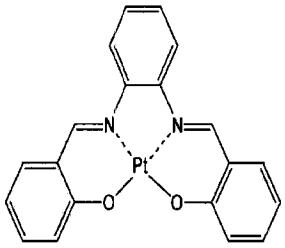
Formula (14)



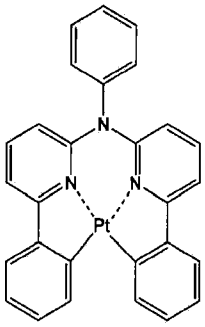
Formula (15)



Formula (16)



Formula (17)



18. The organic light emitting diode of one of claims 14 to 17, wherein the emissive layer further comprises a second host selected from the group consisting of CBP, Alq3, BAlq and Bebq.

19. The organic light emitting diode of claim 18, wherein the second host is present in an amount ranging from 50 to 150 parts by weight based on 100 parts by weight of the organic metal complex represented by Formula 1.

20. The organic light emitting diode of one of claims 13 to 19, wherein the organic light emitting diode further comprises at least one layer selected from the group consisting of a hole injection layer, a hole transport layer, an electron transport layer and an electron injection layer.

FIG. 1

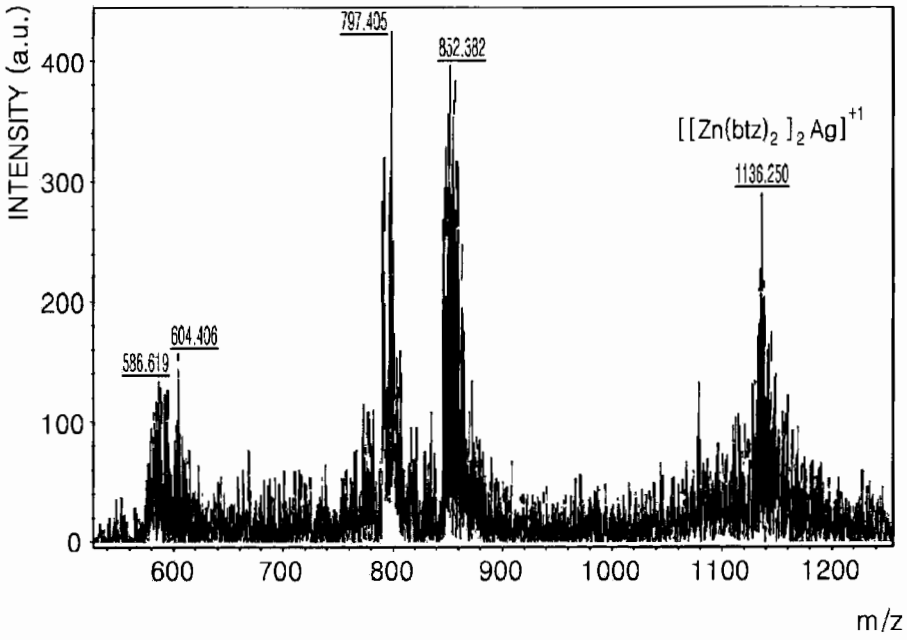

INTENSITY (a.u.)
400
300
200
100
0
797.405
852.382
[[Zn(btz)2]2 Ag]+1
1136.250
604.406
586.619
600
700
800
900
1000
1100
1200
m/z

FIG. 2

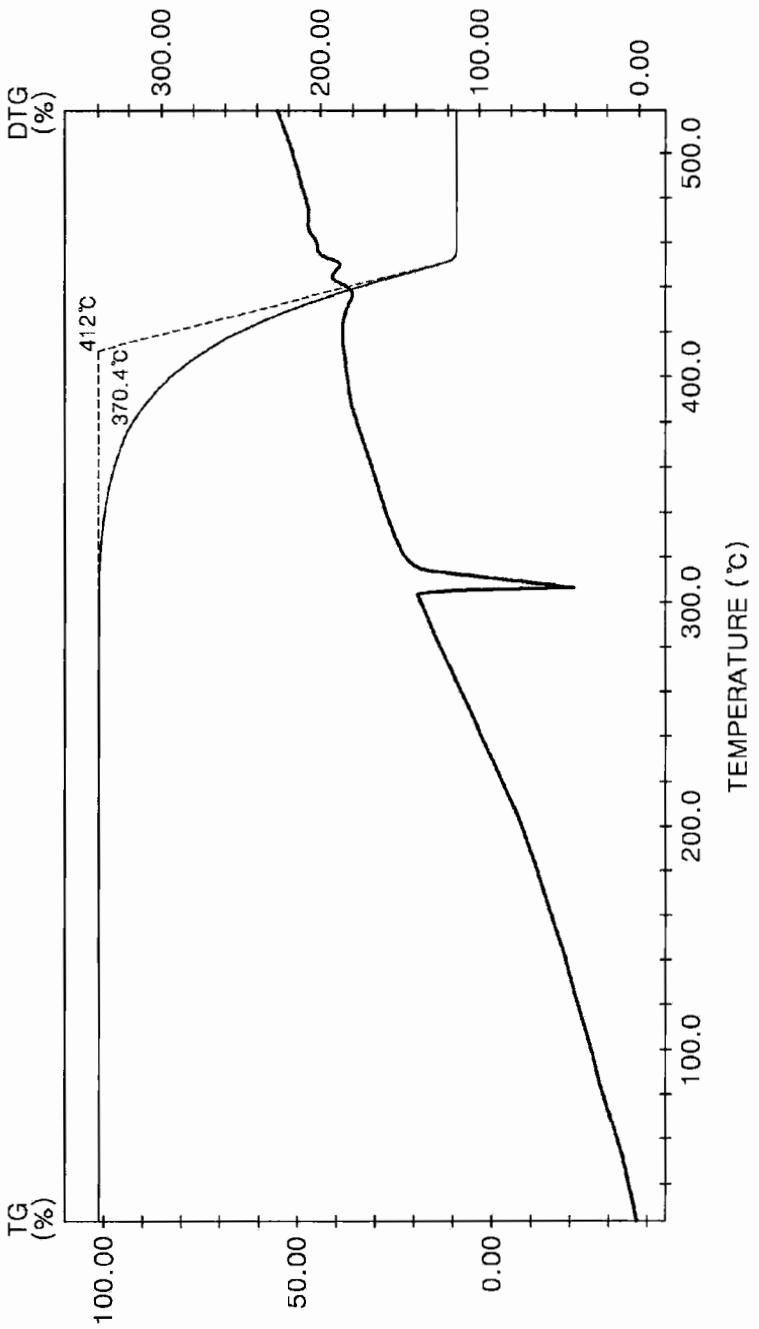

DTG (%)
300.00
200.00
100.00
0.00
412℃
370.4℃
500.0
400.0
300.0
200.0
100.0
TEMPERATURE (℃)
TG (%)
100.00
50.00
0.00

FIG. 3

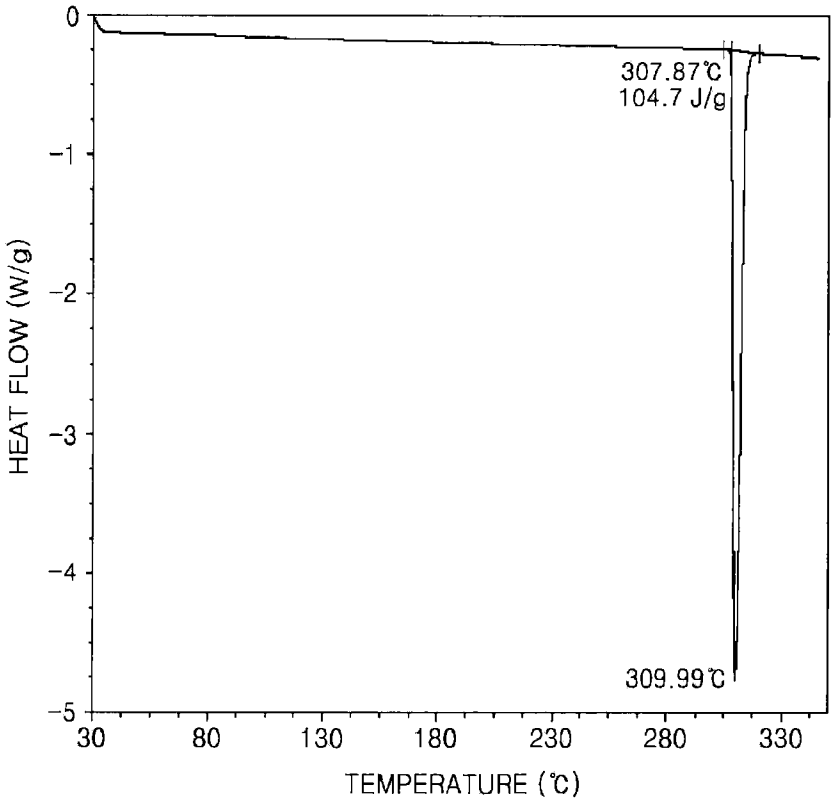

0
-1
-2
-3
-4
-5
HEAT FLOW (W/g)
307.87℃
104.7 J/g
309.99℃
30
80
130
180
230
280
330
TEMPERATURE (℃)

FIG. 4

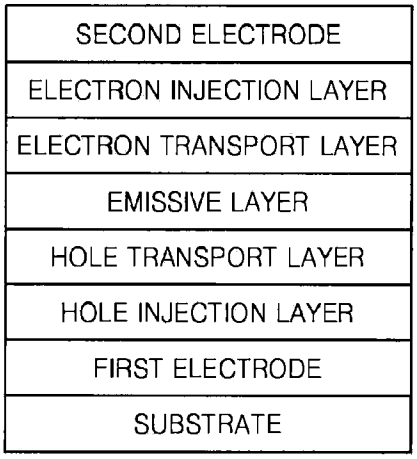

SECOND ELECTRODE
ELECTRON INJECTION LAYER
ELECTRON TRANSPORT LAYER
EMISSIVE LAYER
HOLE TRANSPORT LAYER
HOLE INJECTION LAYER
FIRST ELECTRODE
SUBSTRATE

FIG. 5

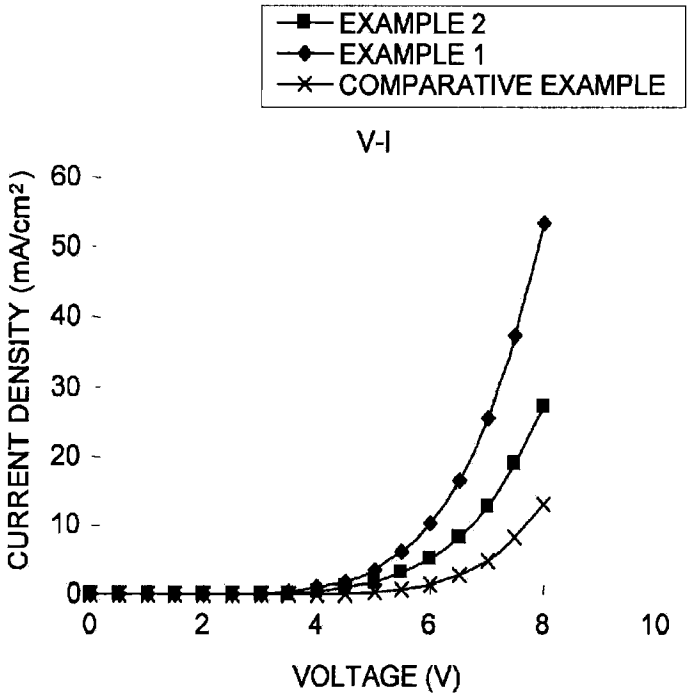

EXAMPLE 2
EXAMPLE 1
COMPARATIVE EXAMPLE
V-I
CURRENT DENSITY (mA/cm²)
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
VOLTAGE (V)

FIG. 6

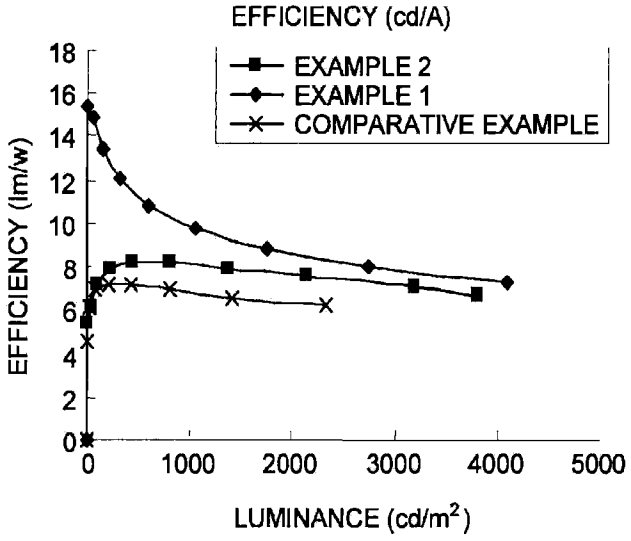

EFFICIENCY (cd/A)
EXAMPLE 2
EXAMPLE 1
COMPARATIVE EXAMPLE
EFFICIENCY (lm/w)
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
LUMINANCE (cd/m2)

FIG. 7

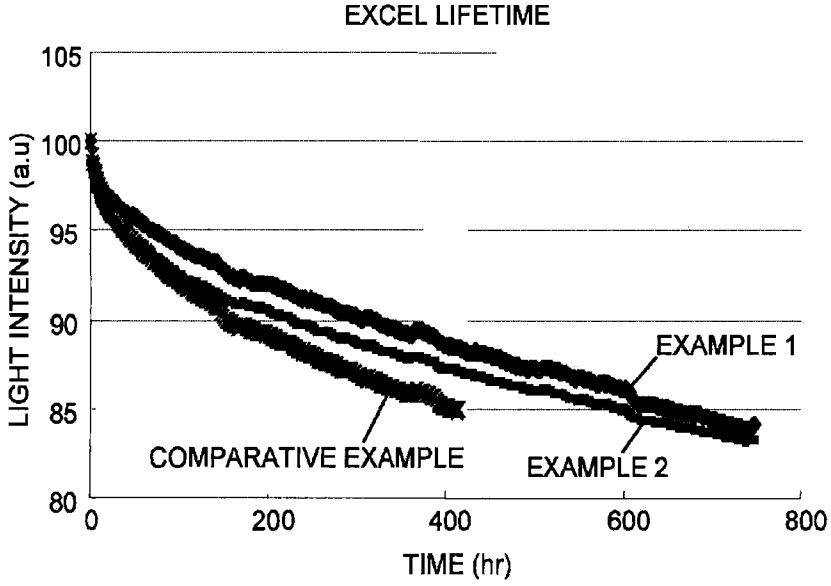

EXCEL LIFETIME
LIGHT INTENSITY (a.u)
105
100
95
90
85
80
0
200
400
600
800
TIME (hr)
EXAMPLE 1
COMPARATIVE EXAMPLE
EXAMPLE 2

FIG. 8

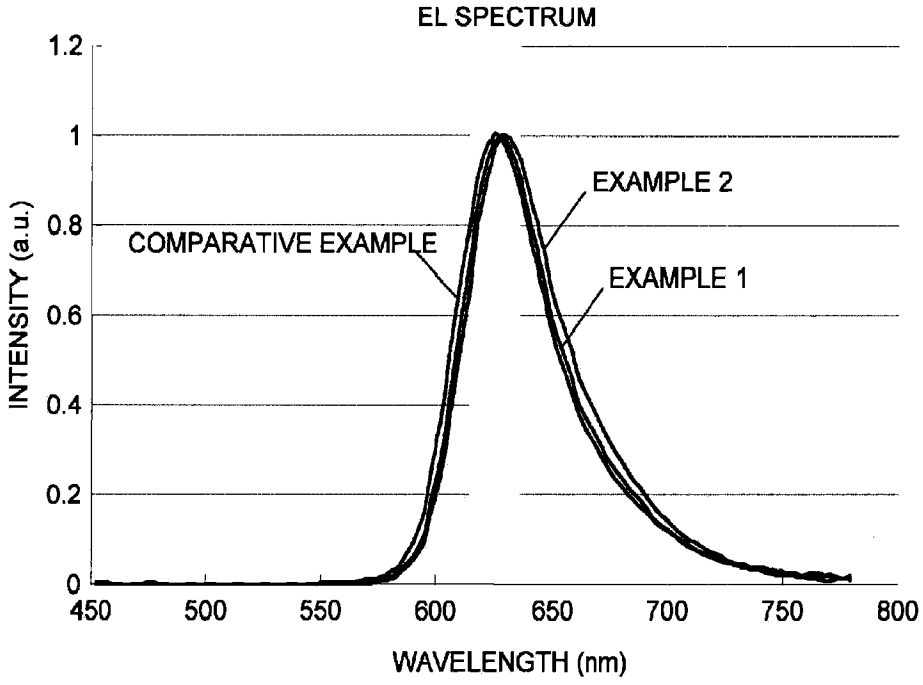

EL SPECTRUM
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
INTENSITY (a.u.)
COMPARATIVE EXAMPLE
EXAMPLE 2
EXAMPLE 1
450
500
550
600
650
700
750
800
WAVELENGTH (nm)

FIG. 9

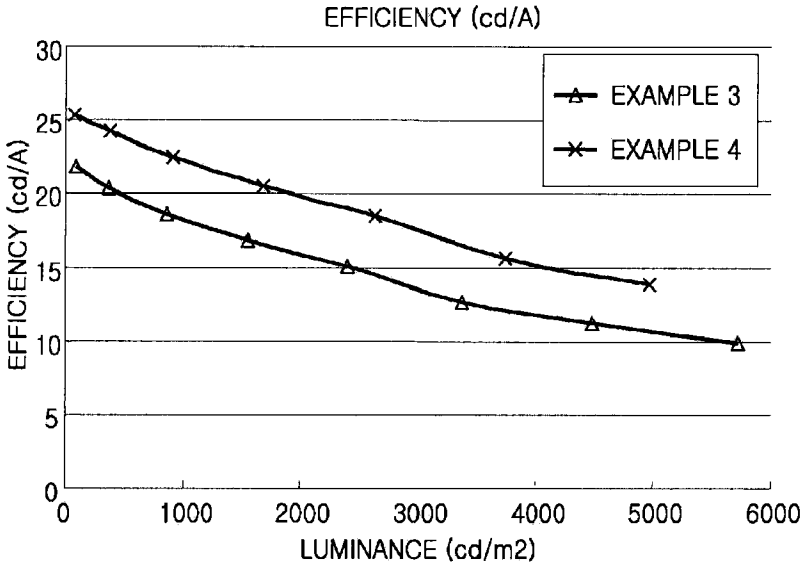

EFFICIENCY (cd/A)
EFFICIENCY (cd/A)
30
25
20
15
10
5
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
LUMINANCE (cd/m2)
EXAMPLE 3
EXAMPLE 4

FIG. 10

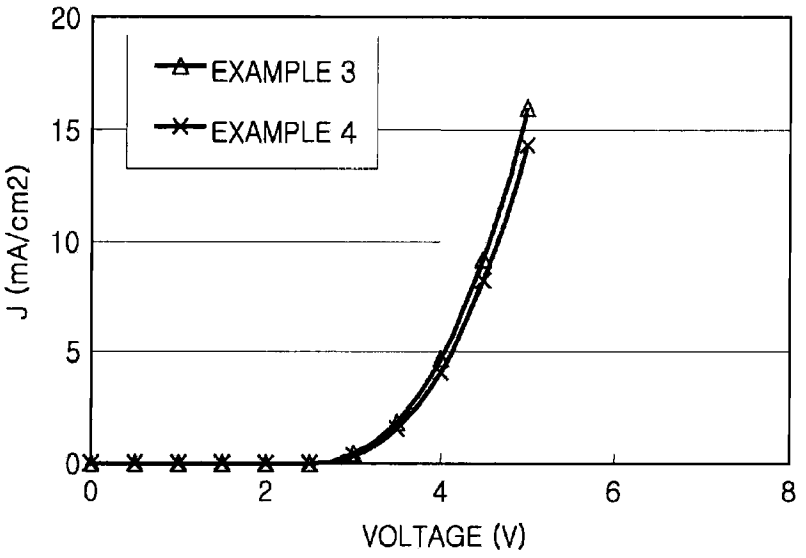

20
15
10
5
0
J (mA/cm2)
0
2
4
6
8
VOLTAGE (V)
EXAMPLE 3
EXAMPLE 4

FIG. 11

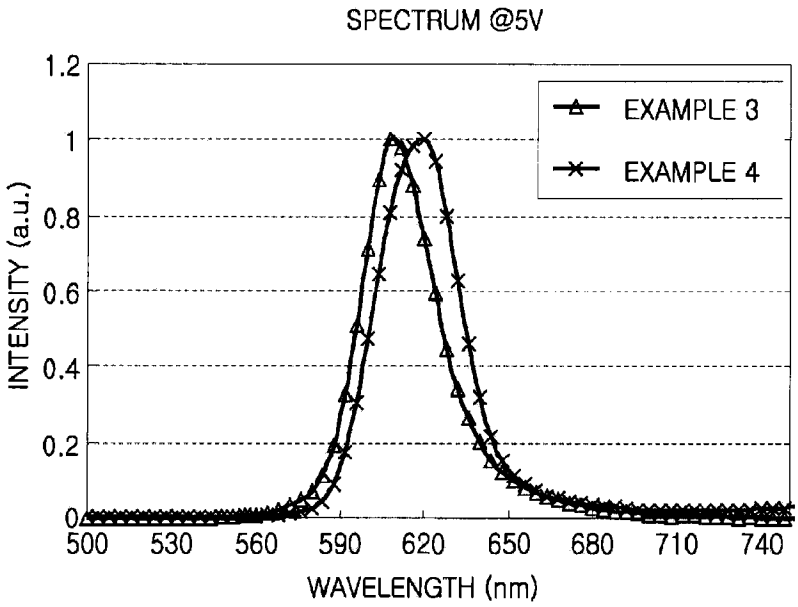
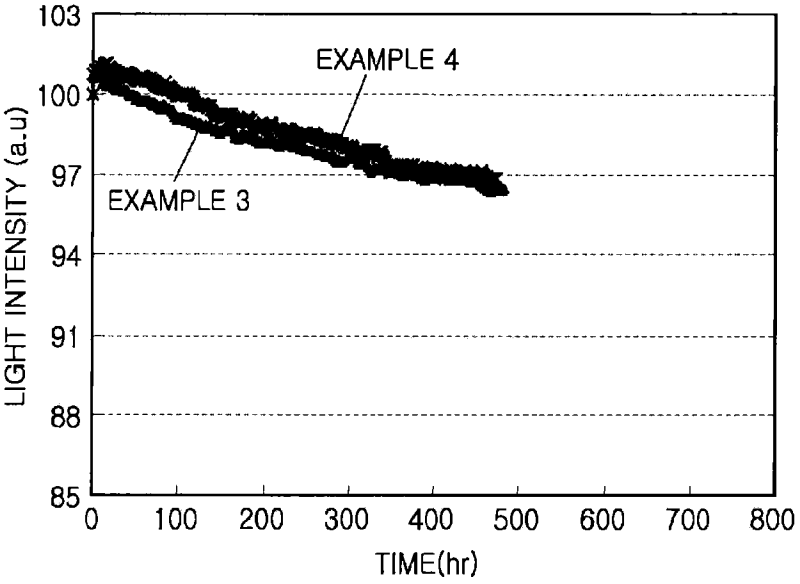

SPECTRUM @5V
EXAMPLE 3
EXAMPLE 4
INTENSITY (a.u.)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
500
530
560
590
620
650
680
710
740
WAVELENGTH (nm)

FIG. 12


EXAMPLE 4
EXAMPLE 3
LIGHT INTENSITY (a.u)
103
100
97
94
91
88
85
0
100
200
300
400
500
600
700
800
TIME(hr)

European Patent Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 07 10 9290

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X	JP 10 045722 A (SONY CORP) 17 February 1998 (1998-02-17) * pages 2-7; examples * -----	1-7,9, 10,12, 14,15,22	INV. C09K11/06 H05B33/14
X	US 2004/002970 A1 (HUR JEONG [KR]) 1 January 2004 (2004-01-01) * pages 2-5, column 4; table 1 * * pages 13,24; examples * -----	1,3-6,8, 10,11, 13,15,22	
X	US 2005/058283 A1 (SEO SATOSHI [JP]) 17 March 2005 (2005-03-17) * pages 4-6; examples * * pages 13-15; claims * -----	1-5,13, 15,16, 20-22	
X	US 2004/146746 A1 (LEE JI-HOON [KR] ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29) * page 8; examples * -----	1,3-5, 13,15,22	
X	US 6 489 638 B2 (SEO SATOSHI [JP] ET AL) 3 December 2002 (2002-12-03) * columns 3-7,16 - column 18; claims * -----	1,2,7,9, 12,14, 15,22	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC) C09K H05B
X	WO 02/43447 A (ELAM T LTD [GB]; KATHIRGAMANATHAN POOPATHY [GB] ELAM T LTD [GB]; KATHI) 30 May 2002 (2002-05-30) * the whole document * -----	1	

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
Munich	5 September 2007	Doslik, Natasa

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

SDC EX. 1002 - 650/1378

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 07 10 9290

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

05-09-2007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10045722 A	17-02-1998	JP 3719550 B2	24-11-2005
US 2004002970 A1	01-01-2004	CN 1480876 A	10-03-2004
		EP 1376407 A2	02-01-2004
		JP 2004070937 A	04-03-2004
US 2005058283 A1	17-03-2005	NONE	
US 2004146746 A1	29-07-2004	CN 1526689 A	08-09-2004
		JP 2004210786 A	29-07-2004
		KR 20040062260 A	07-07-2004
US 6489638 B2	03-12-2002	US 2002043663 A1	18-04-2002
WO 0243447 A	30-05-2002	AU 2384002 A	03-06-2002
		EP 1336209 A2	20-08-2003
		JP 2004535651 T	25-11-2004
		TW 541854 B	11-07-2003
		US 2003215669 A1	20-11-2003

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

(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
17. Februar 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/014689 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08G 61/00, H01L 51/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009019

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. August 2004 (12.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 37 346.2 12. August 2003 (12.08.2003) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BECKER, Heinrich** [DE/DE]; Eppsteiner Strasse 5, 65817 Eppstein-Niederjosbach (DE). **BREUNING, Esther** [DE/DE]; Eppsteiner Strasse 5, 65817 Eppstein-Niederjosbach (DE). **BÜSING, Arne** [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65929 Frankfurt (DE). **FALCOU, Aurélie** [FR/DE]; Rödelheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt (DE). **HAASE, Corinna** [DE/DE]; Hegarstrasse 12, 60529 Frankfurt (DE). **SPEITZER, Hubert** [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE). **TÜRK, Silke** [DE/DE]; Krokusstrasse 25, 56410 Montabaur (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Luderschmidt, Schüler & Partner, Industriepark Höchst, Gebäude F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(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, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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, IT, LU, 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).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

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.

(54) **Title:** CONJUGATED POLYMERS CONTAINING DIHYDROPHENANTHRENE UNITS AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** KONJUGIERTE POLYMERE ENTHALTEND DIHYDROPHENANTHREN-EINHEITEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to conjugated polymers containing novel structural units according to formula (1). The inventive materials are characterized by increased efficiency and a longer service life when used in polymer organic light emitting diodes.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polylmere, die neue Struktureinheiten gemäss Formel (I) enthalten. Die erfindungsgemässen Materialien zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer bei Verwendung in polymeren organischen Leuchtdioden.

WO 2005/014689 A2

SDC EX. 1002 - 652/1378

Beschreibung

Konjugierte Polymere enthaltend Dihydrophenanthren-Einheiten und deren Verwendung

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches, Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Polymere für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Farbsättigung, Effizienz, operative Lebensdauer, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (sog. Full-Colour-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Poly-Fluoren-Derivate, wie beispielsweise in EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 offenbart, in Betracht. Des weiteren sind auch Poly-Spirobifluoren-Derivate, wie in EP 0707020, EP 0894107 und WO 03/020790 offenbart, eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. Im allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die sogenannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP) (z. B. gemäß WO 92/18552), die Poly-tetrahydropyrene (z. B. gemäß EP 699699), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP 690086) in Frage.

Wie in einigen der o. g. Anmeldeschriften bereits herausgearbeitet wurde, ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077060). So ist dann in der Regel – ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") – die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

Der allgemeine Aufbau von PLEDs ist in den o. g. Anmeldeschriften bzw. Patenten wiedergegeben und auch weiter unten noch näher erläutert.
Derzeit wird die Kommerzialisierung von sowohl einfarbigen als auch mehr- bzw. vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. Während die einfarbigen Displays eventuell durch einfache Beschichtungstechnologien (wie z. B. Rakeln, Spin-Coaten) erzeugt werden können, ist bei mehr- bzw. vollfarbigen Anzeigeelementen der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldruck, Off-Set-Druck, Tiefdruckverfahren, Siebdruck-Verfahren) sehr wahrscheinlich. All diese Verfahren benötigen lösliche Polymere.

Die Polymere gemäß den o. g. Anmeldungen zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften für die aufgeführten Anwendungen auf. Wichtige Eigenschaften sind hierbei v. a. folgende:

- Hohe Leucht- und Energieeffizienz bei der Verwendung in PLEDs.
- Lange operative Lebensdauer bei der Verwendung in PLEDs.
- Niedrige Betriebsspannung.
- Gute Lagerstabilität, sowohl in der Verwendung in PLEDs, als auch vor deren Einbringen in entsprechende Vorrichtungen.
- Gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, um überhaupt ein entsprechendes Beschichtungsverfahren zu ermöglichen.
- Vernünftige Zugänglichkeit, um die wirtschaftliche Verwendung in Massenprodukten zu ermöglichen.
- Erzielbarkeit verschiedener Farben, um vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) zu ermöglichen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine neue Klasse von Polymeren, enthaltend substituierte Dihydrophenanthren-Einheiten, sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

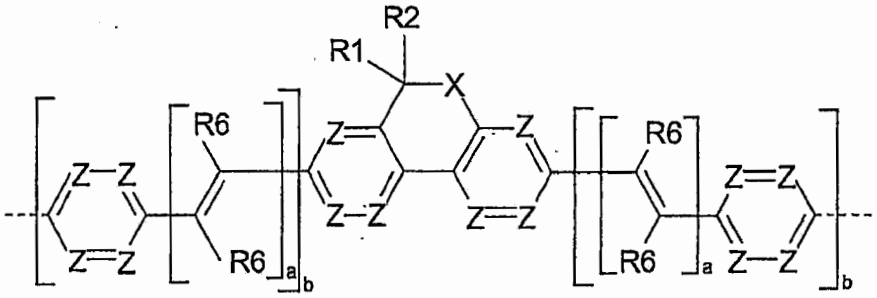
Unsubstituierte Poly(dihydrophenanthrene) sind bereits in JP 04288322 und von T. Yamamoto *et al.* (*Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223) beschrieben. Durch die fehlende Substitution sowohl an der 9,10-Position, wie auch an den Aromaten, stellen diese Polymere jedoch keine Alternative zu erfindungsgemäßen Polymeren dar, da die unsubstituierten Polymere unlöslich sind und somit nicht aus Lösung verarbeitet werden können. Ebenso beschreibt F. Uckert (Dissertation, Uni Mainz **1998**) die Synthese von Oligo(9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydrophenanthren). Die Synthese von Polymeren aus diesen Bausteinen war jedoch aufgrund der geringen

SDC EX. 1002 - 654/1378

Löslichkeit ebensowenig möglich wie ein Test der Oligomere in einer PLED. In derselben Arbeit wird die Synthese von Poly[9,10-dimethyl-9,10-bis(pivaloyloxy)-9,10-dihydrophenanthren] beschrieben. Dieses ist zwar gut löslich und zeigt prinzipiell blaue Elektrolumineszenz, durch die hohe Betriebsspannung ist jedoch der Energieverbrauch in einer PLED mit diesem Material zu hoch und die Lebensdauer ist zu gering, so daß auch diese Substituententkombination nicht geeignet ist für die Synthese von hocheffizienten und langlebigen Polymeren.

In EP 1074600 sind alternierende Poly(arylenvinylen)verbindungen beschrieben, wobei die eine Arylen-Einheit ein 9,10-Dialkyl-9,10-dihydrophenanthren und die andere ein substituiertes Phenylen darstellen. Eigenschaften dieses Polymers, insbesondere in der Elektrolumineszenz, werden nicht beschrieben, so dass aus diesem Beispiel nicht hervorgeht, welche speziellen Vorteile dieses Polymer aufweisen soll.

Gegenstand der Erfindung sind Polymere, enthaltend mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I),



FORMEL (I)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;

R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, $N(R6)_2$, $Si(R6)_3$ oder $B(R6)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch NR6, O, S, O-CO-O, CONR6, $Si(R6)_2$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem

SDC EX. 1002 - 655/1378

bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom (d. h. R1 und R2 bzw. R3 und R4) gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H oder gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben;

R5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, $N(R6)_2$ oder $B(R6)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O, CONR6, $Si(R6)_2$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein kann; dabei können auch mehrere Reste R5 miteinander oder mit R1 bis R4 ein Ringsystem bilden;

R6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R6 substituiert sein kann;

a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

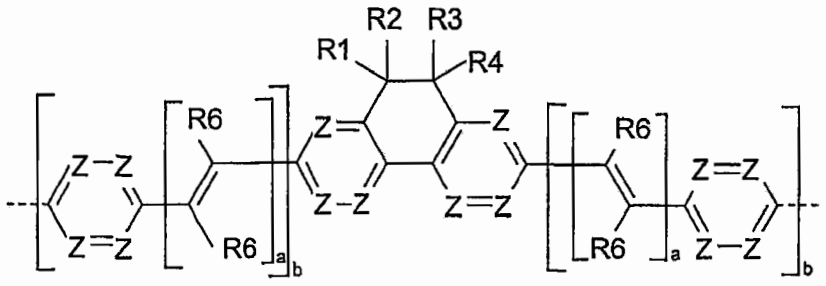
b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

mit der Maßgabe, dass Poly(arylenvinylen)verbindungen, in denen eine Arylen-Einheit ein 9,10-Dialkyl-9,10-dihydrophenanthren darstellt, von der Erfindung ausgenommen sind; die gestrichelte Bindung bedeutet dabei in Formel (I) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer; sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmal explizit darauf verwiesen, daß die Struktureinheiten gemäß Formel (I) auch unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R1 bis R5 vorhanden sein können, bzw. R5 auch unterschiedliche Stellungen auf den beiden Seiten des Biaryls haben kann. Ebenso sei nochmal explizit erwähnt, dass die Reste R1 bis R5 auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist X = C(R3)(R4), wie in Formel (Ia) dargestellt:

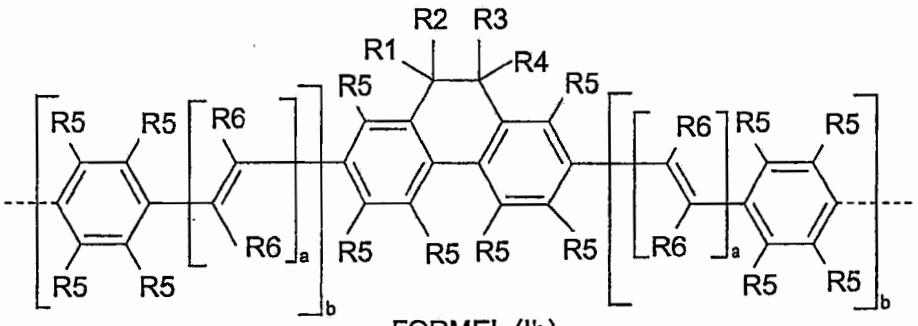
SDC EX. 1002 - 656/1378



FORMEL (Ia)

Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist X = C(R3)(R4) und Z = C(R5), wie in Formel (Ib) dargestellt:



FORMEL (Ib)

Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

Die Polymere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polymere konjugiert oder teilkonjugiert; in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polymere konjugiert.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, daß natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugierte Polymere" nicht entwerten. Des weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden.

SDC EX. 1002 - 657/1378

Teilkonjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthalten, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, oder die in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthalten. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Alkylenketten, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Die erfindungsgemäßen Polymere können neben den Einheiten gemäß Formel (I) noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den o. g. Patentanmeldungen bereits offenbart sind. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreiche Auflistung in der oben schon erwähnten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im folgenden beschriebenen Klassen stammen:

Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;

Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;

Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;

Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann;

Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern;

Gruppe 6: Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;

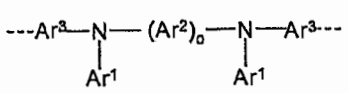
Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens ein Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus den Gruppen 1 und/oder 2 enthalten. Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen Strukturelementen folgendes verstanden werden: Würde man aus diesen Strukturelementen Homopolymere oder -oligomere erzeugen, hätten diese – zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder Elektronen oder Löcher – eine höhere Ladungsträgermobilität, als dies bei einem Polymer, welches ausschließlich aus Strukturelementen gemäß Formel (I) besteht, der Fall ist. Bevorzugt ist die Ladungsträgermobilität (gemessen in $cm^2/(V*s)$) mindestens um einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens um einen Faktor 50 größer.

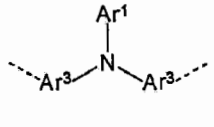
SDC EX. 1002 - 658/1378

Strukturelemente aus der Gruppe 1, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hochliegendem HOMO (HOMO = höchstliegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

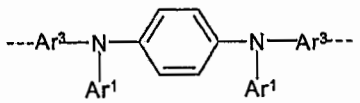
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (XX),



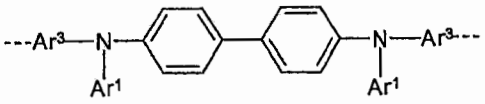
Formel (II)



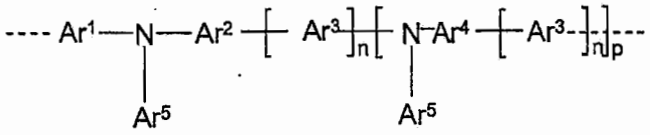
Formel (III)



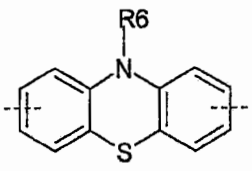
Formel (IV)



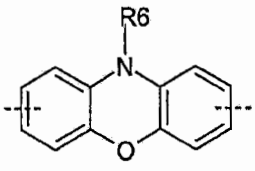
Formel (V)



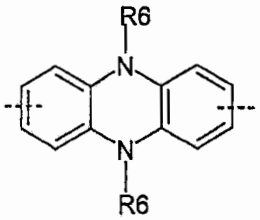
FORMEL (VI)



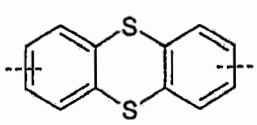
Formel (VII)



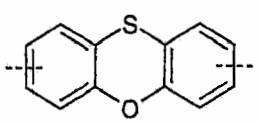
Formel (VIII)



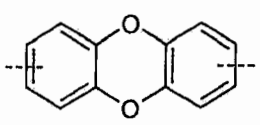
Formel (IX)



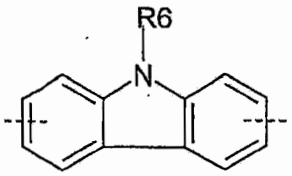
Formel (X)



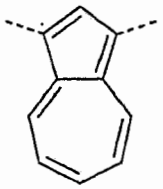
Formel (XI)



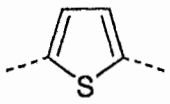
Formel (XII)



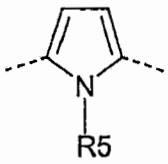
Formel (XIII)



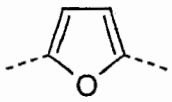
Formel (XIV)



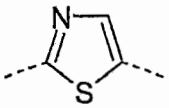
Formel (XV)



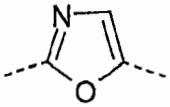
Formel (XVI)



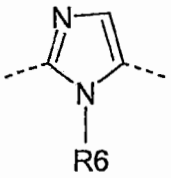
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

wobei die Substituenten R1 bis R6 die o. g. Bedeutung besitzen, die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und die Symbole und Indizes folgendes bedeuten:

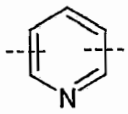
n	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, oder 2;
p	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;
o	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2;
Ar^1, Ar^3	sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;
Ar^2, Ar^4	sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Ar^1, Ar^3 oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit;
Ar^5	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder einem System gemäß Ar^1 oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Atomen (C- oder Heteroatome), welches substituiert oder unsubstituiert sein kann und welches aus mindestens zwei kondensierten Ringen besteht; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen.

Strukturelemente aus Gruppe 2, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate,

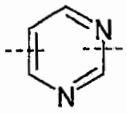
SDC EX. 1002 - 660/1378

Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate, Arylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Heterocyclen im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

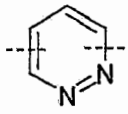
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII),



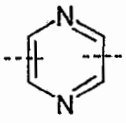
Formel (XXI)



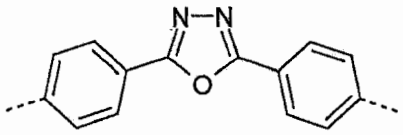
Formel (XXII)



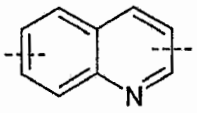
Formel (XXIII)



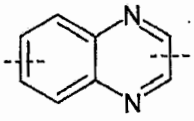
Formel (XXIV)



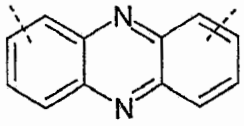
Formel (XXV)



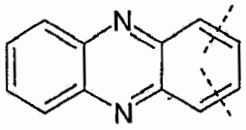
Formel (XXVI)



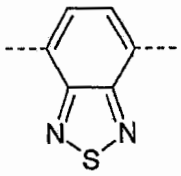
Formel (XXVII)



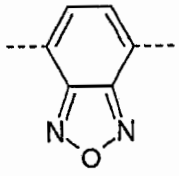
Formel (XXVIII)



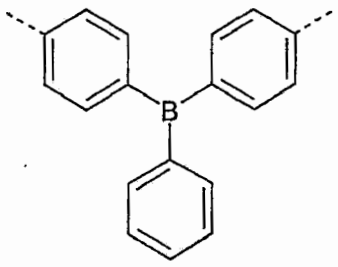
Formel (XXIX)



Formel (XXX)



Formel (XXXI)

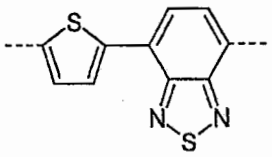


Formel (XXXII)

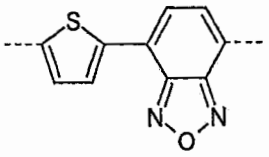
wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können.

Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus Gruppe 3 enthalten sind, in denen Einheiten, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen, direkt aneinander gebunden sind. Dies sind unter

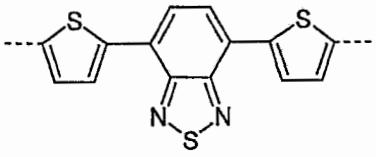
anderem Einheiten gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXXVII), bzw. etwas allgemeiner gemäß Formel (XXXXVIII), die sowohl eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XX), als auch eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII) enthalten, wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und die Symbole R1, R2, R3, R4, R5, Ar^1 und Indizes n, p und o die oben genannte Bedeutung besitzen und Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, N, P, Si oder Ge ist. Es sei allerdings darauf verwiesen, daß es natürlich für den Fachmann ein leichtes ist, aus den o. g. Strukturen (II) bis (XX) bzw. (XXI) bis (XXXII) weitere geeignete Kombinationen zu synthetisieren und diese in die erfindungsgemäßen Polymere zu inkorporieren.



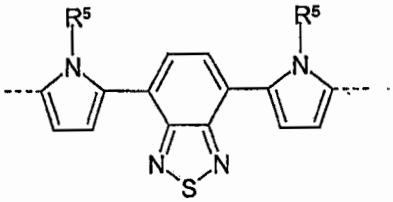
Formel (XXXIII)



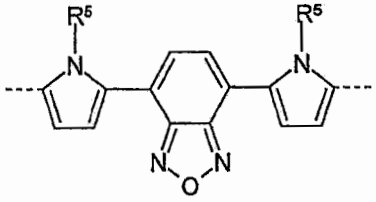
Formel (XXXIV)



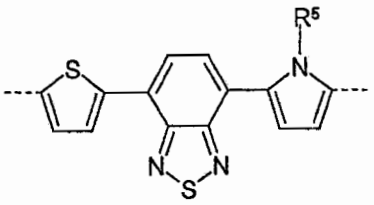
Formel (XXXV)



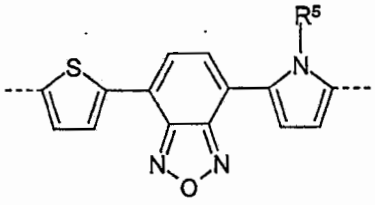
Formel (XXXVI)



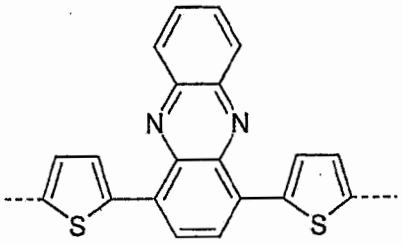
Formel (XXXVII)



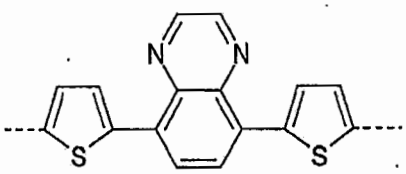
Formel (XXXVIII)



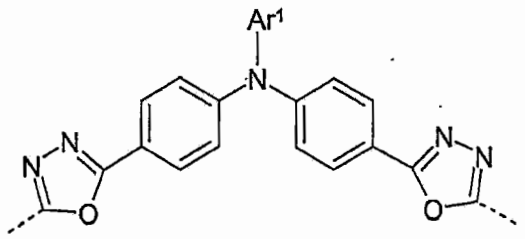
Formel (XXXIX)



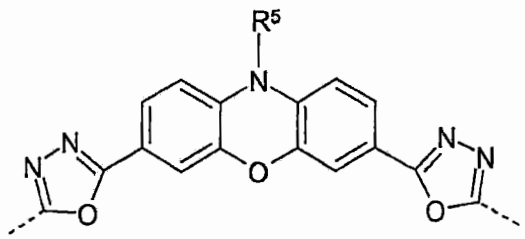
Formel (XXXX)



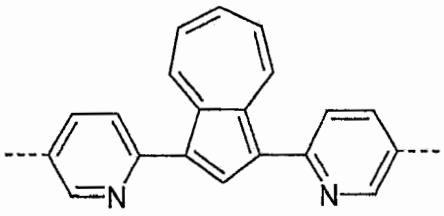
Formel (XXXXI)



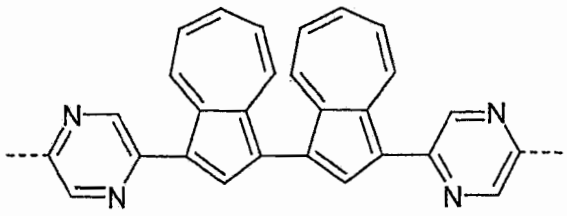
Formel (XXXXII)



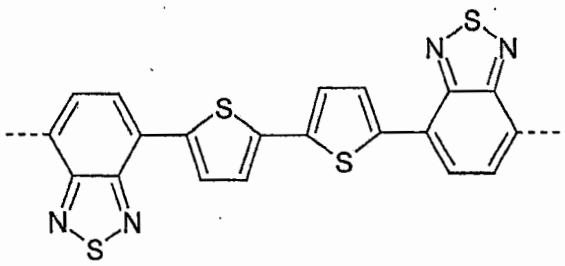
Formel (XXXXIII)



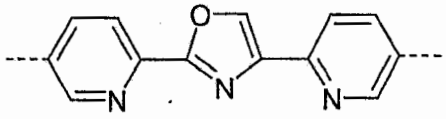
Formel (XXXXIV)



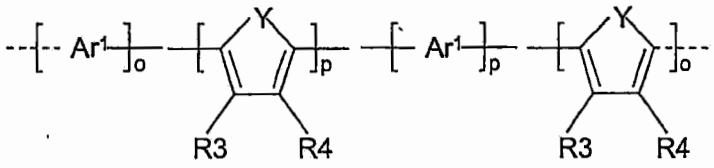
Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)



Formel (XXXXVII)

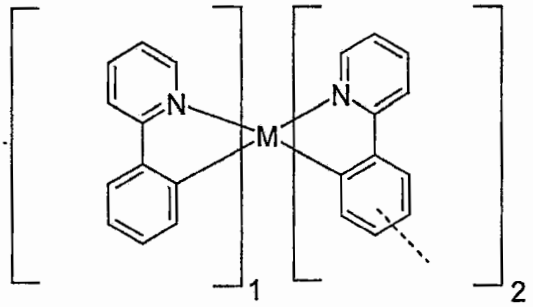


Formel (XXXXVIII)

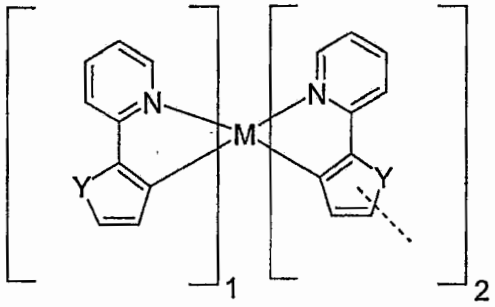
Struktureinheiten gemäß Gruppe 4 sind solche, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Die Verwendung derartiger Metallkomplexe in niedermolekularen OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6 beschrieben.

- Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten.
- Besonders geeignet hierfür sind Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle beeinhalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt scheinen hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten.
- Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886 beschrieben sind.

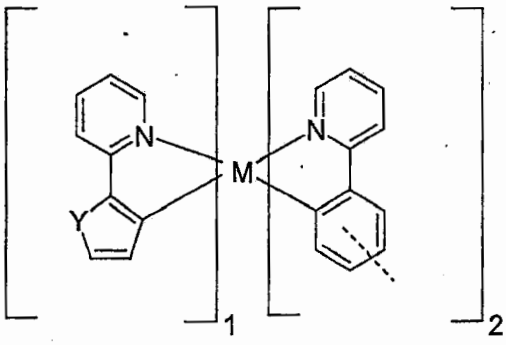
Entsprechende Monomere sind in der Anmeldeschrift WO 02/068435 beschrieben. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 4 sind Einheiten gemäß den Formeln (XXXXIX) bis (LVI),



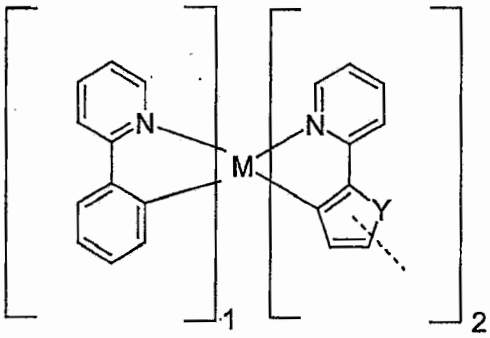
Formel (XXXXIX)



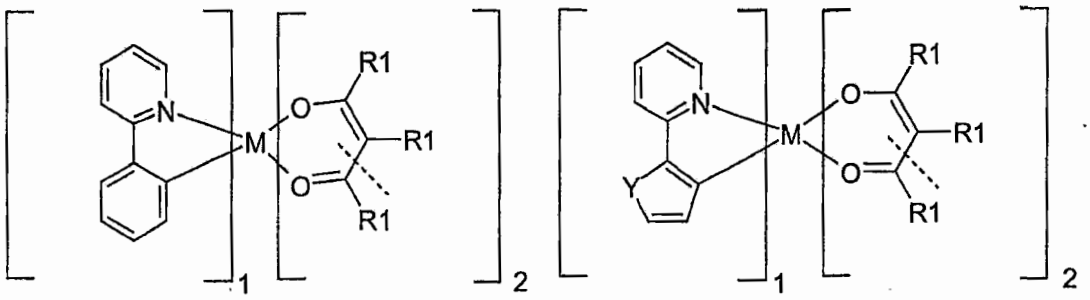
Formel (L)



Formel (LI)

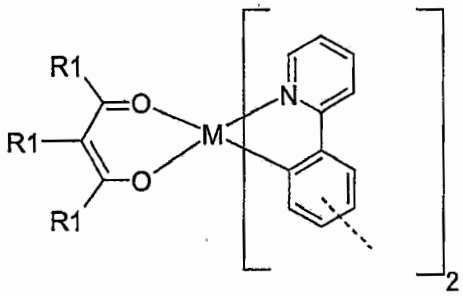


Formel (LII)

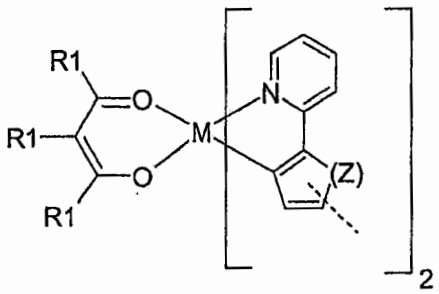


Formel (LIII)

Formel (LIV)



Formel (LV)



Formel (LVI)

wobei die Strukturen an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und M für Rh oder Ir steht.

Strukturelemente der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, welche unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt werden können und welche damit die Phosphoreszenzeigenschaften der Strukturelemente der Gruppe 4 verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazoleinheiten, besonders bevorzugt überbrückte Carbazoldimereinheiten, in Frage, wie sie in den nicht offengelegten Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6 beschrieben werden.

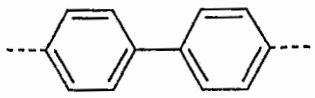
Strukturelemente der Gruppe 6, die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, sind neben solchen gemäß Formel (I) und Formeln (II) bis (LVI) des weiteren solche, welche mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fällt, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nicht oder nur wenig beeinflußt bzw. keine metallorganischen Komplexe darstellt oder den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflußt.

Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen oder auch Stilben-, Bisstyrylarylen- oder Tolanderivate, die jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

SDC EX. 1002 - 665/1378

Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthracenylen-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 3,9- oder 3,10-Perylenylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4"-Terphenylylen-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylen-, 4,4'-Stilben-, 4,4"-Bisstyrylarylen- oder 4,4'-Tolanderivaten.

Ganz besonders bevorzugt sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß (LVII) – (LXVIII).



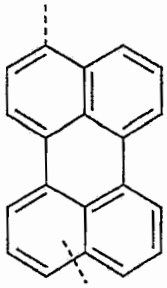
Formel (LVII)



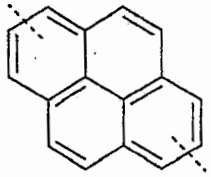
Formel (LVIII)



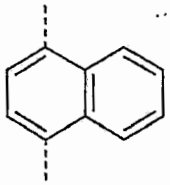
Formel (LIX)



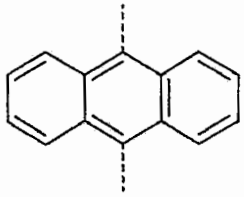
Formel (LX)



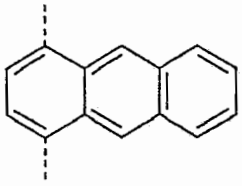
Formel (LXI)



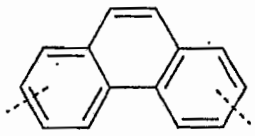
Formel (LXII)



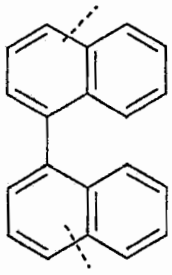
Formel (LXIII)



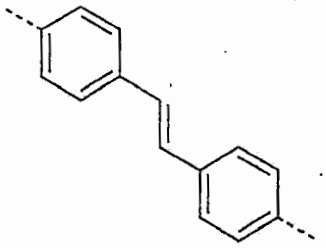
Formel (LXIV)



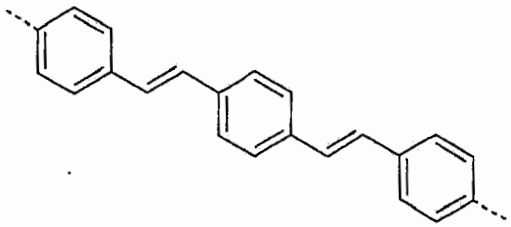
Formel (LXV)



Formel (LXVI)



Formel (LXVII)

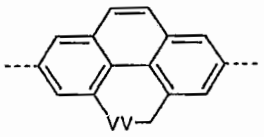


Formel (LXVIII)

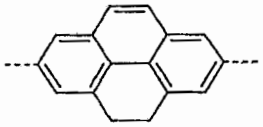
Strukturelemente der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beeinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies wären beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, Spirobifluorenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 7 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVIII), wobei die verschiedenen Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können,

YY Si oder Ge entspricht und

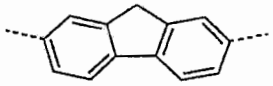
VV O, S, Se entspricht.



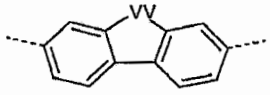
Formel (LXIX)



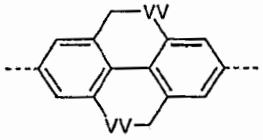
Formel (LXX)



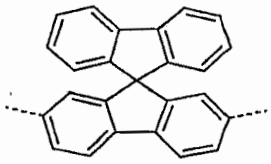
Formel (LXXI)



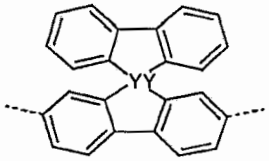
Formel (LXXII)



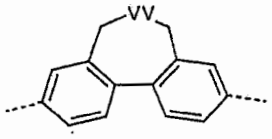
Formel (LXXIII)



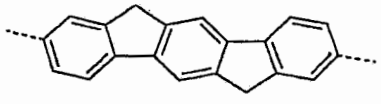
Formel (LXXIV)



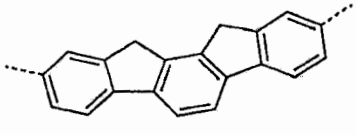
Formel (LXXV)



Formel (LXXVI)



Formel (LXXVII)



Formel (LXXVIII)

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) zusätzlich noch eine oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten.

Des weiteren kann es ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt. So kann es bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mindestens zwei Struktureinheiten aus der Gruppe 1, bzw. Gruppe 2, bzw. Gruppe 3, bzw. Gruppe 4, bzw. Gruppe 5, bzw. Gruppe 6, bzw. Gruppe 7 vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten R1 bis R4, sowohl an Einheiten gemäß Formel (I) wie auch an anderen Wiederholeinheiten, gewährleistet. Falls Substituenten R5 und R6 vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit bei.
Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, ist es bevorzugt, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, daß ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten, sowohl gemäß den Formeln (I) bis (LXXVIII) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.
Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen.
Nicht-aromatische C-Atome sind, wie beispielsweise in der Beschreibung für R1 bis R4 in Formel (I), in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Einheiten gemäß Formel (I) im Polymer mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 40 mol%. Dies gilt insbesondere, wenn diese Einheiten als Polymer-Grundgerüst (Backbone) verwendet werden. Werden diese Einheiten als emittierende Einheiten eingesetzt, so liegt ihr Anteil bevorzugt in der Größenordnung von 5 bis 20 mol%. Einheiten gemäß Formel (I), die sich als emittierende Einheiten eignen, sind insbesondere solche, in denen mindestens ein Symbol a für 1 steht und das entsprechende Symbol b für 1 oder 2 steht.

SDC EX. 1002 - 668/1378

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);

R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S oder O ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sind;

die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5);

R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S oder O ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sind;

b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

Ganz besonders bevorzugt sind des weiteren erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH;

R1, R3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S oder O substituiert sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;

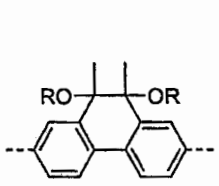
R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;

a ist bei jedem Auftreten 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden;

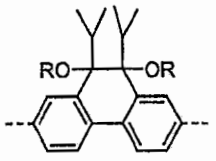
b ist bei jedem Auftreten gleich 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden; ansonsten ist b bei jedem Auftreten gleich 0;

die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

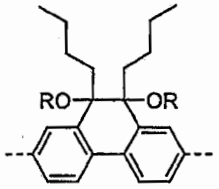
Beispiele für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) sind Strukturen gemäß Formel (LXXIX) bis (CVI), wobei die Verknüpfung im Polymer jeweils über die 2,7-Positionen der Dihydrophenanthreneinheiten erfolgt, wie durch die gestrichelten Bindungen angedeutet, und R für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen steht:



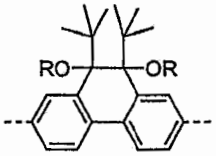
Formel (LXXIX)



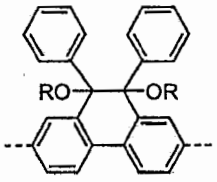
Formel (LXXX)



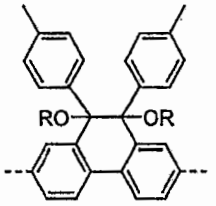
Formel (LXXXI)



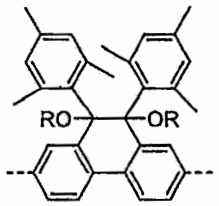
Formel (LXXXII)



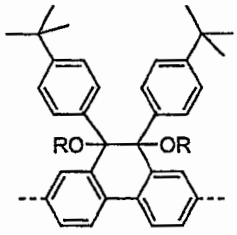
Formel (LXXXIII)



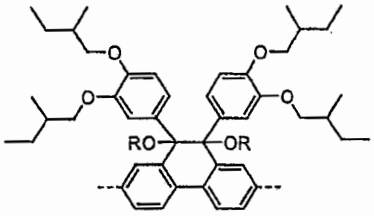
Formel (LXXXIV)



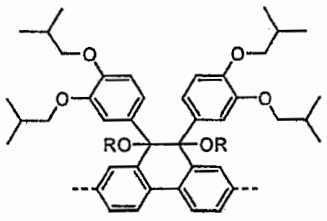
Formel (LXXXV)



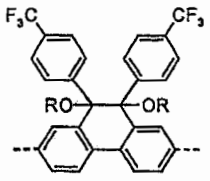
Formel (LXXXVI)



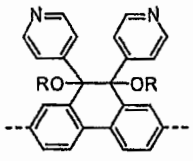
Formel (LXXXVII)



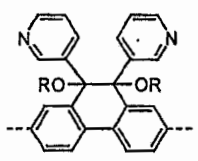
Formel (LXXXVIII)



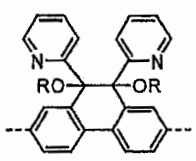
Formel (LXXXIX)



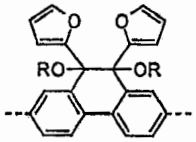
Formel (LXXXX)



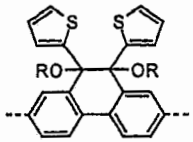
Formel (LXXXXI)



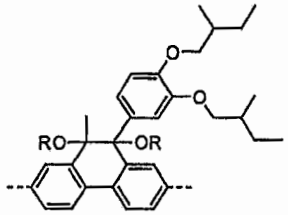
Formel (LXXXXII)



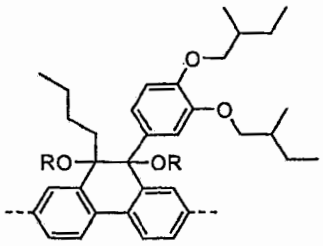
Formel (LXXXXIII)



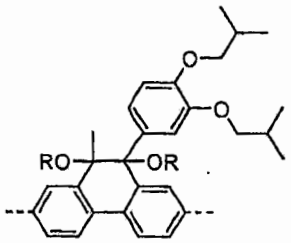
Formel (LXXXXIV)



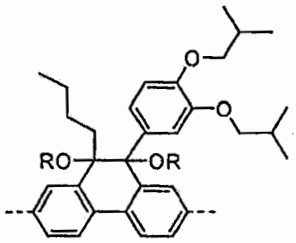
Formel (LXXXXV)



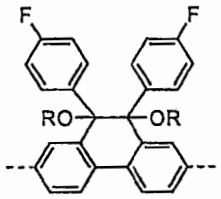
Formel (LXXXXVI)



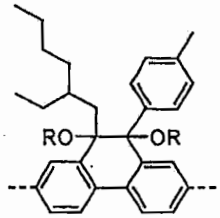
Formel (LXXXXVII)



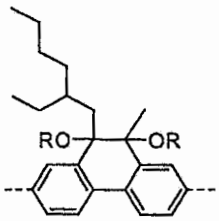
Formel (LXXXXVIII)



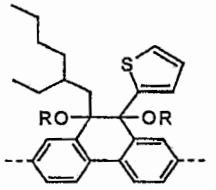
Formel (IC)



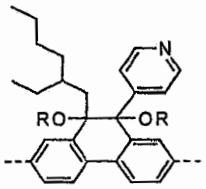
Formel (C)



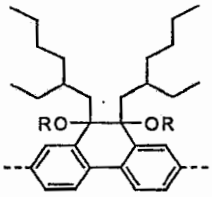
Formel (CI)



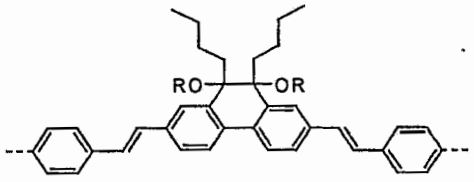
Formel (CII)



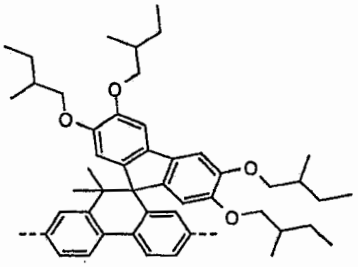
Formel (CIII)



Formel (CIV)



Formel (CV)



Formel (CVI)

Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere oder Copolymere. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (I), bzw. gemäß den Formeln (LXXIX) bis (CVI), potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen, beispielsweise gemäß den Formeln (II) bis (LXXVI), besitzen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich beschrieben in der nicht offengelegten Anmeldung DE 10337077.3. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions-

und -transporteigenschaften, Temperaturstabilität, elektrooptische Charakteristik, etc. eingestellt werden.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die außer Struktureinheiten gemäß Formel (I) noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (II) bis (LXXVIII) enthalten. Wenn vorhanden, ist der Anteil dieser Strukturelemente dabei mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 5 mol%. Der maximale Anteil dieser Strukturelemente ist dabei bevorzugt höchstens 90 mol%, besonders bevorzugt höchstens 60 mol%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in WO 03/020790 beschriebenen Poly-Spirobifluorenen und Polyfluorenen, beschrieben in WO 02/077060, die hiermit als nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende Vorteile auf:

(1) Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polymere (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Struktur) höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung aufweisen. Dies gilt besonders für die Copolymere, die blaue Emission zeigen, die ebenfalls in Bezug auf Farbort deutlich verbesserte Eigenschaften aufweisen. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA, etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.

(2) Des weiteren hat sich überraschend gezeigt, daß wiederum im direkten Vergleich die erfindungsgemäßen Polymere höhere operative Lebensdauern aufweisen, insbesondere im Fall von grün und blau emittierenden PLEDs.

(3) Auch vom Löslichkeitsverhalten (z. B. Gelierungstemperatur bei gegebener Konzentration, Viskosität bei gegebener Konzentration) sind die erfindungsgemäßen Polymere den bekannten Polymeren gleichwertig bzw. weisen z. T. bessere Löslichkeit in einer größeren Bandbreite von Lösungsmitteln auf.

(4) Die Zugänglichkeit und die Erzielbarkeit von Farben ist bei den erfindungsgemäßen Polymeren gleichwertig zum Stand der Technik. Dies stellt somit zwar keinen unmittelbaren Vorteil dar, bedeutet jedoch, daß die erfindungsgemäßen Monomere ohne Abänderung weiterer Prozeßparameter bei der Polymerisation übernommen werden können, was keinesfalls erwartungsgemäß und damit überraschend ist.

Die Art des Einbaus der Strukturen gemäß Formel (II) bis (LXXVIII) ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (II) bis (VI) und Formeln (XIV) bis (XX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen; darunter sollen die Einbauweisen verstanden werden, wie sie in WO 03/020790 beschrieben sind. Für die Synthese der oben aufgeführten Monomere (II) bis (LXVIII) sei hier auch nur auf die umfassende Beschreibung in WO 03/020790 verwiesen; diese und die darin zitierte Literatur ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Monomere gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXXVIII) lassen sich gemäß den für die Formeln (II) bis (XXXII) gemachten Angaben durch Kombination der entsprechenden Vorstufen synthetisieren, wie in WO 03/020790 ausgeführt.

Die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 4, die statt Elektrofluoreszenz Elektrophosphoreszenz bewirken, ist in der o. g. Anmeldeschrift WO 02/068435 ausgeführt; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

Für die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 5, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, sei an dieser Stelle auf die oben bereits zitierten Anmeldeschriften DE 10304819.7 und DE 10328627.6 verwiesen; diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Herstellung von Monomeren gemäß den Formeln (LVII) bis (LXVIII), die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, ist in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Im Gegensatz zu den dortigen Angaben werden diese in die hier vorliegenden erfindungsgemäßen Polymere nur als zusätzliche Möglichkeiten, um weitere Modifikationen zu gestatten, eingeführt.

Monomere gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVI), die als Grundgerüst (Backbone) des resultierenden Polymers fungieren können, lassen sich, wie in den folgenden Stellen beschrieben, herstellen: Struktureinheiten gemäß Formel (LXIX) lassen sich beispielsweise gemäß Oae *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2374-78 herstellen. Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (LXX) lassen sich beispielsweise gemäß Blaschke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3675-81 herstellen. In der Anmeldeschrift WO 00/46321 wird, neben anderen Comonomeren, die Synthese von Monomeren des Typs (LXXI) beschrieben. Die Herstellung von Monomeren gemäß Formel (LXXII), worin VV = O entspricht, ist in Costero *et al.*, *J. Chem. Res. Miniprint* **1994**, *4*, 761-769 beschrieben. Die Synthese von Monomeren gemäß Formel (LXXIII), worin VV = O entspricht, ist beispielsweise in Wang *et al.*, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **1999**, *34*, 215–224 niedergelegt. Herstellungsverfahren für Monomere der Bauart gemäß Formel (LXXIV) sind beispielsweise in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Verbindungen des

SDC EX. 1002 - 673/1378

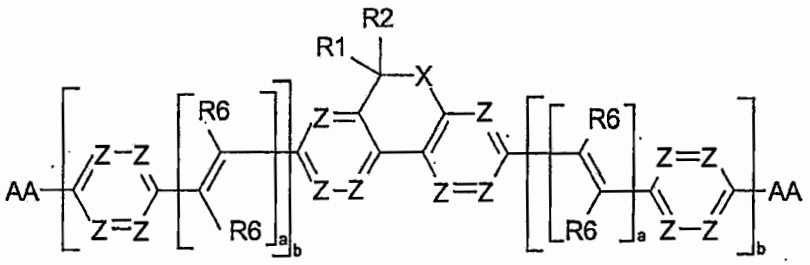
Typs (LXXV) mit YY = Si sind von Ballweg *et al.*, *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 57-60 beschrieben, und die Synthese von Monomeren gemäß Formel (LXXVI) ist von Williams *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2259-2260 für VV = O beschrieben. Verbindungen des Typs (LXXVII) können beispielsweise synthetisiert werden, wie in WO 04/041901 beschrieben, Verbindungen des Typs (LXXVIII), wie in der nicht offengelegten Anmeldeschrift EP 03014042.0 beschrieben.

Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (I) führen, sind Dihydrophenanthrene oder entsprechende Stickstoff-haltige Derivate, die an der 9,10-Position geeignet substituiert sind und an der 2,7-Position geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheiten in das Polymer einzubauen.
Die Literatur zur Synthese solcher Dihydrophenanthren-Verbindungen verweist auf einige Methoden, wie z. B. die $Ni(COD)_2$ vermittelte Kaskadenreaktion zwischen *o*-Bromacetophenonen (Scherf *et al.*, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 655-58), die zu Pinacolen führt. Solche Pinacole sind ebenfalls erhältlich durch zweifache Reaktion mit einem Grignard-Reagenz, einer Lithium-organischen Verbindung oder einer Zink-organischen Verbindung an Phenanthrenchinon. Dabei kann es bevorzugt sein, die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz zunächst am Phenanthrenchinon durchzuführen und erst zum Schluß Funktionalitäten einzuführen, die die Polymerisation erlauben, wie beispielsweise Bromfunktionalitäten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, zunächst das Phenanthrenchinon, beispielsweise durch Bromierung, zu funktionalisieren und danach die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz durchzuführen.
Die durch die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz entstandenen Pinacole können, um weitere löslichkeitsvermittelnde Substituenten einführen zu können, verethert werden. Weiterhin würde sich hier auch eine Esterfunktion anbieten, wie in der Literatur beschrieben (F. Uckert, *Dissertation,* Universität Mainz **1998**). Dieser Ansatz, Carbonylfunktionen im Polymer zu generieren, wurde in dieser Erfindung allerdings wegen der unbekannten Folgereaktionspfade des zu erwartenden $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs (z. B. Norrish Typ 1 Spaltung) ausgeschlossen.
Unsymmetrische Dihydrophenanthren-Derivate sind beispielsweise erhältlich durch Reaktion eines Phenanthrenchinons mit einem Äquivalent eines metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wie oben beschrieben, folgende Veretherung des entstandenen Alkohols und Umsatz mit einem weiteren Äquivalent eines anderen metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wiederum gefolgt von Veretherung.

Der Weg der doppelten Reaktion mit einem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz und anschließenden Alkylierung bietet die zweifache Möglichkeit der Einführung von löslichkeitsvermittelnden Substituenten und ermöglicht die Einführung weiterer Funktionalitäten an der richtigen Position innerhalb der Biarylachse (dirigierender Effekt). So kann beispielsweise durch Bromierung, beispielsweise mit elementarem Brom oder NBS, ein Dibromderivat erzeugt werden, das entweder direkt als Monomer in der Polymerisation eingesetzt werden kann oder durch Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise in Boronsäurederivate oder Stannate umgesetzt werden kann, die dann ebenfalls in der Polymerisation eingesetzt werden können.
Sonstige Synthesewege, wie z. B. photochemische Varianten (Bestrahlung von vinylsubstituierten Biphenylen) führen zu Dihydrophenanthrenen (Laarhoven *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1978**, 915-22), die noch benzylische Wasserstoffatome tragen, die im Diodenbetrieb erfahrungsgemäß zu verkürzten Lebensdauern führen und deshalb nicht bevorzugt sind.

Monomere, die im Polymer zu Einheiten gemäß Formel (I) führen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

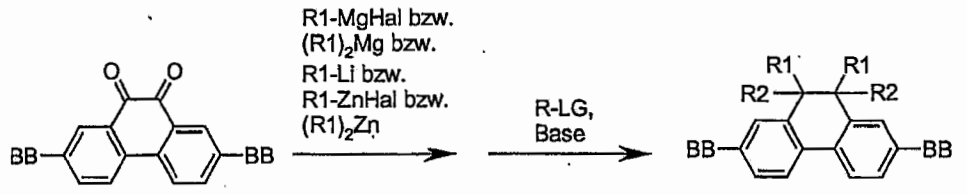
Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind daher bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (CVII),



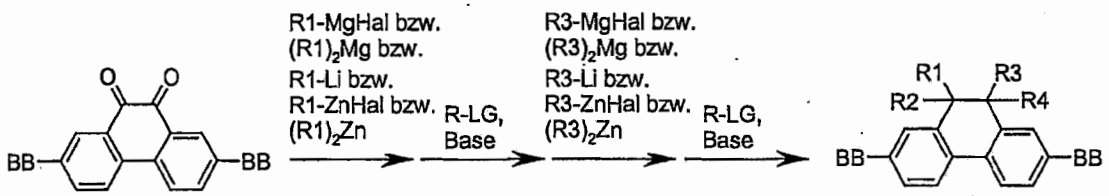
FORMEL (CVII)

dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (I) mit der Maßgabe, daß nicht alle Reste R1 bis R4 gleichzeitig für Fluor oder Chlor stehen dürfen.
Bevorzugt ist AA ausgesucht aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, $O\text{-}SO_2R5$, $B(OH)_2$, $B(OR5)_2$ und $Sn(R5)_3$.
Die C-C-Verknüpfungen sind dabei bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.
Insbesondere bevorzugt sind hier monomere Verbindungen gemäß Formel (CVII), die nach Reaktion im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CVI) führen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren gemäß Formel (CVIII) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), bzw. ein Verfahren gemäß Formel (CIX) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), wobei X für C(R3)(R4) und Z für C(R5) steht, außerdem R1 und R3 eine Alkyl- oder Arylgruppe und R2 und R4 eine Alkoxygruppe darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



Formel (CVIII)



Formel (CIX)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;

R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;

R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

Der Vorgang der Addition des metallorganischen Mg-, Li- bzw. Zn-Reagenzes, gefolgt von der Umsetzung mit einem Alkylierungsreagenz wird dabei für die Synthese der unsymmetrischen monomeren Verbindung zweimal nacheinander durchgeführt.

Unter Magnesium-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Mg-C Bindung aufweisen, wobei neben R_2Mg auch R-Mg-Halogenid (R = Alkyl, Aryl) als sogenannte Grignard-Verbindungen bevorzugt werden. Unter Lithium-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Li-C Bindung aufweisen, im einfachsten Fall R-Li, z. B. Phenyllithium, Butyllithium, Methyllithium, wobei kovalente Mehrzentrenbindungen ausdrücklich zugelassen sind. Unter Zink-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Zn-C Bindung aufweisen, wobei Verbindungen der allgemeinen Formeln R_2Zn und R-Zn-Halogenid (R = Alkyl, Aryl) bevorzugt sind.

Als Base für die Veretherung eignen sich bevorzugt Metallhydride, wie z. B. Natriumhydrid, Metallcarbonate, wie z. B. Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, oder Metallalkoholate, wie z. B. Natriummethanolat, Natriumethanolat oder Kalium-tert-butanolat.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß Formel (CVIII) bzw. (CIX) wird als metallorganisches Reagenz eine Grignardverbindung verwendet.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens eines durch die Formel (I) und, wenn vorhanden, weitere durch die Formeln (II) bis (LXXVIII) beschrieben sind. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell viele. Es haben sich hier jedoch einige Typen besonders bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen:

(A) Polymerisation gemäß SUZUKI
(B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO
(C) Polymerisation gemäß STILLE.

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in WO 03/048225 und WO 04/022626.

Es kann außerdem bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern, den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber emittieren. Aber auch elektronisch inaktive Substanzen können sinnvoll sein,

um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise in WO 02/072714, in WO 03/019694 und in der darin zitierten Literatur beschrieben. Diese Lösungen können dann verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing).

Die erfindungsgemäßen Polymere können nun in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in WO 04/037887 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der

SDC EX. 1002 - 678/1378

Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische integrierte Schaltungen (O-ICs), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), für organische Solarzellen (O-SCs), für organische Photorezeptoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.
Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

Teil A: Synthese der erfindungsgemäßen Monomere für Einheiten gemäß Formel (I) (Dihydrophenanthren (= DHP)-Einheiten)

A 1 Synthese symmetrischer DHP-Monomere

A 1.1 Synthese von 2,7-substituierten 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.1.1 Synthese von 9,10-Dibutyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol

Zu einer Lösung von 41.75 g (0.2 mol) Phenanthrenchinon in 800 mL trockenem THF wurden bei einer Innentemperatur von 10 °C 300 mL einer 2.0 M Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid (0.6 mol) innerhalb 1.5 h zugetropft und anschließend bei RT für 6 h gerührt. Nach Hydrolyse mit 125 mL ges. NH_4Cl Lösung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen, das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert und die organischen Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene braune Feststoff wurde anschließend zweimal aus EtOH/H_2O (70:30) umkristallisiert. Man erhielt 60.6 g (93%) farbloser Nadeln.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.68 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H), 7.55 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 2.04 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, OH), 1.75 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.32 (m, 2 H, alkyl), 1.1 (m, 2 H, alkyl), 1.00 (m, 2 H, alkyl), 0.77 (m, 2 H, alkyl), 0.73 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.2 Synthese von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren

Zu einer Suspension von 10 g NaH (60% in Mineralöl, 250 mmol) in 80 mL trockenem DMSO wurden innerhalb 30 min 26.6 g des oben hergestellten Diols in 80 mL trockenem DMSO bei ca. 15 °C Innentemperatur zugetropft, die Mischung für weitere 30 min bei RT gerührt und anschließend 16 mL MeI (250 mmol) innerhalb

1 h zugespritzt und die Lösung weitere 2 h gerührt. Anschließend wurden 80 mL 15% NH_4OH zugetropft, das Reaktionsgemisch zweimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten org. Phasen dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein beiges Öl, das laut RP-HPLC einen Reinheitsgrad von 99.0% aufwies und ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt wurde.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.64 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.51 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.28 (m, 4 H), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.13 (m, 2 H, alkyl), 1.52 (m, 2 H, alkyl), 1.16 (m, 2 H, alkyl), 1.08 (m, 2 H, alkyl), 0.97 (m, 2 H, alkyl), 0.88 (m, 2 H, alkyl) 0.67 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.3. Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (**EM1**)

28.9 g (82 mmol) 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren wurden in 190 mL trockenem DMF gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise über einen Zeitraum von 1 h mit 17 mL Brom (0.33 mol) versetzt und anschließend bei RT für 48 h gerührt. Nach dieser Zeit gab man 125 mL gesättigte Na_2SO_3-Lsg zu und extrahierte den Ansatz zweimal mit CH_2Cl_2, reextrahierte die vereinigten organischen Phasen dreimal mit ges. $NaHCO_3$-Lsg. und trocknete über Na_2SO_4. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene gelbe Feststoff wurde dreimal aus MeOH/*i*-PrOH umkristallisiert. Es verblieben 17.6 g (42%) farbloser Kristalle, die laut RP-HPLC einen Gehalt >99.98% aufwiesen.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.65 (d, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H), 7.43 (m, 4 H), 3.67 (s, 6 H, OMe), 2.11 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.10 (m, 6 H, alkyl), 0.67 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl), 0.59 (m, 2 H, alkyl). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt.

A 1.1.4. Synthese von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethylenglycolester) (**EM2**)

Eine Grignardlösung, hergestellt aus 4.9 g Mg (203 mmol), 100 mg Iod (0.4 mmol), 0.75 mL Dichlorethan (9.5 mmol) und 49.3 g 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (96.6 mmol) in 270 mL THF, wurde bei –75 °C zu einer Lösung von 30.1 g $B(OMe)_3$ (590 mmol) in 125 mL THF innerhalb 2 h zugetropft. Man ließ innerhalb 6 h auf 0 °C erwärmen, wonach die Viskosität der Suspension stark angestiegen war. Die Suspension wurde mit 100 mL Ethylacetat verdünnt, 15 mL Eisessig sowie 35 mL H_2O zugegeben, die org. Phase abgetrennt, zweimal mit 1 M HCl gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Sirup wurde in 175 mL trockenem

Toluol suspendiert und nach Zugabe von 10.8 mL Ethylenglycol (193 mmol) am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Die nunmehr klare Lösung wurde im Vakuum eingeengt und der feste Rückstand einmal aus Ethylacetat sowie dreimal aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Es verblieben 32 g (66%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.97%. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.96 (s, 2 H), 7.75 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 7.69 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 4.39 (s, 8 H, Ethylen), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.12 (m, 2 H, alkyl), 1.48 (m, 2 H, alkyl), 1.17 (m, 2 H, alkyl), 1.03 (m, 2 H, alkyl), 0.94 (m, 2 H, alkyl), 0.65 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, alkyl), 0.57 (m, 2 H, alkyl).

A 1.2 Synthese von 2,7-substituierten 9,10-(4-*tert*-Butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.2.1 Synthese von 2,7-Dibromphenanthrenchinon

62.5 g Phenanthrenchinon (300 mmol) wurden in 750 mL konz. H_2SO_4 gelöst und bei RT mit 106.8 g NBS (600 mmol) versetzt. Nach 30 min intensivem Rührens wurde der dunkle Brei in 2 L Eiswasser gegossen, der hellrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in EtOH (500 mL) ausgerührt. Nach erneutem Absaugen und Auskochen in CH_2Cl_2 erhielt man das Dibromid (85 g, 77%) in ausreichender Reinheit für weitere Umsetzungen (ca. 98% lt. ^{1}H-NMR).
^{1}H-NMR (d_6-DMSO): [ppm] = 8.21 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 2 H), 8.08 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.95 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H).

A 1.2.2 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren

Zu einer Suspension von 75.5 g Dibromphenanthrenchinon (207 mmol) in 500 mL trockenem THF wurde das Grignardreagenz, hergestellt aus 132.2 g 4-*tert*-Butylbrombenzol (621 mmol) und 15.1 g Mg (621 mmol) in 620 mL trockenem THF, bei 0 °C Innentemperatur innerhalb 30 min zugetropft. Die resultierende grüne Lösung wurde 1 h bei RT gerührt und dann mit 200 mL gesättigter NH_4Cl-Lösung versetzt, vom entstandenen Niederschlag abgesaugt, dieser mit Ethylacetat gewaschen und das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der verbliebene Feststoff in MeOH ausgekocht. Man erhielt 86.6 g (66%) des Diols als farblosen Feststoff.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.73 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2 H), 7.66 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H), 7.53 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H), 7.27 (m, 4 H), 7.22 (m, 4 H), 2.23 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, O-H), 1.24 (s, 18 H, *t*-Bu).

A 1.2.3 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (**EM3**)

Zu einer Suspension von 13.1 g NaH (60% Dispersion in Mineralöl, 328 mmol) in 180 mL trockenem DMSO gab man bei RT in kleinen Portionen 69.3 g des oben hergestellten Dihydrophenanthrendiols zu und rührte die dunkle Lösung für 30 min bei RT. Anschließend tropfte man 20.4 mL MeI (328 mmol) zu, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Nach 3 h wurden 180 mL 15% NH_4OH sowie 100 mL MeOH zugetropft, der Kristallbrei abgesaugt und mit Wasser und EtOH gewaschen. Nach dreimaliger Umkristallisation aus EtOH/Toluol erhielt man 47 g (65%) des Bisethers mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.77 (d, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 2 H), 7.58 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H), 7.48 (d, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H), 7.31 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2 H), 7.27 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2 H), 6.74 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2 H), 6.25 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2 H), 2.77 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, *t*-Bu). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt

A 1.2.4 Synthese von 9,10-Bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethlenglycolester) (**EM4**)

Zu einer Lösung bestehend aus 11.1 g $B(OMe)_3$ in 50 mL trockenem THF wurde ein Grignard Reagenz, hergestellt aus 23.6 g des oben genannten DHP-Dibromids (35.6 mmol) und 1.8 g Mg in 100 mL trockenem THF, bei –60 °C innerhalb von 4 h getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde das zähe RG mit 10 mL Eisessig und 50 mL Wasser verdünnt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene farblose Schaum wurde in 100 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe von 4 mL Ethylenglycol (71.2 mmol) bis zur konstanten Wasserabgabe zum Sieden erhitzt. Anschließend destillierte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte den verbliebenen Feststoff viermal aus Ethylacetat um. Man erhielt 17 g (74%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.99 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 7.92 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 2 H), 7.78 (d, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 2 H), 7.36 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2 H), 7.22 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H), 6.72 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H), 6.24 (*br*, d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 2 H), 4.33 (m, 8 H, Ethylen), 2.73 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, *t*-Bu).

A 2 Synthese von Spiro-DHP-Monomeren

A 2.1 Herstellung von Spiro-[9H-2,3,6,7-tetrakis-(2-methylbutyloxy)-fluorene-9,9'(10'H)-10',10'-dimethyl-2,7-dibrom-phenanthrene] (**EM5**)

In einer trockenen Apparatur wurden aus 5.3 g Mg (216.3 mmol) und 108.3 g (187.4 mmol) 2-Bromo-4,5,3',4'-tetrakis-(2-methylbutoxy)-biphenyl in 250 mL trockenem THF das Grignard-Reagenz hergestellt und anschließend zur Lösung von 2,7-Dibromo-10,10-dimethyl-10H-phenanthren-9-on (54.8 g, 144.2 mmol) in 220 mL THF bei RT getropft. Das Gemisch wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde in 50 mL HCl in 500 mL Eiswasser eingerührt, mit Ethylacetat extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 500 mL Eisessig sowie 10 mL konz. HCl suspendiert und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eisessig, Wasser und MeOH gewaschen und viermal aus i-PrOH umkristallisiert. Man erhielt 56 g (45%) farbloser Kristalle mit einer durch RP-HPLC ermittelten Reinheit von 99.80%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.72 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.69 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.50 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2 Hz, 1 H), 7.44 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2 Hz, 1 H), 7.39 (d, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H), 7.16 (*br*, s, 1 H), 7.00 (*br*, s, 1 H), 6.94 (*br*, s, 1 H), 7.00 (*br*, s, 1 H), 6.90 (d, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H), 5.74 (*br*, s, 1 H), 3.82 (m, 6 H), 3.12 (m, 2 H), 0.5-2.1 (m, 42 H).

A 3 Synthese unsymmetrischer DHP-Monomere

A 3.1 Herstellung von 2,7-Dibromo-9,10-dimethoxy-9-methyl-10-p-tolyl-9,10-dihydro-phenanthren (**EM6**)

In einer trockenen Apparatur wurden 4.52 g (113 mmol) NaH als 60%ige Dispersion in Mineralöl vorgelegt, 40 mL trockenes DMSO zugegeben, anschließend 36.8 g (75.4 mmol) 2,7-Dibromo-10-methoxy-10-methyl-9-*p*-tolyl-9,10-dihydrophenanthren-9-ol in 100 mL trockenem DMSO zugetropft und bei RT 30 min gerührt. Dann wurden unter Eiskühlung 7 mL (113 mmol) MeI innerhalb 1 h zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf 5 °C abgekühlt, 150 mL 15% NH_4OH zugetropft, der Niederschlag abgesaugt, zweimal mit Wasser und zweimal mit MeOH gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde viermal aus EtOH/Toluol umkristallisiert. Es verblieben 16.7 g (44%) farbloser Kristalle mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.90%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.67 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.63 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.57 (d, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz , 1 H), 7.53 (m, 2 H), 7.37 (*br*, s, 2 H), 7.28 (d, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz), 7.22 (*br*, s, 2 H), 2.82 (s, 3 H), 2.79 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 1.24 (s, 3 H).

A 4 Synthese von DHP-OPV-Monomeren

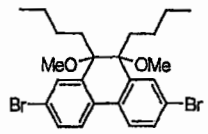
A 4.1 Herstellung von 2,7-Bis-[2-(4-bromophenyl)-vinyl]-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren (**EM 7**)

22.9 g (74.7 mmol) 4-Bromobenzyl-phosphonsäurediethylester wurden in 200 mL DMF gelöst und unter Schutzgas bei ca. 5 °C mit 14.4 g (149 mmol) NaO^{t}Bu versetzt. Nach 30 min Rührzeit bei 5 °C wurden 13.9 g (34 mmol) 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd bei max. 5 °C innerhalb 15 min. zugegeben und anschließend 1h bei 5 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 50 mL 4M HCl zugetropft, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und MeOH gewaschen und getrocknet. Anschließende dreimalige Umkristallisation aus EtOH/Toluol lieferte 21.1 g (87%) des Monomers mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.8%.

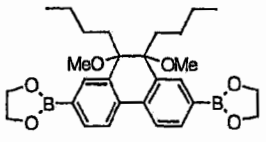
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.65 (m, 4 H), 7.47 (m, 6 H), 7.41 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz· 4 H), 7.14 (d, $^3J_{HH}$ = 16.4 Hz , 2 H), 7.11 (d, $^3J_{HH}$ = 16.1 Hz, 2 H), 3.76 (s, 6 H), 2.17 (m, 2 H), 1.55 (m, 2 H), 1.18 (m, 6 H), 0.68 (m, 8 H).

Teil B: Synthese von Polymeren enthaltend Dihydrophenanthreneinheiten

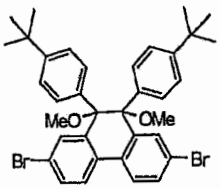
Die Strukturen der beschriebenen erfindungsgemäßen Monomere (**EM**) und weiterer Monomere (**M**) für erfindungsgemäße Polymere (**P**) und Vergleichspolymere (**V**) sind im folgenden abgebildet. Die Synthese dieser Verbindungen ist oben und in WO 03/020790 niedergelegt. 9,10-Dibromanthracen wurde käuflich erworben (Aldrich, 98 %) und durch Umkristallisation aus Dioxan weiter aufgereinigt.



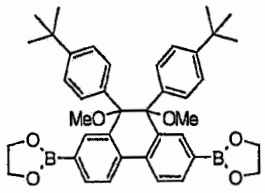
EM1



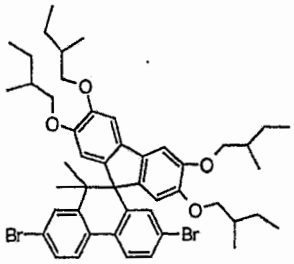
EM2



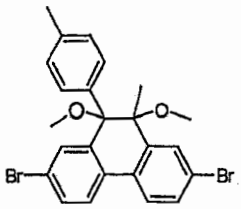
EM3



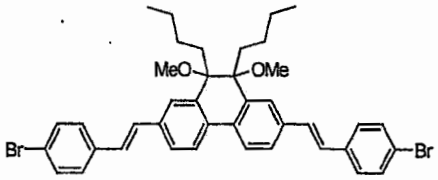
EM4



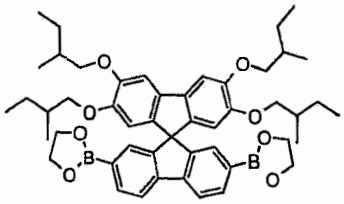
EM5



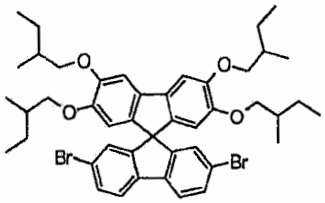
EM6



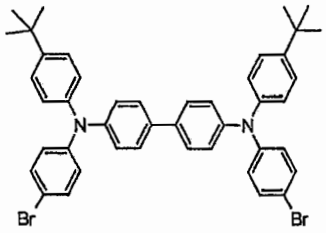
EM7



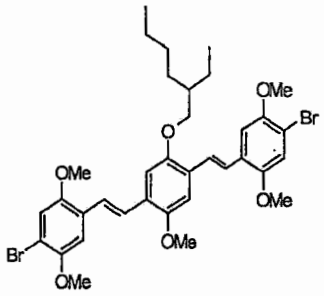
M1



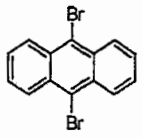
M2



M3



M4



M5

B 1: Synthese von Polymer P3

Copolymerisation von 50 mol% 9,10-Bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren-2,7-bis-(boronsäureethlenglycolester) (**EM4**), 20 mol% von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren (**EM3**), 10 mol% N,N'-Bis-(4-bromophenyl)-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (**M3**) und 20% 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-bis-(4-brom-2,5-dimethoxystyryl)-benzol (**M4**):

1.2888 g (2.0 mmol) **EM4**, 0.5300 g (0.8 mmol) **EM3**, 0.3035 g (0.2 mmol) **M3**, 0.5748 g (0.8 mmol) **M4**, 2.0300 g (8.8 mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 6 mL Toluol, 19 mL

Dioxan und 12.5 mL Wasser wurden 30 min durch Durchleiten von Argon entgast. Anschließend wurden 3.65 mg (12 µmol) Tris-o-tolylphosphin und 0.45 mg (2 µmol) Palladiumacetat unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter Argonüberlagerung bei 87 °C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 20 Minuten wurden noch weitere 15 mL Toluol auf Grund der hohen Viskosität zugegeben. Nach 30 Minuten wurden 12 mg 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)benzol-boronsäure zugesetzt. Nach weiteren 60 Minuten Erhitzen wurden 20 mg 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)-brombenzol zugesetzt und noch 60 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 5%iger wäßriger Natriumdiethyldithiocarbamat Trihydrat Lösung 4 h bei 65 °C verrührt. Die organische Phase wurde dreimal mit H_2O gewaschen und durch Eintropfen in 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 120 mL Toluol gelöst, über Celite filtriert, mit 200 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum bis zur Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 2.1 g (95%) des Polymers **P3** als gelblichen Feststoff.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): [ppm] 8.1–6.8 (m, 12.8 H, DHP, TAD arom.); 6.3 (br. s, 1.4 H, DHP); 4.1–3.6 (3 x m, 3.4 H, OCH_2, OCH_3); 3.0–2.5 (3 x m, 4.2 H, OCH_3 DHP); 1.9-0.7 (m, 17.4 Alkyl H, darunter bei 1.3 *t*-Butyl).

GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10 µm mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion: Mw = 207 000 g/mol, Mn = 58 000 g/mol.

B 2: Synthese von Polymer P4

Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (**EM3**) gemäß Yamamoto (gemäß WO 04/022626):

Herstellung der Katalysator-Lösung:

Mangan (0.11 g, 2 mmol) wurde mit in 5 mL DMF gelöstem $NiBr_2$ (200 mg, 0.9 mmol) bei Raumtemperatur gemischt. Die Liganden-Lösung, bestehend aus 150 mg (0.96 mmol) Bipyridin und 0.12 mL (1.0 mmol) COD gelöst in 15 mL Toluol wurde langsam zugegeben. Nach 5-10 Minuten wurde die Lösung tiefviolett. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt.

Mangan (350 mg, 6.4 mmol) und die Katalysator-Lösung (2 mL) wurden 10 Minuten bei 50 °C unter Argon gerührt. Die Mischung blieb stabil violett. Dann wurden das Monomer (1.06 g, 1.6 mmol) **EM3** in 16 mL Toluol gelöst zugegeben; dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot und wurde anschließend für fünf Tage bei 50 °C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 mL Toluol verdünnt und über Celite filtriert. Die organische Phase wurde dreimal mit HCl (50 mL) und mit H_2O gewaschen und durch Eintropfen in 500 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 50 mL Toluol gelöst, mit 500 mL MeOH ausgefällt,

gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Polymer wurde 48 h in einem Gemisch aus THF/MeOH 1:1 soxhletiert, in 50 mL Toluol gelöst und in 500 mL Methanol ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 0.6 g (75%) **P4** als blaßgelben Feststoff.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): [ppm] 8.1-6.9 (m, 12 H); 6.7 (br s, 2 H); 2.9–2.5 (m, 6 H, OCH_3); 1.4-1.1 (m, 18 Alkyl H).

GPC: THF; 1 ml/min, Plgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion: Mw = 135 000 g/mol, Mn = 30 000 g/mol.

Auf die gleiche Weise wurden weitere Comonomere eingebaut und so weitere rot, grün und blau emittierende Polymere hergestellt. Ebenso wurden Vergleichspolymere (im folgenden mit **V** bezeichnet) synthetisiert, die statt Einheiten gemäß Formel (I) Spirobifluoren-Einheiten enthalten.

Alle diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Diese PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (von H.C. Stark, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

Die wichtigsten Device-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer) sind in Tabelle 1 aufgeführt und sind den Vergleichspolymeren gegenübergestellt, die keine Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]						GPC*		Elektrolumineszenz				
Erfindungsgemäße Polymere mit Dihydrophenanthreneinheiten												
						M_W / g/mol	M_N / g/mol	λ_{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m² [V]	CIE Koordinaten	Lebens-dauer bei 100 Cd/m² [h]
P1	50 (EM4)	40 (EM3)	10 (M3)			1476000	355000	461	4.40	4.0	0.16/0.15	1700
P2	50 (EM4)	30 (EM3)	10 (M3)	10 (M5)		194000	67800	467	2.09	4.1	0.16/0.18	1900
P3	50 (EM4)	20 (EM3)	10 (M3)		20 (M4)	360000	43000	522	12.0	3.3	0.30/0.57	15000
P4	10 (EM7)	50 (M1)	30 (M2)	10 (M3)		419000	132000	488	4.2	4.0	0.18/0.31	2200
P5	30 (EM7)	50 (M1)	10 (M2)	10 (M3)		203000	34000	489	3.1	4.3	0.18/0.31	3600
Vergleichspolymere mit Spirobifluoreneinheiten, wie in WO 03/020790 beschrieben												
	M1	**M2**	**M3**	**M5**	**M4**	M_W (·1000 g/mol)	M_N (·1000 g/mol)	λ_{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m² [V]	CIE Koordinaten	Lebens-dauer bei 100 Cd/m² [h]
V1	50	40	10			523000	132000	454	3.30	4.4	0.16/0.17	1250
V2	50	30	10	10		306000	80500	457	2.99	4.4	0.16/0.19	1500
V3	50	20	10		20	303000	64500	520	10.5	3.4	0.29/0.56	5000

Tabelle 1: Eigenschaften von Poly(dihydrophenanthrenen) und deren Vergleich mit Poly(spirofluorenen); alle Polymere wurden über eine Suzuki-Polymerisation hergestellt.

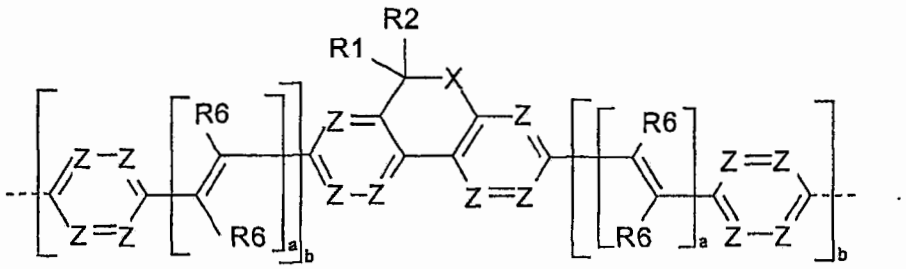
*GPC Messungen: THF; 1 mL/min, Plgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht.

WO 2005/014689 PCT/EP2004/009019

SSDC EX. 1002 - 688/1378

Patentansprüche:

1. Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 1 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;

R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, $N(R6)_2$, $Si(R6)_3$ oder $B(R6)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R6, O, S, O-CO-O, CONR6, $Si(R6)_2$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H oder gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben;

R5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, $N(R6)_2$ oder $B(R6)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O, CONR6, $Si(R6)_2$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein kann; dabei können auch mehrere Reste R5 oder R5 mit R1 bis R4 ein weiteres Ringsystem bilden;

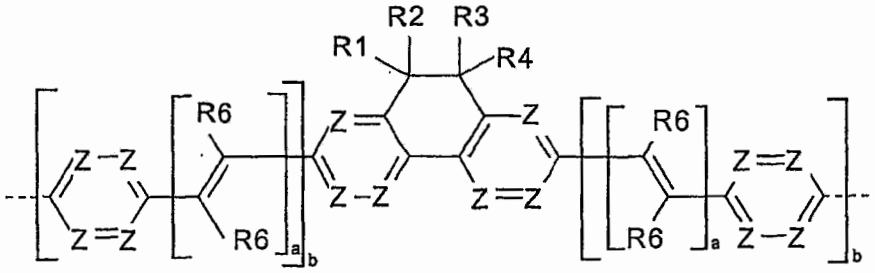
R6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R6 substituiert sein kann;

a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

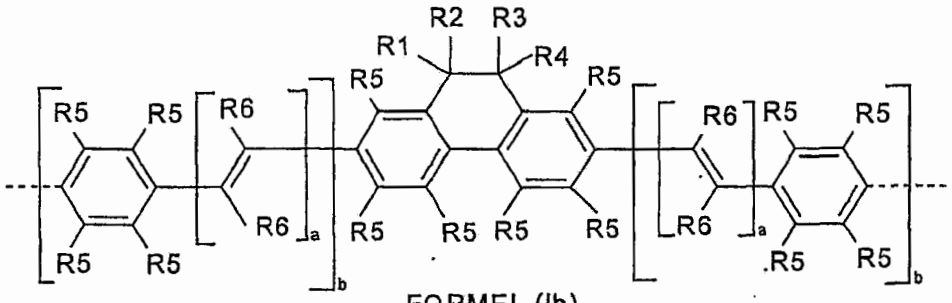
mit der Maßgabe, dass Poly(arylenvinylen)verbindungen, in denen eine Arylen-Einheit ein 9,10-Dialkyl-9,10-dihydrophenanthren darstellt, von der Erfindung ausgenommen sind; die gestrichelte Bindung bedeutet dabei die Verknüpfung im Polymer.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für C(R3)(R4) steht, wie in Formel (Ia) dargestellt:



FORMEL (Ia)

3. Polymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z für C(R5) steht, wie in Formel (Ib) dargestellt:



FORMEL (Ib)

4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie konjugiert sind.

5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften deutlich erhöhen.

6. Polymere gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltigen Heterocyclen mit hochliegendem HOMO ausgewählt sind.

7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften deutlich erhöhen.

8. Polymere gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate, Arylborane und weiterer O-, S- oder N-haltigen Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO, ausgewählt sind.

9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, die Kombinationen von Einzeleinheiten gemäß den Ansprüchen 5 und 7 aufweisen.

10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Elektrofluoreszenz Elektrophosphoreszenz erhalten werden kann.

11. Polymere gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren, aus Verbindungen ausgewählt sind, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.

SDC EX. 1002 - 691/1378

12. Polymere gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schweratome aus den Elementen der 8. bis 10. Gruppe (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) ausgewählt sind.

13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Einheiten enthalten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern.

14. Polymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, aus der Gruppe der Carbazole oder der überbrückten Carbazoldimere ausgewählt sind.

15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen, verwendet werden, die ausgewählt sind aus aromatischen Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen und/oder Stilben-, Bisstyrylarylen- oder Tolanderivaten, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

16. Polymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die beschriebenen Strukturelemente ausgewählt sind aus 1,4-Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthracenylen-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 3,9- oder 3,10-Perylenylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4"-Terphenylylen-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylen-, 4,5-Dihydropyren-, 4,5,9,10-Tetrahydropyren-, Fluoren-, Spirobifluoren-, 5,7-Dihydrodibenzooxepin-, cis- oder trans-Indenofluoren-, 4,4'-Stilben-, 4,4"-Bisstyrylarylen oder 4,4'-Tolanderivaten.

17. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind.

18. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette vorhanden sind.

19. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß für die Symbole in Formel (I) gilt:

SDC EX. 1002 - 692/1378

X ist bei jedem Auftreten C(R3)(R4);

Z ist bei jedem Auftreten CH;

R1, R3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O substituiert sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;

R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;

a ist bei jedem Auftreten 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden;

b ist bei jedem Auftreten gleich 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden; ansonsten ist b bei jedem Auftreten gleich 0;

die anderen Symbole sind wie in Anspruch 1 definiert.

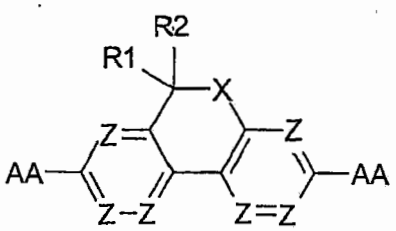
20. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) aus den Formeln (LXXIV) bis (CVI) ausgesucht sind.

21. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

22. Blends (Mischungen), enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 21.

23. Lösungen, enthaltend ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 22 in einem oder mehreren Lösemitteln.

24. Monomere bifunktionelle Verbindungen gemäß Formel (CVII),



FORMEL (CVII)

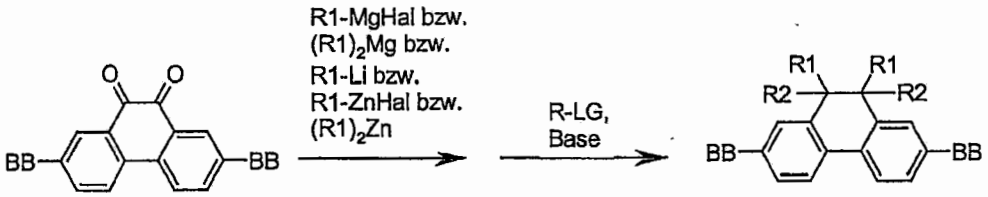
dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisieren und die Symbole X, Z und R1 bis R6 dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben mit der Maßgabe, daß nicht alle Reste R1 bis R4 gleichzeitig für Fluor oder Chlor stehen dürfen.

25. Verbindungen gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass AA ausgesucht ist aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO_2R5, $B(OH)_2$, $B(OR5)_2$ und $Sn(R5)_3$, wobei R5 dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 1 hat.

26. Verbindungen gemäß Anspruch 24 und/oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass die C-C-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

27. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Verbindungen gemäß Formel (CVII) im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CVI) führen.

28. Verfahren gemäß Formel (CVIII) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), in denen X für C(R1)(R2) und Z für C(R5) steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



Formel (CVIII)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie für AA unter Anspruch 25 beschrieben;

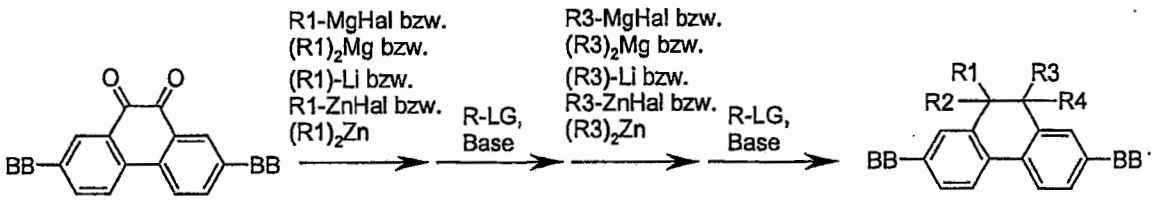
R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;

R1 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

29. Verfahren gemäß Formel (CIX) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), wobei X für C(R3)(R4) und Z für C(R5) steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen und Wiederholung dieser Reaktionsabfolge:



Formel (CIX)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;

R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert;

R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

30. Verfahren gemäß Anspruch 28 und/oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgangsgruppe LG Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat darstellt.

31. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass als Base ein Metallhydrid, ein Alkoholat oder ein Carbonat eingesetzt wird.

32. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass als metallorganische Verbindung ein Grignardreagenz verwendet wird.

33. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 in organischen elektronischen Vorrichtungen.

34. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 als Elektrolumineszenzmaterial.

35. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 enthält.

36. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine polymere lichtemittierende Diode (PLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (OFET), einen organischen Dünnfilmtransistor (OTFT), eine organische Solarzelle (O-SC), einen organischen Photorezeptor oder eine organische Laserdiode (O-Laser) handelt.

Espacenet

Bibliographic data: DE69833385 (T2) — 2006-09-28

HIGHLY TRANSPARENT NON-METALLIC CATHODES

Inventor(s):	FORREST R [US]; BURROWS PAUL [US]; PARTHASARATHY GAUTAM [US]; O'BRIEN DIARMUID [IE]; THOMPSON E [US]; YU YUJIAN [US]; SHOUSTIKOV ANDREI [US]; PETASIS A [US]; SIBLEY SCOTT [US]; LOY DOUGLAS [US]; KOENE E [US]; KWONG C [US] ±
Applicant(s):	UNIV PRINCETON [US]; UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US] ±

Classification:	**- international:**	***C07C211/61; C07D223/14; C07D223/26; C07D487/22; C09K11/06; H01L33/00; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50; H01L51/52; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/28; H01L27/32***
	- European:	C07C211/61; C07D223/14; C07D223/26; C07D403/10; C07D487/22; C09K11/06; H01L51/00A8; H01L51/00M12B; H01L51/00M12D; H01L51/00M12F; H01L51/00M12M; H01L51/00M12N; H01L51/00M6F; H01L51/00M6H14B; H01L51/50E3; H01L51/50G; H01L51/52B4; H01L51/52B4T; H05B33/14; H05B33/28

Application number:	DE19986033385T 19981008
Priority number(s):	US19970948130 19971009; US19970064005P 19971103; US19970964863 19971105; US19970980986 19971201; US19980053030 19980401; US19980054707 19980403; US19980058305 19980410; US19980152960 19980914; WO1998US21171 19981008
Also published as:	WO9920081 (A2) WO9920081 (A3) KR20050119212 (A) KR100963857 (B1) KR20010024476 (A) more

Abstract not available for DE69833385 (T2)
Abstract of corresponding document: WO9920081 (A2)

A novel class of low reflectivity, high transparency, non-metallic cathodes useful for a wide range of electrically active, transparent organic devices are disclosed. As a representative embodiment, the highly transparent non-metallic cathode of an OLED employs a thin film of copper phthalocyanine (CuPc) capped with a film of low-power, radio-frequency sputtered indium-tin-oxide (ITO). The CuPc prevents damage to the underlying organic layers during the ITO sputtering process. Due to the low reflectivity of

the non-metallic cathode, a non-antireflection-coated, non-metallic-cathode-containing TOLED is disclosed that is 85 % transmissive in the visible, emitting nearly identical amounts of light in the forward and back-scattered directions.; The performance of the non-metallic-cathode-containing TOLED is found to be comparable to that of TOLEDs employing a more reflective and absorptive cathode consisting of a semi-transparent thin film of Mg:Ag capped with ITO. The present invention is further directed toward novel OLEDs in which the highly transparent non-metallic cathodes may be used in OLEDs comprised of a charge carrier layer containing a compound having molecules that have at least one electron transporting moiety and at least one hole transporting moiety, OLEDs comprised of an emissive layer containing an aziactone-related dopant, OLEDs comprised of an emissive layer containing a phosphorescent dopant compound, or OLEDs comprised of a hole transporting layer containing a glassy organic hole transporting material comprised of a compound having a symmetric molecular structure.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.36; 93p

(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 33 385 T2** 2006.09.28

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 044 586 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 33 385.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/21171**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 953 300.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/020081**
(86) PCT-Anmeldetag: **08.10.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **22.04.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.10.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **01.02.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.09.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***H05B 33/28*** (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

948130	**09.10.1997**	**US**
64005 P	**03.11.1997**	**US**
964863	**05.11.1997**	**US**
980986	**01.12.1997**	**US**
53030	**01.04.1998**	**US**
54707	**03.04.1998**	**US**
58305	**10.04.1998**	**US**
152960	**14.09.1998**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
The Trustees of Princeton University, Princeton, N.J., US; University of Southern California, Los Angeles, Calif., US

(74) Vertreter:
BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
FORREST, R., Stephen, Princeton, NJ 08540, US; BURROWS, Paul, Princeton Junction, NJ 08550, US; PARTHASARATHY, Gautam, Princeton, NJ 08540, US; O'BRIEN, Diarmuid, Dublin 9, IE; THOMPSON, E., Mark, Anaheim, CA 92807, US; YU, Yujian, North Wales, PA 19454, US; SHOUSTIKOV, Andrei, Los Angeles, CA 90007, US; PETASIS, A., Nicos, Hacienda Heights, CA 91745, US; SIBLEY, Scott, Baltimore, MD 21236, US; LOY, Douglas, Lakewood, CA 90715, US; KOENE, E., Brian, Burlington, MA 01803, US; KWONG, C., Raymond, Levittown,PA 19054, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHTRANSPARENTER NICHTMETALLISCHER KATHODEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode, die in optoelektronischen Vorrichtungen verwendet werden kann, insbesondere von hochtransparenten nichtmetallischen Kathoden. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von organischen lichtemittierenden Vorrichtungen (OLEDs), die hochtransparente nichtmetallische Kathoden enthalten.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Zu den optoelektronischen Vorrichtungen gehören die Vorrichtungen, die elektrische Energie in optische Energie oder umgekehrt optische Energie in elektrische Energie umwandeln, und die Vorrichtungen, die optische Signale durch elektronische Vorgänge nachweisen. Zu diesen Vorrichtungen gehören Photodetektoren, Phototransistoren, Solarzellen, lichtemittierende Dioden und Laser. Diese Vorrichtungen enthalten typischerweise ein Elektrodenpaar mit mindestens einer Ladungsträgerschicht zwischen den Elektroden. In Abhängigkeit von der Funktion der Vorrichtung kann die Ladungsträgerschicht oder können die Ladungsträgerschichten ein Material oder Materialien enthalten, das/die Elektrolumineszenz zeigt/zeigen, wenn eine Spannung quer über die Vorrichtung angelegt wird, oder die Schicht bzw. die Schichten können einen Heteroübergang bilden, der imstande ist, einen photovoltaischen Effekt zu erzeugen, wenn er optischer Strahlung ausgesetzt wird.

[0003] OLEDs sind aus mehreren organischen Schichten zusammengesetzt, von denen eine Schicht aus einem organischen Material besteht, das durch Anlegen einer Spannung quer über die Vorrichtung zur Elektrolumineszenz angeregt werden kann, C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987). Für bestimmte OLEDs ist gezeigt worden, dass sie eine ausreichende Leuchtkraft, ein ausreichendes Farbspektrum und eine ausreichende Betriebslebensdauer haben, um sie als eine brauchbare alternative Technologie zu Vollfarben-Flachpanel-Displays auf LCD-Basis zu verwenden, S. R. Forrest, P. E. Burrows und M. E. Thompson, Laser Focus World, Feb. 1995. Da viele der dünnen organischen Filme, die in derartigen Vorrichtungen verwendet werden, im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, lassen sie die Realisierung eines völlig neuen Typs von Displaypixeln zu, in denen rot (R), grün (G) und blau (B) emittierende OLEDs in einer vertikal gestapelten Geometrie angeordnet werden, wodurch ein einfaches Herstellungsverfahren, eine kleine Größe der R-G-B-Pixel und ein großer Füllfaktor ermöglicht werden, US-Patent Nr. 5,707,745. In diesem Patent werden gestapelte OLEDs (SOLEDs) offenbart, bei denen sowohl die Intensität als auch die Farbe unabhängig voneinander mit externen Stromversorgungen variiert und gesteuert werden können in einer bzgl. der Farben durchstimmbaren Displayvorrichtung. Jede Schicht in der integrierten SOLED ist unabhängig adressierbar und emittiert ihre eigene charakteristische Farbe. Diese farbige Emission wird von der oder den benachbarten gestapelten, transparenten, unabhängig adressierbaren organischen Schicht(en), den transparenten Kontakten und dem Glasträger durchgelassen, so dass die Vorrichtung imstande ist, jede Farbe zu emittieren, die durch Variation der relativen Leistung der Schichten, die farbiges Licht emittieren, erzeugt werden kann. In dem US-Patent Nr. 5,707,745 wird demnach ein Prinzip veranschaulicht, mit dem integrierte, Vollfarben-Pixel erhalten werden können, die eine hohe Bildauflösung liefern, was durch die kompakte Pixelgröße ermöglicht wird. Außerdem können relativ kostengünstige Herstellungstechniken, verglichen mit den Verfahren des Stands der Technik, für die Herstellung derartiger Vorrichtungen verwendet werden.

[0004] Über eine transparente OLED (TOLED), V. Bulovic, G. Gu, P.E. Burrows, M.E. Thompson und S.R. Forrest, Nature 380, 29 (1996), die einen weiteren wesentlichen Schritt in Richtung der Realisierung hochauflösender, unabhängig adressierbarer gestapelter R-G-B-Pixels darstellt, wird in dem US-Patent Nr. 5,703,436 berichtet, wonach die TOLED im ausgeschalteten Zustand eine Lichtdurchlässigkeit von mehr als 71% hat und Licht sowohl durch die obere Oberfläche als auch die untere Oberfläche der Vorrichtung mit einem hohen Wirkungsgrad (ein Quantenwirkungsgrad von nahezu 1% wird erreicht) emittiert, wenn die Vorrichtung eingeschaltet wird. In der TOLED wird transparentes Indiumzinnoxid (ITO) als Lochinjektionselektrode und eine Mg-Ag-ITO-Elektrodenschicht für die Elektroneninjektion verwendet. Es wird eine Vorrichtung offenbart, in der die ITO-Seite der Mg-Ag-ITO-Elektrodenschicht als Lochinjektionskontakt für eine zweite, eine andere Farbe emittierende OLED, die oben auf die TOLED gestapelt ist, verwendet wird.

[0005] Derartige Vorrichtungen, deren Struktur auf der Verwendung von Schichten aus organischen optoelektronischen Materialien basiert, stützen sich im allgemeinen auf den gleichen Mechanismus, der zur optischen Emission führt. Typischerweise basiert dieser Mechanismus auf der strahlenden Rekombination injizierter Elektronen und Löcher. Genauer weisen OLEDs mindestens zwei dünne organische Schichten auf, die die An-

ode und die Kathode der Vorrichtung voneinander trennen. Das Material einer dieser beiden Schichten, der "Lochtransportschicht" (im Folgenden auch HTL, "hole transporting layer"), wird spezifisch im Hinblick auf die Fähigkeit des Materials ausgesucht, die Injektion und den Transport von Löchern zu unterstützen, und das Material der anderen Schicht, der "Elektronentransportschicht" (im Folgenden auch ETL, "electron transporting layer", wird spezifisch im Hinblick auf seine Fähigkeit ausgewählt, die Injektion und den Transport von Elektronen zu unterstützen. Bei einer solchen Konstruktion kann die Vorrichtung als eine Diode mit einem Vorwärtsbias angesehen werden, wenn das Potential, das an der Anode anliegt, positiver ist als das Potential, das an der Kathode anliegt. Unter diesen Spannungsbedingungen injiziert die Anode Löcher (positive Ladungsträger) in die Lochtransportschicht, während die Kathode Elektronen in die Elektronentransportschicht injiziert. Der Teil des Lumineszenzmediums, der der Anode benachbart ist, bildet somit eine Lochinjektions- und Lochtransportzone, während der Teil des Lumineszenzmediums, der der Kathode benachbart ist, eine Elektroneninjektions- und Elektronentransportzone bildet. Die injizierten Löcher und Elektronen wandern zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Wenn beispielsweise ein Elektron und ein Loch auf dem gleichen Molekül lokalisiert sind, entsteht ein Frenkel-Exciton. Diese Excitonen sind in dem Material eingefangen, das die niedrigste Energie hat. Die Rekombination dieses kurzlebigen Zustands kann als ein Herunterfallen des Elektrons aus seinem Leitfähigkeitspotential in ein Valenzband veranschaulicht werden, wobei die Relaxation unter bestimmten Bedingungen vorzugsweise über einen Photoemissionsmechanismus abläuft. Bei dieser Betrachtungsweise des Betriebsmechanismus typischer organischer Dünnschichtvorrichtungen weist die Elektrolumineszenzschicht eine Lumineszenzzone auf, die bewegliche Ladungsträger (Elektronen und Löcher) von den Elektroden aufnimmt.

[0006] Die Materialien, die die Funktion der Elektronentransportschicht oder die Funktion der Lochtransportschicht der OLED haben, stimmen häufig mit den Materialien überein, die in OLEDs eingebracht werden, um die Elektrolumineszenzemission hervorzurufen. Derartige Vorrichtungen, in denen die Elektronentransportschicht oder die Lochtransportschicht als Emissionsschicht wirkt, werden als Vorrichtungen bezeichnet, die eine "Einfachheterostruktur" (im Folgenden auch: SH-Struktur; "single hetero structure") aufweisen. Alternativ kann das Elektrolumineszenzmaterial in einer separaten Emissionsschicht zwischen der Lochtransportschicht und der Elektronentransportschicht vorhanden sein, was als "Doppelheterostruktur" (im Folgenden auch: DH-Struktur; "double hetero structure") bezeichnet wird.

[0007] In einer Einfachheterostruktur-OLED werden entweder Löcher von der HTL in die ETL injiziert, wo sie mit Elektronen unter Bildung von Excitonen kombinieren, oder Elektronen werden von der ETL in die HTL injiziert, wo sie mit Löchern unter Bildung von Excitonen kombinieren. Weil Excitonen in dem Material eingefangen werden, das die kleinste Energielücke aufweist, und weil die üblicherweise verwendeten ETL-Materialien im Allgemeinen eine kleinere Energielücke aufweisen als die üblicherweise verwendeten HTL-Materialien, ist die ETL typischerweise die Emissionsschicht einer Einfachheterostruktur-Vorrichung. In einer solchen OLED sollten die Materialien, die für die ETL und die HTL verwendet werden, so ausgewählt werden, dass Löcher effizient von der HTL in die ETL injiziert werden können. Außerdem sollten die besten OLEDs eine gute Anordnung der Energieniveaus des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des HTL-Materials und des HOMOs des ETL-Materials haben. In einem Doppelheterostruktur-OLED werden Löcher von der HTL und Elektronen von der ETL in die separate Emissionsschicht injiziert, wo die Löcher und Elektronen unter Bildung von Excitonen kombinieren.

[0008] Das Material, das als in einer OLED als Kathodenschicht verwendet wird, bestand bislang aus einem Metall, das eine kleine Austrittsarbeit hat, z.B. Mg:Ag. Derartige metallische Kathodenschichten bilden einen elektrisch leitfähigen Pfad für den Stromfluss und ein Mittel zum Injizieren von Elektronen in die benachbarte Elektronentransportschicht. Derartige metallische Schichten reflektieren und absorbieren jedoch auch sehr stark im sichtbaren Bereich des Spektrums.

[0009] Dies bedeutet, dass, wenn eine transparente OLED gewünscht wird, z.B. für gestapelte Schichten einer Vollfarben-SOLED oder die einzige OLED einer monochromatischen TOLED, ein Kompromiss gefunden werden muss zwischen metallischen Schichten, die dick genug sind, um die Funktion einer Kathode zu haben, die aber nicht so dick sind, dass ein beträchtlicher Lichtverlust bei der Transmission oder durch Reflexion verursacht wird. Für eine herkömmliche TOLED werden daher 75–100 Å Mg:Ag verwendet, die von einer dicken Schicht aus ITO überdeckt sind, die durch Sputtern abgeschieden wird, wobei die Mg:Ag-Schicht sowohl zum Injizieren von Elektronen in Alq_3 als auch für dessen Schutz vor der ITO-Sputterabscheidung dient. Obwohl eine Vorrichtung mit einer Transmission von etwa 70% erhalten werden kann, kommt es immer noch zu einer beträchtlichen Reflexion durch die Verbundkathode. Zusätzlich gibt es in SOLED-Vorrichtungen, in denen mindestens eine der farberzeugenden Schichten zwischen den metallischen Kathoden benachbarter farberzeugender OLEDs enthalten ist, Mikrohohlraumeffekte, die zu Problemen bei der Farbabstimmung führen können.

Z. Shen, P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, und M.E. Thompson, Science 276, 2009 (1997). Derartige Mikrohohlraumeffekte können auch zu einer unerwünschten Winkelabhängigkeit des emittierten Lichtes führen. Außerdem sind dünne Mg:Ag-Schichten empfindlich gegenüber einer Zerstörung durch atmosphärische Einflüsse und machen daher eine spezielle Bauweise und die Durchführung spezieller Verarbeitungsschritte erforderlich, um ihr effektives Funktionieren als Kathode einer OLED zu bewahren.

[0010] Obwohl Solarzellen offenbart worden sind, in denen eine hochtransparente ITO-Schicht unter bestimmten Umständen die Funktion einer Kathode haben kann, wurden derartige ITO-Kathoden als Schichten offenbart, die durch Abscheiden der organischen Ladungsträgerschicht auf der ITO-Schicht hergestellt werden, N. Karl, A. Bauer, J. Holzapfel, J. Marktanner, M. Möbus und F. Stölzle, "Efficient Organic Photovoltaic Cells: The Role of Excitonic Light Collection, Exciton Diffiusion to Interfaces, Internal Fields for Charge Separation, and High Charge Carrier Mobilities", Molecular Crystals and Liquid Crystals, Bd. 252, S. 243–258, 1994 (Karl et al.) und Whitlock, J.B., Panayotatos, P., Sharma, G.D., Cox, M.D., Savers, R.R., und Bird, G.R.; "Investigations of Materials and Device Structures for Organic Semiconductor Solar Cells" Optical Eng., Bd. 32, Nr. 8, 1921–1934 (August 1993), (Whitlock et al.). Von ITO-Schichten, auf denen die organische Schicht abgeschieden ist, hätte man nicht erwartet, dass sie einen niederohmigen elektrischen Kontakt mit der benachbarten organischen Schicht bilden, und daher hätte man nicht erwartet, dass sie in OLEDs die Funktion einer wirksamen Kathode haben könnten, was im Folgenden bestätigt wird.

[0011] Es wäre wünschenswert, optoelektronische Vorrichtungen unter Verwendung von Kathoden herstellen zu können, die eine ebenso hohe Transparenz wie hochtransparente ITO-Anoden aufweisen. Es wäre weiterhin wünschenswert, dass diese hochtransparenten Kathoden, beispielsweise in OLEDs, dennoch Elektroneninjektionseigenschaften haben, die vergleichbar sind mit dünnen, halbtransparenten metallischen Schichten mit einer niedrigen Austrittsarbeit, wie Mg:Ag-Schichten, die typischerweise als Kathodenschicht verwendet werden.

[0012] Es sind verschiedene Verbindungen als HTL-Materialien oder ETL-Materialien verwendet worden. HTL-Materialien bestehen überwiegend aus Triarylaminen in unterschiedlichen Formen, die eine große Lochbeweglichkeit (10^{-3} cm^2/Vs) zeigen. Bei den ETLs, die in OLEDs verwendet werden, gibt es eine größere Vielfalt an Materialien. Aluminium-tris[8-hydroxychinolat] (Alq_3) ist das am weitesten verbreitete ETL-Material, und andere Materialien enthalten Oxidiazol, Triazol, und Triazin.

[0013] Eine typische Einfachheterostruktur-Vorrichtung kann beispielsweise aus ITO/TPD/Alq_3/Mg-Ag zusammengesetzt sein. ITO bildet die Anode, N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD) die HTL, Alq_3 die ETL und Mg-Ag die Kathode. Wenn eine Spannung an die Vorrichtung angelegt wird, werden von der ITO-Schicht Löcher in die TPD-Schicht injiziert, die an die Grenzfläche zwischen der TPD-Schicht und der Alq_3-Schicht wandern, und Elektronen werden von der Mg-Ag-Legierung in die Alq_3-Schicht injiziert und wandern zur gleichen Grenzfläche. Löcher werden von der TPD-Schicht in die Alq_3-Schicht injiziert, wo sie mit Elektronen unter Bildung von Excitonen kombinieren. Die Excitonen diffundieren zufällig durch die Alq_3-Schicht, bis sie, vorzugsweise über einen Photoemissionsmechanismus, rekombinieren. Die maximale Strecke der Excitonenwanderung in der Alq_3-Schicht einer solchen Vorrichtung beträgt schätzungsweise etwa 300 Å im Alq_3.

[0014] Die meisten Emissionsmaterialien, die in OLEDs verwendet werden, haben entweder eine geringe Lochbeweglichkeit oder eine geringe Elektronenbeweglichkeit. Daher findet die Excitonenbildung typischerweise sehr nahe bei der Grenzfläche statt, wo der Ladungsträger, der die geringere Beweglichkeit aufweist, in die Emissionsschicht injiziert wird. Die meisten ETL-Materialien zeigen beispielsweise eine sehr schlechte Lochleitung, so dass die Excitonen vorzugsweise sehr nahe bei der HTL/ETL-Grenzfläche in einer Einfachheterostruktur-OLED, die eine Emissions-ETL aufweist, gebildet werden. Da Excitonen eine sehr kurze Lebensdauer haben, legen sie keine große Strecke zurück, bevor sie rekombinieren. Daher wird nur ein kleines Volumen der ETL für die Bildung von Excitonen und deren Rekombination verwendet. Die Verwendung nur eines kleinen Volumens der Emissionsschicht für die Bildung und Rekombination von Excitonen kann dazu führen, dass die Lebensdauer der OLED verkürzt wird. Es gibt daher einen Bedarf an einer Emissionsschicht, die eine große Elektronenbeweglichkeit und eine große Lochbeweglichkeit aufweist, damit die Excitonenbildung in einem annehmbaren Volumen der Schicht stattfinden kann. Es gibt beispielsweise einen Bedarf an einer ETL, die eine große Lochbeweglichkeit aufweist, damit die Excitonenbildung und die Lichtemission in einem angemessenen Volumen der ETL einer Einfachheterostruktur-OLED, die eine Emissions-ETL aufweist, stattfinden kann.

[0015] Es wurde zunächst angenommen, dass durch Vermischen von HTL- und ETL-Materialien die räumli-

che Trennung verringert würde und die Diffusion von Löchern in das ETL-Material zunehmen würde. Diese Idee wurde zunächst in einer Vielzahl von Polymersystemen untersucht, in denen sowohl Lochtransportkomponenten als auch Elektronentransportkomponenten in der Polymermatrix vermischt wurden. Die am häufigsten verwendete Kombination ist das PVK/PBD-System, worin PVK (Polyvinylcarbazol) als Lochtransportmaterial und PBD (2-(4-tert.-Butylphenyl)-5-(4-phenyl-1-phenylen)-oxidiazol) als Elektronentransportmaterial dient. Eine Anzahl verschiedener Farbstoffe wurde in dieses System als Emissionszentren dotiert, um Farben von blau bis rot zu erzeugen.

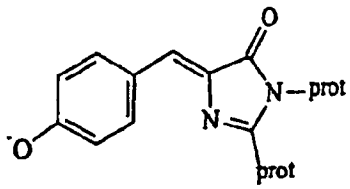
[0016] In dem US-Patent Nr. 5,294, 870 wird eine Reihe von Aluminium(III)-Komplexen mit zwei 8-Hydroxychinaldin-Liganden und einem Phenolatderivat-Liganden $Alq'_2(OAr)$ offenbart. All diese Einzelverbindungen sind blaue Emitter und stellen brauchbare Elektronentransportmaterialien dar. Es sind Vorrichtungen hergestellt worden, in denen $Alq'_2(OAr)$ im Sandwich zwischen TPD und Alq_3 enthalten ist. Diese Konfiguration ist wegen der nur schwach ausgeprägten Elektroneninjektion von der Mg-Ag-Elektrode erforderlich. Diese Vorrichtungen zeigen jedoch blaugrüne Emissionen in ihren Elektrolumineszenzspektren (EL-Spektren) und sind nahezu identisch hinsichtlich ihrer Photolumineszenzspektren (PL-Spektren). Diese Verbindungen haben auch gute Eigenschaften als Wirtsmaterialien für die Dotierung mit anderen Fluoreszenzfarbstoffen, wie Perylen, gezeigt, um eine blaue Emission zu erhalten. Die offenbarten ETL-Materialien sind jedoch schlechte Lochtransportmaterialien.

[0017] Auf molekularem Niveau ist eine Reihe neuer emittierender Materialien entworfen worden, die eine Oxadiazolgruppe für den Elektronentransport und ein Triphenylamin für den Lochtransport aufweisen. Tamoto et al., Electroluminescence of 1,3,4-Oxadiazole and Triphenylamine-Containing Molecules as an Emitter in Organic Multilayer Light Emitting Diodes, Chem. Mater. 9, 1077–1085 (1997). Schichten, die aus diesen emittierenden Materialien gebildet werden, neigen dazu, Exciplexe mit Lochtransportmaterialien mit niedriger Ionisationsenergie zu bilden. Wenn keine Exciplexe gebildet werden, werden ein hoher externer Quantenwirkungsgrad und Energieumwandlungsgrad beobachtet. Vorrichtungen, die aus diesen Materialien bestehen, leiden jedoch unter einer geringen Lumineszenzlebensdauer. Es wurde auch festgestellt, dass diese emittierenden Materialien mehr dazu neigen, Elektronen als Löcher zu übertragen.

[0018] Zusätzlich zu emissionsfähigen Materialien, die als der überwiegende Bestandteil in der Elektronentransportschicht vorhanden sind und die sowohl die Funktion des Elektronentransportmaterials als auch des emissionsfähigen Materials haben, kann das emissionsfähige Material selbst in relativ geringen Konzentrationen als Dotierungsmittel in der Elektronentransportschicht enthalten sein. Sobald ein Dotierungsmittel enthalten ist, kann das überwiegende Material in der Elektronentransportschicht als Wirtsmaterial bezeichnet werden. Materialien, die als Wirt und als Dotierungsmittel enthalten sind, werden so ausgewählt, dass sie Energie mit hohem Wirkungsgrad vom Wirt zum Dotierungsmittel übertragen. Zusätzlich müssen diese Materialien imstande sein, akzeptable elektrische Eigenschaften in der OLED zu liefern. Außerdem sind diese Wirtsmaterialien und Dotierungsmaterialien vorzugsweise dafür geeignet, unter Verwendung von Ausgangsmaterialien in die OLED eingebracht zu werden, die leicht unter Anwendung herkömmlicher Herstellungstechniken, insbesondere unter Anwendung von Vakuumabscheidungstechniken, in die OLED eingebracht werden können.

[0019] Es ist wünschenswert, die OLEDs unter Verwendung von Materialien herzustellen, die eine Elektrolumineszenzemission in einer relativ schmalen Bande liefern, deren Zentrum sich in der Nähe ausgewählter Spektralbereiche befindet, die einer der drei Primärfarben rot, grün und blau entsprechen, damit sie als Farbschicht in einer OLED oder SOLED verwendet werden können. Es wäre insbesondere wünschenswert, diese Verbindungen aus einer Klasse von Verbindungen auswählen zu können, in der die Emission durch selektive Änderung der Substituenten oder durch Veränderung der Struktur einer Grundverbindung, bei der die Emission durch einen Charge-Transfer-Übergang hervorgerufen wird, variiert werden kann. Es ist weiterhin wünschenswert, dass diese Verbindungen außerdem dafür geeignet sind, problemlos in Form von dünnen Schichten unter Anwendung von Vakuumabscheidungstechniken abgeschieden zu werden, so dass sie leicht in eine OLED eingebracht werden können, die vollständig aus vakuumabgeschiedenen organischen Materialien hergestellt wird.

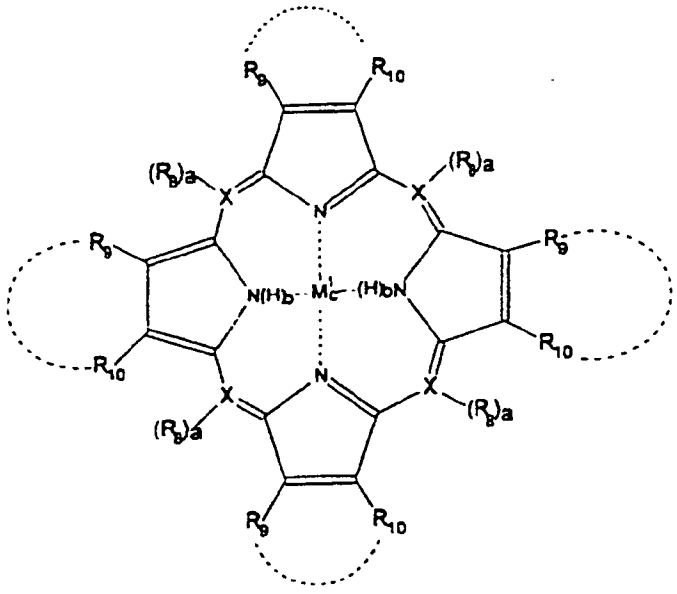
[0020] In einem vor kurzem erschienenen Artikel wird eine Qualle (Aequorea victoria) offenbart, die eine sehr schmalbandige grüne Fluoreszenz zeigt. R. Heim, A.B. Cubitt, und R. Y. Tsien, Nature (1995) 373. 663–664. Das veröffentlichte Spektrum hatte sein Zentrum bei etwa 510 nm mit einer Halbwertsbreite von 40 nm, und als aktives Chromophor, das für diese Emission verantwortlich ist, wurde die folgende Verbindung angegeben:



[0021] Es wurde berichtet, dass dieses p-Hydroxybenzylidenimidazolidinon-Chromophor durch Ringschluss und Oxidation der Ser-Tyr-Gly-Sequenz, die in dem Protein enthalten ist, erzeugt wird und an zwei Stellen mit dem Protein verbunden ist, die durch "prot" gekennzeichnet sind. Es wurde über Mutanten des Proteins berichtet, die eine Emission erzeugen, die deutlich blauverschoben ist. Es wurde vorgeschlagen, dass die Blauverschiebung eher durch Veränderungen in der Proteinmatrix, an die der Farbstoff gebunden ist, als durch Veränderungen im Farbstoff selbst verursacht wird, R. Heim, D.C. Prasher, und R. Y Tsien, Proc. Nat. Acad. Sci (1994) 91, 12501–12504. Die Fluoreszenz in diesen Farbstoffen stammt von einem Donor/Akzeptor-Netzwerk, an der ein Phenoxidionen-Donor und ein Carbonyl-Akzeptor beteiligt sind. In den Veröffentlichungen von Heim wird die Verwendung der Chromophore für die Markierung von Proteinen mit Fluoreszenz-Markern beschrieben, um sie zu lokalisieren oder um Änderungen der Konformation sowohl in vitro als auch in intakten Zellen nachzuweisen. Diese Veröffentlichungen offenbaren jedoch nichts zur Herstellung oder Verwendung des isolierten Chromophormoleküls selbst.

[0022] In der Erfindung kann eine Klasse von Verbindungen, die zu den Azlactonen gehören, als Dotierungsmittel in der Emissionsschicht einer OLED verwendet werden, in der die Emission des Dotierungsmittels durch selektive Änderung der Substituenten oder durch Modifizierung der Struktur der Grundverbindung, die die Emission zeigt, variiert werden kann. Diese Verbindungen sind dafür geeignet, problemlos als dünne Schicht unter Anwendung von Vakuumabscheidungstechniken abgeschieden zu werden, so dass sie leicht in eine OLED eingebracht werden können, die vollständig aus vakuumabgeschiedenen Materialien hergestellt wird. Ein Übersichtsartikel, der Azlactone zusammenfasst, offenbart nichts über die Fluoreszenzeigenschaften und nichts über eine Brauchbarkeit dieser Verbindungen, Y.S. Rao und R. Filler, Synthesis (1975) 749–764.

[0023] US-6,048,630A betrifft OLEDs, die emittierende Verbindungen enthalten, die eine gesättigte rote Emission zeigen. Die Emissionsschicht enthält eine emittierende Verbindung, die eine chemische Struktur aufweist, die der Formel I



D-I

entspricht, worin
X Kohlenstoff oder Stickstoff bedeutet;
R_8, R_9 und R_{10} unabhängig voneinander unter Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl und substituiertem Aryl ausgewählt sind,
wobei R_9 und R_{10} miteinander kombiniert werden können unter Bildung eines kondensierten Ringes;
M_1 ein zweiwertiges, dreiwertiges oder vierwertiges Metall ist; und
a, b und c jeweils 0 oder 1 bedeuten,
wobei a gleich 1 ist, wenn X Kohlenstoff bedeutet; a gleich 0 ist, wenn X Stickstoff bedeutet;

b gleich 0 ist, wenn c 1 ist; und c gleich 0 ist, wenn b 1 ist.

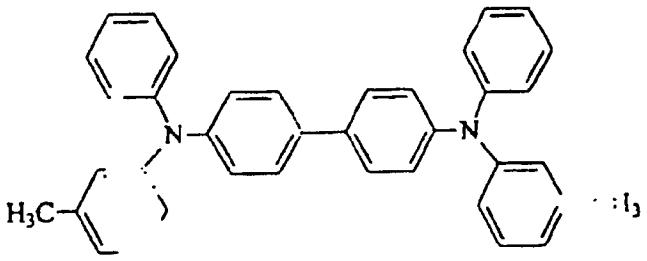
[0024] Die in US-6,048,630A offenbarten Beispiele schließen eine emittierende Verbindung der Formel I ein, in der bedeuten: x = C; R_8 = Phenyl; R_9 = R_{10} = H; c = 0; und b = 1. Diese Verbindung hat den chemischen Namen 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphin (TPP). OLEDs, die eine TPP-haltige Emissionsschicht aufweisen, liefern ein Emissionsspektrum, das aus zwei schmalen Banden zusammengesetzt ist, die ihr Zentrum bei etwa 650 und etwa 713 nm haben, was in **Fig.** 1 gezeigt wird. Die Emission dieser Vorrichtung ist verbunden mit der Fluoreszenz des TPP-Dotierungsmittels. Eines der Probleme der TPP-dotierten Vorrichtung besteht darin, dass die schmale Bande bei 713 nm, die etwa 40% der Emission ausmacht, nicht in einem Bereich liegt, der für Displayanwendungen brauchbar ist. Ein zweites Problem besteht darin, dass TPP-dotierte OLEDs sehr instabil sind, so dass die Haltbarkeit dieser Vorrichtungen typischerweise sehr kurz ist. Es wäre wünschenswert, diese beiden Aspekte von TPP-dotierten Vorrichtungen verbessern zu können.

[0025] Basierend auf Argumenten zur Spinstatistik ist es allgemein ersichtlich, dass sich die Mehrheit der Excitonen, die in einer OLED erzeugt werden, in einem nicht-emissionsfähigen elektronischen Triplettzustand befinden. Die Ausbildung solcher Triplettzustände kann zu einem beträchtlichen Verlust an Anregungsenergie in der OLED durch strahlungslose Übergänge in den Grundzustand führen. Es wäre wünschenswert, den Gesamtquantenwirkungsgrad einer OLED verbessern zu können durch Ausnutzen dieses Energietransferweges über die Excitonentriplettzustände, beispielsweise indem die Energie des Excitonentriplettzustands auf ein emittierendes Material übertragen wird. Obwohl bekannt ist, dass die Energie eines angeregten Triplettzustands unter bestimmten Umständen effizient auf den Triplettzustand eines Moleküls übertragen werden kann, das Phosphoreszenz zeigt, kann leider von der Geschwindigkeit des phosphoreszierenden Zerfalls üblicherweise nicht erwartet werden, dass sie schnell genug ist, um für die Verwendung in einer Anzeigevorrichtung brauchbar zu sein.

[0026] Ein gut dokumentierter Grund für das Versagen von OLEDs ist die durch Wärme hervorgerufene Verformung der organischen Schicht (z.B. Schmelzen, Kristallbildung, thermische Ausdehnung, etc.). Diese Art des Versagens zeigt sich in Studien, die mit Lochtransportmaterialien durchgeführt wurden: K. Naito und A. Miura, J. Phys. Chem. (1993), 97, 6240–6248; S. Tokito, H. Tanaka, A. Okada und Y. Taga. Appl. Phys. Lett. (1996), 69, (7), 878–880; Y. Shirota, T. Kobata und N. Noma, Chem. Lett. (1989), 1145–1148; T. Noda, I. Imae, N. Noma und Y. Shirota, Adv. Mater. (1997), 9, Nr. 3; E. Han, L. Do, M. Fujihira, H. Inada und Y. Shirota, J. Appl. Phys. (1996), 80, (6) 3297–701; T. Noda, H. Ogawa, N. Noma und Y. Shirota. Appl. Phys. Lett. (1997), 70, (6), 699–701; S. Van Slyke, C. Chen und C. Tang, Appl. Phys. Lett. (1996), 69, 15, 2160–2162; und US-Patent Nr. 5, 061, 569.

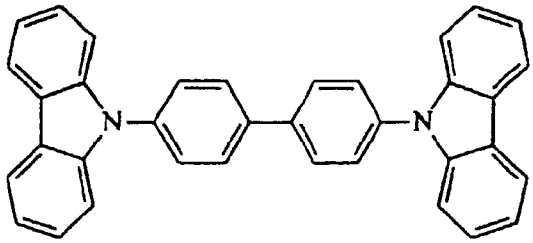
[0027] Organische Materialien, die als Glas und nicht in kristalliner oder polykristalliner Form vorliegen, sind für die Verwendung in den organischen Schichten einer OLED wünschenswert, denn Gläser können eine größere Transparenz ergeben und bessere Gesamtladungsträgereigenschaften liefern, verglichen mit polykristallinen Materialien, die typischerweise entstehen, wenn dünne Filme der Materialien in kristalliner Form hergestellt werden. Die thermisch hervorgerufene Verformung von organischen Schichten kann jedoch zu einem katastrophalen und irreversiblen Versagen der OLED führen, wenn die in Form eines Glases vorliegende organische Schicht über ihre T_g erhitzt wird. Zusätzlich kann es bei Temperaturen unterhalb von T_g zu einer thermisch hervorgerufenen Verformung der glasförmigen organischen Schicht kommen, und die Geschwindigkeit einer solchen Verformung kann vom Unterschied zwischen der Temperatur, bei der die Verformung stattfindet, und der T_g abhängen. Demzufolge kann die Lebensdauer einer OLED von der T_g der organischen Schichten abhängen, selbst wenn die Vorrichtung nicht über T_g erhitzt wird. Es gibt daher einen Bedarf an organischen Materialien, die eine hohe T_g aufweisen, die in den organischen Schichten einer OLED verwendet werden können.

[0028] Das am häufigsten in der HTL von OLEDs verwendete Lochtransportmaterial ist ein Biphenyl-verbrücktes Diamin, N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diamin (TPD), das die folgende chemische Struktur hat:



TPD

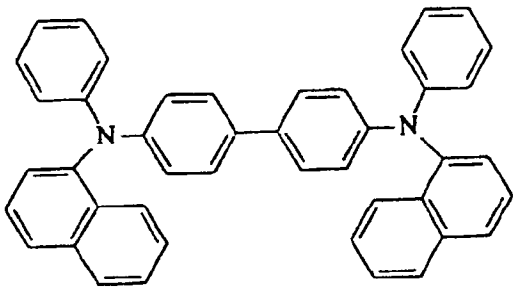
[0029] Dieses Material hat eine gute Lochbeweglichkeit und überträgt Löcher in effizienter Weise auf Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) in einem einfachen Einfachheterostruktur-OLED. TPD weist jedoch einen Schmelzpunkt von 167°C und eine Glasübergangstemperatur von 65°C auf. Wenn eine Vorrichtung, die mit TPD hergestellt wurde, über 65°C, die Glasübergangstemperatur, erhitzt wird, kommt es zum katastrophalen und irreversiblen Versagen. Zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur der HTL haben mehrere Gruppen verschiedene Veränderungen der Grundstruktur von TPD erforscht, Naito et al.; Tokito et al.; Shirota et al.; Noda et al. (Adv. Mater.); Han et al.; Noda et al. (Appl. Phys. Lett.); Van Slyke et al.; und US-Patent Nr. 5,061,569. Auch wenn diese Studien zu Materialien mit T_g-Werten von bis zu 150°C geführt haben, haben sie nicht zum Verständnis dafür geführt, warum bestimmte strukturelle Veränderungen die T_g erhöhen, während andere Veränderungen keinen Einfluss auf die T_g haben oder die T_g sogar senken können. Nochmals andere Veränderungen können ein Material ergeben, das überhaupt keine Glasübergangstemperatur hat, oder ein Material, das nicht die Kombination von Eigenschaften aufweist, die für die Verwendung in einer HTL geeignet ist. Der Austausch der Amingruppen von TPD gegen Carbazolgruppen, durch den 4,4'-Di(N-carbazolo)diphenyl (CBD) erhalten wird, das die chemische Struktur



CBP

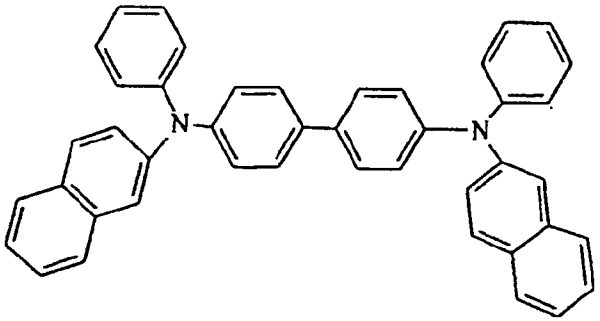
aufweist, erhöht beispielsweise den Schmelzpunkt auf 285°C. Das Material zeigt jedoch keinen Glasübergang. Weitere Veränderungen in der Grundstruktur von TPD können den T_g-Wert noch mehr erhöhen, die Materialien haben aber oft schlechtere Lochtransporteigenschaften als TPD, d.h. OLEDs, die mit diesen Hochtemperaturmaterialien hergestellt werden, führen zu Vorrichtungen mit schlechten Eigenschaften, verglichen mit TPD.

[0030] In dem US-Patent Nr. 5,061,569 werden Lochtransportmaterialien beschrieben, die mindestens zwei tertiäre Amingruppen aufweisen und weiterhin einen aromatischen Bereich enthalten, der mindestens zwei kondensierte aromatische Ringe umfasst, die an die Stickstoffatome der tertiären Amingruppen gebunden sind. Das US-Patent Nr. 5,061,569 offenbart nicht, wie aus der großen Zahl von Verbindungen, die unter die offenbarte breite Klasse von angegebenen Verbindungen fallen, die Verbindungen ausgewählt werden können, die eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Naphthylderivate führen beispielsweise nicht zu stabilen Gläsern. 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (α-NPD) ist ein derartiges Molekül, es weist die folgende chemische Struktur auf:



α-NPD

[0031] Messungen der Erfinder der vorliegenden Erfindung zeigen, dass α-NPD eine T_g von 100–105°C hat, was deutlich über der T_g von 65°C von TPD liegt. Dieses Material verfügt über hervorragende Lochleitfähigkeitseigenschaften, und die T_g von 100–105°C liegt oberhalb der T_g von TPD von etwa 65°C. OLEDs, die mit NPD hergestellt wurden, haben elektrische Eigenschaften, die den elektrischen Eigenschaften von OLEDs, die mit TPD hergestellt wurden, sehr ähnlich sind. 4,4'-Bis[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (β-NPD), das die folgende Struktur



β-NPD

aufweist, wurde jedoch allgemein als ein Material angesehen, das eine T_g hat, die wesentlich unter der T_g des α-Derivates liegt. Offensichtlich hat es auf Grund dieses besagten niedrigen Wertes und des anomalen Unterschiedes zwischen den T_g-Werten des α- und des β-Derivates keine Veröffentlichungen zur Verwendung des β-Derivats als Lochtransportmaterial in einer OLED gegeben.

[0032] Es wäre wünschenswert, OLEDs aus glasförmigen Ladungsträgermaterialien herstellen zu können, die eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen und dabei gleichzeitig Lumineszenzeigenschaften liefern, die mit den Verbindungen des Stands der Technik vergleichbar sind. So wie der Begriff "Ladungsträgerschicht" hier verwendet wird, kann er sich auf die Lochtransportschicht, die Elektronentransportschicht oder die separate Emissionsschicht einer OLED beziehen, die in einer Doppelheterostruktur enthalten ist. Zusätzlich wäre es nützlich, ein Verfahren zum Auswählen und Herstellen von glasförmigen Ladungsträgermaterialien zu haben, die eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen, die insbesondere durch glasförmige Ladungsträgermaterialien gekennzeichnet sind, die eine hohe Glasübergangstemperatur haben.

[0033] Zusätzlich gibt es einen allgemein reziproken Zusammenhang zwischen T_g und den Lochtransporteigenschaften eines Materials, d.h. Materialien, die eine hohe T_g haben, haben allgemein schlechte Lochtransporteigenschaften. Die Verwendung einer HTL mit guten Lochtransporteigenschaften führt zu einer OLED, die erwünschte Eigenschaften hat, wie einen höheren Quantenwirkungsgrad, einen niedrigeren Widerstand über die OLED, einen höheren Energiequantenwirkungsgrad und eine größere Leuchtdichte. Es gibt daher einen Bedarf an einer HTL, die eine hohe Lochbeweglichkeit und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist.

[0034] In dem US-Patent Nr. 5,203,974 wird ein Verfahren zur Herstellung eines dünnen Films offenbart, das die Elektrobehandlung einer Dispersion oder Lösung, die durch Dispergieren oder Lösen eines Pulvers einer hydrophoben Substanz in einem wässrigen Medium mit einem grenzflächenaktiven Stoff, der einen HLB-Wert von 10,0 bis 20,0 aufweist, unter solchen Bedingungen umfasst, dass ein dünner Film der hydrophoben Substanz auf der Kathode ausgebildet wird. Der dünne Film aus einer hydrophoben Substanz kann auf Basismetallen, wie Aluminium, ausgebildet werden, die bei photoempfindlichen Materialien und dergleichen eingesetzt werden können.

[0035] Bulovic et al, Nature, Bd. 380, 7. Marz 1996, beschreiben eine transparente OLED, in der der Elektroneninjektionskontakt durch Abscheiden einer dünnen Schicht aus einer Mg-Ag-Legierung durch eine Schattenmaske und schließlich Abscheiden einer zweiten Schicht aus Indiumzinnoxid, die durch Sputtern auf der Mg-Ag-Oberfläche abgeschieden wird, wodurch eine kontinuierliche transparente leitfähige Oberfläche erhalten wird, hergestellt wird.

Vorteile und Zusammenfassung der Erfindung

[0036] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode, die aus einer elektrisch leitfähigen, nichtmetallischen Schicht besteht, die sich in einem niederohmigen Kontakt mit einer organischen Halbleiterschicht befindet, das wie in Anspruch 1 definiert ist.

[0037] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer hochtransparenten nichtmetallischen Kathode, die in praktisch jedem Typ von optoelektronischer Vorrichtung verwendet werden kann.

[0038] Die vorliegende Erfindung bezieht sich genauer auf ein Verfahren zur Herstellung einer hochtransparenten nichtmetallischen Kathode, die beispielsweise in OLEDs verwendet werden kann, die Elektroneninjektionseigenschaften aufweist, die mit halbtransparenten metallischen Kathoden vergleichbar sind, die aber im Gegensatz zu diesen Kathoden eine optische Transmission von bis zu mindestens etwa 85% oder noch größer aufweisen.

[0039] Noch genauer bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer hochtransparenten organischen lichtemittierenden Vorrichtung (OLED), die eine nichtmetallische Kathode aufweist, die wie in Anspruch 5 definiert ist.

[0040] Die OLED enthält vorzugsweise eine nichtmetallische Kathode, die sich mit einer organischen Schutzschicht im Kontakt befinden kann, die imstande ist, die Injektion von Elektronen und deren Transport von der Kathode zu der Lumineszenzzone der OLED zu unterstützen und die weiterhin imstande ist, die darunter liegenden organischen Schichten vor einer Beschädigung während der Abscheidung der Kathodenschicht zu schützen. Diese organische Schutzschicht kann sich im direkten Kontakt mit der Elektronentransportschicht in der Lumineszenzzone der Vorrichtung befinden, oder es kann eine zusätzliche Elektronentransportschicht zwischen diesen beiden Schichten vorhanden sein, die den Elektronentransport in die Lumineszenzzone der OLED zusätzlich unterstützt.

[0041] Die organische lichtemittierende Vorrichtung (OLED) weist für die Erzeugung der Elektrolumineszenz vorzugsweise eine Heterostruktur auf, wobei die Heterostruktur eine Ladungsträgerschicht aufweisen kann, die eine Verbindung enthält, die Moleküle umfasst, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, wobei die Elektronentransporteinheit ein 2-Methyl-8-chinolinolato-Ligand ist, der mit einem Gruppe-III-Metall, wie Al, Ga oder In, koordiniert ist. Bei der Lochtransporteinheit kann es sich um eine Lochtransporteinheit aus einem Amin handeln. Ein Beispiel für eine solche Lochtransporteinheit aus einem Amin ist ein Phenoxid, das mit einem Triarylamin derivatisiert ist. Die Verbindung kann daher beispielsweise zwei 2-Methyl-8-chinolinolato-Liganden, die mit Al koordiniert sind, als Elektronentransporteinheiten und ein Triarylamin-derivatisiertes Phenoxid als Lochtransporteinheit aufweisen.

[0042] Die Ladungsträgerschicht, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle aufweist, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit haben, kann eine Emissionsschicht, wie die ETL einer Einfachheterostruktur, oder die separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur sein. Diese Verbindung kann auch als Injektionsverstärkungsschicht, wie als Elektroneninjektionsverstärkungsschicht, verwendet werden, die zwischen der ETL und der Kathode einer OLED angeordnet ist und die die Injektion von Elektronen von der Kathode in die ETL verstärkt, oder als Lochinjektionsverstärkungsschicht, die zwischen der HTL und der Anode einer OLED angeordnet ist und die die Injektion von Löchern von der Anode in die HTL verstärkt.

[0043] Die ETL weist eine hohe Lochbeweglichkeit auf, so dass Löcher von der HTL/ETL-Grenzfläche einer Einfachheterostruktur wegtransportiert werden können, um schließlich innerhalb eines großen Volumens der ETL mit Elektronen zu rekombinieren. Es wird angenommen, dass die Lebensdauer von OLEDs durch dieses Merkmal verlängert wird.

[0044] Die Heterostruktur kann eine Emissionsschicht aufweisen, die ein Azlacton enthält.

[0045] Die Emission der Vorrichtung kann über einen phosphoreszierenden Zerfallsprozess erfolgen, wobei die Geschwindigkeit des phosphoreszierenden Zerfalls hoch genug ist, um den Erfordernissen einer Displayvorrichtung zu genügen.

[0046] Die OLED kann auch ein Material enthalten, das imstande ist, die Energie eines Excitonensingulettzustands oder -triplettzustands aufzunehmen und diese Energie als Phosphoreszenzstrahlung zu emittieren.

[0047] Einer der Vorteile besteht darin, dass beim phosphoreszierenden Zerfallsprozess die Energie des Excitonentriplettzustands genutzt wird, die in einer OLED typischerweise über einen strahlungslosen Energietransfer- und Relaxationsprozess ungenutzt verloren geht. Die OLED kann Materialien enthalten, die imstande sind, eine hochgesättigte rote Emission zu erzeugen. Noch spezieller können OLEDs auch Platinoctaethylporphin (PtOEP) enthalten, eine Verbindung, die eine schmalbandige Emissionsbande hat, deren Peak bei etwa 640 nm liegt, wenn das PtOEP als Dotierungsmittel in eine Elektronentransportschicht eingebracht wird, die aus Tris-(8-hydroxychinolin)-aluminium (Alq_3) enthält oder aus Alq_3 besteht. Diese Emission wird als hoch gesättigte rote Emission wahrgenommen.

[0048] Ein weiterer Vorteil von PtOEP-dotierten OLEDs besteht darin, dass derartige OLEDs, wenn die Vorrichtung einige Tage Umgebungsbedingungen ausgesetzt wird, eine Stabilität aufweisen, die mit der Stabilität von Vorrichtungen des Stands der Technik vergleichbar ist, und vor allem eine deutlich größere Lebensdauer, verglichen mit TPP-dotierten Vorrichtungen.

[0049] Die phosphoreszierende Dotierungsverbindung liefert vorzugsweise eine hoch gesättigte rote Emission in einem Spektralbereich, in dem die photopische Antwortfunktion des menschlichen Auges deutlich erhöht ist verglichen mit PtOEP-dotierten OLEDs.

[0050] Phosphoreszierende Dotierungsverbindungen zur Verwendung in einer OLED können so ausgewählt werden, dass Verbindungen erhalten werden, die einen Emissionspeak haben, der in Richtung des Maximums der Empfindlichkeitskurve des Auges verschoben ist und der gleichzeitig in einem Spektralbereich bleibt, der als gesättigtes Rot wahrgenommen wird, wobei die phosphoreszierende Verbindung so ausgewählt werden kann, dass es sich um eine Platinporphin-Verbindung mit verringerter Symmetrie handelt, verglichen mit der Vierfachsymmetrie von Verbindungen wie PtOEP.

[0051] Die organischen lichtemittierenden Vorrichtungen können für die Erzeugung der Elektrolumineszenz eine Heterostruktur aufweisen, die eine Lochtransportschicht mit einer Glasstruktur aufweist. Die Lochtransportschicht kann aus einer Verbindung bestehen, die eine symmetrische Molekülstruktur hat. Die Endgruppen des symmetrischen Moleküls sind Lochtransporteinheiten aus einem Amin, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweisen.

[0052] Weitere Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der detaillierten Beschreibung der offenbarten Erfindung.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0053] Fig. A1 zeigt eine schematische Darstellung einer Standard-OLED des Stands der Technik.

[0054] Fig. A2a zeigt eine repräsentative erfindungsgemäße OLED.

[0055] Fig. A2b zeigt eine weitere repräsentative erfindungsgemäße OLED.

[0056] Fig. A3 zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für eine OLED, wie sie in Fig. A2a gezeigt wird, die eine ITO-Kathodenschicht und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aufweist. Der untere Satz von Messwerten, der in dieser Fig. gezeigt wird, wurde nach 180 h erhalten.

[0057] Fig. A4 zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für eine TOLED des Stands der Technik, die eine Mg:Ag-Kathodenschicht aufweist. Der untere Satz von Messwerten in dieser Figur wurde nach 180 h gemessen.

[0058] Fig. A5 zeigt die Stromstärke-Spannungs-Kurven (I-V-Kurven) für eine ZnPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht.

[0059] Fig. A6 zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für eine ZnPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, verglichen mit einer CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, wobei der Wirkungsgrad η der CuPc-Vorrichtung 0,23% und der ZnPc-Vorrichtung 0,15% betrug.

[0060] Fig. A7 zeigt die Transmission (T), Reflexion (R) und Absorption (A) als Funktion der Wellenlänge (nm) für eine OLED, die eine ITO-Kathode und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aufweist.

[0061] Fig. A8 zeigt die I-V-Charakteristik einer Standard-OLED des Stands der Technik, die eine metallische Mg:Ag-Kathodenschicht aufweist, mit dem höheren Satz von Messwerten zur Stunde 0 und dem unteren Satz von Messwerten nach 180 h.

[0062] Fig. A9 zeigt die I-V-Charakteristik einer OLED, die eine ITO-Kathode und eine CuPc-Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aufweist, mit dem oberen Satz von Messwerten zur Stunde 0 und dem unteren Satz von Werten nach 60 h und 180 h.

[0063] Fig. A10 zeigt die Abhängigkeit der Lichtleistung von der Stromstärke für Vorrichtungen, die eine CuPc-Injektionsschicht mit einer Dicke von etwa 30 Å bis etwa 120 Å aufweisen. Diese Vorrichtungen zeigen einen Quantenwirkungsgrad η von etwa 0,1%.

[0064] Fig. A11 zeigt die I-V-Charakteristik der Vorrichtungen gemäß Fig. A10.

[0065] Fig. A12 zeigt die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik einer TOLED ("MF-TOLED"), die eine nichtmetallische Kathode mit einem Durchmesser von 0,4 mm enthält, und einer Referenz-TOLED, die im gleichen Vakuumzyklus erzeugt wurden.

[0066] Fig. A13 zeigt eine schematische Darstellung der TOLED-Struktur, die eine nichtmetallische Kathode enthält.

[0067] Fig. A14 zeigt die Abhängigkeit der aufsummierten Lichtleistung, die durch die obere Oberfläche und die untere Oberfläche abgegeben wird, von der Steuerspannung für die TOLED ("MF-TOLED"), die die nichtmetallische Kathode enthält, und die Referenz-TOLED aus Fig. A12. Die bei der maximalen Stromdichte gemessene Helligkeit entspricht 2000 cd/m^2.

[0068] Fig. A15 zeigt die Elektrolumineszenzspektren für die obere Oberfläche und die untere Oberfläche der Vorrichtung mit einer Anpassung (durchgezogene Linie) des Emissionsspektrums für die obere Oberfläche, für die das weiter unten beschriebene Berechnungsverfahren verwendet wurde.

[0069] Fig. A16 zeigt das vorgeschlagene vereinfachte Energieniveaudiagramm einer TOLED, die eine nichtmetallische Kathode enthält. D_{ss} ist die Dichte der Oberflächenzustände.

[0070] Fig. A17 zeigt digital reproduzierte Fotografien, die von der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, und der herkömmlichen TOLED aufgenommen wurden. Die herkömmlichen TOLEDs erscheinen als kleine graue Bereiche, während die TOLEDs, die die nichtmetallische Kathode enthalten, in den digital reproduzierten Fotografien nicht sichtbar sind.

[0071] Fig. B1 zeigt Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb in einer CH_2Cl_2-Lösung.

[0072] Fig. B2 zeigt Elektrolumineszenzspektren (EL) und Photolumineszenzspektren (PL) von OLEDs, die eine Al-pNP-Schicht aufweisen.

[0073] Fig. B3 zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs, die eine Al-pNP-Schicht aufweisen.

[0074] Fig. B4 zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs, die eine Al-pCb-Schicht aufweisen.

[0075] **Fig.** 5B zeigt EL- und PL-Spektren von OLEDs, die eine Al-pCb-Schicht aufweisen.

[0076] Fig. B6 zeigt EL- und PL-Spektren von OLEDs, die eine Al-pCb/Perylen-Schicht aufweisen.

[0077] Fig. B7 zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs, die eine Al-pCb/Perylen-Schicht aufweisen.

[0078] Fig. C1 zeigt die Elektrolumineszenzspektren einer Vorrichtung, die mit 0,8% der Verbindung 3 als Dotierungsmittel dotiert ist, und einer undotierte Alq_3-Vorrichtung ("0%") im Vergleich mit dem Photolumineszenzspektrum des Dotierungsmittels, wenn dieses in CH_2Cl_2 enthalten ist.

[0079] Fig. C2 zeigt die I-V-Charakteristik von dotierten und undotierten Vorrichtungen.

[0080] Fig. D1 zeigt das Elektrolumineszensspektrum (EL-Spektrum) von TPP-dotierten OLEDs.

[0081] Fig. D2 zeigt die EL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Spannungen (6, 9, 12 und 15 V) für OLEDs, die eine Alq_3-Schicht aufweisen, die mit 0,6 Mol-% PtOEP dotiert ist, im Vergleich mit dem EL-Spektrum einer TPP-dotierten Vorrichtung ("TPP EL").

[0082] Fig. D3 zeigt die EL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Spannungen (6, 9, 12 und 15 V) für OLEDs, die mit etwa 6 Mol-% PtOEP dotiert sind.

[0083] Fig. D4 zeigt die Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) als Funktion der Wellenlänge für verschiedene PtOEP-Konzentrationen von Alq_3-Vorrichtungen, die mit PtOEP dotiert sind.

[0084] Fig. D5 zeigt die PL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Anregungswellenlängen einer PtOEP-Lösung im Vergleich mit dem EL-Spektrum einer OLED, die eine Alq_3-Schicht aufweist, die mit 0,6 Mol-% PtOEP dotiert ist.

[0085] Fig. E1 zeigt ein repräsentatives Platinporphyrin und vier weitere Porphyrine, die verwendet werden können, um Platinporphyrine herzustellen, die als Platin-substituierte phosphoreszierende Dotierungsverbindung in einer OLED verwendet werden.

[0086] Fig. E2 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum (EL) einer OLED mit einem PtDPP-dotierten Polymer im Vergleich mit dem Photolumineszenzspektrum (PL) von PtDDP in Polystyrol und dem EL-Spektrum von PtOEP, das in einer Alq_3-Vorrichtung als Dotierungsmittel enthalten ist.

[0087] Fig. E3a zeigt die EL-Spektren als Funktion der angelegten Spannung für PtDPP, das als Dotierungsmittel in der Alq_3-Schicht einer OLED enthalten ist, die aus (ITO/NPD/Alq_3/MgAg) zusammengesetzt ist.

[0088] Fig. E3b zeigt die EL-Spektren einer OLED mit PtDPP-dotiertem Alq_3 im Vergleich mit einer OLED mit PtOEP-dotiertem Alq_3 (jede Vorrichtung wird mit 9 V betrieben)

[0089] Fig. E4 zeigt die CIE-Koordinaten und die Helligkeitsausgabewerte einer PtDPP-dotierten OLED im Vergleich mit anderen rot emittierenden OLEDs.

[0090] Fig. E5 zeigt die Überlappung der photopischen Antwortkurven nach CIE-Standard für die Empfindlichkeit des menschlichen Auges mit den normierten Emissionsspektren von Verbindungen, die eine gesättigte rote Emission erzeugen.

[0091] Fig. F1 zeigt ein Stromstärke-Spannungs-Diagramm für ein nicht erfindungsgemäßes Beispiel.

[0092] **Fig.** F2 zeigt ein Strom-Spannungs-Diagramm für ein nicht erfindungsgemäßes Beispiel, das eine CuPc-Lochinjektionsverstärkungsschicht aufweist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0093] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden detailliert anhand spezieller bevorzugter erfindungsgemäßer Ausführungsformen beschrieben, wobei diese Ausführungsformen nur als veranschaulichende Beispiele zu verstehen sind und die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

[0094] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Verfahren zur Herstellung einer Kathode gemäß Anspruch 1. Derartige Kathoden können in einer großen Zahl elektrischer Vorrichtungen eingesetzt werden. Da die Kathoden der vorliegenden Erfindung aus hochtransparenten Materialien hergestellt werden können, haben sie vor allem einen besonderen Nutzen bei der Verwendung in organischen optoelektronischen Vorrichtungen, wie OLEDs, Solarzellen, Photodetektoren, Laser und Phototransistoren. S.R. Forrest, Chem. Rev. 97, 1793 (1997). In einer optoelektronischen Vorrichtung, die mindestens eine Elektronentransportschicht (ETL),

die aus einem Elektronentransportmaterial besteht, und mindestens eine Lochtransportschicht (HTL) enthält, die aus einem Lochtransportmaterial besteht, aufweist, wird die Kathode als die Elektrode auf der ETL-Seite der Vorrichtung und die Anode als die Elektrode auf der HTL-Seite der Vorrichtung bezeichnet. In einer OLED beispielsweise kann die Kathode als die Elektrode bezeichnet werden, die Elektronen in die ETL injiziert, und die Anode als die Elektrode, die Löcher in die HTL injiziert. Die Injektion von Löchern in die HTL entspricht dem Herausziehen von Elektronen aus der HTL.

[0095] Jede Elektrode einer OLED kann typischerweise als eine Schicht vorhanden sein, die sich in unmittelbarem Kontakt mit der benachbarten HTL oder ETL befindet, je nachdem ob die Elektrode die Funktion einer Anode bzw. einer Kathode hat. Alternativ wurde in US-5,998,803A offenbart, dass eine zusätzliche organische Schicht zwischen die Anode und die organische HTL eingefügt werden kann. Eine derartige zusätzliche Schicht, die als Schutzschicht oder als Lochinjektionsverstärkungsschicht bezeichnet wurde, wurde als Schicht offenbart, deren Funktion darin besteht, während der Abscheidung der Elektrodenschicht eine Schutzschicht zum Schützen der darunter liegenden organischen Schichten zu bilden, und/oder deren Funktion darin besteht, eine Verstärkungsschicht zu bilden, die den Wirkungsgrad der Anode beim Injizieren von Löchern erhöht. Beispielsweise wird in US-5,998,803A offenbart, dass eine Schutzschicht, beispielsweise aus einer Phthalocyaninverbindung, wie Zinkphthalocyanin (ZnPc) oder Kupferphthalocyanin (CuPc), oder PTCDA, oben auf der organischen HTL abgeschieden werden könnte, um die organische Schicht während der nachfolgenden Sputterabscheidung der ITO-Anodenschicht zu schützen. In US-5,998,803A wird ferner offenbart, dass die Schutzschicht in einigen Fällen den Wirkungsgrad steigern könnte, mit dem die Lochinjektionsanode Löcher injiziert.

[0096] Wegen der Kombination von hoher elektrischer Leitfähigkeit und niedriger Austrittsarbeit, über die bestimmte Metalle verfügen, enthielten in der Praxis brauchbare optoelektronische Vorrichtungen, wie OLEDs, die eine Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche aufweisen, bislang metallische Kathodenmaterialien, die inhärent ein hohes Reflexionsvermögen wie auch eine begrenzte Absorption von optischer Strahlung haben, wenngleich sich das hohe Reflexionsvermögen der metallischen Kathodenschichten tendenziell nachteilig auf die Leistungsfähigkeit derartiger optoelektronischer Vorrichtungen auswirkt. In optoelektronischen Vorrichtungen, wie OLEDs, für die eine hohe Lichtdurchlässigkeit erwünscht ist, werden halbtransparente metallische Kathodenschichten typischerweise unter Verwendung von sehr dünnen metallischen Schichten hergestellt. Dennoch verursacht das hohe Reflexionsvermögen des Metalls, das inhärent mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit metallischer Kathodenmaterialien zusammenhängt, immer noch beträchtliche Verluste bezüglich des Gesamtleistungsvermögens der Vorrichtung, beispielsweise indem ein verringerter Quantenwirkungsgrad der Gesamtvorrichtung erhalten wird.

[0097] Einer der überraschenden Aspekte der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass ein elektrisch leitfähiges nichtmetallisches Material gefunden worden ist, das imstande ist, mit einer organischen Schicht einen niederohmigen elektrischen Kontakt zu bilden, wobei die Grenzfläche aus elektrisch leitfähiger, nichtmetallischer Schicht und halbleitender organischer Schicht, die im Folgenden als "Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche" bezeichnet wird, imstande ist, Elektronen effizient von der nichtmetallischen Kathodenschicht durch die halbleitende organische Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche und dann in die benachbarte ETL der in der Praxis verwendbaren organischen optoelektronischen Vorrichtung zu injizieren. Die halbleitende organische Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche wird hier daher alternativ als die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht bezeichnet.

[0098] Zum Zwecke der genaueren Beschreibung, was hier unter einem niederohmigen elektrischen Kontakt verstanden wird, der in einer in der Praxis brauchbaren organischen optoelektronischen Vorrichtung verwendet werden kann, handelt es sich bei einem solchen Kontakt um einen Kontakt, für den der Spannungsabfall über die Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche nicht größer ist als der Gesamtspannungsabfall über die restliche Vorrichtung, d.h. der Spannungsabfall über die Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche beträgt weniger als etwa 50% des Gesamtspannungsabfalls über die gesamte Vorrichtung. Der Spannungsabfall über die Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche beträgt vorzugsweise weniger als etwa 30% des Gesamtspannungsabfalls.

[0099] Die elektrisch leitfähige nichtmetallische Schicht kann unter einer großen Vielzahl von nichtmetallischen Materialien ausgewählt werden, wobei der Ausdruck "nichtmetallisch" so zu verstehen ist, dass er eine große Vielzahl von Materialien einschließt mit der Maßgabe, dass das Material kein Metall in seiner chemisch ungebunden Form enthält. Wenn ein Metall in seiner chemisch ungebundenen Form enthalten ist, entweder einzeln oder als Legierung in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Metallen, kann das Metall alternativ als Material bezeichnet werden, das in seiner metallischen Form vorliegt oder das ein "freies Metall" ist.

Demnach können die nichtmetallischen Kathoden der vorliegenden Erfindung manchmal von einem oder mehreren Erfindern der vorliegenden Erfindung als "metallfreie Kathoden" bezeichnet werden, wobei der Ausdruck "metallfrei" ausdrücklich so zu verstehen ist, dass er Materialien umfasst, die kein Metall in chemisch freier, d.h. unkombinierter Form enthalten. "Derartige "nichtmetallische" oder "metallfreie" Materialien können auch als "Metallersatzstoffe" bezeichnet werden. So wie dieser Begriff hier verwendet wird, bezieht sich der Ausdruck "Metallersatzstoff" auf ein Material, bei dem es sich nicht um ein Metall im Rahmen der normalen Definition handelt, das aber metallartige Eigenschaften in geeigneten Zusammenhängen hat. Üblicherweise verwendete Metallersatzstoffe für Elektroden schließen Halbleiter mit großer Bandlücke ein, beispielsweise transparente leitfähige Oxide, wie Indiumzinnoxid (ITO), Zinnoxid (TO) und Galliumindiumzinnoxid (GITO). Besonders ITO stellt einen hoch dotierten entarteten n^+-Halbleiter mit einer optischen Bandlücke von etwa 3,2 eV dar, die ihn für Wellenlängen transparent macht, die länger als etwa 320 nm sind. Weitere Elektrodenmaterialien stellen das transparente leitfähige Polymer Polyanilin (PANI) und die damit chemisch verwandten Materialien dar.

[0100] Es wird darauf hingewiesen, dass das Kathodenmaterial, obwohl sich die vorliegende Erfindung auf ein nichtmetallisches Kathodenmaterial bezieht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es kein Metall oder keine Metalllegierung enthält, das/die in seiner/ihrer metallischen oder chemisch nicht kombinierten Form vorliegt, d.h. dass es kein freies Metall enthält, geringe Konzentrationen an freiem Metall in seiner metallischen Form enthalten kann und dennoch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gehört. Die nichtmetallischen Kathodenmaterialien der vorliegenden Erfindung können daher als Materialien charakterisiert werden, die Materialien einschließen, die im Wesentlichen frei von freiem Metall sind, wobei ein Material, das im Wesentlichen frei von freiem Metall ist, entsprechend eine Leitfähigkeit hat, die abnimmt, wenn die Temperatur in Richtung des absoluten Nullpunkts gesenkt wird.

[0101] Ein weiterer überraschender Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht aus der Tatsache, dass, wenn repräsentative Ausführungsformen der beanspruchten Kathoden verwendet werden, beispielsweise in einer OLED, die Kathode in effizienter Weise Elektronen in die benachbarte organische Schicht injizieren kann, obwohl das nichtmetallische Kathodenmaterial nicht das Fermi-Energieniveau hat, das typischerweise durch ein Metall mit einer niedrigen Austrittsarbeit bereitgestellt wird. Eine solche effiziente Elektroneninjektion findet trotz der Tatsache statt, dass eine hohe Barriere gegen die Elektroneninjektion an der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche zwischen der elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Schicht und der halbleitenden organischen Schicht zu erwarten wäre. Die vorliegende Erfindung bezieht sich demnach weiterhin auf ein Verfahren zur effizienten Senkung derartiger Barrieren gegen die Elektroneninjektion.

[0102] Noch spezieller umfasst in der repräsentativen erfindungsgemäßen Ausführungsform, wie sie hier offenbart ist, das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines niederohmigen elektrischen Kontakts für den Elektronenfluss über eine Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche das Vorsehen eines Störungsbereichs auf der Oberfläche oder in der Nähe der Oberfläche der halbleitenden organischen Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche und demnach zwischen dem nichtmetallischen Kathodenmaterial und dem Volumen des halbleitenden organischen Materials. Dieser St0örungsbereich wird in einer solchen Weise hergestellt, dass eine hohe Dichte von Oberflächenzuständen oder Defektzuständen für die Transport von Elektronen erzeugt wird. Obwohl diese Oberflächenzustände oder Defektzustände noch nicht unmittelbar nachgewiesen worden sind und nicht einfach unmittelbar beobachtet werden können, wird angenommen, dass das Vorhandensein dieser Oberflächenzustände notwendig ist, um die deutlich gesenkte Barriere gegen den Elektronentransport zu erklären, der indirekt durch den niederohmigen elektrischen Kontakt über die Kathode-organische Schicht-Grenzfläche nachgewiesen wird.

[0103] Es wird insbesondere angenommen, dass Oberflächenzustände bei Energieniveaus zwischen dem Energieniveau eines leitenden Elektrons im nichtmetallischen Kathodenmaterial und dem Energieniveau eines leitenden Elektrons im Volumen der halbleitenden organischen Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche vorhanden sind. Weiterhin wird angenommen, dass die Verteilung von Oberflächenzuständen sowohl im Energieraum als auch im physikalischen Raum ausreichend dicht ist, so dass ein effizienter Elektronentransport über den Kathode/organische-Schicht-Grenzflächenbereich erfolgen kann trotz der hohen Barriere gegen den Elektronenfluss, die normalerweise zwischen einem halbleitenden organischen Material und einem nichtmetallischen Material existieren sollte. Für nichtmetallische Kathoden, die eine solche Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche aufweisen, wurde demnach festgestellt, dass sie einen hohen Wirkungsgrad beispielsweise für das Injizieren von Elektronen in die benachbarte ETL einer OLED aufweisen.

[0104] Weiterhin wird in der repräsentativen erfindungsgemäßen Ausführungsform, in der ITO als die elektrisch leitfähige nichtmetallische Schicht verwendet wird und eine Phthalocyanin-Verbindung, wie ZnPc oder

CuPc, als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird, der niederohmige elektrische Kontakt nur dann gebildet, wenn das ITO auf der organischen Schicht abgeschieden wird und nicht wenn die organische Schicht auf der ITO-Schicht abgeschieden wird. Es ist demnach ein weiterer erfindungsgemäßen Aspekt, dass sich die vorliegende Erfindung, wenn das bevorzugte ITO und die bevorzugten Verbindungen ZnPc oder CuPc für die Erzeugung der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche verwendet werden, spezifisch auf Kathoden bezieht, in denen die nichtmetallische ITO-Schicht auf der Phthalocyanin-Schicht unter Anwendung von ITO-Abscheidungsgeschwindigkeiten und Phthalocyanin-Dicken abgeschieden wird, die zu dem niederohmigen elektrischen Kontakt führen. Durch geeignete Steuerung des ITO-Sputterabscheidungsvorgangs mit dem Ziel der Steuerung des Ausmaßes an Störungen, die in der Oberfläche erzeugt werden, kann eine Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche erzeugt werden, die den gewünschten niedrigen Widerstand aufweist. Wie hier an anderer Stelle beschrieben wird, wird angenommen, dass die verringerte Barriere gegen den Elektronentransport, die durch den niederohmigen elektrischen Kontakt nachgewiesen wurde, durch eine hohe Dichte an Oberflächenzuständen an der Oberfläche oder in der Nähe der Oberfläche der organischen Schicht verursacht wird.

[0105] Es wird angenommen, dass dieses Merkmal der vorliegenden Erfindung, d.h. die Fähigkeit, eine hoch effiziente Elektronentransportkathode/organische-Schicht-Grenzfläche zu bilden, die vergleichbar ist mit metallischen Materialien mit einer geringen Austrittsarbeit, jedoch ohne das hohe Reflexionsvermögen metallischer Materialien, eine einzigartige vorteilhafte Kombination von Eigenschaften darstellt, die die bislang bekannten Kathodenmaterialien, die in organischen optoelektronischen Vorrichtungen verwendet wurden, nicht aufweisen. Eine wesentliche Senkung der Barriere gegen den Elektronenfluss wird hier als eine Senkung festgelegt, die zur Bildung einer niederohmigen elektrischen Grenzfläche, wie hier definiert, zwischen der elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Schicht und der halbleitenden organischen Schicht der Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche führt. Die vorliegende Erfindung bezieht sich demnach auf ein Verfahren zur Herstellung einer Kathode, das die Erzeugung einer Grenzfläche umfasst, die auf der einen Seite der Grenzfläche ein elektrisch leitfähiges nichtmetallisches Material und auf der anderen Seite der Grenzfläche ein halbleitendes organisches Material aufweist, wobei der Herstellungsschritt den Schritt der Erzeugung eines beliebigen Zwischenbereichs zwischen dem elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Material und dem halbleitenden organischen Material einschließt, so dass das elektrisch leitfähige nichtmetallische Material imstande ist, als eine Kathode zu funktionieren, die einen niederohmigen elektrischen Kontakt mit dem halbleitenden organischen Material bildet.

[0106] Die Verwendung elektrisch leitfähiger nichtmetallischer Kathodenmaterialien, die nicht das hohe Reflexionsvermögen aufweisen, das metallische Materialien inhärent aufweisen, sorgt für den spezifischen Vorteil, dass man imstande ist, hochtransparente Materialien für die Verwendung als Kathode in Vorrichtungen, für die eine hohe optische Transmission erwünscht ist, insbesondere in optoelektronischen Vorrichtungen, wie OLEDs, auszuwählen. Eines der weiteren Merkmale der vorliegenden Erfindung ist demnach, dass optoelektronische Vorrichtungen, wie OLEDs, hergestellt werden können unter Verwendung von hochtransparenten nichtmetallischen Kathoden mit Elektroneninjektionseigenschaften, die vergleichbar sind mit halbtransparenten metallischen Kathoden. Verglichen mit den dünnsten brauchbaren halbtransparenten metallischen Kathoden, die typischerweise eine maximale Transmission in der Gesamtvorrichtung von etwa 60–70% liefern können, können unter Verwendung der erfindungsgemäßen nichtmetallischen Kathoden Vorrichtungen hergestellt werden, die eine optische Transmission von mindestens etwa 85% haben.

[0107] Das elektrisch leitfähige nichtmetallische Material, das verwendet werden kann, um die erfindungsgemäßen Kathoden herzustellen, kann beispielsweise so ausgewählt werden, dass es sich um einen transparenten Halbleiter mit großer Bandlücke handelt, z.B. einen Halbleiter mit großer Bandlücke, der eine Bandlücke von mindestens 1 eV und eine Transmission von mindestens 50% für einfallende und eindringende Strahlung aufweist. Zu den bevorzugten Halbleitern mit großer Bandlücke gehören leitfähige Oxide wie ITO, Zinnoxid oder Galliumindiumzinnoxid (GITO).

[0108] Die halbleitenden organischen Materialien, die in effektiver Weise in Kombination mit der ITO-Schicht verwendet werden können, um für die effiziente Elektroneninjektion zu sorgen, haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Eine chemische und strukturelle Stabilität, die ausreichend ist, um, wie im Folgenden beschrieben, eine nur begrenzte Beschädigung durch das Sputtern während der Abscheidung der ITO-Schicht zuzulassen. Große ebene Moleküle, wie Phthalocyanine, Naphthocyanine und Perylene, stellen repräsentative Beispiele dar. Derivate dieser Verbindungen mit weiter ausgedehnter Konjugation (d.h. zusätzliche kondensierte Benzo-, Naphtha-, Anthra-, Phenanthren-, Polyacengruppen etc.) können ebenfalls verwendet werden. Polymere Materialien können unter bestimmten Umständen ebenfalls enthalten sein.

2. Eine Elektronenbeweglichkeit, die ausreichend ist, damit die Schicht als Elektronentransportschicht zu funktionieren vermag; ein Elektronentransportmaterial, das eine Trägerbeweglichkeit mit einem Wert von mindestens 10^{-6} cm^2/Vsec aufweist, wird allgemein als ein Material angesehen, dessen Trägerbeweglichkeit ausreichend ist, damit das Material die Funktion einer Elektronentransportschicht ausüben kann, obwohl wesentlich höhere Werte im allgemeinen bevorzugt werden; auch hierfür stellen ebene Moleküle wie Phthalocyanine und bestimmte Perylene repräsentative Beispiele dar.
3. Der Unterschied zwischen der Ionisationsenergie (IP) und der HOMO/LUMO-Energielücke (der Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital), d.h. die "IP-HOMO/LUMO-Lücke-Energie" des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird, ist so, dass sie in etwa gleich groß ist oder vorzugsweise kleiner ist als die IP-HOMO/LUMO-Lücke-Energie des Films, in den die Elektronen injiziert werden. Diese Richtlinie ist nicht als eine Einschränkung anzusehen, die strikt befolgt werden muss, vielmehr ist beabsichtigt, dass sie nur in etwa befolgt wird. Beispielsweise können kleine Abweichungen von dieser Richtlinie von etwa 0,5 eV für bestimmte Kombinationen von Materialien toleriert werden. Die Verwendung dieser Richtlinie hilft dabei, die Bildung einer Energiebarriere gegen den Elektronenfluss in den kontaktierten Film (z.B. Alq_3) zu verhindern.

[0109] Noch spezifischer kann das betreffende Verfahren darin bestehen, ITO als elektrisch leitfähige nichtmetallische Schicht und ein Phthalocyanin, wie CuPc oder ZnPC, als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht zu verwenden. In diesem Fall wird die elektrisch leitfähige nichtmetallische ITO-Schicht durch Sputtern auf einer organischen Schutzschicht abgeschieden, die aus der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht aus CuPc oder ZnPc besteht. Zur Steuerung des Ausmaßes der Störung wird das ITO mit einer relativ niedrigen anfänglichen Abscheidungsgeschwindigkeit von etwa 1 bis etwa 10 T/min auf die organische Schicht gesputtert, bis eine Dicke von etwa 100 Å bis etwa 300 Å abgeschieden worden ist. Wie weiter unten detailliert beschrieben wird, ist eine solche Grenzfläche aus einer elektrisch leitfähigen nichtmetallischen Schicht und einer halbleitenden organischen Schicht imstande, einen niederohmigen elektrischen Kontakt zur Verwendung in einer OLED sowie für andere Typen von optoelektronischen Vorrichtungen zu liefern.

[0110] Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher genauer auf eine neue Klasse von hochtransparenten organischen lichtemittierenden Vorrichtungen (OLEDs), in denen eine nichtmetallische Kathode eingesetzt wird. OLEDs, in denen eine nichtmetallische Kathode verwendet wird, haben ein sehr geringes Reflexionsvermögen und eine hohe Transparenz, die nahe bei dem theoretischen Maximum liegt, das für eine organische Mehrschichtstruktur erzielt werden kann. Das geringe Reflexionsvermögen dieser OLEDs kann besonders vorteilhaft für die Verwendung in Displayanwendungen mit hohem Kontrast sowie zur Verwendung bei der Beseitigung von Mikrohohlraumeffekten in gestapelten organischen lichtemittierenden Vorrichtungen (SOLEDs) sein. Von OLEDs, in denen diese niederohmigen nichtmetallischen Kathoden eingesetzt werden, wird angenommen, dass sie in zuverlässigen hochauflösenden Vollfarben-Flachpanel-Displays, "Heads up"-Displays und Lasern auf organischer Basis besonders gut brauchbar sind.

[0111] Als eine repräsentative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wie sie in Fig. A2a gezeigt wird, wird eine TOLED auf einem Glasträger abgeschieden, der mit einem Film aus Indiumzinnoxid (ITO) vorbeschichtet ist, der als transparente Lochinjektionsanode dient. Die TOLED umfasst beispielsweise eine nichtmetallische Kathode **1**, eine Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht **6**, eine Elektronentransportschicht **2**, eine Lochtransportschicht **3**, eine Anodenschicht **4** und einen Träger **5**. Nach dem Abscheiden einer Lochtransportschicht und einer Elektronentransportschicht wird die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht hinzugefügt, beispielsweise durch Abscheiden eines dünnen Films aus Kupferphthalocyanin (CuPc), die dann mit einem Film aus einem mit niedriger Leistung Radiofrequenzgesputtertem ITO überzogen wird. Diese zweite ITO-Schicht hat die Funktion der Kathode dieser Vorrichtung. Zusätzlich zu der in einigen Fällen vorhandenen Funktion einer Schutzschicht, die während des ITO-Sputtervorgangs eine Beschädigung der darunter liegenden organischen Schichten verhindert, hat die CuPc-Schicht in Kombination mit der ITO-Schicht auch die Funktion des Elektroneninjektionsbereichs für die Abgabe von Elektronen in die benachbarte Elektronentransportschicht. Eine zusätzliche Elektronentransportzwischenschicht, beispielsweise aus 4,4'-Di(N-carbazolo)diphenyl (CBP), kann zwischen der ersten Elektronentransportschicht und der CuPc-Schicht vorhanden sein, wie dies in Fig. A2b gezeigt wird. Die Elektronentransportzwischenschicht liegt zwischen der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, die sich im niederohmigen elektrischen Kontakt mit der nichtmetallischen Kathodenschicht befindet, und der Elektronentransportschicht, die sich im Kontakt mit der Lochtransportschicht befindet. Die OLED aus Fig. A2b umfasst insbesondere eine nichtmetallische Schicht **1**, eine Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht **6**, eine Elektronentransportzwischenschicht **7**, eine Elektronentransportschicht **2**, eine Lochtransportschicht **3**, eine Anodenschicht **4** und einen Träger **5**.

[0112] Wegen des Fehlens einer metallischen Kathodenschicht emittieren die hier offenbarten repräsentati-

ven TOLEDs auf Alq_3-Basis nahezu identische Lichtmengen in der Vorwärtsrichtung und in der rückwärts gestreuten Richtung mit einem gesamten externen Quantenwirkungsgrad von etwa 0,3%. Diese Vorrichtungen weisen im sichtbaren Bereich eine Transmission von über 80% auf. Die Reflexions- und Absorptionseigenschaften, Stromstärke-Spannungskurven, Helligkeit-Stromstärke-Kurven und Elektroluminenszenzspektren von OLEDs, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, zeigen Leistungsfähigkeitsmerkmale, die mindestens vergleichbar und in verschiedenen Punkten besser sind als die Leistungsfähigkeitsmerkmale herkömmlicher TOLEDs, in denen eine stärker reflektierende Kathode eingesetzt wird, die aus einem dünnen Mg:Ag-Film, der mit ITO abgedeckt ist, bestehen.

[0113] Wie beispielsweise durch einen Vergleich der TOLED-Ergebnisse, die in Fig. A3 gezeigt werden, mit den Ergebnissen in Fig. A4 gezeigt wird, zeigen die erfindungsgemäßen TOLEDs nur eine ungefähr 2-fache Abnahme der abgegebenen Lichtleistung nach 180 h, wohingegen TOLEDs des Stands der Technik eine etwa 4-fache Abnahme der abgegebenen Lichtleistung über das gleiche Zeitintervall zeigen. Die Ergebnisse in Fig. A5 zeigen, dass sowohl das Phthalocyanin von Cu (CuPc) als auch das von Zn (ZnPc) als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet werden kann, obwohl die Ergebnisse in Fig. A6 zeigen, dass die CuPc-Vorrichtung einendeutlich höheren Quantenwirkungsgrad hat. Ein Vergleich der Ergebnisse in Fig. A8 mit den Ergebnissen in **Fig.** 9A zeigt, dass die Stabilität der I-V-Charakteristik von OLEDs, die erfindungsgemäß erzeugt wurden, vergleichbar ist mit den Vorrichtungen des Stands der Technik. Die in Fig. A7 gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die Gesamtlichttransmission einer OLED, die erfindungsgemäß hergestellt wurde, nahe dem theoretischen Maximum liegt, das für eine OLED erreicht werden kann, mit Ausnahme des Teils des Spektrums, das die Q-Band-Absorptionsstruktur zeigt, die für CuPc charakteristisch ist. Das Reflexionsspektrum dieser Vorrichtung nähert sich dem theoretischen Minimum an, das durch die Glas/Luft- und die ITO/Luft-Grenzfläche begrenzts wird. Antireflexionsschichten können diese Reflexion auf einen vernachlässigbaren Wert weiter senken.

[0114] Die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht, die sich im Kontakt mit der ITO-Schicht befindet, kann eine Dicke haben, die im Bereich von etwa 15–120 Å liegt. Fig. A10 und Fig. A11 zeigen beispielsweise, dass sobald CuPc als Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird, Vorrichtungen mit einer Dicke der CuPc-Injektionsschicht von etwa 30 Å bis etwa 120 Å eine vergleichbare Leistungsfähigkeit liefern. Die Vorrichtungen, die hergestellt wurden, um die in den Fig. A10 und Fig. A11 gezeigten Daten zu sammeln, enthalten ebenfalls eine CuPc-Schicht mit einer Dicke von 50 Å zwischen der ITO-Anodenschicht und der Lochtransportschicht. Diese CuPc-Schicht, die sich im Kontakt mit der ITO-Anodenschicht befindet, hat die Funktion einer Lochinjektionsverstärkungsschicht, wie sie in US 5,998,803A offenbart ist.

[0115] Als weitere Beispiele zur Darstellung des Gegenstands der vorliegenden Erfindung werden in Fig. A12 die Stromstärke-Spannungscharakteristik (I-V) einer weiteren typischen transparenten organischen lichtemittierenden Vorrichtung, die die nichtmetallische Kathode aufweist, und einer herkömmlichen TOLED, die im gleichen Durchlauf erzeugt wurden, gezeigt. Die TOLED, die verwendet wurde, um die in Fig. A12 gezeigten Ergebnisse zu erhalten, wird in Fig. A13 gezeigt, worin die nichtmetallische Kathode **1** aus ITO, die Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht **6** aus CuPc, die Elektronentransportschicht **2** aus Alq_3, die Lochtransportschicht **3** aus α-NPD, die Anodenschicht **4** aus ITO besteht, und die das Substrat **5** aufweist. Diese Vorrichtung enthält eine zusätzliche CuPc-Schicht **8** zwischen der ITO-Anode und der HTL. Zwei getrennte Betriebsbereiche werden beobachtet, oberhalb und unterhalb der "Einschaltspannung" V_T. Unterhalb von V_T folgt der fallenfreie raumladungsbegrenzte Transport $I \propto V^{m-1}$. Oberhalb von V_T ist die Stromstärke durch eingefangene Ladungen limitiert gemäß $I \propto V^{m-1}$. P.E. Burrows, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 64, 2285 (1994), P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, und M.E. Thompson, J. Appl. Phys. 79, 7991 (1996). Die etwas weniger effizienten Injektionseigenschaften des ITO/CuPc-Kontakts verglichen mit den Injektionseigenschaften des ITO/Mg:Al-Kontakts zeigen sich in dem nominalen Unterschied von V_T für die TOLED (4,2 V) und die die nichtmetallische Kathode enthaltende TOLED (5,2 V). Eine ähnliche I-V-Charakteristik wird erhalten, wenn das CuPc in der Kathode durch ZnPc ersetzt wird, was auf ihre Äquivalenz bei der Ausbildung guter Elektroneninjektionskontakte hinweist. Wenn jedoch das CuPc durch PTCDA ersetzt wird, kommt es zu einer beträchtlichen Erhöhung von V_T auf 20V.

[0116] Die Summe der ausgegebenen optischen Leistung, die durch die obere Oberfläche und die untere Oberfläche der Vorrichtung emittiert wird, als Funktion der Stromstärke wird in Fig. A14 für die gleichen Vorrichtungen wie in Fig. A12 gezeigt. Die gesamten externen Quantenwirkungsgrade der Vorrichtungen sind ähnlich bei $\eta = (0{,}38 \pm 0{,}05)\%$. Ihre Helligkeit bei 10 mA/cm^2 beträgt 200 cd/m^2 und wächst an auf 2000 cd/m^2 bei 10 mA/cm^2 entsprechend der maximalen Steuerstromstärke, die in Fig. A14 angegeben wird. Das Verhältnis der Leistung, die durch die obere Trägeroberfläche der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, emittiert wird, zu der Leistung, die durch die untere Trägeroberfläche emittiert wird, beträgt $r = 1{,}0 \pm 0{,}05$.

[0117] Auf Grund des relativ großen Unterschieds zwischen dem komplexen Brechungsindex von CuPc und der anderen organischen Materialien in der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, kommt es zu einer gewissen Verbreiterung des Spektrums, das die abgegebene Elektrolumineszenz wiedergibt, die auf der oberen Oberfläche gemessen wird, bezogen auf die untere Oberfläche der Vorrichtung, was in Fig. A15 gezeigt wird. Unter Verwendung der bekannten komplexen Brechungsindices für jede Schicht in der Vorrichtung und unter der Annahme, dass die strahlenden dipolaren cm6-Moleküle gleichmäßig in der Emissionsschicht verteilt sind, wurde r als Funktion der Wellenlänge (λ) berechnet. Eine Anpassung des Spektrums bzgl. der oberen Oberfläche wurde erhalten, indem die Emission vom Träger mit r(λ) multipliziert wurde. Die angepasste Kurve stimmt nahezu mit den normierten, gemessenen Leistungsspektren überein (Fig. A14), wobei die verbleibenden Abweichungen zwischen der Berechung und dem Experiment mit der Vernachlässigung der Dispersion im CuPC zusammenhängen.

[0118] Während die I-V-Charakteristik der Vorrichtungen, in denen eine CuPc-Kathode oder eine ZnPc-Kathode eingesetzt wurde, vergleichbar war, war η der ZnPc-Vorrichtung 30% niedriger als η der CuPc-Vorrichtung. Im deutlichen Kontrast zu den CuPc- und den ZnPc-Kathoden hatten die Vorrichtungen mit PTCDA in der Kathode jedoch Quantenwirkungsgrade, die nur etwa 1% des Quantenwirkungsgrads der CuPc-Vorrichtungen entsprachen. Dies deutet auf eine sehr schwache Elektroneninjektion in die ETL hin, wenn PTCDA-Kathoden eingesetzt werden, was mit den I-V-Daten im Einklang steht.

[0119] Die Entfernung der halbtransparenten Metallfilme aus der TOLED führt zu einer beträchtlichen Zunahme der optischen Gesamttransmission. Dies wird unmittelbar ersichtlich aus den digital reproduzierten Fotogrfien, die von TOLED-Arrays, die nichtmetallische Kathoden enthalten, und herkömmlichen TOLED-Arrays aufgenommen wurden, die in Fig. A17 gezeigt werden. Die Arrays wurden auf einem weißen Hintergrund angeordnet, der für den Kontrast ein Gitter aus schwarzen Punkten aufweist. Die Vorrichtungen wurden von unten beleuchtet und werden durch die Pfeile bei etwa 0,2–0,4 cm für die herkömmlichen TOLED-Arrays bzw. bei etwa 1,3–1,6 cm für die TOLED-Arrays, die die nichtmetallischen Kathoden enthalten, angezeigt. Die Fotografien in Fig. A17 zeigen dass die nichtmetallischen Kathoden der vorliegenden Erfindung wegen des Fehlens von Metallen in der Elektrode unsichtbar sind, während herkömmliche TOLEDs wegen der metallischen Kathoden ein schwach gräuliches Aussehen haben. Die TOLED-Arrays, die nichtmetallische Kathoden enthalten, konnten nur nachgewiesen werden, wenn die digitalen Messungen der optischen Transparenz der Vorrichtung, die nicht mit einer Antireflexionsschicht beschichtet ist, die in Fig. A7 gezeigt werden, eine Transmission von 0,85 ± 0,05 ergab, was einer 35%igen Zunahme gegenüber der herkömmlichen OLED entspricht. Die Reflexion und die Absorption der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, ist ebenfalls in Fig. A7 aufgetragen, worin die primäre Quelle für Absorption aus den CuPc-Q-Banden besteht, B.H. Schechtman und W.E. Spicer, J. of Mol. Spec. 33, 28 (1970), die ihre Absorptionsmaxima bei λ = 620 nm und 665 nm haben.

[0120] Ohne auf die Theorie eingeschränkt zu sein, wie die vorliegende Erfindung funktioniert, wird angenommen, dass während der anfänglichen Schritte der ITO-Abscheidung durch Beschädigung induzierte Zustände erzeugt werden, was hier als eine Störungsschicht an der Kathode/organischer-Film-Grenzfläche bezeichnet wird. Im Gegensatz zu dem Verständnis von Elektroneninjektionselektroden mit hohem Wirkungsgrad des Stands der Technik, C. W. Tang und S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987), wonach eine Übereinstimmung des Energiebands des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) der ETL mit der Fermie-Energie eines Metalls mit einer geringen Austrittsarbeit erforderlich ist, wird hier angenommen, dass die Störungsschicht dafür verantwortlich ist, dass verbesserte Elektroneninjektionseigenschaften bei nichtmetallischen Kathoden erzielt werden, die aus Materialien bestehen, die nicht das übereinstimmende Fermi-Energieniveau haben, das typischerweise bei einem Metall mit einer niedrigen Austrittsarbeit vorhanden ist.

[0121] Die verbesserten Elektroneninjektionseigenschaften der hochtransparenten nichtmetallischen Kathoden kann anhand des vorgeschlagenen Energiebanddiagramms in Fig. A16 verstanden werden. Die Ionisationsenergien (IP), die als der Abstand zwischen dem Vakuumniveau und dem HOMO definiert sind, und die optischen Bandlücken (E_g) werden von A. Rajagopal, C.I. Wu und A. Kahn, 1997, Fall Mtg. Of Mat. Res. Soc., Beitrag J1.9; und K. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 171, 255 (1989) genommen. Da die Ionisationsenergie (IP) von CuPc zwischen der Austrittsarbeit von ITO und dem IP von α-NPD liegt, senkt CuPc die Barriere gegen die Lochinjektion in die HTL. Im Gegenteil gibt es eine große Barriere (1,6 eV) gegen die Elektroneninjektion an der ITO/CuPc-Grenzfläche, trotz der Tatsache, dass diese Elektrode hier als Elektrode offenbart wird, die effizient Elektronen injiziert, sofern diese Elektrode erfindungsgemäß hergestellt wird. Dieser offensichtliche Widerspruch steht im Einklang mit früheren Artikeln, S.R. Forrest, L. Y. Leu, F.F. So, und W. Y. Yoon, J. Appl. Phys. 66, 5908 (1989), zur effizienten Lochinjektion unter Verwendung von Anoden, die aus PTCDA bestehen, das mit ITO überzogen ist. In diesem Fall gelingt die Lochinjektion, obwohl die Barriere vom ITO in PTCDA 2,1 eV beträgt. Werte für die Ionisationsenergien (definiert als der Abstand zwischen dem Vakuumniveau und dem

HOMO) stammen von A. Rajagopal, C.I. Wu und A. Kahn, J. Appl. Phys. 83, 2649 (1998) und K. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 171, 255 (1989). Auch wenn diese Autoren vorschlagen, dass das Vakuumniveau zwischen den organischen Heteroübergängen nicht eben sein kann, wie in Fig. A4 gezeigt, ändert dies nichts an unseren Schlussfolgerungen und wird deshalb aus Gründen der Vereinfachung weggelassen.

[0122] Die effiziente Elektroneninjektion in Gegenwart einer großen Energiebarriere weist darauf hin, dass die Barriere durch die Prozesse bei der Abscheidung und der Bildung der Elektroden effizient verringert wird. Wenn das ITO durch Sputtern auf die CuPc-Oberfläche aufgebracht wird, kann das Cu in einer exothermen Reaktion eine Cu-O-Bindung bilden, F.F. So und S.R. Forrest, J. Appl. Phys. 63, 442 (1988), wodurch eine hohe Dichte von Zuständen in der Bandlücke oder von Oberflächenzuständen D_{ss} ausgebildet wird, was in Fig. A16 gezeigt wird. Diese Zustände, deren Dichte im größeren Abstand von der ITO-Grenzfläche abnimmt, stellt kleine "Energiestufen" bereit, die von den injizierten Elektronen leicht überwunden werden können. Diese Daten und das resultierende Modell stehen im Gegensatz zu früheren Vorschlägen, dass Metalle mit niedriger Austrittsarbeit für die effiziente Elektroneninjektion erforderlich sind. Die verbleibende Energiebarriere kann für die kleine Zunahme von V_T bei der TOLED verantwortlich sein, die die nichtmetallische Kathode enthält, verglichen mit TOLEDs, die nicht die nichtmetallischen Kathoden der vorliegenden Erfindung aufweisen.

[0123] Ein Beweis dafür, dass eine derartige Störung nur dann wirksam für die Herstellung der nichtmetallischen Kathode ist, wenn die Störung auf die CuPc-Schicht beschränkt ist, wurde erhalten, indem die Dicke der CuPc-Schicht von 60 Å auf 30 Å gesenkt wurde. Diese Abnahme der Dicke führte zu einer gleichzeitigen Abnahme der Produktionsausbeute bei der Herstellung der TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, von etwa 90% auf 40%. Die Produktionsausbeute ist als der Quotient aus der Zahl der funktionstüchtigen Vorrichtungen ohne Kurzschluss und der Gesamtzahl der erzeugten und überprüften Vorrichtungen definiert. Diese Ausbeuten basieren auf Testmengen von Proben, die aus 10 bis 20 Testvorrichtungen bestanden. Diese Ergebnisse schlagen vor, dass nur die ersten paar Monolagen von CuPc in niederohmigen Kathode/organische-Schicht-Grenzflächen gestört werden, was für den Fall von ITO/PTCDA gezeigt wurde. Es wird angenommen, dass, wenn die CuPc-Schicht zu dünn ausgebildet wird, das gesputterte ITO "durchschlagen" kann und dann das darunter liegende Alq_3 beschädigt. Tatsächlich führt ITO, das unmittelbar auf α-NPD oder Alq_3 gesputtert wird, wobei die ITO-Schicht die Funktion einer Anode bzw. einer Kathode haben würde, zu einer Ausbeute nahe Null.

[0124] Es wird hier angenommen, dass die begrenzte Störung von CuPc und PTCDA mit den ausgedehnten konjugierten Elektronenorbitalen in diesen großen ebenen Molekülen zusammenhängt. Wenn ein energiereiches Metall- oder Sauerstoffatom während des Sputterns auf eines dieser Oberflächenmoleküle auftrifft, wird die Aufprallenergie effizient über die zahlreichen Bindungen in den molekularen π-Elektronensystemen verteilt. Im Gegensatz hierzu gibt es in Alq_3 oder α-NPD keine vergleichbar großen π-Elektronensysteme. Bei diesen Molekülen ist die Aufprallenergie stärker auf nur einige wenige Atome lokalisiert, wodurch die Wahrscheinlichkeit für das Brechen einer Molekülbindung steigt. Die ebenen oder nahezu ebenen Stapelanordnungen kristalliner molekularer Systeme, wie CuPc und PTCDA, kann auch bei der Verteilung der Energie auf mehrere benachbarte Moleküle in dem Gitter helfen.

[0125] Diese Hypothese, die auf der Rolle basiert, die energiereiche, durch Atome hervorgerufene Defekte bei der Unterstützung der Trägerinjektion spielen, wurde durch die Herstellung einer TOLED überprüft, die eine transparente nichtmetallische Kathode enthält, wie der TOLED, die in Fig. A12 gezeigt wird, mit dem Unterschied, dass die Reihenfolge der Alq_3- und der α-NPD-Schicht umgekehrt ist. Für diese Vorrichtungen, bei denen die Reihenfolge der ETL und der HTL umgekehrt ist, wurde beobachtet, dass V_T um einen Faktor 2 (–10V) zunimmt, und es wurde ein externer Quantenwirkungsgrad η von etwa 10^{-3}% gemessen, obwohl die ITO/CuPc-Grenzfläche dafür bekannt ist, dass sie hervorragend für das Injizieren von Löchern in α-NPD geeignet ist. Der geringe Wirkungsgrad dieser Vorrichtung liefert damit einen eindeutigen Beweis dafür, dass eine CuPc/ITO-Grenzfläche, die nicht die Störungsschicht aufweist, hinsichtlich der Injektion von Elektronen in Alq_3 nicht effektiv ist. Es wird daher gefolgert, dass die niederenergetische Abscheidung von CuPc auf der ITO-Schicht nicht zur Erzeugung der Grenzflächenzustände innerhalb der Bandlücke führt, die für die Elektroneninjektion erforderlich sind. Da die ITO-Schichten, die von Karl et al. und Whitlock et al. hergestellt wurden, ebenfalls durch die Abscheidung der organischen Schicht auf der ITO-Schicht und nicht durch die Abscheidung der ITO-Schicht auf der organischen Schicht hergestellt wurde, durch die es zur Erzeugung einer Störungsschicht kommt, wird demnach von den ITO-Schichten von Karl et al. und Whitlock et al. erwartet, dass sie ebenfalls nicht die verstärkte Elektroneninjektion der vorliegenden Erfindung zeigen, wenn die Elektronen von Karl et al. oder Whitlock et al. die Funktion der Kathode einer Solarzelle haben.

[0126] Die Ungleichheit hinsichtlich der Eigenschaften der Vorrichtung steht auch im Einklang mit der sehr

niedrigen Stromstärke und dem Fehlen der Elektrolumineszenz, wenn an die TOLED, die die nichtmetallische Kathode enthält, eine umgekehrte Spannung angelegt wird. In diesem Fall sind die Elektroden nicht imstande, die 1,6-eV-Energiebarriere vom ITO in das ungestörte CuPc an der Anode zu überwinden. Sobald Elektronen in das CuPc injiziert werden, werden diese in das Alq_3 transportiert wegen des Fehlens einer Energiebarriere gegen den Elektronentransport in diese Richtung. Im Gegensatz hierzu existiert eine hohe Energiebarriere für Elektronen von 0,9 eV von PTCDA in Alq_3. Diese Barriere, gekoppelt mit der schlechten Elektronenbeweglichkeit in PTCDA, führt zu der beobachteten hohen V_T und dem niedrigen η von Vorrichtungen auf Alq_3-Basis, die ITO-Kathoden im Kontakt mit PTCDA enthalten. Dieser niedrige Wirkungsgrad lässt jedoch nicht darauf schließen, dass PTCDA nicht verwendet werden kann, um eine gute niederohmige Kathode/organische-Schicht-Grenzfläche herzustellen. Diese Ergebnisse zeigen vor allen Dingen nur, dass eine Barriere von 0,9 eV zwischen PTCDA und Alq_3 zu hoch ist. Durch die geeignete Anpassung von PTCDA an eine geeignete benachbarte Ladungsträgerschicht in Übereinstimmung mit den Richtlinien, die hier für die Anordnung der LUMO/HOMO-Niveaus angegeben wurden, kann eine effiziente ITO/PTCDA-Grenzfläche hergestellt werden.

[0127] Bei einer beispielhaften OLED kann die nichtmetallische Kathode in einer Doppelheterostruktur verwendet werden, in der eine dünne Lumineszenzschicht zwischen der Elektronentransportschicht und der Lochtransportschicht vorhanden ist.

[0128] Bei einer weiteren beispielhaften OLED, in der eine Elektronentransportschicht die Emissionsschicht bildet, kann sich die ITO-Schicht im Kontakt mit der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht befinden, die die Elektrolumineszenz erzeugt und die sich zusätzlich im direkten Kontakt mit einer Lochtransportschicht befindet. In diesem Fall ist die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendeten Materials so, dass sie in etwa gleich groß wie oder vorzugsweise kleiner als die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des Materials in der benachbarten Lochtransportschicht ist, und zusätzlich ist die Ionisationsenergie des Materials in der Lochtransportschicht größer als die Ionisationsenergie des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird.

[0129] Bei einem weiteren Beispiel, in dem die Lochtransportschicht die Emissionsschicht darstellt, kann sich die ITO-Schicht im Kontakt mit einer Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht befinden, die im direkten Kontakt mit einer Lochtransportschicht steht, die die Elektrolumineszenz erzeugt. In diesem Fall ist die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird, auch so, dass sie in etwa gleich groß wie oder vorzugsweise kleiner als die IP-HOMO/LUMO-Lückenenergie des Materials in der benachbarten Lochtransportschicht ist. In diesem Fall ist jedoch die Ionisationsenergie des Materials in der Lochtransportschicht kleiner als die Ionisationsenergie des Materials, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird.

[0130] Obwohl die vorliegende Erfindung für eine Einfachheterostruktur veranschaulicht wird, in der sich die ITO-Schicht mit einer Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht in Kontakt befindet, die sich mit einer Elektronentransportschicht, wie Alq_3, in Kontakt befindet, ist die vorliegende Erfindung unter anderem auf alle OLEDs gerichtet, die eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz aufweisen, die eine nichtmetallische Kathode enthält.

[0131] Die OLEDs weisen insbesondere eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz auf, die als eine Einfachheterostruktur oder eine Doppelheterostruktur erzeugt werden kann. Die Materialien, Verfahren und Vorrichtungen für die Herstellung der organischen dünnen Filme einer Einfach- oder Doppelheterostruktur werden beispielsweise in dem US-Patent Nr. 5,554,220 offenbart. So wie er hier verwendet wird, bezieht sich der Ausdruck "Heterostruktur für die Erzeugung von Elektroluminenszenz" auf eine Heterostruktur, die, im Fall einer Einfachheterostruktur in dieser Reihenfolge eine Lochinjektionsanodenschicht, eine Lochtransportschicht, eine Elektronentransportschicht und eine Kathodenschicht umfasst. Eine zusätzliche Schicht oder zusätzliche Schichten können zwischen einem oder mehreren der aufeinander folgenden Paaren von Schichten vorhanden sein. Im Fall einer Doppelheterostruktur ist beispielsweise eine separate Emissionsschicht zwischen der Lochtransportschicht und der Elektronentransportschicht eingefügt. Diese separate Emissionsschicht kann als eine "dünne Lumineszenzschicht" charakterisiert werden.

[0132] Alternativ oder zusätzlich kann eine Lochinjektionsverstärkungsschicht zwischen der Anodenschicht und der Lochtransportschicht vorhanden sein.

[0133] Die Lochinjektionsverstärkungsschicht kann in einigen Fällen aus dem gleichen Material, CuPc, bestehen, das in der Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht verwendet wird. In jedem Fall kann sich die CuPc-Schicht in direktem Kontakt mit einer ITO-Elektrode befinden, mit der Unterscheidung zwischen den bei-

den CuPc-Schichten, dass sich im einen Fall die CuPc-Schicht im Kontakt mit einer ITO-Schicht befindet, die die Funktion einer Anode hat, und im anderen Fall die ITO-Schicht die Funktion einer Kathode hat. In jedem Fall hat die CuPc-Schicht die Funktion einer Ladungsträgerschicht und einer Grenzflächenschicht. Einerseits hilft die CuPc-Schicht, wenn sie sich im Kontakt mit der ITO-Anode befindet, beim Injizieren und Transportieren von Löchern von der Anode in eine Lochtransportschicht, und anderseits hilft die CuPc-Schicht, wenn sie sich im Kontakt mit der ITO-Kathode befindet, beim Injizieren und Transportieren von Elektronen von der Kathode in eine Elektronentransportschicht. Die CuPc-Schicht kann in jedem Fall auch die Funktion einer Schicht haben, die beliebige darunter liegende organische Schicht, sofern vorhanden, vor der Beschädigung während der ITO-Abscheidung zu schützen. Wann immer die ITO-Schicht als Elektrode in einer SOLED-Struktur vorhanden ist, können gegenüberliegende Seiten des ITOs die Funktion einer Anode bzw. Kathode haben.

[0134] Entweder die Anodenschicht oder die Kathodenschicht kann sich im Kontakt mit einem Träger befinden, und jede Elektrode ist mit elektrischen Kontakten verbunden, die imstande sind, eine Spannung quer über die Vorrichtung zu liefern, die dazu führt, dass die Vorrichtung entweder aus einer Elektronentransportschicht oder aus einer Lochtransportschicht Elektrolumineszenz erzeugt. Wenn die Kathodenschicht auf dem Träger abgeschieden wird, kann die Vorrichtung als eine Vorrichtung bezeichnet werden, die eine invertierte Struktur oder IOLED-Struktur aufweist. Wenn die Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz als Teil einer gestapelten OLED (SOLED) enthalten ist, kann sich eine Elektrode oder können sich beide Elektroden einer einzelnen Heterostruktur im Kontakt mit einer Elektrode einer benachbarten Heterostruktur befinden. Alternativ kann in Abhängigkeit von der Schalttechnik, die zum Steuern der SOLED verwendet wird, eine Isolierschicht zwischen benachbarten Elektroden von zwei der OLEDs in dem Stapel vorgesehen sein.

[0135] Während die OLEDs nichtmetallische Kathodenschichten und keine metallische Kathodenschichten aufweisen, können die OLEDs unter bestimmten Umständen in Kombination mit einer OLED verwendet werden, die eine metallische Schicht enthält, beispielsweise als die oberste oder die unterste OLED einer SOLED.

[0136] In derartigen Fällen, in denen die Kathodenschicht eine metallische Kathodenschicht aus Mg:Ag ist, kann eine metallische Schutzschicht zum Schutz der Mg:Ag-Kathodenschicht vor atmosphärischer Oxidation, die beispielsweise aus einer Schicht aus Ag besteht, ebenfalls vorhanden sein.

[0137] Die Einfachheterostrukturen oder Doppelheterostrukturen, auf die hier Bezug genommen wird, haben ausschließlich die Bedeutung von Beispielen, mit denen gezeigt werden soll, wie eine OLED hergestellt werden kann, mit diesen Beispielen ist es jedoch in keiner Weise beabsichtigt, die Erfindung auf bestimmte Materialien oder Abfolgen bei der Erzeugung der gezeigten Schichten einschränken. Die Heterostruktur umfasst typischerweise z.B. einen Träger, der lichtundurchlässig oder transparent, steif oder flexibel sein kann und/oder aus einem Kunststoff, einem Metall oder Glas, insbesondere einem transparenten Polymer, wie Polyester, Glas, Saphir oder Quarz oder im wesentlichen jedem sonstigen Material bestehen kann, das als Träger einer OLED verwendet werden kann.

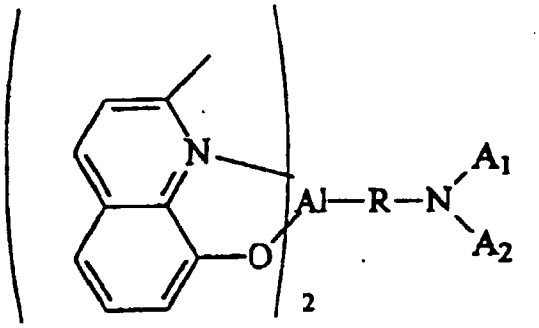
[0138] Die organische lichtemittierende Vorrichtung (OLED) kann eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz enthalten, wobei die Heterostruktur insbesondere eine Ladungsträgerschicht aufweist, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle hat, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, wobei die Elektronentransporteinheit ein 2-Methyl-8-chinolinolatoligand ist, der mit einem Gruppe-III-Metall, wie Al, Ga oder In, koordiniert ist. Die Lochtransporteinheit kann eine aus einem Amin bestehende Lochtransporteinheit sein.

[0139] So wie er hier verwendet wird, kann sich der Ausdruck "Ladungsträgerschicht" auf eine "Lochtransportschicht" (HTL), eine "Elektronentransportschicht" (ETL) oder bei einer OLED, die eine Doppelheterostruktur (DH) aufweist, auf eine "separate Emissionsschicht" beziehen. Die Ladungsträgerschicht, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle hat, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, kann eine Emissionsschicht, wie die ETL einer Einfachheterostruktur (SH), oder die separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur sein. Die Ladungsträgerschicht, die eine Verbindung einschließt, die Moleküle hat, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, kann auch eine nicht emittierende Schicht, wie eine Elektroneninjektionsverstärkungsschicht, sein, die zwischen der Kathode und der ETL einer OLED angeordnet ist.

[0140] Der Ausdruck "Lochtransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, das Material dazu bringt, durch die Leitung von Löchern für die elektrische Leitung durch die Schicht zu sorgen, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Ausdruck "Elektronentransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf

eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, das Material dazu bringt, durch die Leitung von Elektronen für elektrische Leitung durch die Schicht zu sorgen, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Ausdruck "Lochtransporteinheit aus einem Amin", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Amingruppe, die eine Lochtransporteinheit ist. Solche Lochtransporteinheiten aus einem Amin enthalten typischerweise Stickstoffatome, die direkt mit zwei Phenylgruppen verbunden sind (zusätzlich zu einer Phenylgruppe, die die Ligandenbindung mit dem Gruppe-III-Metall bildet), wobei die beiden Phenylgruppen so miteinander verbunden sein können, dass sie einen heterocyclischen Ring bilden, der den Stickstoff einschließt, beispielsweise eine Carbazolgruppe, oder wobei die beiden Phenylgruppen nicht miteinander verbunden sein können. Jede Phenylgruppe kann mit einer weiteren Phenylgruppe kondensiert sein, die mit dem Stickstoffatom verbunden ist, beispielsweise als eine 1-Naphthylgruppe oder als eine 2-Naphthylgruppe.

[0141] Eine Verbindung, die die folgende chemische Struktur aufweist

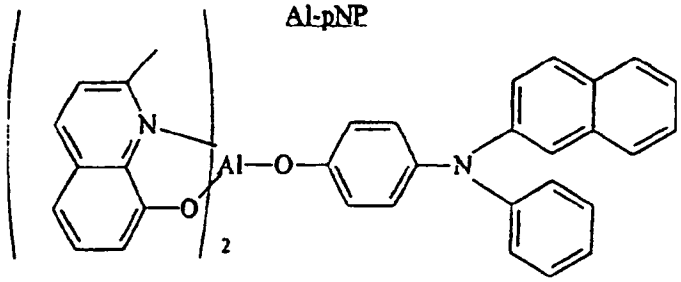


in der A_1 und A_2 jeweils aus einer oder mehreren Phenylgruppen bestehen, die insgesamt für eine Lochtransportfunktionalität sorgen, und -R- eine Alkyl- oder Arylgruppe, vorzugsweise eine Arylgruppe, ist, die imstande ist, eine Ligandenbindung mit einem Gruppe-III-Metall zu bilden. Die Phenylgruppen von A_1 und A_2 können miteinander verbunden sein unter Ausbildung eines heterocyclischen Ringes, der beispielsweise den Stickstoff enthält, so dass beispielsweise eine Carbazolgruppe gebildet wird, oder die Phenylgruppen von A_1 und A_2 können nicht miteinander verbunden sein. Jede Phenylgruppe kann selbst mit einer weiteren Phenylgruppe kondensiert sein und mit dem Stickstoffatom verbunden sein, beispielsweise entweder als eine 1-Naphthylgruppe oder als eine 2-Naphthylgruppe. Die Gruppe -R- kann eine lochtransportierende substituierende Alkoxid-, Thiolat-Benzoesäuregruppe oder chelatierende Sauerstoff- oder Stickstoffgruppe sein (wie ein substituiertes Acetylacetonat). Bei der Gruppe -R- handelt es sich vorzugsweise um eine p-Amino-substituierte Phenoxidgruppe. Ein anderes Gruppe-III-Metall, wie Ga oder In, kann anstelle des Al enthalten sein.

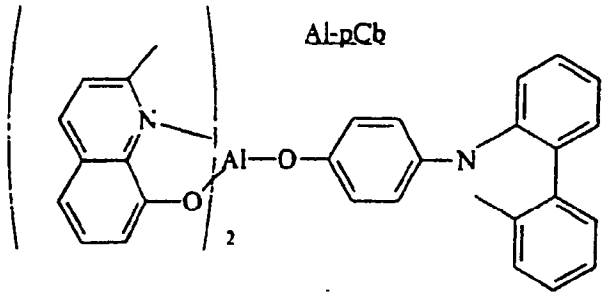
[0142] Der 2-Methyl-8-chinolinolato-Ligand, der mit einem Gruppe-III-Metall, wie Al, koordiniert ist, wirkt als Elektronentransporteinheit. Die Amingruppe wirkt als Lochtransporteinheit. Weil das Molekül sowohl eine Elektronentransporteinheit als auch eine Lochtransporteinheit aufweist, weist eine Ladungsträgerschicht, die aus dem Molekül hergestellt wird, eine hohe Elektronenbeweglichkeit und eine hohe Lochbeweglichkeit auf. Die Verwendung einer derartigen Ladungsträgerschicht beispielsweise als ETL einer Einfachheterostruktur ermöglicht es Löchern, eine beträchtliche Strecke in die ETL zurückzulegen, bevor sie mit einem Elektron unter Bildung eines Excitons rekombinieren. Im Ergebnis ist die Lumineszenzzone einer solchen ETL breiter als die Lumineszenzzone einer ETL, die eine geringe Lochbeweglichkeit aufweist. Dieser breitere Elektrolumineszenzzone kann zu einer längeren Elektrolumineszenzlebensdauer führen. Ähnlich führt die Verwendung einer solchen Ladungsträgerschicht als separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur zu einer Lumineszenzzone, die breiter ist als die Lumineszenzone einer separaten Emissionsschicht, die eine geringere Loch- oder Elektronenbeweglichkeit aufweist, und zu einer längeren Elektrolumineszenzlebensdauer.

[0143] Vor allem kann es sich bei der Verbindung, die Moleküle aufweist, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, um Bis(2-methyl-8-chinolinolato)[p-(N-phenyl-2-napthylamino)phenolato]aluminium(III), das als Al-pNP bezeichnet wird, Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(p-carbazolphenolato)-aluminium(III), das als Al-pCb bezeichnet wird, oder Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(m-carbazolphenolato)aluminium(III), das als Al-mCb bezeichnet wird, handeln:

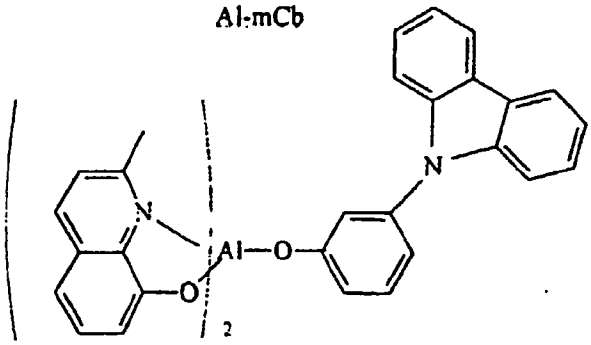
Al-pNP



Al-pCb

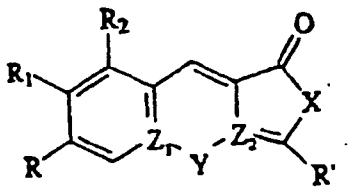


Al-mCb



[0144] Versuchsergebnisse zeigen, dass feste Filme aus Al-pCb eine Photolumineszenzemission haben, die etwa 100-mal effizienter als die Emission von Al-pNP ist. Dieser Unterschied kann mit der unterschiedlichen Struktur der beiden Moleküle erklärt werden. Insbesondere hat Al-pCb eine steifere Konformation auf Grund der Carbazoleinheit, was die Moleküle im festen Zustand an einem strahlungslosen Eigen-Quenching hindern kann, was die 100-mal größere Ausbeute der Photolumineszenzemission von Al-pCb, verglichen mit Al-pNB, erklären könnte.

[0145] Die OLED kann eine Emissionsschicht aufweisen, die eine Dotierungsverbindung enthält, die aus der Klasse der Azlactone ausgewählt wird, die die chemische Struktur der Formel F-1:

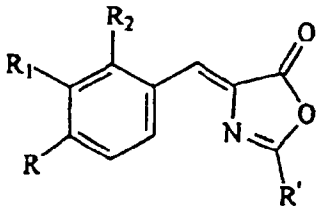


(F-1)

aufweisen, in der bedeuten:
R Wasserstoff oder eine Gruppe, die eine Donorgruppe oder Akzeptorgruppe, relativ zum Wasserstoff, ist;
R' Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl;
R_1 und R_2 Wasserstoff oder Reste, die verbunden werden unter Ausbildung eines anellierten Rings;
X Sauerstoff, NR_5, worin R_5 Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl bedeutet, Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl;
Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom; und
Y ein Metallatom M, wenn Z_1 und Z_2 beide Stickstoffatome sind;
Y Sauerstoff; NR_6, worin R_6 Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl bedeutet; oder Schwefel, wenn entweder Z_1 oder Z_2 ein Kohlenstoffatom ist; oder Y ist nicht vorhanden.

[0146] Repräsentative Donorgruppen schließen die π-Elektronendonorgruppen ein, wie -OR, -Br, $-NR_3R_4$, worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl darstellen. Repräsentative Akzeptorgruppen schließen die π-Elektronenakzeptorgruppen ein, wie -CN, $-NO_2$ oder Carbonyl-haltige Gruppen.

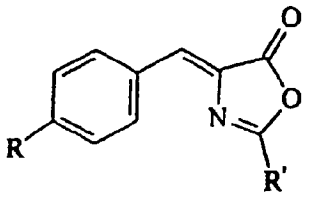
[0147] Noch spezieller umfasst die OLED eine Emissionsschicht, die eine Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis enthält, die die chemische Struktur der Formel C-II



(C-II)

aufweist, in der R, R', R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie weiter oben haben.

[0148] Nach einer noch spezielleren repräsentativen Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine OLED, die eine Emissionsschicht aufweist, die eine Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis enthält, die die folgende chemische Struktur der Formel C-III

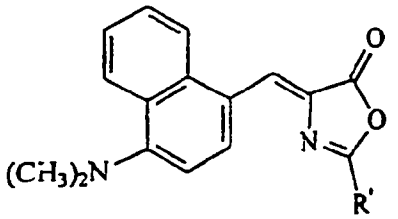


(C-III)

aufweist, in der R und R' die gleiche Bedeutung wie weiter oben haben.

[0149] Noch spezieller kann die Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis die chemische Struktur der Formel C-III aufweisen, in der bedeuten:
R = H und R' = C_6H_5 (Verbindung 1); R = $OOCCH_3$ und R' = C_6H_5 (Verbindung 2); R = $N(CH_3)_2$ und R' = C_6H_5 (Verbindung 3); und R = $C(CH_3)_3$ und R' = C_6H_5 (Verbindung 4).

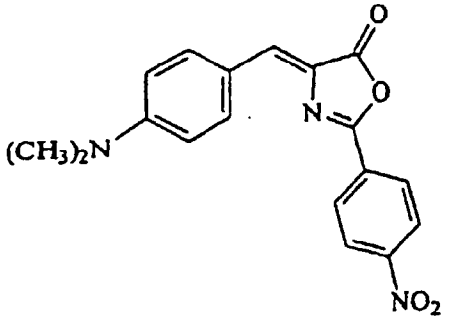
[0150] Als eine weitere spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis die chemische Struktur der Formel C-IV



(C-IV)

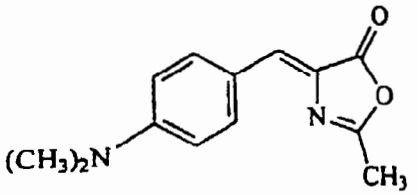
aufweisen, in der R' = C_6H_5 ist (Verbindung 5).

[0151] Als weitere spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Dotierungsverbindung auf Azlacton-Basis eine chemische Struktur der Formel C-V (Verbindung 6):



(C-V)

oder eine chemische Struktur der Formel C-VI (Verbindung 7) aufweisen:



(C-VI)

[0152] Diese Verbindungen auf Azlacton-Basis können aus p-substituiertem Benzaldehyd und Hippursäurederivaten hergestellt werden. Durch Variation der p-substituierten Donorgruppe kann die Emission vom grünen Bereich in den blauen Bereich des Spektrums geschoben werden, was durch die Ergebnisse in der folgenden Tabelle C1 veranschaulicht wird.

Tabelle C1: Fluoreszenzdaten, die die Absorptionsmaxima und die Photolumineszenzmaxima (PL) der Verbindungen 1–7 zeigen

	Abs.-Max. (nm)	PL-Max. (nm)
Verbindung 1	364 (CH_2Cl_2) 367 (DMSO)	416 (CH_2Cl_2)
Verbindung 2	368 (CH_2Cl_2)	422 (CH_2Cl_2)
Verbindung 3	471 (CH_2Cl_2) 481 (DMSO) 464 (Hexan) 467 (Toluol)	522 (CH_2Cl_2) 552 (DMSO) 464 (Hexan) 500 (Toluol)
Verbindung 4	373 (CH_2Cl_2) 374 (DMSO)	428 (CH_2Cl_2)
Verbindung 5	368 (CH_2Cl_2) 471 (Schulter, CH_2Cl_2)	518 (CH_2Cl_2, Anreg. = 360 nm 582 (CH_2Cl_2, Anreg. = 470 nm)
Verbindung 6	513 (CH_2Cl_2) 518 (DSMO) 498 (Hexan) 499 (Toluol)	734 (CH_2Cl_2, Anreg. = 320 nm) 752 (CH_2Cl_2, Anreg. = 520 nm) 406 (DSMO) 524 (Hexan) 602 (Toluol)
Verbindung 7	438 (DMSO)	sehr schwache Emission

[0153] Die Farbe der Fluoreszenz dieser Materialien, die in Tabelle C1 gezeigt werden, ist stark vom Lösemittel abhängig, was für die Emission aus einem Charge-Transfer-Übergang so erwartet wird.

[0154] Weitere spezielle Beispiele für Dotierungsverbindungen auf Azlacton-Basis schließen die chemische Struktur der Formel C-III ein, worin R = OH und R' = C_6H_5 ist, und die chemische Struktur der Formel C-III, worin R = $C(CH_3)_3$ und R' = CH_{3s} ist.

[0155] Verbindung 6 ist ein Beispiel für eine Verbindung, die ein Charge-Transfer-Netzwerk aufweist, das verschieden vom Netzwerk der Derivate der Verbindung 1 ist. Die Emission stammt in diesem Fall von dem Amindonor und dem Nitrogruppenakzeptor. Dieser Farbstoff kann entweder im Blauen oder im Grünen gepumpt

werden, um eine rote Emission zu erhalten, wie dies für Verbindung 6 in CH_2Cl_2 gezeigt wird. Verbindung 6 veranschaulicht, dass diese Farbstoffe verschiedene Anregungswellenlängen haben können, die zu einer roten Emission führen. Obwohl die PL-Effizienz für diesen Farbstoff sehr schlecht ist, wird von Derivaten mit anderen Akzeptoren angenommen, dass sie imstande sind, diese Effizienz zu steigern.

[0156] Die in der dotierten OLED für eine repräsentative Verbindung der Formel C-II oder C-III, Verbindung 3, beobachteten Linienbreiten sind schmäler als die für Alq_3 allein gesehenen Linienbreiten, aber breiter als die Linienbreiten, die in Lösung beobachtet werden. Es wird angenommen, dass der Grund hierfür darin liegt, dass das Molekül in der Lösung die Freiheit hat, die ebene Struktur anzunehmen, die durch das Schema, das in Formel C-II gezeigt wird, vorgeschlagen wird, während es im festen Zustand eine Tendenz für eine Verteilung von Diederwinkeln um die Bindung gibt, die den Phenylring, der die Dimethylaminogruppe trägt, mit dem Carbonyleinheit verbindet. Diese Verteilung sorgt für einen Bereich von Energien sowohl für die Absorption als auch für die Fluoreszenz, wodurch die beobachtete Liniebreite vergrößert wird. Die Verteilung verringert auch die gesamte Fluoreszenzquantenausbeute.

[0157] Um diese Verbreiterung im festen Zustand zu vermeiden, können Materialien verwendet werden, die eine arretierte chemische Konfiguration haben, die aus einem steifen oder arretierten Molekül besteht, wie es in Formel C-I gezeigt wird. In diesen Verbindungen werden die Ringgruppen durch die Gruppe Y coplanar gehalten. Während die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die repräsentativen Ausführungsformen der Verbindungen auf Azlacton-Basis der Formel C-II oder C-III veranschaulicht wird, gehören die Azlactone der Formel C-I auch vollständig zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Azlactone, die durch die Formel C-I wiedergegeben werden, schließen die Verbindungen auf Azlacton-Basis der Formeln C-II und C-III ein, sind aber nicht auf diese Verbindungen beschränkt.

[0158] Ein Dotierungsmittel, das imstande ist, die Emissionswellenlänge einer Emissionsschicht, die nur aus einer Wirtsverbindung besteht, zu verschieben, wird in einer Menge zu der Wirtsverbindung gegeben, durch die die Emissionswellenlänge effektiv verschoben wird, so dass die LED-Vorrichtung vorzugsweise Licht emittiert, das vom menschlichen Auge als Licht wahr genommen wird, das nahe bei einer der Primärfarben liegt. Auch wenn es bekannt ist, dass die Charakterisierung der Farbwahrnehmung eine subjektive Aufgabe ist, wurde von der "Comission Internationale de l'Eclairage" (International Commission of Illumination) eine quantitative Chromatizitätsskala entwickelt, die auch als CIE-Standard bekannt ist. Nach diesem Standard kann eine gesättigte Farbe durch einen einzelnen Punkt mit spezifischen quantitativen Koordinaten gemäß den definierten Achsen der Chromatizitätsskala wiedergegeben werden. Dem Fachmann ist verständlich, dass ein derartiger einzelner Punkt auf der CIE-Skala einen Standard oder ein Ziel darstellt, das in der Praxis schwierig zu erreichen ist, glücklicherweise aber auch nicht erreicht werden muss.

[0159] In den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, in denen die OLED vorwiegend eine Primärfarbe erzeugt, ist das Dotierungsmittel in eine Wirtsverbindung enthalten, so dass die OLED Licht emittiert, das vom menschlichen Auge als Licht wahrgenommen wird, das nahe bei einer gesättigten Primärfarbe liegt. Mit der Anwendung der vorliegenden Erfindung wird beabsichtigt, OLEDs zu konstruieren, die durch eine Emission charakterisiert werden können, die nahe bei einem absoluten (oder gesättigten) Chromatizitätswert liegt, wie er durch die CIE-Skala definiert wird. Es ist außerdem beabsichtigt, dass LEDs, in denen die Materialien der vorliegenden Erfindung verwendet werden, eine Displayhelligkeit liefern, die oberhalb von 100 cd/m^2 liegen kann, obwohl etwas niedrigere Werte, vielleicht bis hin zu 10 cd/m^2, in bestimmten Fällen akzeptabel sein können.

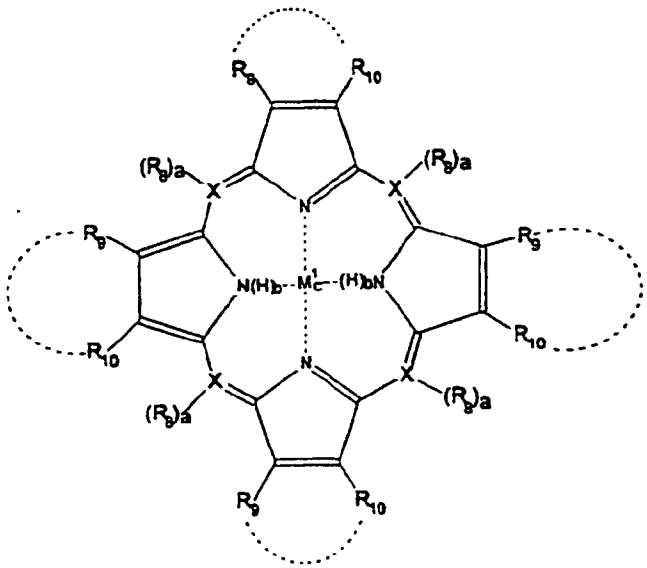
[0160] Die Wirtsverbindungen, wie sie hier definiert sind, sind Verbindungen, die mit Dotierungsmitteln dotiert werden können, damit sie Licht mit den gewünschten spektralen Eigenschaften emittieren. Zu diesen Verbindungen gehören, ohne hierauf eingeschränkt zu sein, beide emittierenden Verbindungen und Wirtsverbindungen, die in US 6,358,631A offenbart werden. Der Begriff "Wirt" wird verwendet, um die Verbindung in der Emissionsschicht zu bezeichnen, die die Funktion der Komponente hat, die die Loch/Elektron-Rekombinationsenergie aufnimmt und dann die Anregungsenergie durch einen Emissions/Absorptions-Energie-Übertragungsvorgang auf die Dotierungsverbindung überträgt, die typischerweise in wesentlich geringeren Konzentrationen enthalten ist. Das Dotierungsmittel kann dann in einen angeregten Zustand relaxieren, der ein etwas niedrigeres Energieniveau aufweist, das vorzugsweise seine gesamte Energie in Form einer leuchtenden Emission in einem gewünschten Spektralbereich abstrahlt. Ein Dotierungsmittel, das 100% der Anregungsenergie des angeregten Zustands abstrahlt, wird als eine Dotierungsmittel bezeichnet, das einen Quantenwirkungsgrad von 100% aufweist. Für Wirt/Dotierungsmittel-Konzentrationen, die in einer farblich verstimmbaren SOLED verwendet werden sollen, wird vorzugsweise die meiste oder sogar die gesamte Anregungsenergie des Wirts auf das Dotierungsmittel übertragen, das die Energie abstrahlt, möglicherweise von einem niedrigeren Energieni-

veau, aber mit einer hohen Quantenausbeute unter Erzeugung von sichtbarer Strahlung, die die gewünschte Chromatizität hat. In der vorliegenden Erfindung können Klassen von Azlacton-bezogenen Verbindungen als Dotierungsmittel dienen, die diese anspruchsvollen Anforderungen an die Energieübertragung erfüllen.

[0161] So wie der Ausdruck Wirtsverbindung hier verwendet wird, ist ersichtlich, dass derartige Verbindungen entweder in einer Elektronentransport/Emissionsschicht einer Einfachheterostruktur-OLED-Vorrichtung oder in der separaten Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur-Vorrichtung enthalten sein können. Dem Fachmann ist verständlich, dass es die Verwendung der Dotierungsmittel, die hier offenbart werden, ermöglicht, nicht nur den Bereich der von der OLED emittierten Farben zu vergrößern, sondern auch den Bereich möglicher Kandidaten für Wirtsverbindungen und/oder Dotierungsmittel. Für effektive Wirt/Dotierungsmittel-Systeme hat dementsprechend die Wirtsverbindung, auch wenn sie eine starke Emission in dem Spektralbereich haben kann, in dem das Dotierungsmittel Licht stark absorbiert, vorzugsweise keine Emissionsbande in dem Bereich, in dem das Dotierungsmittel ebenfalls stark emittiert. In Strukturen, in denen die Wirtsverbindung auch die Funktion eines Ladungsträgers hat, müssen zusätzliche Kriterien, wie das Redoxpotential der Verbindung, berücksichtigt werden. Im Allgemeinen stellen aber die spektralen Eigenschaften der Wirtsverbindung und des Dotierungsmittels die wichtigsten Kriterien dar.

[0162] Die Menge an Dotierungsmittel, die enthalten ist, ist die Menge, die ausreichend ist, um die Emissionswellenlänge des Wirtsmaterials so nahe wie möglich zu einer gesättigten Primärfarbe zu verschieben, wie sie gemäß der CIE-Skala definiert wird. Typischerweise liegt die effektive Menge im Bereich von etwa 0,01 bis 10,0 Mol-%, bezogen auf die Emissionsschicht. Die bevorzugte Menge liegt im Bereich von etwa 0,1 bis 1,0 Mol-%. Das primäre Kriterium für die Bestimmung einer geeigneten Konzentration an Dotierungsmittel ist die Konzentration, die für die Erzielung einer Emission mit den geeigneten spektralen Eigenschaften effektiv ist. Beispielhaft und ohne eine Einschränkung darzustellen weist die Emission der Vorrichtung, wenn die Menge an Dotierungsmittel auf einem zu niedrigen Niveau liegt, auch eine Lichtkomponente der Wirtsverbindung selbst auf, die bei kürzeren Wellenlängen als der gewünschten Emission des Dotierungsmittels liegt. Umgekehrt, falls die Konzentration des Dotierungsmittels zu groß ist, könnte die Effizienz der Emission durch ein Selbst-Quenching, einen in der Summe strahlungslosen Mechanismus, nachteilig beeinflusst werden. Alternativ können zu hohe Konzentrationen des Dotierungsmittels auch die Loch- oder Elektronentransporteigenschaften des Wirtsmaterials nachteilig beeinflussen.

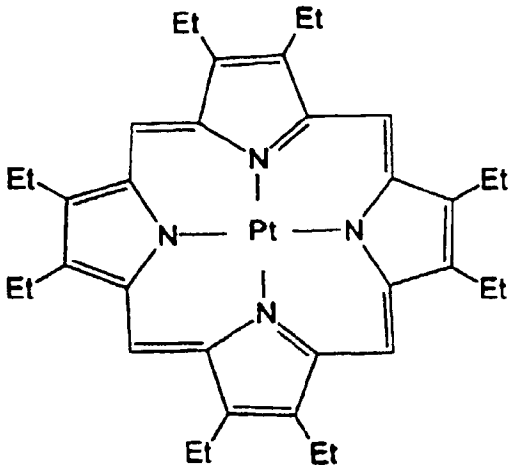
[0163] Die Emission der OLED kann über einen phosphoreszierenden Zerfallsprozess erhalten werden, wenn die Geschwindigkeit des phosphoreszierenden Zerfalls hoch genug ist, um den Anforderungen an eine Displayvorrichtung zu genügen. Gemäß einer repräsentativen erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Emissionsschicht eine emittierenden Verbindung, die die Struktur aufweist, die der Formel D-I



D-I

entspricht, in der bedeuten: M = Pt; a = 1; b = 0; c = 1; X = C; und R_8 = H, sowie R_9 = R_{10} = Et (Ethyl).

[0164] Genauer hat diese Verbindung, Platinoctaethylporphin (PtOEP), die chemische Struktur der Formel D-II:



D-II

[0165] Der Vorteil der Auswahl eines Dotierungsmittels wie PtOEP als emissionsfähiges Material einer OLED hängt unter anderem mit zwei Tatsachen zusammen. Zunächst ist die Photolumineszenz-Quantenausbeute dieses Moleküls wesentlich größer als die Quantenausbeute von TPP. PtOEP hat eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von mehr als 50%, die im festen Zustand sogar 90% beträgt, wohingegen TPP nur eine Quantenausbeute von etwa 10% hat. Die verbesserte Photolumineszenz-Quantenausbeute ermöglicht es, OLEDs zu bauen, die einen höheren Wirkungsgrad haben. Ein zweiter Vorteil, der sich durch die Auswahl einer phosphoreszierenden Verbindung wie PtOEP ergibt, besteht darin, dass die Emission eines derartigen Moleküls von einem Triplettzustand kommt. Ein Molekül, das in einen Triplettzustand angeregt werden kann, bietet die Möglichkeit, dass die Energie von dem nicht-emissionsfähigen Excitonen-Triplettzustand auf einen Triplettzustand übertragen wird, der imstande ist, diese Energie strahlend als Phosphoreszenzstrahlung zu emittieren. Obwohl Phosphoreszenz, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Triplettzustand stammt, typischerweise mit einer sehr viel geringeren Geschwindigkeit als Fluoreszenz erfolgt, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Singulettzustand stammt, ist die Phosphoreszenz einer Verbindung wie PtOEP dennoch schnell genug, um die Anforderungen, die an bestimmte Displayvorrichtungen gestellt werden, zu erfüllen. Vor allem eine Verbindung wie PtOEP, bei der die Lebensdauer etwa 7 µs beträgt, wenn sie als Dotierungsmittel in einer Alq_3-Schicht verwendet wird, kann in Passivmatrixdisplays, die eine Schaltzeit benötigen, die nicht schneller als etwa 10 µsec sein muss, oder in Aktivmatrixdisplays, für die die Schaltzeit nur etwa 10 msec betragen muss, verwendet werden.

[0166] PtOEP kann als Dotierungsmittel in die Alq_3-Schicht einer ITO/TPD/Alq_3/Mg-Ag-OLED eingebracht werden. Das Verhalten solcher PtOEP-dotierten OLEDs ist sehr verschieden von dem Verhalten von OLEDs, die mit TPPs als Dotierungsmittel hergestellt wurden. Bei Konzentrationen an Dotierungsmittel von mehr als 0,5 Mol-% TPP stammt die Emission der OLED ausschließlich vom TPP. Im Gegensatz hierzu wird die Emission bei einer niedrigen bis mäßigen Konzentration an PtOEP-Dotierungsmittel in Alq_3 die Emission bei niedriger Spannung durch die PtOEP-Emission dominiert, mit steigender Spannung erscheint jedoch die Alq_3-Emission. Bei mäßig hohen Spannungen (z.B. 15 V) stammt die Emission überwiegend vom Alq_3. Die EL-Spektren für eine mit 0,6 Mol-% PtOEP dotierte OLED sind in Fig. D2 enthalten. Die Spektren für 1,3 Mol-% PtOEP haben in etwa die gleiche Form wie die Spektren, die für die Vorrichtung mit 0,6 Mol-% gezeigt werden. Die Form der Spektren einer OLED, die mit 6 Mol-% PtOEP hergestellt wurde, wird in Fig. D3 gezeigt. Bei Erhöhung der Spannung nimmt die Intensität der roten Emission deutlich zu, ein Beitrag durch eine Alq_3-Emission wird jedoch nicht beobachtet, nicht einmal bei einer hohen Spannung.

[0167] Es wird angenommen, dass die Erklärung für die Zunahme der Alq_3-Emission bei zunehmender Spannung mit der unterschiedlichen Lebensdauer der Photolumineszenz von Alq_3 und von PtOEP zusammenhängt. Die PL-Lebensdauer im Fall von Alq_3 beträgt etwa 13 nsec (Nanosekunden) sowohl im festen Zustand als auch in Lösung, während die PL-Lebensdauer von PtOEP in Abhängigkeit vom Medium im Bereich von etwa 10 bis etwa 100 µsec (Mikrosekunden) variiert. Wenn die an die PtOEP-dotierte Vorrichtung angelegte Spannung niedrig gehalten wird, ist die Zahl der Excitonen, die zum PtOEP übertragen werden, klein genug, so dass die angeregten PtOEP-Moleküle mit einer ausreichenden Geschwindigkeit, bezogen auf die Alq_3-Excitonenbildungsgeschwindigkeit, relaxieren können, mit dem Ergebnis, dass es immer genug Dotierungsmoleküle für die Energieübertragung vom Alq_3 gibt. Mit zunehmender Spannung werden die verfügbaren PtOEP-Dotierungsmoleküle gesättigt und können nicht schnell genug relaxieren, um mit der Geschwindigkeit mitzuhalten, mit der die Excitonen in dem Alq_3 erzeugt werden. In diesem Bereich höherer Spannungen relaxieren einige der Alq_3-Excitonen durch strahlende Emission, bevor die Anregungsenergie auf die PtOEP-Moleküle übertragen

werden kann. Bei 6 Mol-% PtOEP ist genug Dotierungsmittel vorhanden, um alle Excitonen einzufangen, die höheren Konzentrationen an Dotierungsmittel führen jedoch zu einem verringerten Gesamtwirkungsgrad.

[0168] Diese Erklärung wird zusätzlich durch die in Fig. D4 gezeigten Ergebnisse unterstützt, in der die PL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Konzentrationen an Dotierungsmittel für PtOEP-dotierte Alq_3-Vorrichtungen gezeigt werden. Bei der niedrigsten Konzentration an Dotierungsmittel von 0,6 Mol-% wird eine breite Emissionsbande, die charakteristisch für Alq_3 ist, beobachtet, während bei der hohen Konzentration an PtOEP-Dotierungsmittel von 6 Mol-% genügend PtOEP vorhanden zu sein scheint, um die gesamte Excitonenenergie vom Alq_3 einzufangen.

[0169] Die Emission der OLEDs auf PtOEP-Basis ist sehr schmalbandig und hat ihr Zentrum bei 645 nm. Diese schmale Bande, die einer gesättigten roten Emission entspricht, hat eine Halbwertsbreite FWHM von etwa 30 nm. Ein Vergleich der PL-Spektren als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Anregungswellenlängen für PtOEP in Lösung, wie in Fig. D5 gezeigt, mit dem EL-Spektrum einer PtOEP-dotierten Alq_3-OLED, zeigt, dass eine PtOEP-dotierte OLED selektiv die schmale Emissionsbande von PtOEP erzeugt, die ihr Zentrum mit einem Peak bei etwa 645 nm aufweist. Diese schmalbandige, hoch gesättigte rote Emission wird unter beinahe vollständiger Abwesenheit der anderen PtOEP-Peaks erzeugt, obwohl ein Vergleich des PL-Anregungsspektrums von PtOEP mit der breiten Emissionsbande vom Alq_3 dazu führen könnte, zusätzliche Banden zu erwarten, die bei etwa 620 nm und etwa 685 nm ihr Zentrum haben, die im PL-Spektrum von gelöstem PtOEP sichtbar sind.

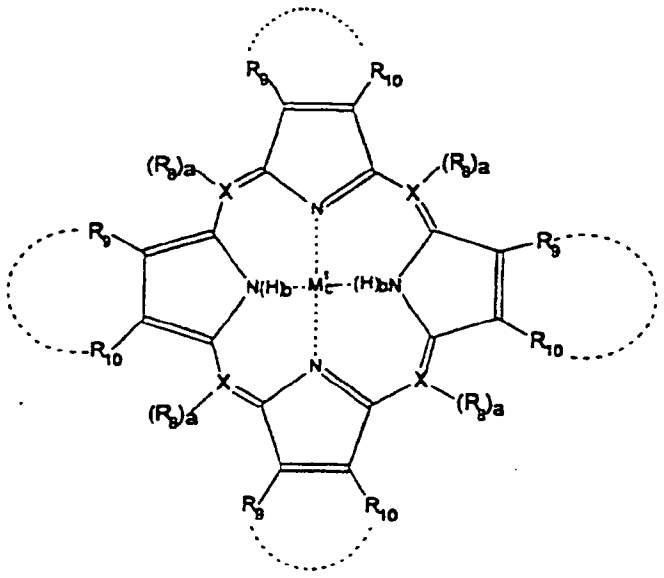
[0170] Das Endergebnis besteht darin, dass die Emission einer PtOEP-dotierten Vorrichtung in Bezug auf die gesättigte rote Emission wesentlich besser ist als die Emission einer TPP-dotierten Vorrichtung, da es kein Tailing bei größeren Wellenlängen bzw. keinen Peak oberhalb von 700 nm gibt. Die Quantenwirkungsgrade dieser Vorrichtungen, bei denen es sich um externe Quantenwirkungsgrade handelt, sind in Tabelle D1 aufgelistet. In jedem Fall ist der Wirkungsgrad zusammen mit dem Wirkungsgrad einer Referenz-Vorrichtung (ITO/TPD/Alq_3/Mg-Ag) angegeben, die parallel zur dotierten Vorrichtung hergestellt wurde. Bei niedrigen Steuerspannungen haben die dotierten Vorrichtungen einen besseren Wirkungsgrad, während bei höheren Spannungen die undotierte Vorrichtung einen höheren Wirkungsgrad hat. Diese Ergebnisse zeigen, dass die PtOEP-dotierten Vorrichtungen imstande sind, mit einem Wirkungsgrad betrieben zu werden, der vergleichbar ist mit den Alq_3-dotierten Vorrichtungen des Stands der Technik.

[0171] Die Haltbarkeit von PtOEP-Vorrichtungen, die einige Tage Umgebungseinflüssen ausgesetzt waren, wurde beobachtet, und es wurde festgestellt, dass sie vergleichbar mit undotierten Alq_3-Vorrichtungen und sehr deutlich besser als die Haltbarkeit von Vorrichtungen war, die mit TPP als Dotierungsmittel hergestellt wurden.

Tabelle D1 Externer Quantenwirkungsgrad von PtOEP-dotierten Alq_3-OLEDs, verglichen mit einer undotierten Alq_3-OLED-Referenz

Konz.	Spannung	η (dotiert)	η (Referenz)
0,6 Mol-%	niedrige Spannung (6-7 V)	0,2 %	0,15 %
	hohe Spannung (11-12 V)	0,07 %	0,18 %
1,3 Mol-%	niedrige Spannung (6-7 V)	0,2 %	0,11 %
	hohe Spannung (11-12 V)	0,11 %	0,24 %
6 Mol-%	niedrige Spannung (6-7 V)	0,14 %	0,17 %
	hohe Spannung (11-12 V)	0,07 %	0,2 %

[0172] Derartige OLEDs können beispielsweise in Passivmatrix-Flachpanel-Displays verwendet werden, die Schaltzeiten nicht schneller als etwa 10 µsec haben, in Aktivmatrix-Displays, bei denen die Schaltzeit nur etwa 10 msec betragen muss, oder in Displayanwendungen mit niedriger Auflösung. Die phosphoreszierenden Verbindungen können allgemein unter den phosphoreszierenden Verbindungen ausgewählt werden, die die chemische Struktur der Formel D-I aufweisen:



D-I

worin X ein C- oder N-Atom ist;
R_8, R_9 und R_{10} unabhängig unter Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Aryl und substituiertem Aryl ausgewählt werden;
R_9 und R_{10} unter Bildung eines kondensierten Rings miteinander kombiniert werden können;
M_1 ein zweiwertiges, dreiwertiges oder vierwertiges Metall ist; und
a, b und c jeweils 0 oder 1 bedeutet;
wobei, wenn X ein C-Atom ist, a gleich 1 ist; wenn X ein N-Atom ist, a gleich 0 ist; wenn c gleich 1 ist, b gleich 0 ist; und wenn b gleich 1 ist, c gleich 0 ist.

[0173] Die phosphoreszierenden Verbindungen können als weiteres Beispiel auch unter phosphoreszierenden Porphyrinverbindungen ausgewählt werden, die ganz oder teilweise hydriert sein können.

[0174] Zusätzlich zur Auswahl der phosphoreszierenden Verbindungen gemäß ihrer Phosphoreszenzlebensdauer, was für bestimmte Anwendungen bedeuten kann, Verbindungen auszuwählen, die eine Phosphoreszenzlebensdauer von nicht mehr als etwa 10 µs haben, können die phosphoreszierenden Verbindungen ihrer Fähigkeit entsprechend ausgewählt werden, die Exciton-Triplettenergie von einem Ladungsträgermaterial effizient einzufangen und dann diese Anregungsenergie als Phosphoreszenz in einer schmalen Emissionsbande zu emittieren, was einer hoch gesättigten Farbe entspricht, was mit PtOEP in einer OLED auf Alq_3-Basis gezeigt wurde.

[0175] Auch wenn PtOEP sich als Verbindung zu erweisen, die die am meisten gewünschte Kombination von Eigenschaften für die Verwendung als phosphoreszierende Verbindung in einer OLED hat, weist diese Verbindung den Nachteil auf, dass sie die gesättigte rote Emission in der Nähe der Kante der Empfindlichkeitskurve des Auges erzeugt, für die die standardisierte CIE-photopische Antwortfunktion des Auges um etwa 550 nm zentriert ist. Vor allem am blauen und am roten Ende des Spektrums gibt es eine steile Abnahme der Empfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge.

[0176] Es wäre wünschenswert, wenn phosphoreszierende Verbindungen gefunden werden könnten, die eine Emission, die als gesättigte rote Emission wahrgenommen wird, mit einem hohen externen Quantenwirkungsgrad produzieren, jedoch mit schmalen Peaks bei etwas kürzeren Wellenlängen, bei denen es eine wesentlich höhere Empfindlichkeit des Auges gibt. Wenn beispielsweise die Emissionsbandbreite im wesentlichen konstant gehalten werden könnte und der Emissionspeak um etwa 20 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben werden könnte, könnten für eine OLED, die die gleiche Zahl von Photonen erzeugt, beispielsweise eine OLED mit der gleichen Stromstärke und Quantenausbeute, die wahrgenommene Helligkeit der Vorrichtung um einen Faktor von etwa zwei erhöht werden. D.h. obwohl die Zahl der Photonen, die von den beiden Vorrichtungen kommt, gleich sein würde, würde der Normalbetrachter eine Zunahme der Helligkeit bei der Vorrichtung, die den Peak bei der kürzeren Wellenlänge hat, um den Faktor 2 wahrnehmen. Die Emission würde dennoch in einem Bereich liegen, der immer noch als gesättigtes rot wahrgenommen wird, und sie wäre daher immer noch in einer OLED brauchbar.

[0177] Die Emission einer OLED kann über einen phosphoreszierenden Zerfallsprozess erhalten werden, wo-

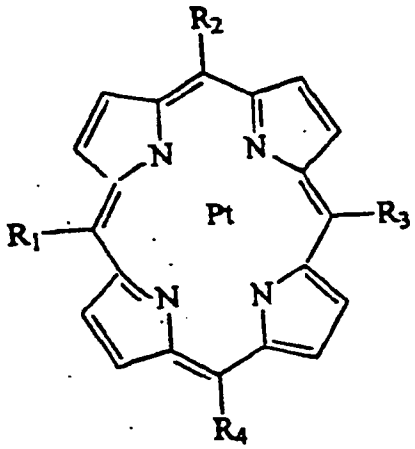
bei die phosphoreszierende Zerfallsgeschwindigkeit schnell genug ist, um den Anforderungen an eine Displayvorrichtung zu genügen, und wobei die phosphoreszierende Dotierungsverbindung vor allem aus einem Platinporphyrin besteht, das eine reduzierte Symmetrie aufweist, beispielsweise verglichen mit der 4-fachen Symmetrie von PtOEP.

[0178] Der Vorteil der Auswahl einer phosphoreszierenden Dotierungsverbindung, wie einer Platinporphyrinverbindung, als Emissionsmaterial einer OLED basiert unter anderem auf zwei besonderen Tatsachen. Erstens kann die Photolumineszenzquantenausbeute für derartige Verbindungen beträchtlich größer sein als für Verbindungen des Stands der Technik, wie TPP. Beispielsweise hat PtOEP eine Photolumineszenzquantenausbeute von mehr als 50%, und sie erreicht im festen Zustand 90%, und TPP hat eine Photolumineszenzquantenausbeute von nur etwa 10%. Eine verbesserte Photolumineszenzquantenausbeute bietet die Möglichkeit, OLEDs mit einem höheren Wirkungsgrad herzustellen.

[0179] Ein zweiter Vorteil, der sich aus der Auswahl einer phosphoreszierenden Verbindung wie Platinporphyrin ergibt, besteht darin, dass die Emission einer derartigen Verbindung typischerweise aus dem Triplettzustand erfolgt. Ein Molekül, das in einen Triplettzustand angeregt werden kann, bietet die Möglichkeit der Übertragung der Energie von einem nicht-emissionsfähigen Exciton-Triplettzustand auf einen Triplettzustand, der imstande ist, diese Energie als Phosphoreszenzstrahlung strahlend zu emittieren. Obwohl Phosphoreszenz, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Triplettzustand ausgeht, typischerweise mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit als Fluoreszenz erfolgt, bei der es sich um eine Strahlung handelt, die von einem Singulettzustand ausgeht, kann die Phosphoreszenz einer Verbindung wie einer Platinporphyrinverbindung schnell genug sein, um den Anforderungen an bestimmte Displayvorrichtungen zu genügen. Insbesondere kann eine Verbindung wie PtOEP, in deren Fall die Lebensdauer etwa 7 µs beträgt, wenn sie als Dotierungsmittel in einer Alq_3-Schicht verwendet wird, in Passivmatrix-Displays, die Schaltzeiten von nicht schneller als etwa 10 µs erfordern, oder in einem Aktivmatrix-Display, für das die Schaltzeit nur etwa 10 ms betragen muss, verwendet werden.

[0180] Ein spezieller Vorteil besteht darin, dass phosphoreszierende Platinporpyrinverbindungen so ausgewählt werden, dass sie einen Emissionspeak aufweisen, der in Richtung des Peaks der Augenempfindlichkeitskurve verschoben ist und gleichzeitig in einem Spektralbereich bleibt, der als gesättigtes rot wahrgenommen wird. Es ist vor allem festgestellt worden, dass durch die chemische Veränderung von Verbindungen wie PtOEP, durch die die Vierfach-Symmetrie des Porphyrinliganden zerstört wird, die Emissionspeaks um etwa 15–30 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben werden können, verglichen mit PtOEP.

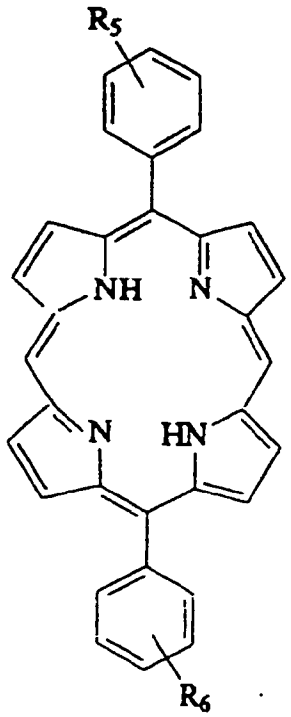
[0181] Die OLED kann ein phosphoreszierendes Dotierungsmittel enthalten, das die Struktur der Formel E-II aufweist:



(E-II)

worin die R-Gruppen R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander Alkyl, Aryl oder Wasserstoff bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der R-Gruppen verschieden von mindestens einer anderen R-Gruppe ist.

[0182] Noch spezifischer enthalten die OLEDs phosphoreszierende Verbindungen, die die Struktur der Formel E-III haben:



(E-III)

worin R_5 und R_6 eine Elektronendonor- oder Elektronenakzeptorgruppe, z.B. -F, -CN, oder $-OCH_3$, sein können und R_5 und R_6 gleich oder verschieden sein können.

[0183] Als repräsentative Verbindungen für eine Verwendung in OLEDs kann die phosphoreszierende Verbindung ausgewählt werden, indem selektiv eine Phenylgruppe in den 5.15-Positionen des Phorphyrinrings substituiert wird, wodurch man zu der Platin(II)-5.15-memo-diphenylporphyrin-Verbindung (PtDPP) gelangt, die in Fig. E1 gezeigt wird. Alternativ kann eine Platinverbindung aus einer der verbleibenden 5,15-substituierten Porphyrinverbindungen, die ebenfalls in Fig. E1 gezeigt werden, hergestellt werden. Als repräsentative erfindungsgemäße Ausführungsformen kann die phosphoreszierende Platinporphyrinverbindung aus 5,15-memo-Diphenylporphyrin (H_2DPP), 5,15-memo-Bis(pentafluorphenyl)porphyrin (H_2BPFPP); 5,15-memo-Bis(4-cyanophenyl)porphyrin (H_2BCPP) oder 5,15-memo-Bis(4-anisyl)porphyrin (H_2BAP) hergestellt werden. Derartige Verbindungen können unter Anwendung von Verfahren, wie sie im Folgenden beschrieben werden, hergestellt werden.

[0184] Es wurden OLEDs hergestellt, in denen PtDPP als phosphoresierende Platinporphyrinverbindung als Dotierungsmittel enthalten ist. Wie in Fig. E2 gezeigt, enthält das Elektrolumineszenzspektrum einer OLED, die PtDPP als Dotierungsmittel in einem Polyvinylcarbazol-Polymergemisch (die als "OLED mit PtDPP-dotiertem Polymer bezeichnet wird) enthält, einen Emissionspeak in der Nähe des Photolumineszenzpeaks von PtDPP in Polystyrol. Diese Peaks waren um etwa 20 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben, verglichen mit dem Elektrolumineszenzspektrum einer OLED, die eine PtDPP-dotierte Alq_3-Schicht aufweist.

[0185] Wie Fig. E3a zeigt, liefern OLEDs, die aus den Schichten ITO/NPD/Alq_3-PtDPP/MgAg bestehen (PtDPP ist als Dotierungsmittel in der Alq_3-Schicht enthalten), im Fall von OLEDs, die mit 9 V, 15 V oder 24 V betrieben werden, Elektrolumineszenzspektren, die eine schmale Emissionsbande mit einem Peak bei etwa 630 nm aufweisen. Die Vorrichtung auf Alq_3-Basis lieferte bei Erhöhung der Spannung eine kleine Blauverschiebung, die offensichtlich durch die Zunahme der Alq_3-Emission im Spektralbereich von 500 bis 550 nm verursacht wurde. Wie Fig. E3b zeigt, wird für eine OLED, bei der die Alq_3-Schicht mit PtDPP dotiert ist, der Emissionspeak um etwa 15 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben, verglichen mit dem Emissionspeak, der für eine OLED erhalten wird, bei der die Alq_3-Schicht mit PtOEP dotiert ist. Diese Ergebnisse zeigen, das bei OLEDS, die die gleiche Quantenausbeute aufweisen, die OLED, die eine PtDPP-dotierte Alq_3-Schicht enthält, eine 1,4-fach größere Helligkeit haben würde wie die OLED, die eine PtOEP-dotierte Alq_3-Schicht aufweist.

[0186] Die praktische Bedeutung der Herstellung von OLEDs, bei denen der Emissionspeak eine Blauverschiebung von 15–20 nm aufweist, kann durch die Daten veranschaulicht werden, die in der rechten Ecke des CIE-Chromatizitätsdiagramms gezeigt werden, das in Fig. E4 gezeigt wird. In dieser Figur wird die CIE-Chromatizitätskurve gezeigt, in die die (x,y)-Koordinaten gesättigter monochromatischer Linien bei 600, 650 bzw.

SDC EX. 1002 - 731/1378

700 nm eingeschlossen sind. Die (x,y)-Koordinaten der Emission, die von einer OLED erzeugt wird, die eine PtDPP-dotierte Alq_3-Schicht aufweist, werden mit OLEDs verglichen, die andere rot emittierende Dotierungsmittel, wie DCM2, Indigo und PtOEP, enthalten.

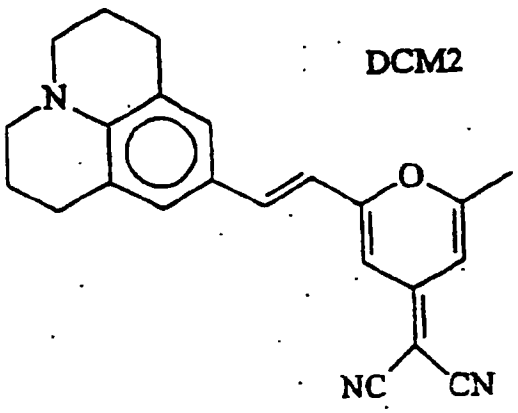
[0187] Durch die Verwendung der CIE-standardisierten photopischen Antwortkurve für die Empfindlichkeit des menschlichen Auges, die in Fig. E5 als gestrichelte Linie gezeigt wird, kann die relative Helligkeit bei einem bestimmten photopischen Leistungsniveau bestimmt werden, indem die Überlappung der normierten Emissionsspektren mit der photopischen Antwortkurve berechnet wird, was mit Hilfe der folgenden Gleichung geschieht:

$$I_{Lumen} \propto \int(\text{photopische Antwort})(\text{EL} - \text{Spektrum})d\lambda$$

worin I_{Lumen} die wahrgenommene Intensität in Lumen ist. Diese Funktion kann als das Lichtüberlappungsintegral bezeichnet werden. Wie durch die repräsentativen Daten veranschaulicht wird, die in Fig. E5 gezeigt werden, ist das Lichtüberlappungsintegral einer PtDPP-emittierenden Diode, 0,17 (relative Einheiten) deutlich größer als das Integral einer PtOEP-emittierenden OLED, 0,13. Das Endergebnis ist, dass für eine PtDPP-emittierende OLED die CIE-Koordinaten im gesättigten Rotbereich des Chromatizitätsdiagramms bleiben, während die wahrgenommene Helligkeit bis zu 40% oder darüber größer ist als für eine PtOEP-emittierende OLED.

[0188] Obwohl das Lichtüberlappungsintegral einer DCM2-emittierenden OLED beträchtlich größer wäre als im Fall von PtDPP oder PtOEP (0,19 gegenüber 0,17 bzw. 0,13), d.h. falls das gleiche photopische Leistungsniveau realisiert werden könnte, ist eine DCM2-emittierende OLED tatsächlich nicht annähernd so hell, denn der Quantenwirkungsgrad einer DCM2-emittierenden OLED ist wesentlich geringer als der Quantenwirkungsgrad, der im Fall von OLEDs erzielt werden kann, die mit den phosphoreszierenden Pt-haltigen Verbindungen hergestellt werden.

[0189] DCM2, das eine Struktur hat, die der Formel



entspricht, ist als rot emittierendes Chromophor beschrieben worden, das in OLED-Anwendungen brauchbar ist. C. W. Tang et al., Electroluminescence of doped organic thin films, J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989).

[0190] Die organischen lichtemittierenden Vorrichtungen können eine Heterostruktur zur Erzeugung von Elektrolumineszenz haben, die eine Lochtransportschicht mit einer Glasstruktur aufweist. Die Lochtransportschicht enthält eine Verbindung, die eine symmetrische Molekülstruktur aufweist. Die Endgruppen des symmetrischen Moleküls sind lochtransportierende Amineinheiten, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweisen.

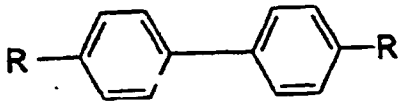
[0191] Der Ausdruck "ungesättigte Bindung", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Bindung, in der mindestens eine Doppelbindung enthalten ist. Der Ausdruck "Aren", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf einen Kohlenwasserstoff, der mindestens einen aromatischen Ring enthält. Der Ausdruck "symmetrisch", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Molekül, das einen Punkt aufweist, um den das Molekül symmetrisch ist. So wie er hier verwendet wird, kann sich der Ausdruck "Ladungsträgerschicht" auf eine "Lochtransportschicht" (HTL), eine "Elektronentransportschicht" (ETL) oder im Fall einer OLED, die eine Doppelheterostruktur (DH) aufweist, eine "separate Emissionsschicht" beziehen. Der Ausdruck "Lochtransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, dafür sorgt, dass das Material überwiegend durch die Leitung von Löchern für die elektrische Leitfähigkeit durch die Schicht sorgt, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Aus-

druck "Elektronentransporteinheit", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Gruppe, die, wenn sie in einem Material vorhanden ist, das in einer Schicht einer OLED enthalten ist, dafür sorgt, dass das Material überwiegend durch die Leitung von Elektronen für die elektrische Leitfähigkeit durch die Schicht sorgt, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Ausdruck "Lochtransporteinheit aus einem Amin", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Amingruppe, die eine Lochtransporteinheit ist. Derartige Lochtransporteinheiten aus einem Amin enthalten Stickstoffatome, die unmittelbar mit mindestens zwei Phenylgruppen verbunden sind, wobei die beiden Phenylgruppen miteinander verbunden sein können, so dass ein heterocyclischer Ring gebildet wird, der das Stickstoffatom einschließt, beispielsweise eine Carbazolgruppe, oder die beiden Phenylgruppen können ohne Verbindung miteinander bleiben. Jede Phenylgruppe kann selbst mit einer weiteren Phenylgruppe kondensiert sein, die mit dem Stickstoffatom verbunden ist, beispielsweise als 1-Naphthylgruppe oder als 2-Naphthylgruppe.

[0192] Ohne dass hiermit beabsichtigt ist, sich auf eine bestimmte Theorie oder einen bestimmten Mechanismus zur genauen Erklärung der Frage, wie oder warum derartige Materialien gute Lochleitungseigenschaften haben, einzuschränken, haben die Untersuchungen des Erfinders zur Elektronenstruktur mit Hilfe von halbempirischen theoretischen Methoden gezeigt, dass ein Molekül, das Endgruppen aufweist, die Lochtransporteinheiten sind, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweisen, Löcher aufweist, die auf die Endgrupppen delokalisiert sind. Ein derartiges Molekül ist 4,4'-(N,N'-Bisiminostilben)biphenyl (ISB). Im Gegensatz hierzu ist die normale Situation in Aminen, wie TPD und NPD, für das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms so, dass es über die Biphenylgruppe konjugiert ist, so dass das Loch überwiegend auf der Biphenylgruppe delokalisiert ist. Die Wichtigkeit der ungesättigten Bindung kann gezeigt werden, indem 4,4'-(N,N'-Iminodibenzyl)biphenyl (IDB) untersucht wird, das die gleiche Struktur wie ISB hat mit dem Unterschied, das IDB eine gesättigte Bindung zwischen den Aminophenylgruppen aufweist, während diese Bindung bei ISB ungesättigt ist. Die Analyse der Erfinder zeigt, dass IDB ein freies Elektronenpaar am Stickstoff hat, das über die Biphenylgruppe konjugiert ist, während bei ISB das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an die Stilbengruppe und nicht an die Biphenylgruppe gekoppelt ist. In dem Ausmaß, in dem das Loch delokalisiert ist, ist es über die Stilbengruppe verteilt. Diese Delokalisation hilft, das Loch am äußeren Ende des ISB-Moleküls und nicht auf dem Biphenyl zu halten, wo es von benachbarten Molekülen abgeschirmt wäre. Indem das Loch am äußeren Ende des Moleküls gehalten wird, erhält es mehr Kontakt mit benachbarten Molekülen und wird die Häufigkeit einer Lochübertragung auf benachbarte Moleküle erhöht, was zu guten Lochleitungseigenschaften führt.

[0193] Weiterhin zeigt die Analyse der Erfinder, dass an Molekülen, die Endgruppen aufweisen, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweisen, Substitutionen vorgenommen werden können und dass die Löcher dann immer noch an den Enden oder im Randbereich des Moleküls und nicht im Zentrum delokalisiert sind.

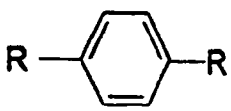
[0194] Insbesondere gehören zu den Verbindungen, die erfindungsgemäß brauchbar sind, die symmetrischen Verbindungen, die eine Biphenylbrücke aufweisen, die der Formel F-I



(F-I)

entspricht, worin R eine Lochtransporteinheit aus einem Amin ist, die eine ungesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweist. Das Molekül, das der Formel F-I entspricht, ist symmetrisch, weil es einen Punkt im Zentrum der Biphenylbrücke zwischen den beiden R-Gruppen gibt, um die das Molekül symmetrisch ist. Der Ausdruck "symmetrisch", wie er hier verwendet wird, erfordert, dass es auf beiden Seiten des Symmetriepunktes Atome gibt, die die gleiche Sequenz von Bindungen zwischen den Atomen aufweisen, d.h. die R-Gruppen müssen identische Atome aufweisen, die in identischer Sequenz verbunden sind, wobei Unterschiede in den Positionen der Atome aufgrund von Verdrehungen der Bindungen zulässig sind.

[0195] Weitere brauchbare Verbindungen sind symmetrische Verbindungen, die eine Phenylbrücke aufweisen, die der Formel F-II

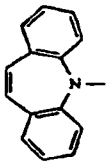


(F-II)

entspricht, worin R die gleiche Bedeutung wie weiter oben hat.

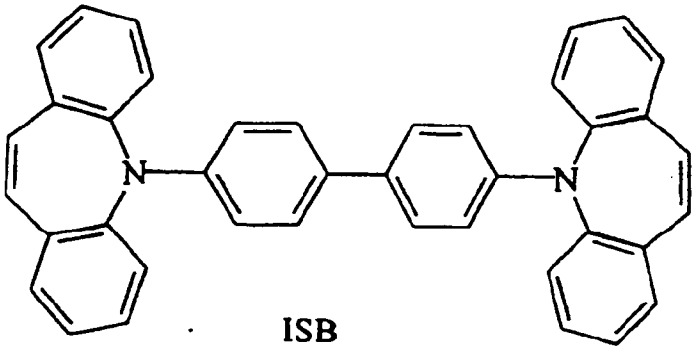
[0196] Ein Beispiel für eine R-Gruppe, die eine Lochtransporteinheit aus einem Amin ist, die eine ungesättigte

Bindung zwischen zwei Arenen aufweist, entspricht der Formel F-III



(F-III),

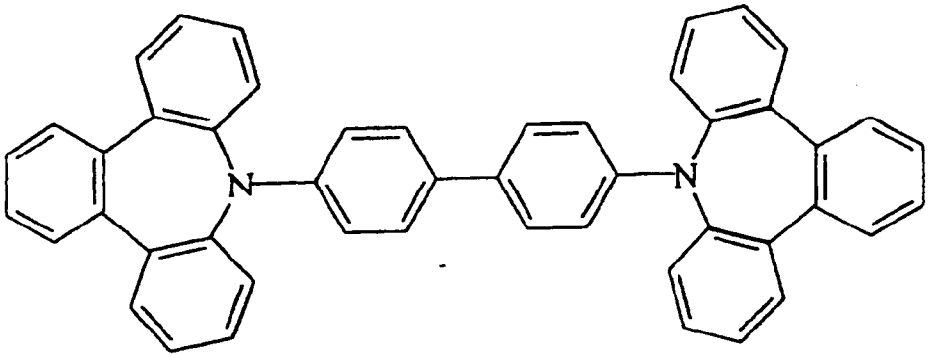
worin die beiden Phenylgruppen die Arene sind und die Ethenylgruppe die ungesättigte Bindung zwischen den beiden Arenen darstellt. Bei Verwendung der R-Gruppe der Formel F-III in dem Molekül der Formel F-I schließt die vorliegende Erfindung demnach ISB ein, das der Formel F-IV entspricht:



(F-IV)

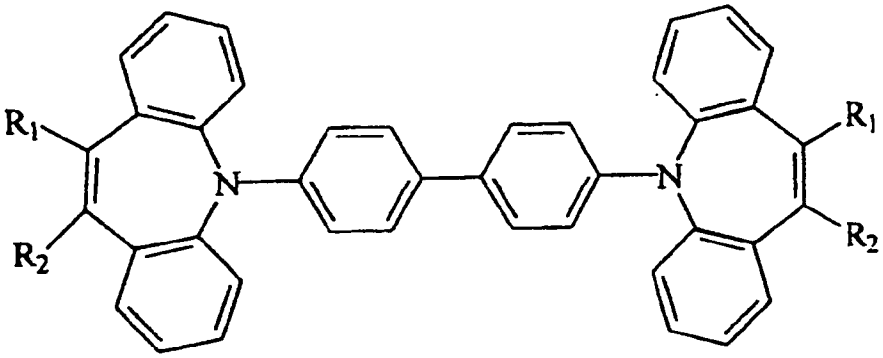
ISB

[0197] Die Ethenylgruppen von ISB können substituiert sein, bleiben aber die ungesättigte Bindung zwischen den beiden Arenen. Die ungesättigte Bindung kann beispielsweise durch eine Phenylengruppe bereitgestellt werden, was zu einem Molekül führt, das eine Struktur aufweist, die der Formel F-V entspricht:



(F-V)

[0198] Alternativ können die Ethenylgruppen von ISB substituiert sein, so dass ein Molekül resultiert, das eine Struktur aufweist, die der Formel F-VI entspricht:



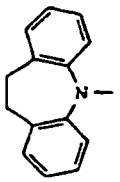
(F-VI)

worin R_1 und R_2 ausgewählt werden unter Alkyl-, Phenyl-, substituierten Alkyl- und substituierten Phenylgruppen. R_1 kann die gleiche Gruppe wie R_2 sein, oder R_1 und R_2 können verschieden sein.

[0199] Von den Substitutionen, die zu den Molekülen der Formeln F-V und F-VI führen, wird erwartet, dass sie dazu beitragen, die Lochdelokalisierung an die Enden des Moleküls zu verschieben. Zusätzlich erhöhen die Substitutionen das Molekulargewicht des Moleküls und können zu einer höheren T_g führen.

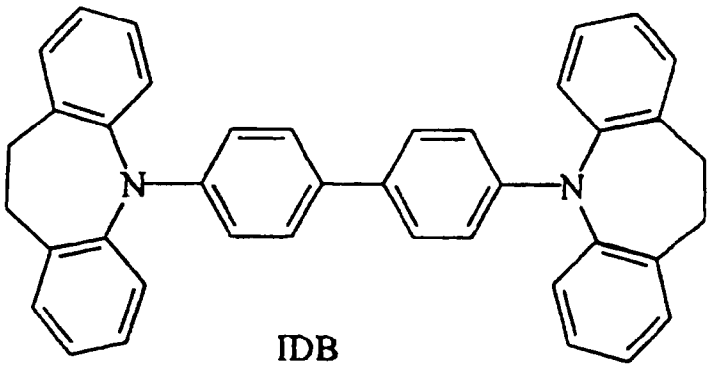
[0200] In einer herkömmlichen Einzelheterostruktur-OLED ist das Emissionsmaterial die ETL, und die HTL muss eine Absorptionsenergie haben, die größer ist als die Absorptionsenergie der ETL. Im Ergebnis ist es bevorzugt, dass Substitutionen, die am ISB vorgenommen werden, nicht zu einer deutlichen Verschiebung des Elektronenspektrumsführen, falls das resultierende Molekül in einer Einfachheterostruktur-OLED, die eine emissionsfähige ETL aufweisen, verwendet werden soll.

[0201] Um den Unterschied zu ISB aufzuzeigen, kann ein Molekül verwendet werden, das eine R-Gruppe aufweist, die eine Lochtransporteinheit aus einem Amin ist, die eine gesättigte Bindung zwischen zwei Arenen aufweist. Eine derartige R-Gruppe entspricht der Formel F-VII:



(F-VII)

[0202] Die Verwendung der R-Gruppe der Formel F-VII in dem Molekül der Formel F-I führt zu 4,4'-(N,N'-Aminodibenzyl)biphenyl (IBD), das der Formel F-VIII entspricht:

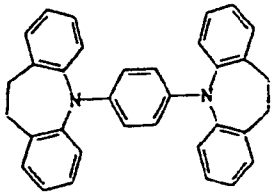
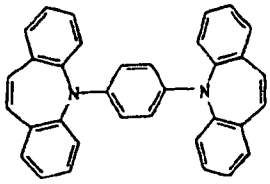


IDB

(F-VIII)

[0203] Die thermischen Eigenschaften und andere physikalische Eigenschaften von ISB und IDB sowie die entsprechenden Eigenschaften ihrer Phenylen-überbrückten Analoga werden in Tabelle F1 angegeben:

TABELLE F1: Physikalische Daten für ISB, IDB und deren Phenylüberbrückten Analoga

Verbindung	Schmelzpunkt (° C)	T_g (° C)	λ_{max} abs. (nm)	λ_{max} PL (nm)
ISB	317	110	300, 340	530
IDB	–	117	320	402
	–	73	315	368
	310	110	290, 340	444, 488

[0204] Die T_g sowohl von ISB (110°C) als auch IDB (117°C) liegt deutlich höher als die T_g von HTL-Materialien,

die üblicherweise in OLEDs verwendet werden, wie TPD (65°C) und NPD (105°C), bei denen es sich um Materialien handelt, die herkömmlicherweise in OLEDs verwendet werden. Im Ergebnis können OLEDs, in denen ISB oder IDB als HTL verwendet wird, bei einer höheren Temperatur betrieben werden als OLEDs, in denen TPD oder NPD verwendet wird, und von diesen OLEDs wird erwartet, dass sie eine längere Lebensdauer haben, wenn sie bei der gleichen Temperatur betrieben werden.

[0205] Wie weiter unten detaillierter beschrieben wird, wurden zwei verschiedenen Typen von OLEDs unter Verwendung von ISB und IDB als HTL-Materialien hergestellt. Ähnliche OLEDs wurden unter Verwendung von TPD und NPD als HTL-Materialien hergestellt. Beide OLED-Typen beginnen mit einem ITO-beschichteten Träger als einer Anode und verwenden eine Mg-Ag-Kathode. Die einfachste untersuchte OLED-Struktur bestand aus ITO/HTL/Alq_3/Mg-Ag. Eine etwas kompliziertere Struktur verwendet ein Kupferphthalocyanin, CuPc, zur Lochinjektion, d.h. ITO/CuPc/HTL/Alq_3/Mg-Ag. Die Verwendung von CuPC als lochinjizierendes Material, wie sie in US 5998803A offenbart wird, kann für verbesserte Quantenausbeuten sorgen. Wie in Tabelle F2 veranschaulicht wird, wurde für beide Typen von OLEDs beobachtet, dass OLEDs, die ISB als HTL verwenden, eine höhere Leistungsfähigkeit aufweisen gegenüber den OLEDs, die IDB verwenden, und dass OLEDs, die ISB verwenden, eine Leistungsfähigkeit aufweisen, die mit der Leistungsfähigkeit von OLEDs vergleichbar ist, die NPD verwenden.

TABELLE F2

	Quantenwirkungsgrad mit CuPc-Schicht	Quantenwirkungsgrad ohne CuPc-Schicht	V bei 0,1 mA mit CuPc-Schicht	V bei 0,1 mA ohne CuPc-Schicht	Leistung Q.W. mit CuPc-Schicht bei 200 Cd/m^2 (W/W)	Leistung Q.W. ohne CuPc-Schicht bei 200 Cd/m^2 (W/W)	Leuchtdichte bei 5 mA für 1 mm-Punkt mit CuPc-Schicht	Leuchtdichte bei 5 mA ohne mm-Punkt ohne CuPc-Schicht
ISB	0,58 %	0,62 %	7,5 V	9,0 V	0,174	0,156	8460	8930
IDB	0,30 %	0,15 %	9,5 V	12,9 V	0,071	0,025	1510 bei 1 mA	470 bei 1 mA
α-NPD	0,85 %	0,88 %	7,3 V	8,65 V	0,285	0,251	12550	12925
TPD	0,78 %	0,93 %	8,25 V	9,20 V	0,230	0,250	11280	13865

[0206] Die Quantenausbeuten, die Einschaltsspannungen und die Energiewirkungsgrade der Vorrichtungen

auf ISB-Basis sind sehr gut, und die höhere T_g deutet darauf hin, dass die OLEDs auf ISB-Basis eine deutlich verbesserte Lebensdauer haben könnten und dass sie bei höheren Temperaturen betrieben werden können als OLEDs auf NPD- und TPD-Basis. Die Ähnlichkeit der Eigenschaften von TPD-, NPD- und ISB-OLED-Vorrichtungen kann auch in den Fig. B1 und Fig. B2 gesehen werden. Die Stromstärke-Spannungs-Diagramme der OLEDs, die mit TPD, NPD und ISB hergestellt wurden, sind nahezu ununterscheidbar, während für IDB das Ergebnis schlechter ausfällt.

[0207] Tabelle 2 zeigt ebenfalls, dass OLEDs, in denen ISB als HTL verwendet wird, in mehrerer Hinsicht deutlich bessere Eigenschaften haben als OLEDs, in denen IDB als HTL verwendet wird. Die OLEDs auf ISB-Basis haben einen höheren Quantenwirkungsgrad, benötigen eine niedrigere Spannung, um die gleiche Stromstärke zu erreichen, und haben eine größere Leuchtdichte bei der gleichen Stromstärke. ISB und IDB sind beide symmetrische Moleküle, die eine hohe T_g aufweisen. Der einzige strukturelle Unterschied zwischen ISB und IDB besteht darin, dass ISB eine ungesättigte Bindung zwischen den Aminophenylgruppen aufweist, während die Bindung von IDB gesättigt ist. Dieser Unterschied in den Eigenschaften von OLEDs, in denen ISB und nicht IDB verwendet wird, stimmt damit überein, dass ISB die besseren Lochleitungseigenschaften als IDB hat. Während die T_g von IDB etwas höher liegt als die T_g von ISB, wird von dieser höheren T_g allein nicht angenommen, dass sie die OLED-Eigenschaften in dem hier beobachtete Ausmaß verändert.

[0208] Repräsentative Materialien, die in einer repräsentativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als die lochinjizierende Anodenschicht verwendet werden können, schließen vor allem ITO, Zn-In-SnO_2 oder SbO_2, oder im Wesentlichen jedes andere Material, das als die lochinjizierende Anodenschicht einer OLED verwendet werden kann, ein.

[0209] Repräsentative Materialien, die als ein Glas vorliegen, sind für die Verwendung in der HTL einer OLED wünschenswert, anstelle eines kristallinen oder polykristallinen Materials, weil Gläser imstande sind, eine höhere Durchsichtigkeit zu liefern, und weil sie bessere Gesamtladungsträgereigenschaften ergeben, verglichen mit den polykristallinen Materialien, die typischerweise entstehen, wenn dünne Filme der kristallinen Form des Materials hergestellt werden. Repräsentative Materialien, die in der Lochtransportschicht in einer repräsentativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen vor allem ein:
N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)1-1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD)
4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (α-NPD) oder
4,4'-Bis[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (β-NPD).

[0210] Repräsentative Materialien, die als Lochtransportschicht verwendet werden können, schließen insbesondere Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq_3) oder 4,4'-Di(N-carbazolo)diphenyl (CBP) ein.

[0211] Repräsentative Materialien, die, sofern vorhanden als die separate Emissionsschicht verwendet werden können, schließen vor allem farbstoffdotiertes Alq_3 oder im Wesentlichen jedes andere Material ein, das als die separate Emissionsschicht einer OLED verwendet werden kann.

[0212] In den Fällen, in denen die OLEDs der vorliegenden Erfindung in Kombination mit einer anderen OLED verwendet werden, um eine SOLED-Struktur zu bilden, die eine metallische Kathodenschicht enthält, können die Materialien, die als die elektroneninjizierende metallische Kathodenschicht verwendet werden, vor allem Mg-Ag, Li-Ag oder Ca oder im Wesentlichen jedes andere Material einschließen, das als metallische Kathodenschicht einer OLED verwendet werden kann.

[0213] Die isolierende Schicht, sofern vorhanden, kann aus einem isolierenden Material bestehen, wie SiO_2, SiN_x oder AlO_2, oder im Wesentlichen jedem anderen Material, das als isolierendes Material in einer OLED verwendet werden kann, das durch eine Vielzahl von Verfahren, wie plasmaverstärktes CVD-Beschichten (PECVD), Elektronenstrahlabscheidung, etc. abgeschieden werden kann.

[0214] Die OLEDs der vorliegenden Erfindung haben den Vorteil, dass sie vollständig aus vakuumabgeschiedenen molekularen organischen Materialien hergestellt werden können. Ein vakuumabgeschiedenes Material ist ein Material, das in einem Vakuum abgeschieden werden kann, das typischerweise einen Hintergrunddruck von weniger als einer Atmosphäre, vorzugsweise von etwa 10^{-5} bis etwa 10^{-11} Torr für die Vakuumabscheidung, oder von etwa 50 Torr bis etwa 10^{-5} Torr für das Aufdampfen von Schichten hat.

[0215] Auch wenn man nicht auf die hier angegebenen Dickebereiche eingeschränkt ist, kann der Träger eine Dicke von nur 10 µm aufweisen, wenn er in Form eines flexiblen Trägers aus einer Kunststoff- oder Metallfolie, wie einer Aluminiumfolie vorliegt, oder er kann wesentlich dicker sein, wenn er in Form eines steifen, transpa-

renten oder undurchsichtigen Trägers vorliegt, und wenn der Träger aus einem Displaydriver auf Siliciumbasis besteht, kann die ITO-Anodenschicht eine Dicke von etwa 500 Å (1 Å = 10^{-8} cm) bis mehr als etwa 4000 Å haben; die Lochtransportschicht kann eine Dicke von etwa 50 Å bis mehr als etwa 1000 Å haben, die separate Emissionsschicht einer Doppelheterostruktur, sofern vorhanden, kann eine Dicke von etwa 50 Å bis etwa 200 Å haben; die Elektronentransportschicht kann eine Dicke von etwa 50 Å bis etwa 1000 Å haben, und die nichtmetallische Kathodenschicht kann eine Dicke von etwa 400 Å bis mehr als etwa 1500 Å haben, wobei eine Dicke von etwa 400–1000 Å bevorzugt und eine Dicke von etwa 500 Å noch bevorzugter ist.

[0216] Obwohl es in Abhängigkeit davon, ob die Vorrichtung eine Einfachheterostruktur oder eine Doppelheterostruktur aufweist und ob die Vorrichtung eine SOLED oder eine einzelne OLED ist, ob die Vorrichtung eine TOLED oder eine IOLED ist, ob die OLED dafür vorgesehen ist, eine Emission in einem bevorzugten Spektralbereich zu erzeugen oder ob weitere andere Variationen hinsichtlich des Aufbaus verwendet werden, beträchtliche Variationen hinsichtlich des Typs, der Zahl, der Dicke und der Reihenfolge der vorhandenen Schichten gibt, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Vorrichtungen, in denen die OLED aus einer Heterostruktur zur Erzeugung der Elektrolumineszenz besteht, wobei die Heterostruktur eine Kathode einschließt, die eine leitfähige nichtmetallische Schicht in einem niederohmigen elektrischen Kontakt mit einer halbleitenden organischen Schicht umfasst.

[0217] Die verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können in eine optoelektronische Vorrichtung eingebaut werden, die sich in einem Fahrzeug, einem Computer, einem Fernseher, einem Drucker, einer großflächigen Wand, einem Theater- oder Stadionbildschirm, einer Reklametafel oder einem Schild befindet.

[0218] Weiterhin kann, auch wenn das Verfahren gemäß Anspruch 1 mit Ausführungsformen veranschaulicht wird, in denen die hochtransparente nichtmetallische Kathode in eine OLED eingebaut ist, praktisch jede Art von optoelektronischer Vorrichtung, die eine Anode und eine Kathode aufweist, eine hochtransparente nichtmetallische Kathode aufweisen, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde. Die nichtmetallischen Kathoden können vor allem in einer OLED, einer Solarzelle, einem Phototransistor, einem Laser oder einem Photodetektor enthalten sein.

[0219] Die Erfindung wird im Folgenden detailliert beschrieben mit dem Ziel der Darstellung, wie bestimmte spezifische repräsentative Ausführungsformen der Erfindung erzeugt werden können, wobei die Materialien, Apparate und Verfahrensschritte als Beispiele zu verstehen sind, die nur als veranschaulichend zu verstehen sind.

ERFINDUNGSGEMÄSSE BEISPIELE

A. Beispiele für OLEDs, die eine nichtmetallische Kathode enthalten

Beispiel A1

[0220] Es wurden OLEDs unter Anwendung bekannter Verfahren hergestellt mit dem Unterschied, dass die OLEDs eine nichtmetallische ITO-Kathodenschicht anstelle einer metallischen Kathodenschicht enthalten. Zusätzlich ist eine Elektroneninjektionsgrenzflächenschicht zwischen der ITO-Kathode und einer Alq_3-Elektronentransportschicht enthalten. Bei den ITO/Borsilicat-Trägern, die im Handel erworben wurden, hatte die ITO-Schicht eine Dicke von etwa 1500 Å. Die organischen Schichten wurden thermisch in einer Standardvakuumglocke bei einem Druck von 1×10^{-6} Torr abgeschieden. Die α-NPD-Schicht wurde in einer Dicke von etwa 350 Å abgeschieden, die Elektronentransportschicht wurde in einer Dicke von etwa 450 Å abgeschieden, und Kupferphthalocyanin (CuPc) oder Zinkphthalocyanin (ZnPc) wurde in einer Dicke von etwa 60 Å abgeschieden. Die oberste ITO-Kathodenschicht wurde durch RF-Sputtering bei niedrigen Leistungen abgeschieden und hatte eine Dicke von etwa 650 Å. Es wurden außerdem OLEDs hergestellt, die eine CBP-Schicht zwischen der CuPc-Schicht und der Alq_3-Schicht enthalten. Derartige OLEDs zeigten Leistungsmerkmale, die vergleichbar waren mit den OLEDs, in denen keine CBP-Schicht vorhanden war.

[0221] Die Vorrichtungen wurden durch Messung der Stromstärke-Spannungskurven, der Leuchtdichte-Stromstärke-Kurven, der Elektrolumineszenzspektren und der Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren charakterisiert. Repräsentative Daten werden in den Fig. A3–Fig. A11 gezeigt.

[0222] Die Ergebnisse wurden mit einer Standard-OLED verglichen, wie sie beispielsweise in Fig. A1 gezeigt wird, die eine metallische Mg:Ag-Kathodenschicht **1**, eine Elektronentransportschicht **2**, eine Lochtransport-

schicht **3**, eine Anodenschicht **4** und einen Träger **5** umfasst. Die α-NPD-Lochtransportschicht hatte eine Dicke von etwa 350 Å, und die Mg:Ag-Kathodenschicht hatte eine Dicke von etwa 1500 Å.

Beispiel A2

[0223] Ein Beispiel für eine erfindungsgemäße TOLED, die eine nichtmetallische Kathode enthält, wird schematisch in Fig. A13 gezeigt. Die Vorrichtung wurde in einem Vakuumsystem mit einem Basisdruck < 10^{-7} Torr wie in G. Gu, V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, und M.E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 68, 2606 (1996) beschrieben auf einem vorgereinigten Glasträger, der mit ITO mit einem Schichtwiderstand von 20 Ω/□ beschichtet war, aufgebaut. Ein Film aus Kupferphthalocyanin (CuPc) mit einer Dicke von 30 bis 60 Å wurde auf der ITO-Schicht abgeschieden, um die Lochinjektion zu verbessern, worauf ein HTL-Film aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (α-NPD) mit einer Dicke von 350 bis 400 Å folgte. Als nächstes wurde ein Film aus einer emissionsfähigen ETL aus Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq_3) mit einer Dicke von 400 bis 500 Å abgeschieden, auf die ein zweiter Film aus CuPc mit einer Dicke von 30 bis 60 Å abgeschieden wurde, S.A. Van Slyke, C.H. Chen, und C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996). Die ersten 200 Å von Alq_3 wurden mit 1% (Masse-%) Cumarin 6 (cm6) dotiert. Der Träger wurde dann in die ITO-Sputterkammer eingebracht, wo 400 bis 600 Å ITO durch Radiofrequenz-Sputtering in einer Umgebung aus Ar (200 sccm) und O_2 (0,10 sccm) bei einem Druck von 5 mTorr und mit einer Leistung von 5 W auf das CuPc aufgebracht wurden. Für den Vergleich wurde eine herkömmliche TOLED, die nicht die hochtransparente nichtmetallische Kathode aufweist, gleichzeitig mit der Testvorrichtung hergestellt, diese herkömmliche TOLED hatte vor allem eine ähnliche Struktur mit dem Unterschied, dass die obere ITO/CuPc-Elektrode durch einen 100 Å dicken, halbtransparenten Film aus Mg:Ag (30:1, Masseverhältnis) ersetzt wurde, der auf der Alq_3-Oberfläche abgeschieden wurde, abgedeckt mit gesputtertem ITO. Eine zweite Reihe von TOLEDs, die eine nichtmetallische Kathode aufweisen, wurde unter Verwendung von Zinkphthalocyanin (ZnPc) anstelle von CuPc unter der oberen ITO-Schicht hergestellt. Schließlich wurde in einer dritten Reihe von Vorrichtungen die CuPc-Elektroneninjektionsschicht durch eine 60 Å dicke Schicht aus 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) ersetzt, für das bereits früher gezeigt wurde, dass es für den Schutz eines darunter liegenden organischen Films vor den Schäden brauchbar ist, die ansonsten während des Sputterings hervorgerufen werden können. V. Bulovic, P. Tian, P.E. Burrows. M.R. Gokhale, und S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 70, 2954 (1997).

B. Beispiele für OLEDs, die eine Ladungsträgerschicht enthalten, die eine Material enthält, das Moleküle aufweist, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit haben (nicht erfindungsgemäß)

Experimentelles:

[0224] UV-Vis-Spektren wurden in einem Aviv-Spektralphotometer, Modell 14DS, aufgenommen. H-NMR-Spektren wurden in einem Bruker-250-Spektrometer aufgezeichnet. Photo- und Elektrolumineszenzspektren wurden mit einem Photon-Technology-International-Fluorimeter gemessen. Die Messungen der Stromstärke-Spannungs-Charakteristik erfolgten in einem Potentionstaten von EG&G Instruments, Modell 283. Schmelzpunkte wurden in einer Mel-Temp II-Vorrichtung ohne Kalibrierung bestimmt. Elementaranalysen wurden vom Atlantic Microlab, Inc. durchgeführt. Die massenspektroskopischen Analysen wurden in einer Festkörpersonde eines Hewlett-Packard-GC/MS-Spektrometers mit einem massenselektiven Detektor 5973 durchgeführt. Gradientensublimationen wurden in einem Dreizonenofen von Lindberg mit einem Basisvakuum von 10^{-3} Torr durchgeführt.

Chemikalien:

[0225] Verbindungen, die eine Reihe von Phenolderivaten einschließen, die eine Triarylamin-Gruppe tragen, von der man weiß, dass sie gute Lochtransporteigenschaften hat, wurden mit $Al(OPr)_3$ in Gegenwart von zwei Äquivalenten 8-Hydroxychinaldin umgesetzt, um Verbindungen zu erzeugen, die sowohl eine Elektronentransporteinheit als auch eine Lochtransporteinheit tragen. Die so hergestellten Verbindungen werden als Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb bezeichnet.

[0226] TPD und Alq_3 wurden unter Anwendung von literaturbekannten Verfahren synthetisiert und vor ihrer Verwendung sublimiert. Die Liganden 4-(N-Phenyl-2-naphthylamino)phenol, 3-Carbazolphenol, 4-Carbazolphenol und 4-Iminostilbenphenol wurden durch Ullmann-Kupplung der Iodanisole mit den entsprechenden Aminen hergestellt, auf die die Entfernung der Methoxy-Schutzgruppen mit BBr_3 folgte, wie in "Oleds Containing Thermally Stable Asymmetric Charge Carrier Materials", Nr. 08/929,029, beschrieben, eingereicht am 8. September 1997, die hier durch die Bezugnahme aufgenommen wird. 8-Hydroxychinaldin wurde von Aldrich

gekauft und so verwendet, wie es erhalten wurde.

Bis(2-methyl-8-chinolinato)[p-(N-phenyl-2-naphthylamino)phenolato]aluminium(III), Al-pNP:

[0227] Zu dem Gemisch aus $Al(OPr)_3$ (0,63 g, 3,1 mmol) und 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 3,2 mmol) wurden unter Argon 40 ml EtOH gegeben. Das Gemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt unter Erhalt einer grüngelben Lösung. Eine orangegelbe Lösung von 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 32, mmol) und p-(N-Phenyl-2-naphthylamino)phenol (1,45 g, 4,68 mmol) in 40 ml EtOH wurde dann an der Luft zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel von der gelben Lösung entfernt, und das gelbe glasartige Material wurden dann bei über 300°C sublimiert. Das bei der Sublimation zuletzt erhaltene gelbe kristalline Material wurde gesammelt und erneut sublimiert. Eine Analyse des resultierenden Materials ergab die folgenden Ergebnisse:
Ausbeute: 60%
Schmelzpunkt: 136–142°C
Elementarzusammensetzung (berechnet): C 77,2; H 4,93; N 6,43
Elementarzusammensetzung (gemessen): C 77,0; H 5,00; N 6,31
Massenspektroskopie: 653 (p), 342 (p-p-(N-Phenyl-2-naphthylamino)-phenol, 259 (p-(N-Phenyl-2-naphthylamino)-phenol), 159 (8-Hydroxychinaldin).

Bis(2-methyl-8-chinolinato)(p-carbazolphenolato)aluminium(III), Al-pCb:

[0228] Zu dem Gemisch aus $Al(OPr)_3$ (0,63 g, 3,1 mmol) und 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 3,2 mmol) wurden unter Argon 40 ml EtOH gegeben. Das Gemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt unter Erhalt einer grüngelben Lösung. Eine orangegelbe Lösung von 8-Hydroxychinaldin (0,51 g, 3,2 mmol) und p-Carbazolphenol (1,2 g, 4,6 mmol) in 40 ml EtOH wurde dann an der Luft zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel aus der gelben Lösung entfernt, und das gelbe glasartige Material wurden dann bei über 300°C sublimiert. Das bei der Sublimation zuletzt erhaltene gelbe kristalline Material wurde gesammelt und erneut sublimiert. Eine Analyse des resultierenden Materials ergab die folgenden Ergebnisse:
Ausbeute: 63%
Schmelzpunkt: 283°C
Elementarzusammensetzung (berechnet): C 75,9; H 4,69; N 6,98
Elementarzusammensetzung (gemessen): C 75,6; H 4,79; N 6,96
Massenspektroskopie: 601 (p), 343 (p-p-Carbazolphenolato), 259 (p-Carbazolphenol), 159 (8-Hydroxychinaldin).

Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(m-carbazolphenolato)aluminium(III), Al-mCb:

[0229] $Al(OPr)_3$ (0,28 g, 1,37 mmol) wurden unter Argon mit 8-Hydroxychinaldin (0,22 g, 1,38 mmol) in Ethanol (65 ml) vermischt. Das Gemisch wurde 2 h unter Ar unter Rückfluss erhitzt, und die resultierende gelbgrüne Lösung wurde an der Luft durch Celite filtriert, wodurch eine klare Lösung erhalten wurde. Eine Ethanollösung (30 ml) von 2-Methyl-8-chinolin (0,22 g, 1,38 mmol) und m-Carbazolphenol (0, 54 g, 2,1 mmol) wurde zugegeben, und die kombinierte gelbgrüne Lösung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Flüchtige Materialien wurden dann unter geringem Vakuum entfernt, und das glasartige Material wurde zweimal bei 280°C in einem Dreizonensublimator sublimiert, wobei ein hellgelber mikrokristalliner Feststoff erhalten wurde. Eine Analyse des resultierenden Materials ergab die folgenden Ergebnisse:
Ausbeute: 0,29 g (35%)
Schmelzpunkt: 280°C
Elementarzusammensetzung (berechnet): C 75,9; H 4,69; N 6,98
Elementarzusammensetzung (gemessen): C 75,1; H 4,72 N 6,90
Massenspektroskopie: 601 (p), 343 (p-m-Carbazolphenolato), 259 (m-Carbazolphenol), 159 (8-Hydroxychinaldin).

Herstellung der Vorrichtung und Charakterisierung:

[0230] Mit ITO beschichtete Borsilicatträger (100 Ω/□) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem Tensid, wonach mit entionisiertem Wasser gespült wurde, gereinigt. Sie wurden zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen und dann im N_2-Strom getrocknet.

[0231] Der Hintergrunddruck in dem Abscheidungssystem lag vor der Herstellung der Vorrichtung bei maximal 7×10^{-7} Torr oder darunter, und während der Filmabscheidung lag der Druck im Bereich von 5×10^{-7} bis 2×10^{-6} Torr. Die Verbindungen, die für die Konstruktion der OLEDs verwendet wurden, wurden aus Tantalschiffchen, die mit einer Widerstandsheizung beheizt wurden, auf den Träger aufgedampft, dessen Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur gehalten wurde. Zunächst wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 4 Å unter Erhalt eines Films mit einer Dicke von 300 Å abgeschieden, worauf eine Schicht aus dem Elektronentransportmaterial (Alq_3, Alx_3) mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 40 Å/s unter Erhalt einer Schicht mit einer Dicke von 450 Å abgeschieden wurde. Für farbstoffdotierte OLEDs wurden das Elektronentransportmaterial und der Farbstoff gleichzeitig mit der gewünschten Geschwindigkeit abgeschieden.

[0232] Die Kammer wurde belüftet, und Schattenmasken wurden direkt auf die Träger aufgebracht. Magnesium und Silber wurden dann gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von üblicherweise 3 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht betrug typischerweise 500 Å. Anschließend wurden die Vorrichtungen mit 1000 Å Ag mit einer Abscheidungsgeschwindigkeit von 1 bis 4 Å/s bedeckt.

[0233] Drei Typen von OLEDs wurden hergestellt, die Moleküle aufweisen, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen:
Typ SH-A: ITO\TPD (300 Å)\HET\Mg-Ag (500 Å)\Ag (1000 Å)
Typ SH-B: ITO\HET\Alq_3 (450 Å)\Mg-Ag (500 Å)\Ag (1000 Å)
Typ DH: ITO\TPD (300 Å)\HET\Alq_3\Mg-Ag (500 Å\Ag (1000 Å),
worin HET eine Ladungsträgerschicht bedeutet, die ein Material einschließt, das Moleküle enthält, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, wie Al-pNP oder Al-pCb. Zusätzlich wurde eine TPD/Alq_3-OLED typischerweise zur gleichen Zeit wie die OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH zur Verwendung als Referenz hergestellt. Die Vorrichtungen wurden an der Luft innerhalb von fünf Stunden nach ihrer Herstellung charakterisiert.

Ergebnisse der Experimente:

[0234] Jede erzeugte OLED hat eine Heterostruktur, die eine Ladungsträgerschicht aufweist, die ein Material umfasst, das Moleküle enthält, die mindestens eine Elektronentransporteinheit und mindestens eine Lochtransporteinheit aufweisen, das auch ein emissionsfähiges Material ist.

[0235] Die Absorptionsspektren und Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) von Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb, gelöst in CH_2Cl_2, werden in Fig. B1 gezeigt. Alle drei Verbindungen zeigen Absorption im Bereich von 280 bis 380 nm. Die Carbazolderivate Al-pCb und Al-mCb zeigen eine starke blaue Emission bei etwa 360 nm, und Al-pCb hat eine Emission von geringer Energie bei 480 nm. Al-pNP zeigt eine einzelne starke blaue Emission bei etwa 440 nm, was auf die potentielle Anwendung dieses Materials als blau emittierendes Material hinweist.

[0236] Zur Prüfung der Eigenschaften dieser drei neuen Materialien wurden verschiedene OLED-Typen mit Al-pNP und Al-pCb hergestellt. Wie oben beschrieben wurden drei OLED-Typen für jedes Material hergestellt, Typ SH-A, SH-B und DH. Filme aus TPD und Al-pCb wurden ebenfalls auf einem Träger abgeschieden. Diese Filme wurden unter Verwendung von Ultraviolettstrahlung angeregt, und die Absorption und PL-Emission wurden gemessen.

[0237] Fig. B2 zeigt die Elektrolumineszenzspektren (EL-Spektren) von OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH, die mit Al-pNP erzeugt wurden, und die PL-Spektren einer OLED vom Typ SH-A, von Al-pNP in CH_2Cl_2 und eines TPD-Films. Fig. B3 zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH, die mit Al-pNP hergestellt wurden, sowie einer Referenz-OLED, die eine TPD-HTL und eine Alq_3-ETL aufweist. Tabelle B1 fasst die Ausbeute, die PL- und EL-Daten der OLEDs zusammen, die mit Al-pNP erzeugt wurden. In den Fig. B2 und Fig. B3 und Tabelle B1 bezieht sich "SH-A" auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL und eine Al-pNP-ETL aufweist (300/Å TPD/1000 Å Al-pnP). "SH-B" bezieht sich auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine Al-pNP-HTL und eine Alq_3-ETL aufweist (300 Å Al-pNP/450 Å Alq_3). "DH" bezieht sich auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL, eine separate Al-pNP-Emissionsschicht und eine Alq_3-ETL aufweist (300 Å TPD/200 Å Al-pNP/450 Å Alq_3). Die Zeile mit der "Referenzausbeute" in Tabelle B1 bezieht sich auf die Ausbeute einer Referenz-SH-OLED mit einer TPD-HTL und einer Alq_3-ETL (300 Å TPD/450 Å Alq_3), die zur gleichen Zeit wie die OLED ganz oben in der Spalte erzeugt wurde. Die Maxima, die in Tabelle B1 angegeben werden, sind Maxima im sichtbaren Bereich und können breite Maxima sein, die nicht dem höchsten Peak in Fig. B2 entsprechen.

[0238] Wie in Tabelle B1 gezeigt, ist die SH-A-OLED mit Al-pNP ineffizient und weist eine niedrige Ausbeute von 0,0005% auf, obwohl die niedrige Ausbeute in gewissem Umfang durch Verunreinigungen erklärt werden kann, worauf die niedrige Referenzausbeute der Referenz-OLED hinweist. Die SH-A-OLED mit Al-pNP emittiert weißes Licht. Die SH-B-OLED mit Al-pNP hat eine bessere Ausbeute von 0,02%. Die DH-OLED mit Al-pNP hat eine noch bessere Ausbeute von 0,05% und eine verbesserte I-V-Charakteristik, was in Fig. B3 veranschaulicht wird. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Al-pNP gewisse Lochtransporteigenschaften aufweist, aber im Festkörper ein schlecht emittierendes Material ist.

Tabelle B1

Struktur	SH-A	SH-B	DH
Ausbeute (%)	0,0005	0,02	0,05
Ausbeute (%) (Referenz)	0,02	0,1	0,1
PL (nm)	565	519	518
EL (nm)	525	514	520

[0239] Fig. B4 zeigt die I-V-Charakteristik von OLEDs vom Typ SH-A, SH-B und DH(2), hergestellt mit Al-pCb, sowie einer Referenz-OLED, die eine TPD-HTL und eine Alq_3-ETL aufweist. Fig. B5 zeigt die EL-Spektren einer OLED vom Typ DH(2) und einer Referenz-OLED, und die PL-Spektren einer OLED vom Typ DH(2) und eines Al-pCb-Filmes. Tabelle B2 fasst die Ausbeute, die PL-Daten und die EL-Daten von OLEDs zusammen, die mit Al-pCb erzeugt wurden. In Fig. B4 und Fig. B5 und Tabelle B2 bezieht sich "SH-A" auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL und eine Al-pCb-ETL aufweist (300 Å Al-pCb/500 Å Al-pCb). "SH-B" bezieht sich auf eine Einfachheterostruktur-OLED, die eine Al-pCb-HTL und eine Alq_3-ETL aufweist (300 Å Al-pCb/450 Å Alq_3). "DH(1) bezieht sich auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL, eine separate Al-pCb-Emissionsschicht und eine Alq_3-ETL aufweist (300 Å TPD/450 Å Al-pCb/450 Å Alq_3). "DH(2)" bezieht sich auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die die gleichen Materialien wie DH(1) aufweist, die jedoch in einer anderen Dicke abgeschieden worden sind (300 Å TPD/410 Å Al-pCb/40 Å Alq_3). Die Zeile mit der "Referenzausbeute" in Tabelle B2 bezieht sich auf die Ausbeute einer Referenz-SH-OLED mit einer TPD-HTL und einer Alq_3-ETL (300 Å TPD/450 Å Alq_3), die zur gleichen Zeit wie die OLED ganz oben in der Spalte hergestellt wurde.

[0240] Die Anwendung von Al-pCb in OLEDs der Typen SH-A, SH-B und DH führte zu Ergebnissen, die besser waren als die Ergebnisse für Al-pNP, sowohl hinsichtlich der Farbe als auch des Wirkungsgrads. Das PL-Spektrum des Al-pCb-Films, das in Fig. B5 gezeigt wird, ähnelt dem PL-Spektrum von Al-pCb in einer CH_2Cl_2-Lösung, das in Fig. B1 gezeigt wird, hat die gleiche blaue Emission und hat eine Intensität, die vergleichbar ist mit der Intensität von Alq_3. Wie in Fig. B5 und Tabelle B2 gezeigt, hat die DH(2)-OLED mit Al-pCb eine blaue Emission mit einem Peak bei etwa 500 nm.

Tabelle B2

Struktur	SH-A	SH-B	DH(1)	DH(2)
Ausbeute (%)	0,03	0,001	0,11	0,02
Ausbeute (%) (Referenz)	0,14	0,14	0,14	0,14
PL (nm)	480	509	495	480
EL (nm)	500	518	518	500

[0241] Der Quantenwirkungsgrad und die Farbreinheit der DH(2)-OLED mit Al-pCb wurde durch die Farbstoffdotierungstechnik weiter verbessert. Fig. B6 zeigt die PL-Spektren von Perylen in einer CH_2Cl_2-Lösung und

einer DH(2)-OLED mit Al-pCB, die homogen mit 1% Perylen dotiert ist, und das EL-Spektrum dieser OLED. Fig. B7 zeigt die I-V-Charakteristik einer DH(2)-OLED mit Al-pCb, die homogen mit 1% Perylen dotiert ist, und einer TPD/Alq_3-OLED, in der das Alq_3 mit 1% Perylen dotiert ist. Tabelle B3 zeigt die Ausbeute, die PL-Daten und die EL-Daten für OLEDs, die mit Al-pCb hergestellt wurden. In den Fig. B6 und Fig. B7 und in Tabelle B3 bezieht sich "DH(2)" auf eine Doppelheterostruktur-OLED, die eine TPD-HTL, eine Schicht aus Al-pCb, die gleichmäßig mit 1% Perylen dotiert ist, als separate Emissionsschicht, und eine Alq_3-ETL aufweist (300 Å TPD/400 Å 1% Perylen-Al-pCb/50 Å Alq_3). Die Zeile mit der "Referenzausbeute" in Tabelle B3 bezieht sich auf die Ausbeute einer Referenz-SH-OLED mit einer TPD-HTL und einer Alq_3-ETL (300 Å TPD/450 Å Alq_3), die zur gleichen Zeit wie die OLED ganz oben in der Spalte hergestellt wurde.

Tabelle B3

Struktur	DH(2)
Ausbeute (%)	0,05
Ausbeute (%) (Referenz)	0,12
PL (nm)	445
EL (nm)	455

[0242] Wenn die Al-pCb-Schicht homogen mit 1 Gew.-% Perylen dotiert ist, hat die OLED einen intensiveren blauen Hue-Wert in ihrem EL-Spektrum als dann, wenn die Al-pCb-Schicht nicht dotiert ist. Die λ_{max} (die Wellenlänge, die die größte Intensität hat) des EL-Spektrums der dotierten Vorrichtung war charakteristisch für die λ_{max} des PL-Spektrums von Perylen in Lösung, was in Fig. B6 gezeigt wird.

[0243] Der Quantenwirkungsgrad der dotierten Vorrichtung war 2,5-mal höher als der Quantenwirkungsgrad der undotierten Vorrichtung. Das EL-Spektrum der dotierten Vorrichtung hatte immer noch ein gewisses Tailing in den grünen Bereich des Spektrums aufgrund des unvollständigen Quenchings der Emission des Wirts. Dies weist auf eine gewisse Ineffizienz bei den Energietransferprozessen vom Wirts auf die Dotierungsmoleküle hin.

[0244] Die vorliegende Erfindung kann auch mit anderen blauen Dotierungsmitteln verwendet werden, wie Cumarin 1, oder mit Dotierungsmitteln, die andere Farben emittieren, wie grün (d.h. Cumarin 6) oder rot (d.h. 1,3-Bis[4-(dimethylamino)-2-hydroxyphenyl]-2,4-dihydroxycyclobutendiyliumdihydroxid).

C. Beispiele für OLEDs, die eine Emissionsschicht aufweisen, die ein Dotierungsmittel auf Azlactonbasis enthalten (nicht erfindungsgemäß)

[0245] Die Verfahren, die für die Herstellung Organischer Lichtemittierender Vorrichtungen (OLEDs) angewendet wurden, werden im Folgenden beschrieben.

[0246] Das Lochtransportmaterial TPD und das Elektronentransportmaterial Alq_3 wurden unter Anwendung von bekannten Verfahren synthetisiert und vor der Verwendung sublimiert.

[0247] Verbindung 1: Hippursäure (40,0 g, 0,22 mol), Benzaldehyd (25,0 g, 0,24 mol), Natriumacetat (16,0 g, 0,24 g) und wasserfreie Essigsäure (120 ml, 1,2 mol) wurden vermischt und 3 Tage gut gerührt. Das resultierende gelbe Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (1 l) gegeben, und der gelbe Feststoff wurde durch Filtration gesammelt. Nach der Kristallisation aus Aceton (2 l) wurden gelbe Nadeln (48 g) gesammelt. Ausbeute: 88%. Smp.: 162–163°C, Anal. berechnet: C 77,1; H 4,45, N 5,62. Gefunden: C 76,2, H 4,47, N 5,55. M.S.: 249 (P), 105 (PhCO), 77 (Ph). NMR (25°C, $CDCl_3$): 8,15–8,30 (m), 7,47–7,65 (m).

[0248] Verbindung 2: Hippursäure (5,0 g, 27,9 mmol), p-Hydroxybenzaldehyd (3,70 g, 30,3 mmol), Natriumacetat (2,0 g, 30 mmol) und wasserfreie Essigsäure (20 ml, 212 mmol) wurden vermischt und einen Tag gut gerührt. Das resultierende gelbe Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser gegeben (0,2 l), und der gelbe Feststoff wurde durch Filtration gesammelt. Nach der Kristallisation aus Aceton wurden gelbe Kristalle gesammelt. M.S.: 307 (P), 265 (P-CH_3COO+H), 105 (PhCO), 77 (Ph). NMR (25°C, $CDCl_3$): 8,25 (d, 8,8 Hz), 8,18 (d, 8,0 Hz), 7,50–7,66 (m), 7,20–7,26 (m), 2,34 (s, Me).

[0249] Verbindung 3: Hippursäure (5,00 g, 27,9 mmol), p-Dimethylaminobenzaldehyd (4,38 g, 29,4 mmol), Natriumacetat (2,0 g, 30 mmol) und wasserfreie Essigsäure (20 ml, 212 mmol) wurden vermischt und einen Tag gut gerührt. Das resultierende dunkelrote Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser gegeben (200 ml), und der rote Feststoff wurde durch Filtration gesammelt. Nach der Kristallisation aus Aceton und Sublimation (200°C) wurden rote Kristalle gesammelt. Ausbeute: 12%. Smp.: 211–213°C. Analyse berechnet: C 74,0; H 5,52; N 9,58. Gefunden: C 73,9; H 5,51; N 9,54. M.S.: 292 (P); 159 (P-PhCOCO), 105 (PhCO), 77 (Ph). NMR (25C, $CDCl_3$): 8,15 (dd, 8,3 Hz, 1,8 Hz), 7,46–7,56 (m), 7,22 (s), 6,82 (d, 8,75 Hz), 3,12 (s, Me).

[0250] Verbindung 4: Hippursäure (8,57 g, 47,8 mmol), p-tert.-Butylbenzaldehyd (8,0 ml, 47,8 mmol), Natriumacetat (3,2 g, 48,5 mmol) und wasserfreie Essigsäure (35 ml, 317 mmol) wurden vermischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende gelbe Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (150 ml) gegeben, und der gelbe Feststoff wurde durch Filtration gesammelt und durch Kristallisation aus Aceton und Sublimation (160°C) gereinigt. Ausbeute: 88%. Smp.: 142°C, Analyse berechnet: C 78,7; H 6,27; N 4,58. Gefunden: C 78,7; H 6,25; N 4,58. M.S.: 305 (P), 105 (PhCO), 77 (Ph), NMR (25°C, $CDCl_3$): 8,13–8,20 (m), 7,50–7,64 (m), 1,36 (s, Me).

[0251] Verbindung 5: Hippursäure (0,45 g, 2,5 mmol), 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd (0,50 g, 2,5 mmol), Natriumacetat (0,26 g, 3,9 mmol) und wasserfreie Essigsäure (10 ml, 106 mmol) wurden vermischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende rote Gemisch wurde zu kaltem entionisiertem Wasser (100 ml) gegeben, wobei sich ein rotes Öl bildete. Diethylether (30 ml) wurde verwendet, um das rote Produkt zu extrahieren. Das Lösemittel wurden dann entfernt, anschließend wurde die rote Flüssigkeit mit Toluol auf eine Kieselsäuregel-Säule gegeben. Das tiefrote Eluat wurde gesammelt, und nachdem das Lösemittel entfernt war, wurde eine rote Flüssigkeit erhalten, (0,52 g).

[0252] Verbindung 6: 4-Nitrohippursäure (2,25 g, 10,0 mmol), p-Dimethylaminobenzaldehyd (1,53 ml, 10,2 mmol), Natriumacetat (0,75 g, 11,4 mmol) und wasserfreie Essigsäure (40 ml, 424 mmol) wurden gemischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende tiefrote Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (150 ml) gegeben, und der schwarze Feststoff wurde durch Filtration gesammelt und durch Kristallisation aus Aceton und Sublimation (190°C) gereinigt. M. S.: 337 (P), 159 (P-NO_2PhCOCO). NMR (25°C, $CDCl_3$): 8,29 (q, 8,5 Hz), 8,12 (d, 8,0 Hz), 7,26 (d, 11 Hz), 6,74 (d, 8,5 Hz), 3,12 (s, Me).

[0253] Verbindung 7: N-Acetylglycin (2,02 g, 17,3 mmol), p-Dimethylaminobenzaldehyd (2,49 g, 16,7 mmol), Natriumacetat (0,91 g, 13,8 mmol) und wasserfreie Essigsäure (10 ml, 106 mmol) wurden vermischt und zwei Tage gut gerührt. Das resultierende dunkelrote Gemisch wurde in kaltes entionisiertes Wasser (150 ml) gegeben, und der rötliche Feststoff wurde durch Filtration gesammelt und durch Kristallisation aus Aceton gereinigt.

[0254] OLEDs wurden unter Anwendung der folgenden Verfahren hergestellt:
Die ITO/Borsilicat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden fünf Minuten durch Ultraschallbehandlung mit einem Tensid, wonach mit entionisiertem Wasser gespült wurde, gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0255] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag normalerweise bei 7×10^{-7} Torr oder darunter, und der Druck während der Abscheidung lag bei etwa 5×10^{-7} bis $1{,}1 \times 10^{-6}$ Torr.

[0256] Alle Chemikalien wurden in verschiedenen Tantalschiffchen mit einer Widerstandsheizung erhitzt. Als erstes wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 4 Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde typischerweise auf 300 Å eingestellt.

[0257] Die Elektronentransportschicht Alq_3 wurde mit der Verbindung 3 dotiert. Typischerweise wurde das Dotierungsmittel erst verdampft, wenn die Träger bedeckt waren. Nachdem die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels stabilisiert war, wurde das Wirtsmaterial mit einer bestimmten Geschwindigkeit verdampft. Der Überzug über den Trägern wurde dann geöffnet, und der Wirt und der Gast wurden in der gewünschten Konzentration abgeschieden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels betrug üblicherweise 0,1–0,2 Å/s. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf 450 Å eingestellt.

[0258] Die Träger wurden dann an die Luft gebracht, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgebracht. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl erzeugt und enthalten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Für die weitere Beschichtung wurden die Träger dann wieder unter ein Vakuum gesetzt.

[0259] Magnesium und Silber wurden mit einer Geschwindigkeit von 2,6 Å/s gleichzeitig abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht lag typischerweise bei 500 Å. Abschließend wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit im Bereich von einem bis vier Å/s abgeschieden.

[0260] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von fünf Stunden nach der Herstellung charakterisiert. Typischerweise wurden Elektrolumineszenzspektren, I-V-Kurven und Quantenausbeuten auf der Vorderseite gemessen.

[0261] Die Spektren der dotierten Vorrichtung, die Verbindung 3 als Dotierungsmittel enthält, und einer nicht dotierten Alq_3-Vorrichtung werden in Fig. C1 gezeigt. Die Emission dieser Vorrichtung stammt von der als Dotierungsmittel verwendeten Verbindung 3.

[0262] Die I-V-Charakteristik der Vorrichtung, die in Fig. C2 gezeigt werden, zeigen nicht nur, dass die Verbindung in einer OLED verwendet werden kann, sondern auch, dass derartige Verbindungen imstande sind, bei einer gegebenen Spannung für eine größere Stromstärke zu sorgen.

D. Beispiele für OLEDs, die eine Emissionsschicht aufweisen, die eine phosphoreszierende Dotierungsverbindung enthält (nicht erfindungsgemäß)

[0263] Für die Herstellung der Organischen Lichtemittierenden Vorrichtungen (OLEDs) wurden die folgenden Verfahren eingesetzt:
Das Lochtransportmaterial TPD und das Elektronentransportmaterial Alq_3 wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt, sie wurden vor ihrer Verwendung sublimiert. Das Dotierungsmittel PtOEP wurde von Porphyrin Products, Inc., Logan UT. gekauft und so verwendet, wie es erhalten wurde.

[0264] OLEDs wurden unter Anwendung der folgenden Verfahren hergestellt:
Die ITO/Borsilikat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem Tensid und anschließendes Spülen mit entionisiertem Wasser gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0265] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag normalerweise bei 7×10^{-7} Torr oder darunter, und der Druck während der Abscheidung lag im Bereich von 5×10^{-7} bis $1{,}1 \times 10^{-6}$ Torr.

[0266] Alle Chemikalien wurden in verschiedenen Tantalschiffchen mit einer Widerstandsheizung erhitzt. Zunächst wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von einem bis vier Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde typischerweise auf 300 Å eingestellt.

[0267] Die Elektronentransportschicht Alq_3 wurde mit PtOEP dotiert. Typischerweise wurde das Dotierungsmittel erst verdampft, wenn die Träger bedeckt waren. Nachdem sich die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels stabilisiert hatte, wurde das Wirtsmaterial mit einer bestimmten Geschwindigkeit verdampft. Die Abdeckung über den Trägern wurde dann geöffnet, und der Wirt und der Gast wurden in der gewünschten Konzentration abgeschieden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels betrug normalerweise 0,1–0,2 Å/s. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf etwa 450 Å eingestellt.

[0268] Die Träger wurden aus dem Abscheidungssystem entfernt, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgelegt. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl hergestellt und enthielten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Die Träger wurden dann für die weitere Beschichtung wieder in das Vakuum eingebracht.

[0269] Magnesium und Silber wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von üblicherweise 2,6 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht lag typischerweise bei 5001. Schließlich wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit im Bereich von einem bis vier Å/s abgeschieden.

[0270] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von fünf Stunden nach der Herstellung charakterisiert. Typischerweise wurden Elektrolumineszenzspektren, I-V-Kurven und Quantenausbeuten auf der Vorderseite gemessen.

E. Beispiele für OLEDs, die eine Emissionsschicht enthalten, die ein phosphoreszierendes Dotierungsmittel mit reduzierter Symmetrie enthält (nicht erfindungsgemäß)

[0271] Das Lochtransportmaterial TPD und das Elektronentransportmaterial Alq_3 wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt, sie wurden vor ihrer Verwendung sublimiert. Das Dotierungsmittel PtDPP und weitere Porphyrinverbindungen, die auch platinhaltig sein können, wurden wie weiter unten beschrieben hergestellt.

[0272] OLEDs wurden unter Anwendung der folgenden Verfahren hergestellt:
Die ITO/Borsilikat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem Tensid und anschließendes Spülen mit entionisiertem Wasser gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0273] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag normalerweise bei 7×10^{-7} Torr oder darunter, und der Druck während der Abscheidung lag bei etwa 5×10^{-7} bis $1{,}1 \times 10^{-6}$ Torr.

[0274] Alle Chemikalien wurden in verschiedenen Tantalschiffchen mit einer Widerstandsheizung erhitzt. Zunächst wurde TPD mit einer Geschwindigkeit von einem bis vier Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde typischerweise auf 300 Å eingestellt.

[0275] Die Elektronentransportschicht Alq_3 wurde mit dem Dotierungsmittel, beispielsweise PtDPP, dotiert. Typischerweise wurde das Dotierungsmittel erst verdampft, wenn die Träger bedeckt waren. Nachdem sich die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels stabilisiert hatte, wurde das Wirtsmaterial mit einer bestimmten Geschwindigkeit verdampft. Die Abdeckung über den Trägern wurde dann geöffnet, und der Wirt und der Gast wurden in der gewünschten Konzentration abgeschieden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Dotierungsmittels betrug normalerweise 0,1–0,2 Å/s. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf etwa 450 Å eingestellt.

[0276] Die Träger wurden aus dem Abscheidungssystem entfernt, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgelegt. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl hergestellt und enthielten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Die Träger wurden dann für die weitere Beschichtung wieder in das Vakuum eingebracht.

[0277] Magnesium und Silber wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von üblicherweise 2,6 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag variierte im Bereich von 7:1 bis 12:1. Die Dicke dieser Schicht lag typischerweise bei 500 Å. Schließlich wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit im Bereich von einem bis vier Å/s abgeschieden.

[0278] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von fünf Stunden nach der Herstellung charakterisiert. Typischerweise wurden Elektrolumineszenzspektren, I-V-Kurven und Quantenausbeuten auf der Vorderseite gemessen.

Synthesen der Verbindungen und ihre Charakterisierung

2,2'Dipyrrylmethan wurde unter Anwendung eines modifizierten, in der Literatur beschriebenen Verfahrens hergestellt (Aust. J. Chem., 1969, 22, 229–249):
2,2'-Dipyrrylthion. Zu einer kräftig gerührten Lösung von 7,0 ml (90 mmol) Thiophosgen in 150 ml trockenem THF bei 0°C wurden tropfenweise 12,5 g (186 mmol) Pyrrol gegeben. Nach 30 min wurde Methanol (20 ml) zugegeben, und das Gemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Das resultierende Gemisch wurde dann bis zur Trockene eingedampft. Dieses Rohmaterial wurde im nächsten Herstellungsschritt ohne weitere Reinigung verwendet.
2,2'-Dipyrrylketon. Zu dem oben erwähnte Rohthion in 200 ml 95%igem EtOH, das 10 g KOH enthielt, wurden bei 0°C langsam 17 ml H_2O_2 (30%) gegeben. Das Gemisch wurde 2 h bei 0°C und dann 30 min bei 60°C gerührt, anschließend wurde es auf 1/5 seines ursprünglichen Volumens aufkonzentriert. 100 ml H_2O wurden zugegeben, und der Niederschlag wurde gefiltert, mit kaltem EtOH gewaschen und unter Erhalt des Produkts getrocknet (5,6 g, 39% vom Thiophosgen), das für den nächsten Schritt rein genug war.
2,2'-Dipyrrylmethan. Zu einer Lösung von 3,3 g (20,1 mmol) 2,2'-Dipyrrylketon in 200 ml 95%igem Ethanol, das 3,3 ml Morpholin enthielt, wurde unter Rückfluss und unter N_2 in mehreren Portionen (1,7 g × 6) $NaBH_4$ gegeben. 10 min nach jeder Zugabe wurden 3 ml H_2O zugegeben. Nach der letzten Zugabe wurde das Gemisch weitere 2 h unter Rückfluss gehalten. Dann wurden 300 ml H_2O zugegeben, und das Gemisch wurde mehrmals

mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und unter Erhalt eines zähflüssigen Öls aufkonzentriert, das mit Hexan extrahiert wurde, bis der Extrakt bei TLC keine größere Menge des Produkts mehr zeigte. Die kombinierten Hexan-Extrakte wurden unter Erhalt von 2,3 g (78%) blassgelber Kristalle als Produkt aufkonzentriert.

Allgemeine Synthese von 5,15-meso-Diphenylporphyrinen:

2,2'-Dipyrrylmethan (0,5 g, 3,42 mmol) und eine äquimolare Menge des Aldehyds wurden in 500 ml trockenem CH_2Cl_2 aufgelöst. Die Lösung wurde 15 min mit N_2 gespült. Trifluoressigsäure (154 µl, 2,6 mmol) wurden dann durch eine Spritze zugegeben, und das Gemisch wurde 3 h unter N_2 in Abwesenheit von Licht gerührt. 2,3-Dichlor-5,6-dicyanochinon (1,04 g, 4,6 mmol) wurde zugegeben, und es wurde weitere 30 min gerührt. Die resultierende dunkle Lösung wurde auf 1/3 ihres ursprünglichen Volumens aufkonzentriert und dann mit Hexan auf eine mit Kieselgel gepackte Säule geschüttet. Die Elution mit CH_2Cl_2 lieferte eine purpurfarbene Bande, die unter Erhalt von purpurfarbenen Feststoffen aufkonzentriert wurde, die dann filtriert und mit Ethanol und anschließend mit Hexan gewaschen wurden. Die Feststoffe waren rein genug für die Photolumineszenzmessungen.
5,15-memo-Diphenylporphyrin (H_2DPP): Ausbeute: 0,63 g, 80%, MS (EI) m/z (relative Intensität) 462 (M^+, 100), 386 (50), 368 (30), 313 (25), 231 (50).
5,15-memo-Bis(pentafluorphenyl)porphyrin (H_2BPFPP): Ausbeute: 0,05 g, 5%, MS (EI), m/z (relative Intensität) 642 (M^+, 100), 623 (8), 602 (8), 368 (45), 321 (35), 236 (40).
5,15-memo-Bis(4-cyanophenyl)porphyrin (H_2BCPP): Ausbeute: 0,09 g, 10% MS (EI), m/z (relative Intensität) 512 (M^+, 100), 411 (50), 368 (35), 355 (40), 294 (45), 281 (50).
5,15-memo-Bis(4-anisyl)porphyrin (H_2BAP): Ausbeute: 0,09 g, 10%, MS (EI) m/z (relative Intensität) 522 (M^+, 8), 416 (100), 401 (20), 372 (23).
Platin(II)-5,15-memo-diphenylporphyrin (PtDPP). Ein Gemisch aus H_2DPP (0,05 g, 0,11 mmol) und $Pt(PhCN)_2Cl_2$ (0,1 g, 0,22 mmol) in 10 ml trockenem Toluol wurde 24 h unter N_2 unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende Lösung wurde vollständig unter Vakuum getrocknet, um Spuren von PhCN zu entfernen. Der dunkle Feststoff wurde in CH_2Cl_2 gelöst und unter Verwendung von Hexan:CH_2Cl_2 (1:1, V/V) als Elutionsmittel chromatographiert, wobei ein roter Feststoff als Produkt erhalten wurde (0,04 g, 56%). ^{1}H-NMR: δ 10,15 (s, 2H), 9,207 (dd, 4H, J_1 = 12 Hz, J_2 = 7,5 Hz), 8,93 (dd, 4H, J_1 = 12 Hz, J_2 = 7,5 Hz), 8,18 (m, 4H), 7,77 (m, 6H).%, MS (EI) m/z (relative Intensität) 655 (M^+, 100), 577 (30), 326 (50), 288 (35).

F. Beispiele für OLEDs, die eine Lochtransportschicht aufweisen, die aus einem glasartigen organischen Lochtransportmaterial besteht, das eine Verbindung mit einer symmetrischen Molekülstruktur enthält (nicht erfindungsgemäß)

[0279] ISB wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: In einen Rundkolben wurden Na-t-butoxid (4,25 g), Pd_2dba_3 (0,22 g), DPPF (Diphenylphosphinoferrocen 0,33 g) und 50 ml wasserfreies Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei 90°C unter Argon gerührt. Anschließend wurden Dibrombiphenyl (3,12 g) und Iminostilben (4,25 g) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 8 h gerührt, bis das Amin massenspektroskopisch nicht mehr nachweisbar war. Das Lösemittel wurde dann durch Strippen vom Reaktionsgemisch entfernt, und der rohe Rückstand wurde unter Vakuum getrocknet. Der getrocknete Rückstand wurde dann einer Gradientensublimation unter vermindertem Druck (10^{-4} Torr) unterzogen. Die Sublimation ergab 2,06 g reines Material, 36% der theoretischen Reaktionsausbeute.

[0280] IBD wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: 51 mmol (10,000 g) Iminodibenzyl wurden mit 17 mmol (6,94 g) 4,4'-Diisobiphenyl umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde zusammen mit 34 mmol (2,16 g) Kupferpulver, 68 mmol (9,398 g) Kaliumcarbonat, 2 mmol (0,530 g) 18-Krone-6-ether und 20 ml o-Dichlorbenzol in einen Rundkolben gegeben, der mit einem Kühler ausgestattet war. Der Kolben wurde auf 185°C erhitzt und dann 24 h unter Argon unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurden heiß filtriert, und das Filtrat wurde unter Vakuum gesetzt, um das Lösemittel zu entfernen. Der Rückstand ließ man durch eine kurze Säule von Kieselsäuregel in Toluol laufen. Das Lösemittel wurde dann vom Säulenfiltrat entfernt, und der zurückbleibende Feststoff wurde zur Reinigung bei 220°C unter einem Vakuum von 0,01 Torr sublimiert.

[0281] Das Elektronentransportmaterial Alq_3 sowie TPD und NPD wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt. Alle organischen Materialien wurden vor ihrer Verwendung sublimiert.

Verfahren:

[0282] ITO/Borsilikat-Träger (100 Ω/Quadrat) wurden durch fünfminütige Ultraschallbehandlung mit einem

Tensid und anschließendes Spülen mit entionisiertem Wasser gereinigt. Sie wurden dann zweimal 2 min in siedendem 1,1,1-Trichlorethan behandelt. Die Träger wurden dann zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Aceton und zweimal 2 min einer Ultraschallbehandlung mit Methanol unterzogen.

[0283] Der Hintergrunddruck vor der Abscheidung lag bei 8×10^{-7} Torr, und der Druck während der Abscheidung lag bei etwa 5×10^{-7} bis 2×10^{-6} Torr.

[0284] Die Chemikalien wurden aus mit einer Widerstandsheizung beheizten Tantalschiffchen sublimiert und dann mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 3,6 Å/s abgeschieden. Die Dicke wurde auf 300 Å eingestellt.

[0285] Die Elektronentransportschicht (Alq_3) wurde mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 1 bis 3,3 Å abgeschieden. Die Gesamtdicke dieser Schicht wurde auf 450 Å eingestellt.

[0286] Die Träger wurden dann an die freie Luft gebracht, und Masken wurden direkt auf die Träger aufgelegt. Die Masken wurden aus Folien aus nichtrostendem Stahl hergestellt und enthielten Löcher mit einem Durchmesser von 0,25, 0,5, 0,75 und 1,0 mm. Die Träger wurden dann für die weitere Beschichtung wieder in das Vakuum eingebracht.

[0287] Magnesium und Silber wurden gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von 2 Å/s abgeschieden. Das Verhältnis Mg:Ag betrug 9:1. Die Dicke dieser Schicht lag bei 500 Å. Schließlich wurden 1000 Å Ag mit einer Geschwindigkeit von 2,7 Å/s abgeschieden.

Eigenschaften der Vorrichtungen:

[0288] Die Vorrichtungen wurden innerhalb von einem Tag nach der Herstellung charakterisiert. I-V-Kurven, Quantenausbeuten und Leuchtdichte wurden gemessen. OLED-Daten, die von diesen gemessenen Größen abgeleitet sind, sind tabellarisch in Tabelle F2 enthalten. Die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik (I-V) dieser Vorrichtungen werden in den Fig. F1 und F2 gezeigt.

[0289] Fig. F1 zeigt die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik von OLEDs, die eine Einfachheterostruktur aufweisen, die eine ITO-Anode, eine HTL, eine Alq_3-ETL und eine Mg-Ag-Kathode umfasst, die wie weiter oben beschrieben nacheinander auf einen Träger aufgebracht worden sind. Vier verschiedene Diagramme werden für vier verschiedene HTL-Materialien, TPD, NPD, ISB und IDP, gezeigt. Die Stromstärke-Spannungskurven für TPD, NPD und ISB sind sehr ähnlich und zeigen, dass sich die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik der OLED nicht wesentlich ändern, unabhängig davon, ob die HTL TPD, NPD oder ISB ist. Die Stromstärke-Spannungskurve für IDB zeigt eine geringere Stromstärke als die Kurven für TPD, NPD und ISB, was darauf hinweist, dass IDB im Hinblick auf die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik eine weniger wünschenswerte HTL ist.

[0290] **Fig.** F2 zeigt die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik von OLEDs, die eine Einfachheterostruktur mit einer Lochinjektionsverstärkungsschicht aufweisen, die umfassen: eine ITO-Anode, eine CuPc-Lochinjektionsverstärkungsschicht, eine HTL, eine Alq_3-ETL und eine Mg-Ag-Kathode, die wie weiter oben beschrieben nacheinander auf einen Träger aufgebracht worden sind. Vier verschiedene Diagramme werden für vier verschiedene HTL-Materialien, TPD, NPD, ISB und IDP, gezeigt. Die Stromstärke-Spannungskurven für TPD, NPD und ISB sind sehr ähnlich und zeigen, dass sich die Stromstärke-Spannungs-Charakteristik der OLED nicht wesentlich ändert, unabhängig davon, ob die HTL aus TPD, NPD oder ISB besteht. Die Stromstärke-Spannungskurve für IDB zeigt eine geringere Stromstärke als die Kurven für TPD, NPD und ISB, was darauf hinweist, dass IDB im Hinblick auf die Stromstärke-Spannungs-Charakteristika eine weniger wünschenswerte HTL ist.

[0291] Die Fig. F1 und F2 zeigen für zwei verschiedene OLED-Konfigurationen, dass OLEDs, in denen ISB als HTL verwendet wird, eine Stromstärke-Spannungs-Charakteristik haben können, die der Stromstärke-Spannungs-Charakteristik der OLEDs ähnelt, in denen TPD oder NPD als HTL verwendet wird. Diese Ähnlichkeit, in Verbindung mit der höheren Tg von ISB und der längeren Lebensdauer, die für OLEDs erwartet wird, in denen ISB verwendet wird, weist darauf hin, dass ISB eine bessere HTL ergibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kathode einer optoelektronischen Vorrichtung, das die Sputterabscheidung einer elektrisch leitfähigen Oxidschicht auf einer organische Halbleiterschicht umfasst, wobei die organi-

sche Halbleiterschicht aus einer Polyacenverbindung, einem Phthalocyanin, einem Kupferphthalocyanin oder einem Zinkphthalocyanin besteht, wodurch an der Oberfläche der organischen Halbleiterschicht ein Grenzflächenbereich ausgebildet wird, der den Spannungsabfall über die beiden Schichten verringert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die elektrisch leitfähige Oxidschicht aus einem Halbleiter mit großer Bandlücke besteht, der eine Bandlücke von mindestens 1 eV aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Halbleiter mit großer Bandlücke eine Transmission von mindestens 50% für auftreffende und durchgelassene Strahlung aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die elektrisch leitfähige Oxidschicht eine Indiumzinnoxid-Schicht ist.

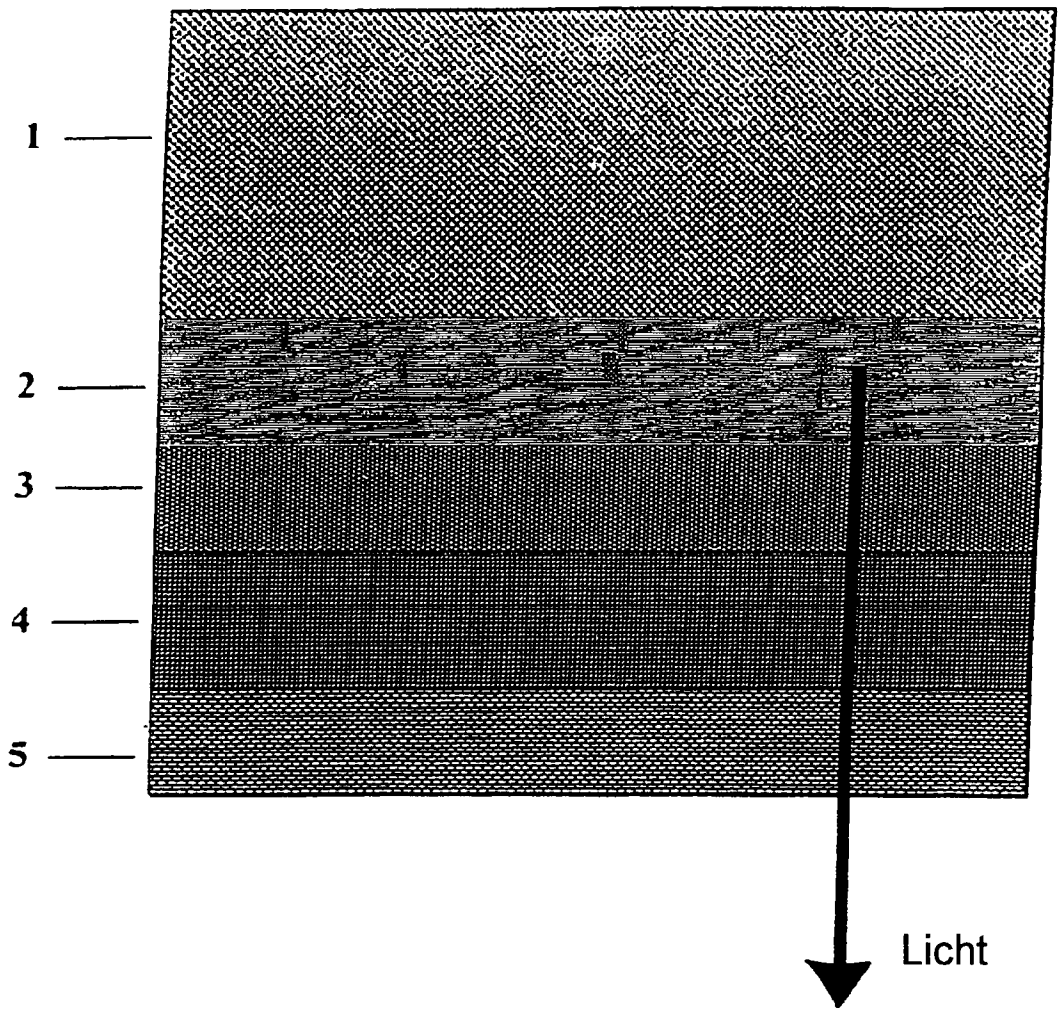
5. Verfahren zur Herstellung einer organischen Licht-emittierenden Vorrichtung, das die Herstellung einer Heterostruktur für die Erzeugung von Elektrolumineszenz umfasst und das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Kathode nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4 hergestellt wird.

Es folgen 38 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

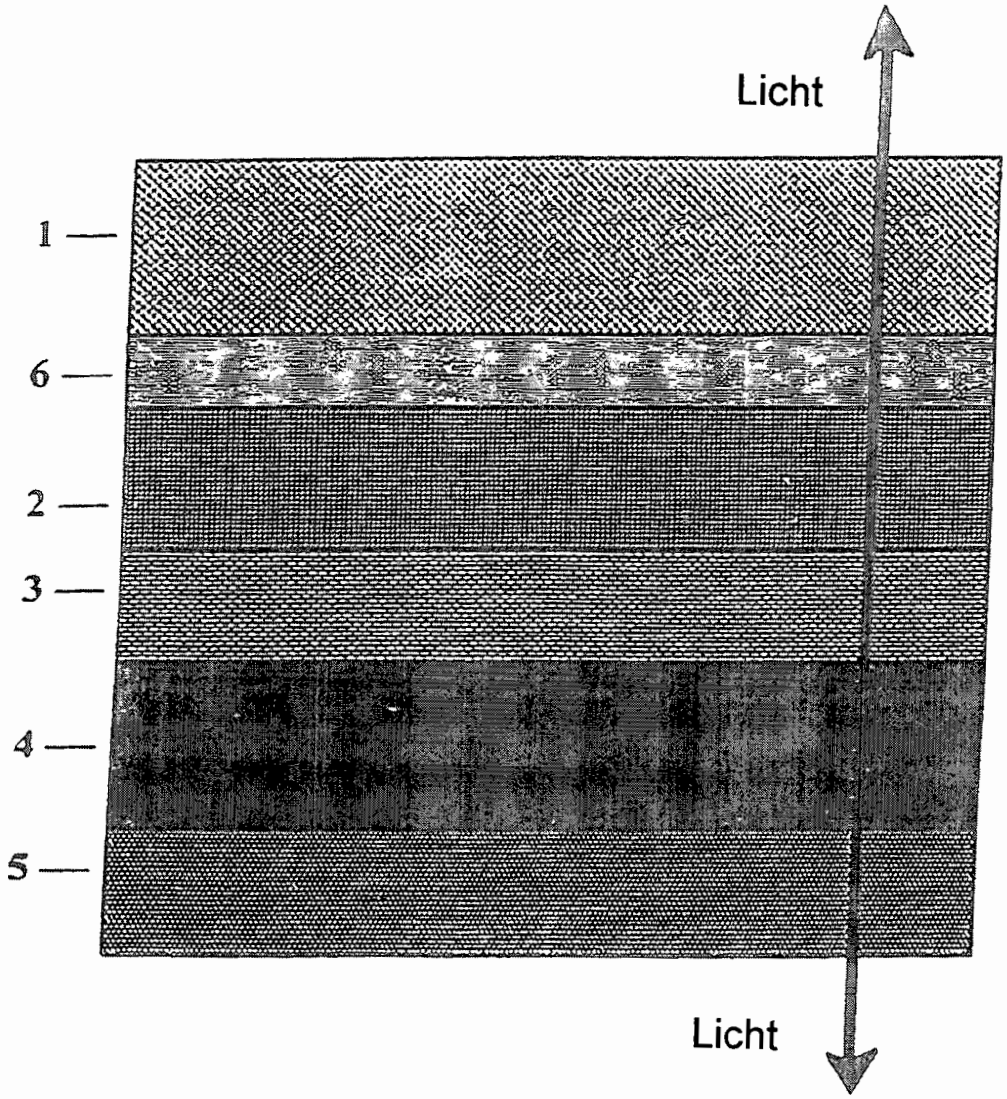
Figur A1

Standard-OLED (Stand der Technik)



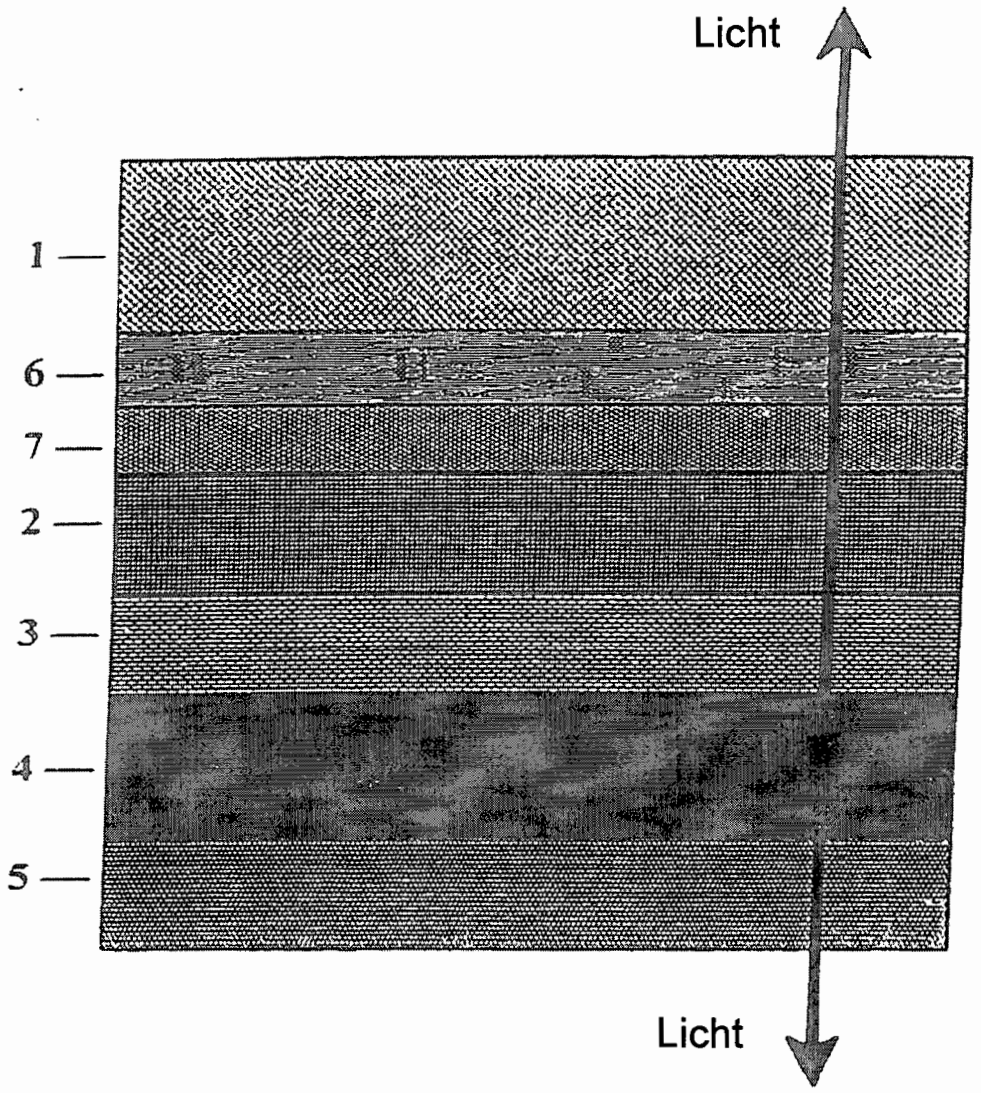
Figur A2a

Hochtransparente Vorrichtung

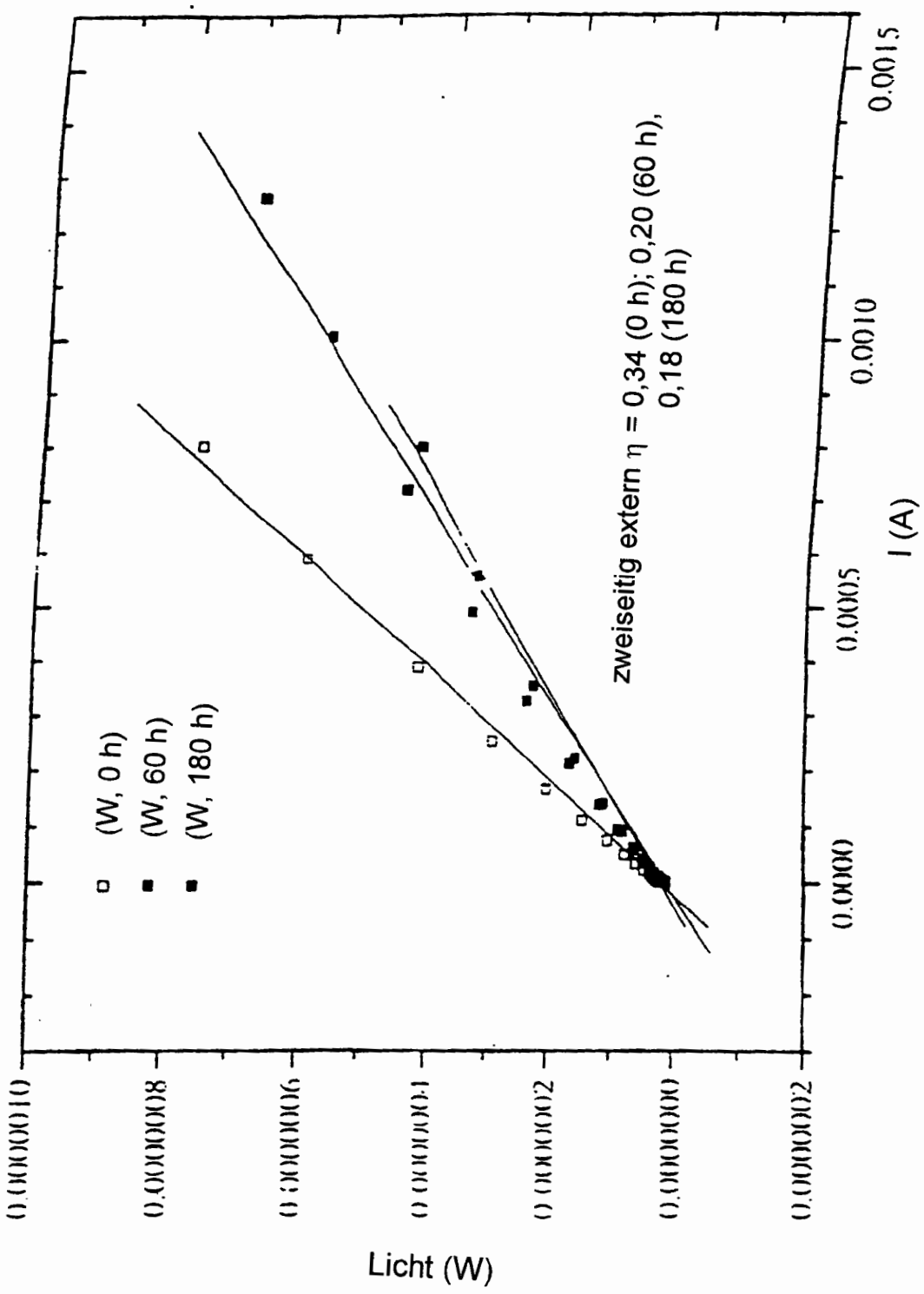


Figur A2b

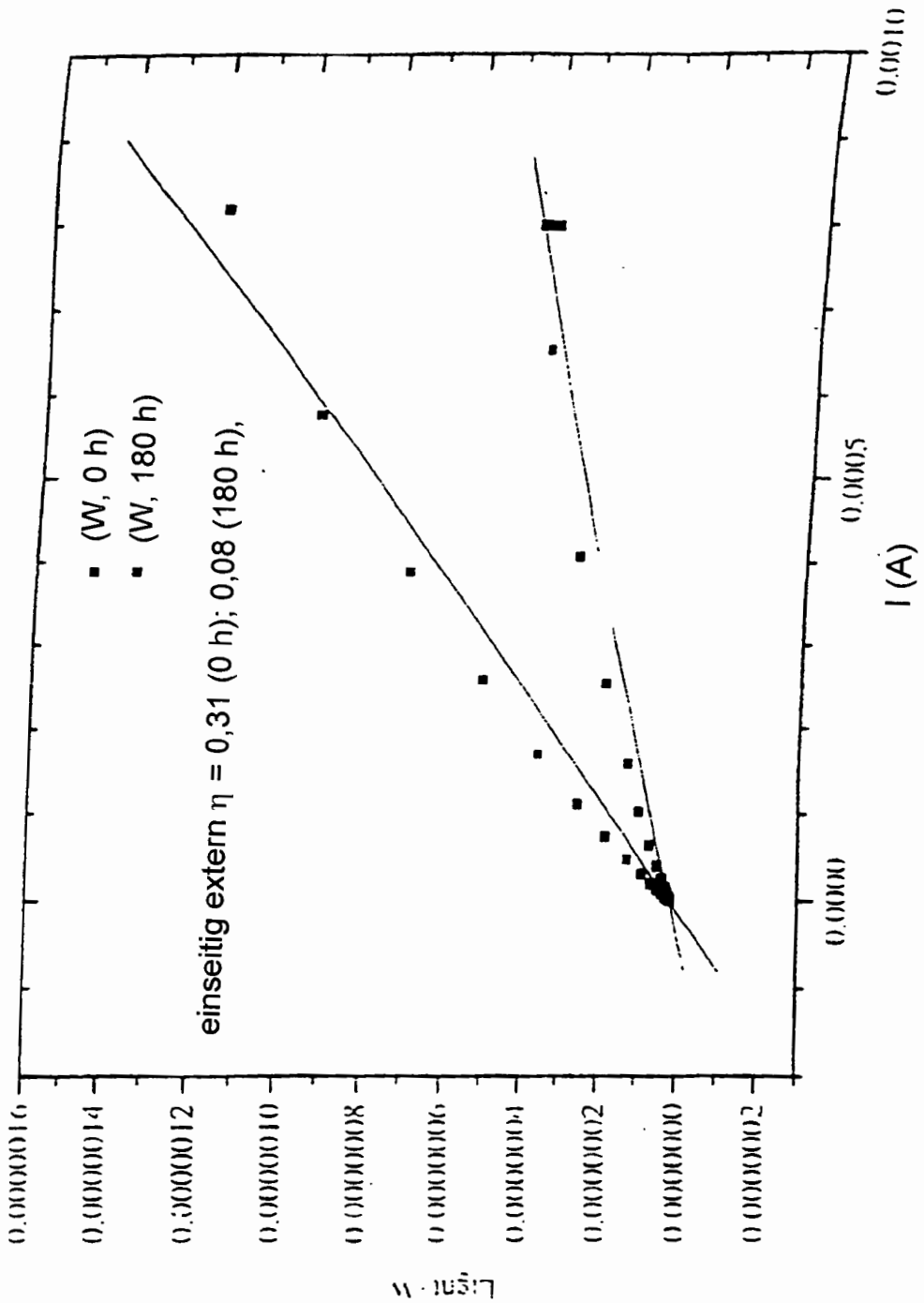
Hochtransparente Vorrichtung



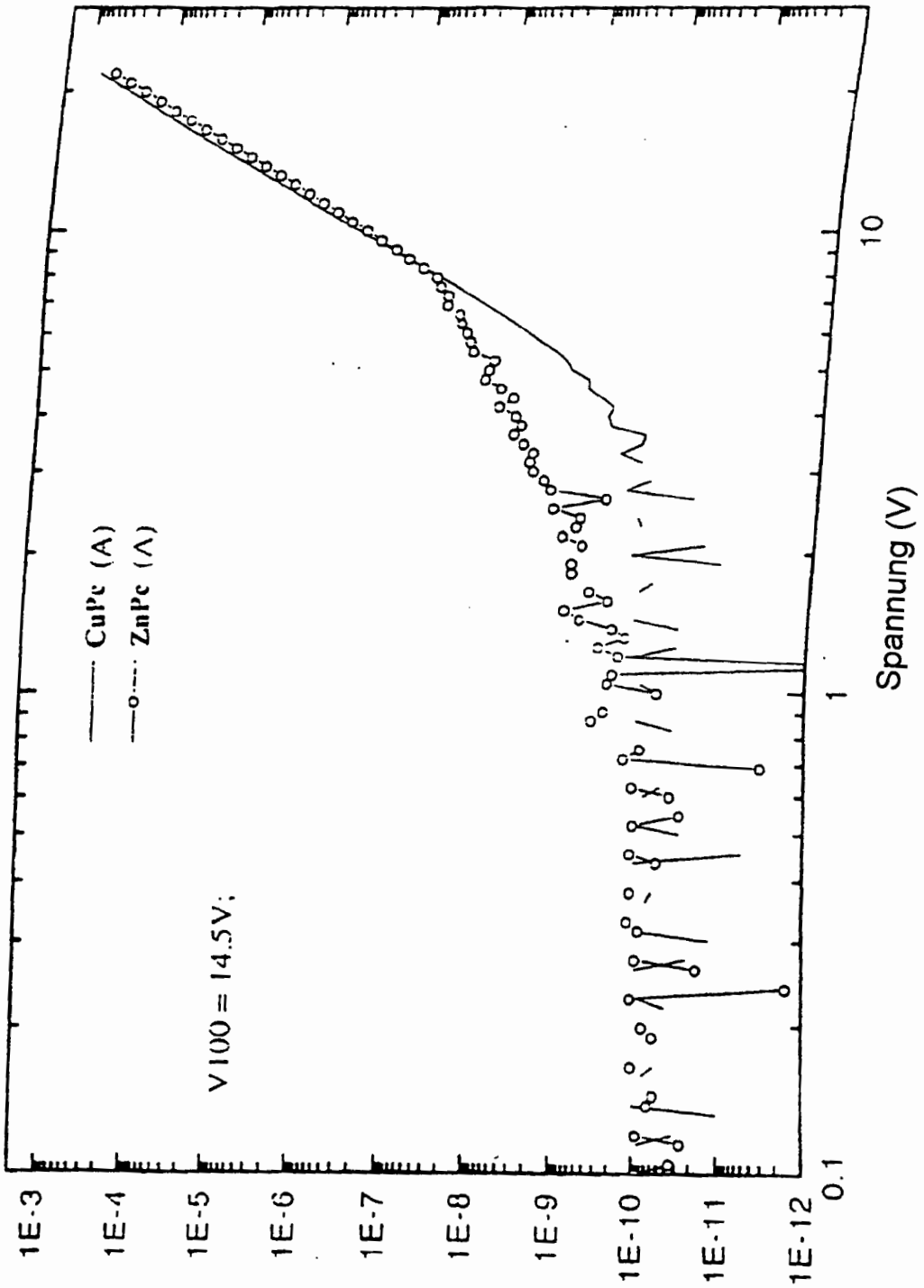
Figur A3


(W, 0 h)
(W, 60 h)
(W, 180 h)
zweiseitig extern η = 0,34 (0 h); 0,20 (60 h), 0,18 (180 h)
I (A)
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
Licht (W)

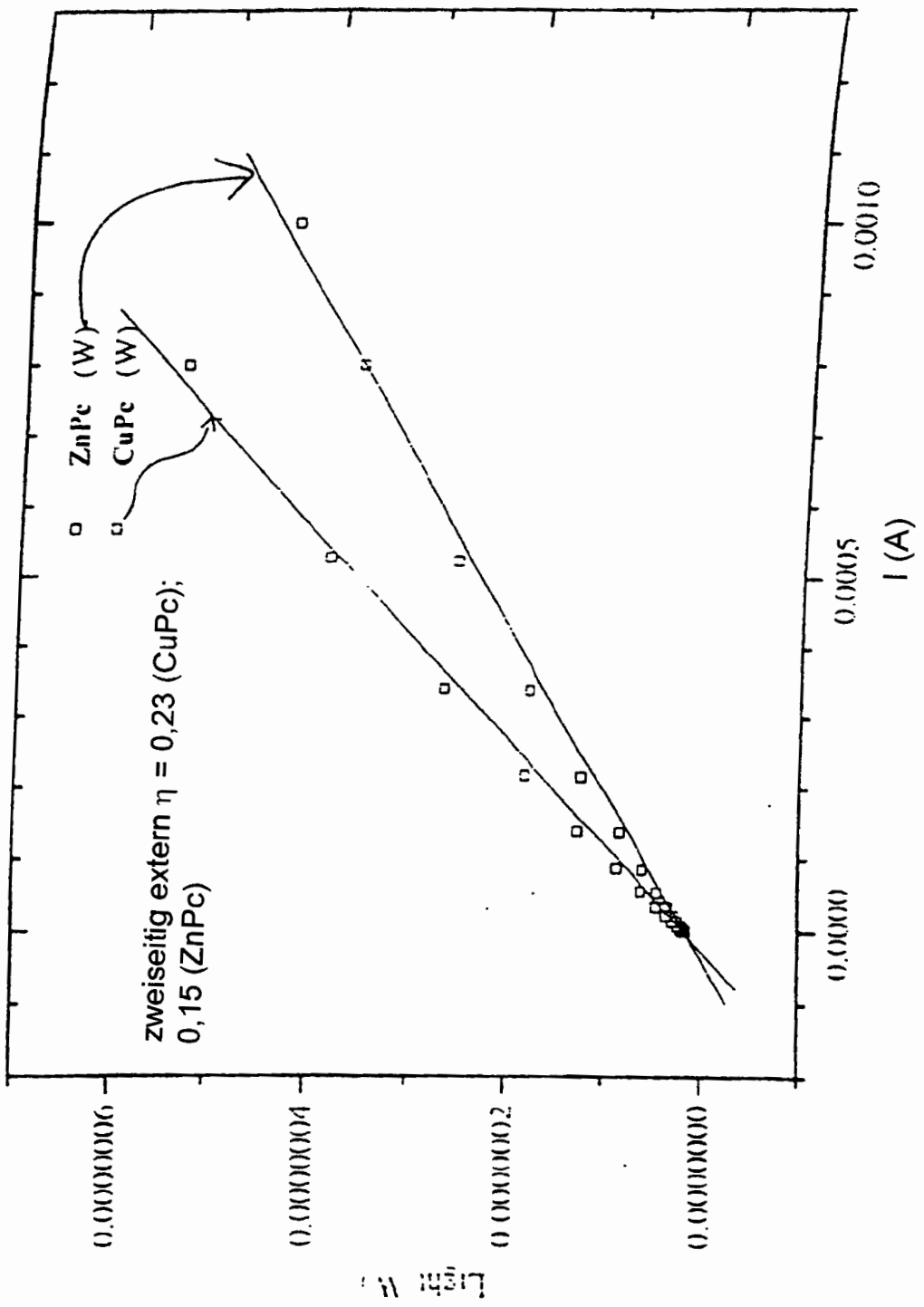
Figur A4



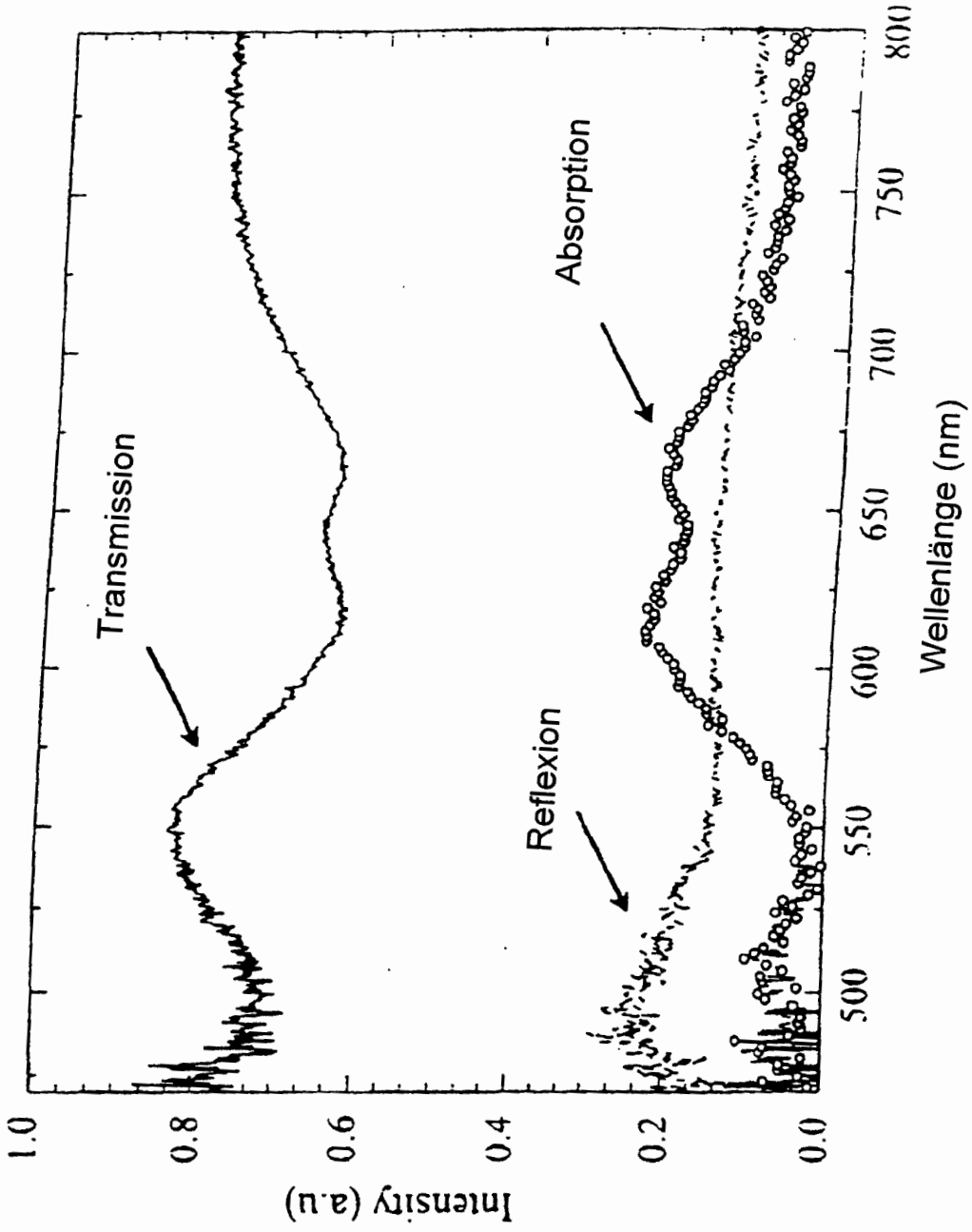
Figur A5


CuPc (A)
ZnPc (A)
V100 = 14.5V;
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
0.1
1
10
Spannung (V)

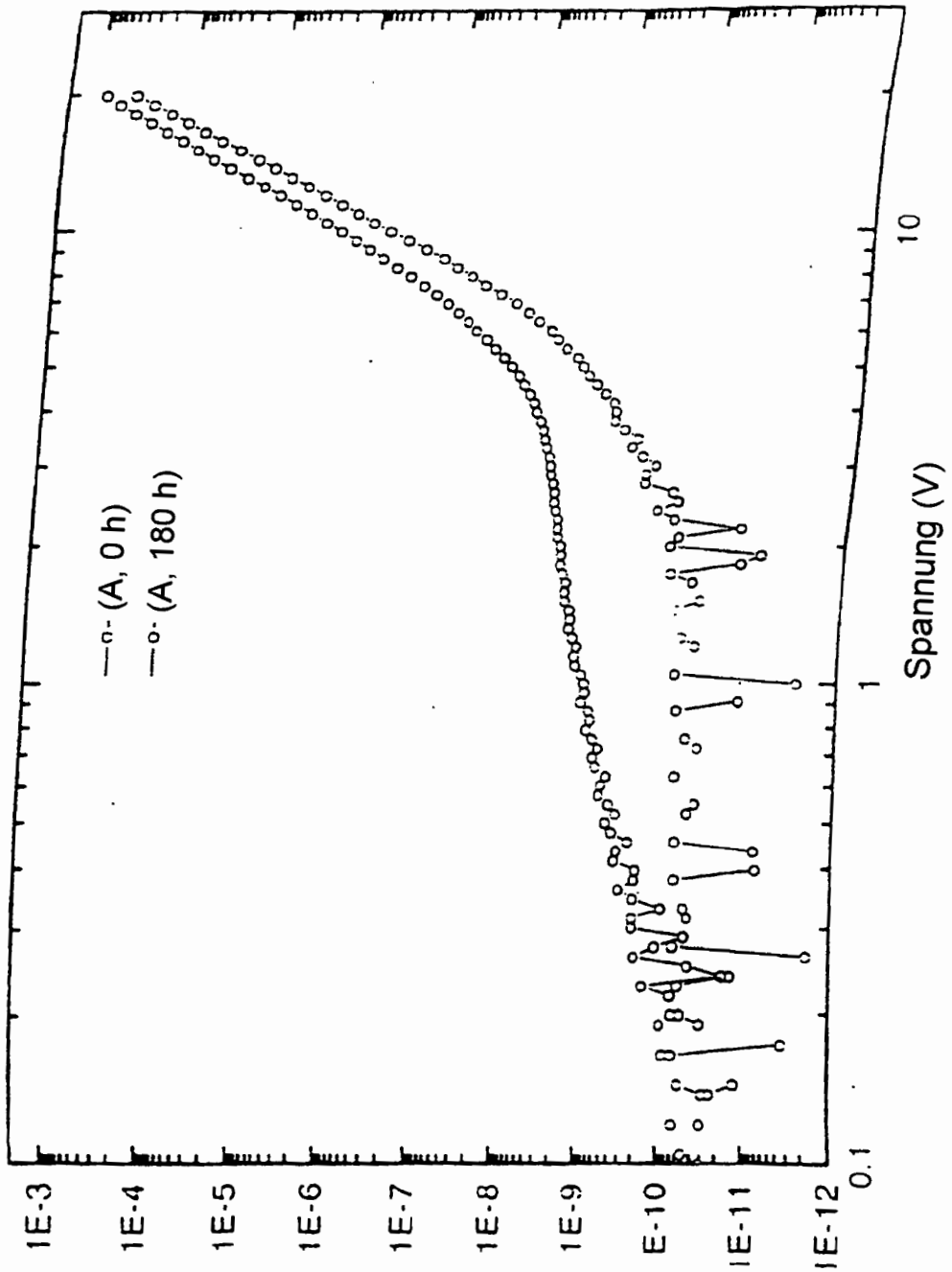
Figur A6


ZnPc (W)
CuPc (W)
zweiseitig extern η = 0,23 (CuPc);
0,15 (ZnPc)
0.0010
0.0005
0.0000
I (A)

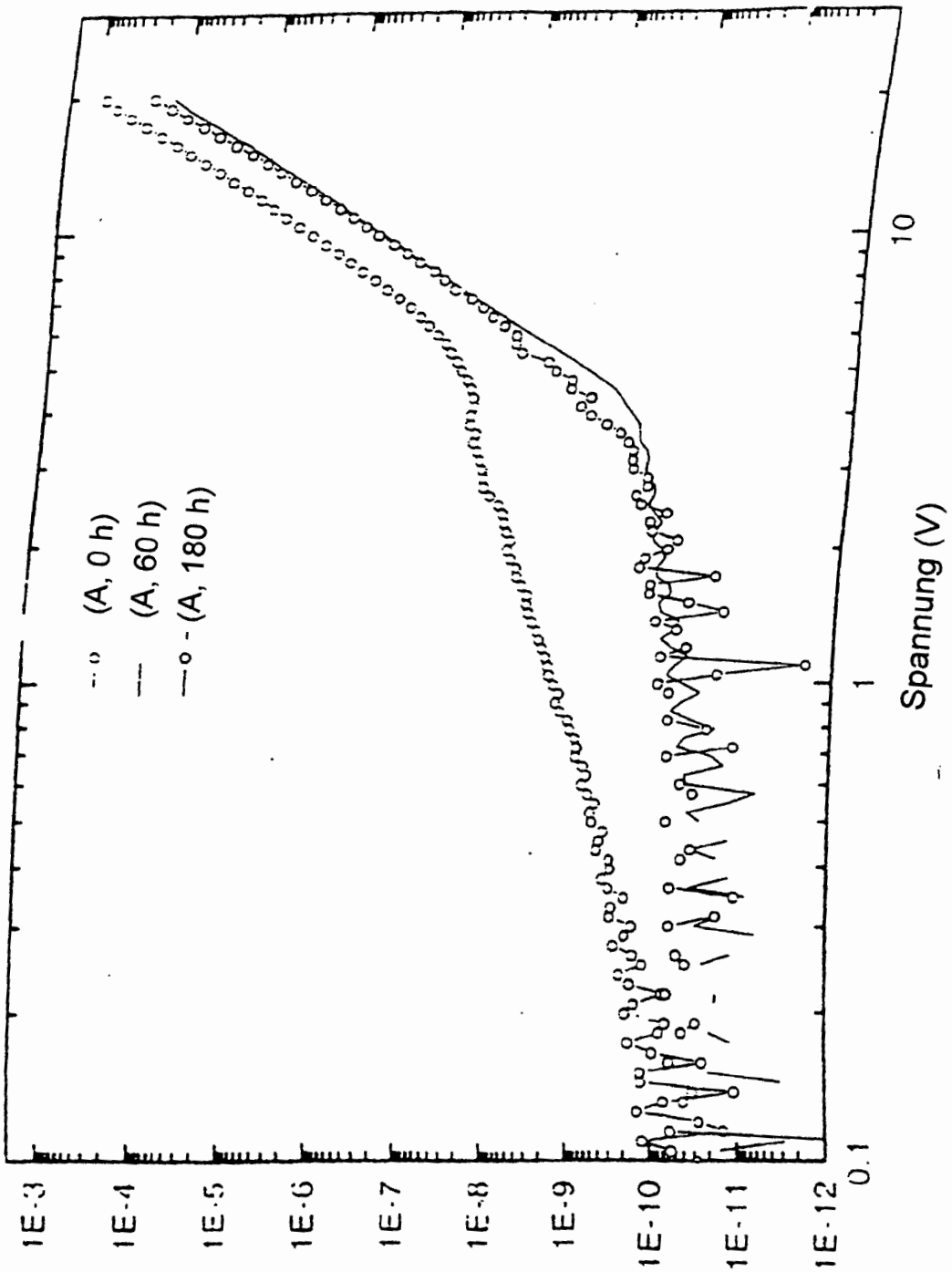
Figur A7


Transmission
Absorption
Reflexion
Intensity (a.u)
Wellenlänge (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
500
550
600
650
700
750
800

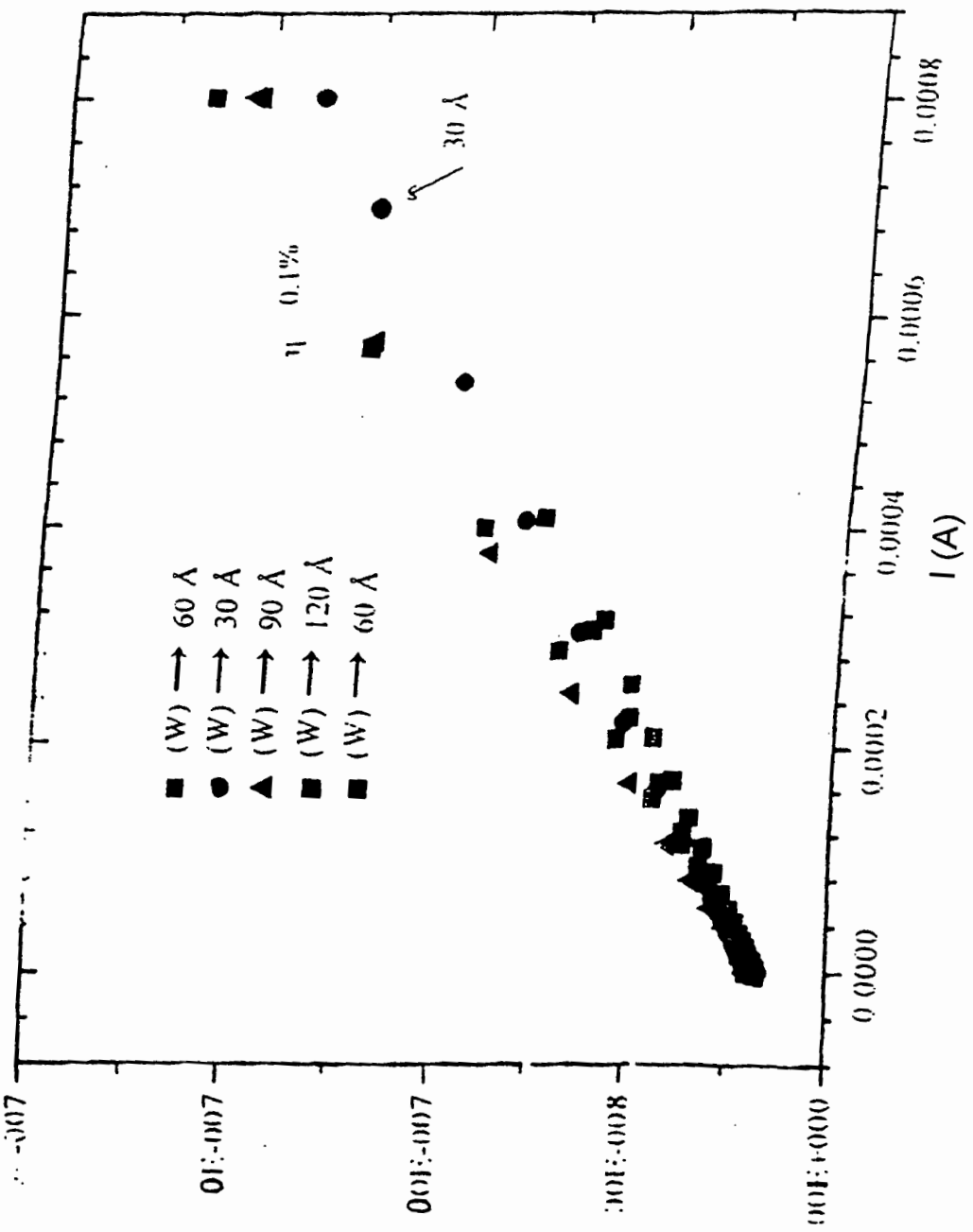
Figur A8


—o- (A, 0 h)
—o- (A, 180 h)
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
E-10
1E-11
1E-12
0.1
1
10
Spannung (V)

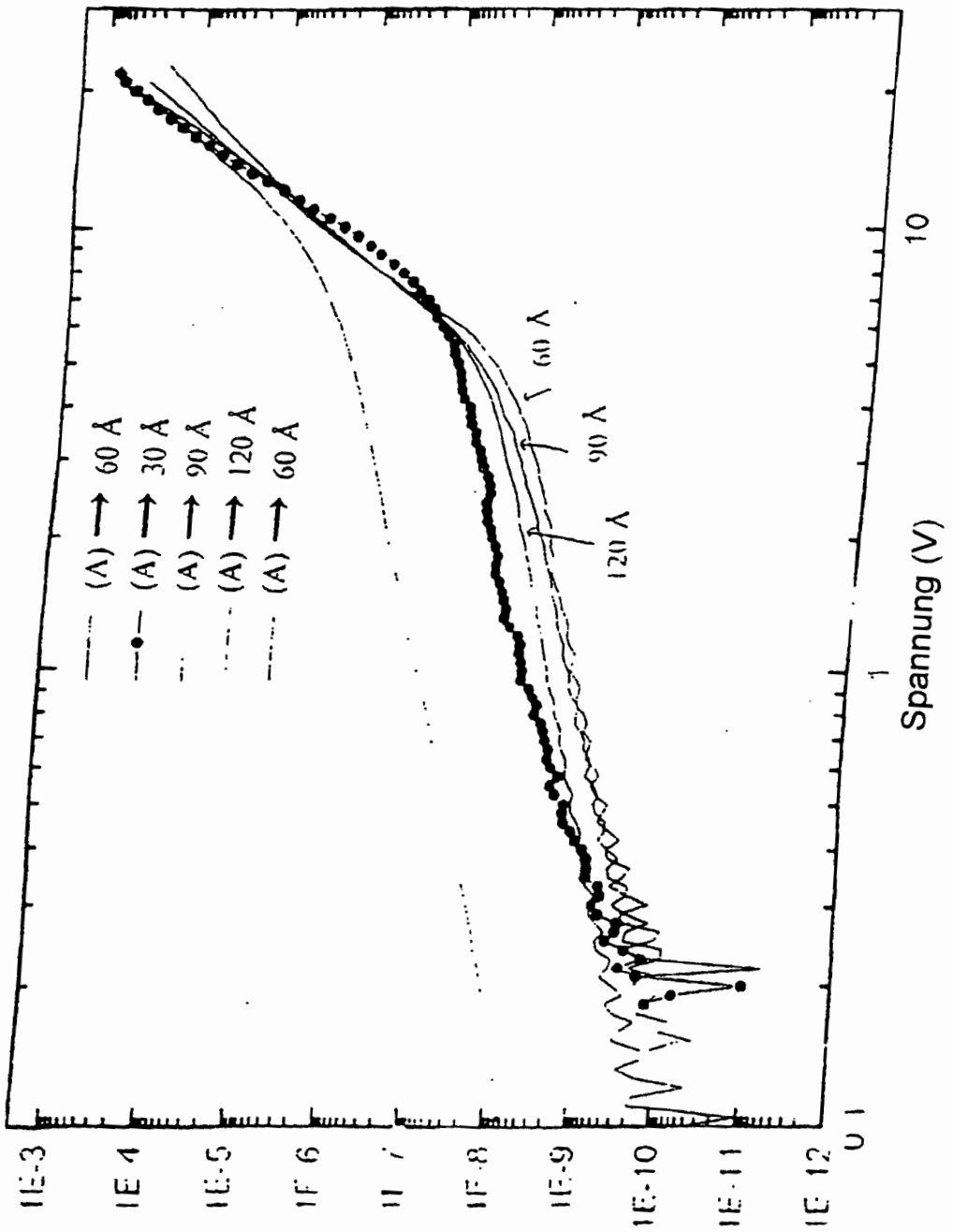
Figur A9


(A, 0 h)
(A, 60 h)
(A, 180 h)
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
0.1
1
10
Spannung (V)

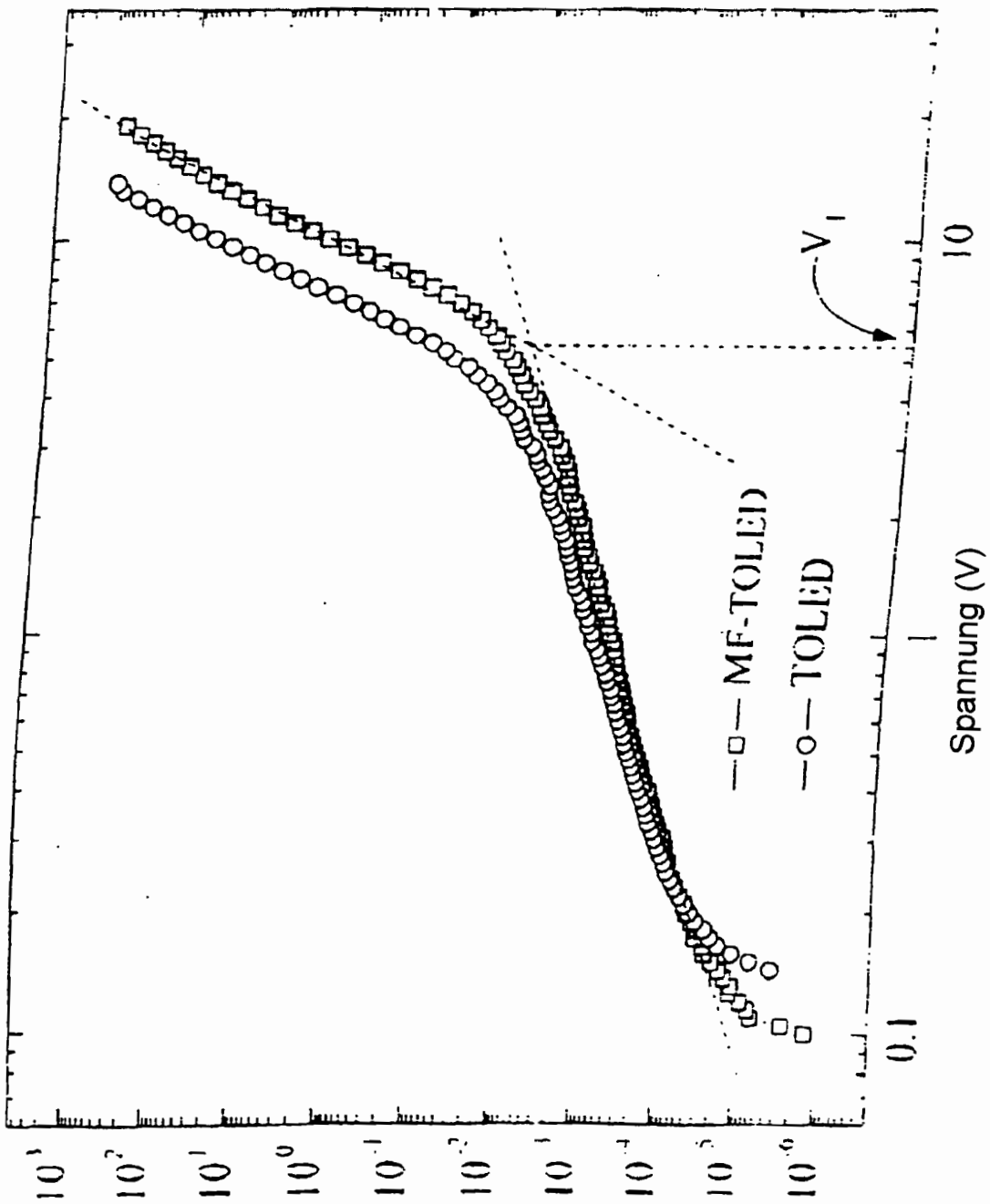
Figur A10


60 Å (W)
30 Å (W)
90 Å (W)
120 Å (W)
60 Å (W)
0.1%
30 Å
I (A)
0.0000
0.0002
0.0004
0.0006
0.0008

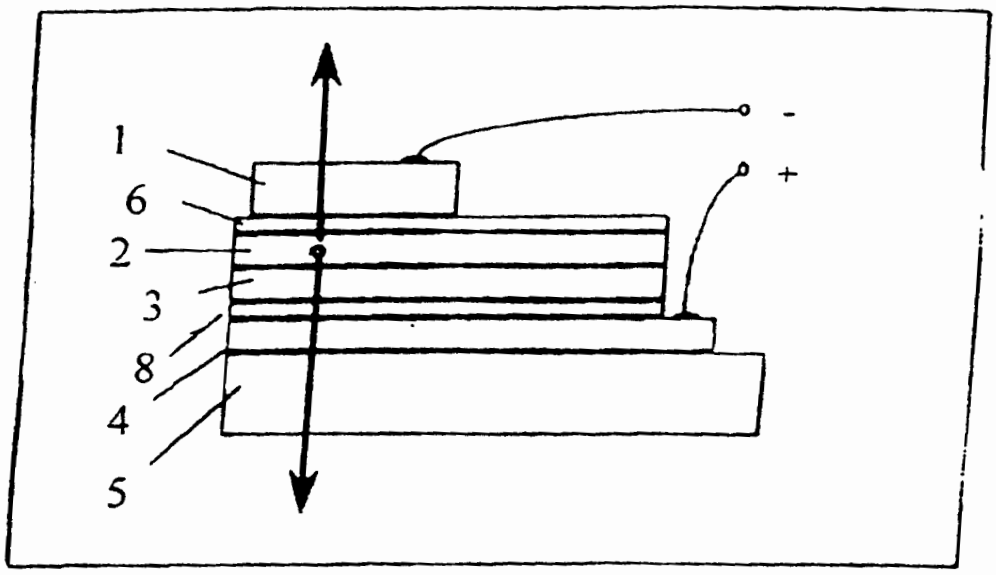
Figur A11


60 Å (A)
30 Å (A)
90 Å (A)
120 Å (A)
60 Å (A)
60 Å
90 Å
120 Å
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
1
10
Spannung (V)

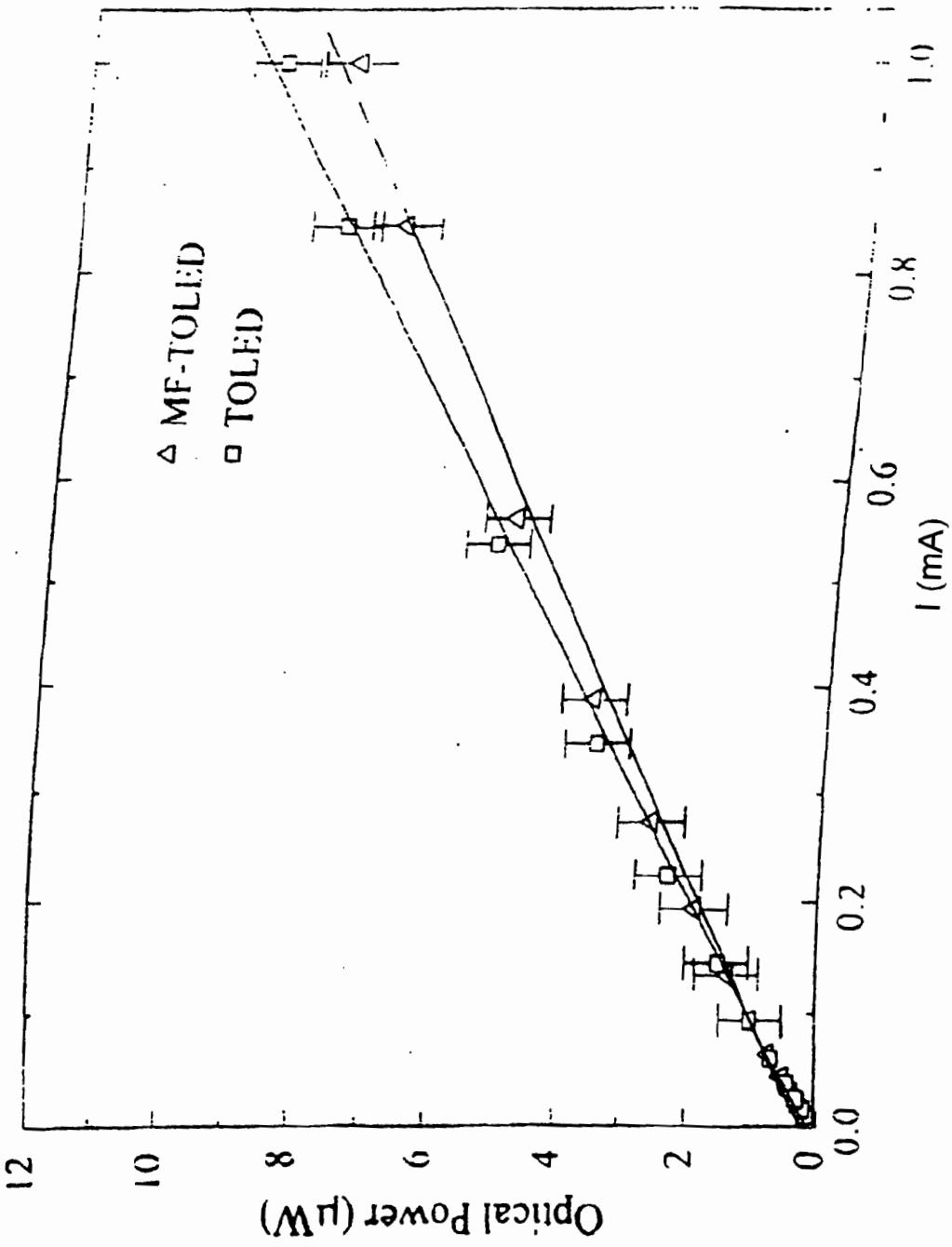
Figur A12


V_1
10
1
0.1
Spannung (V)
—□— MF-TOLED
—○— TOLED
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}

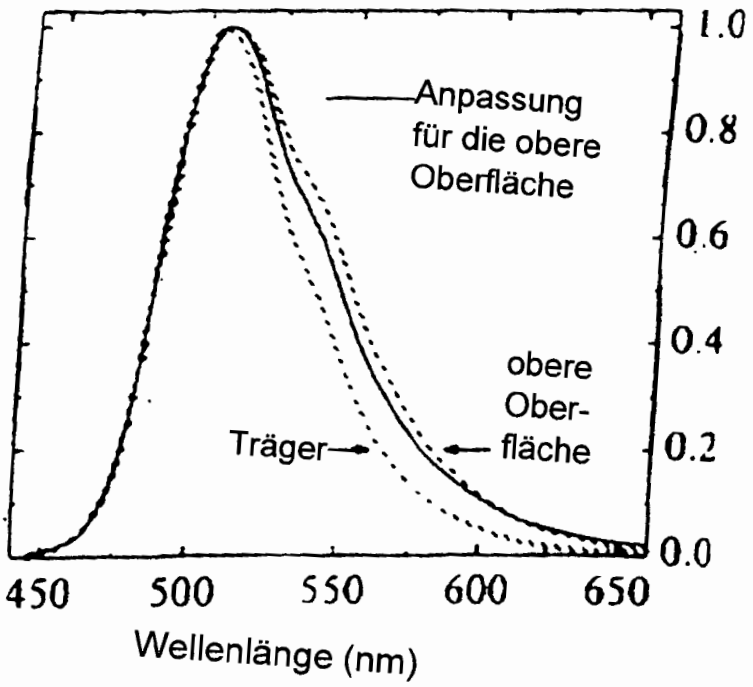
Figur A13



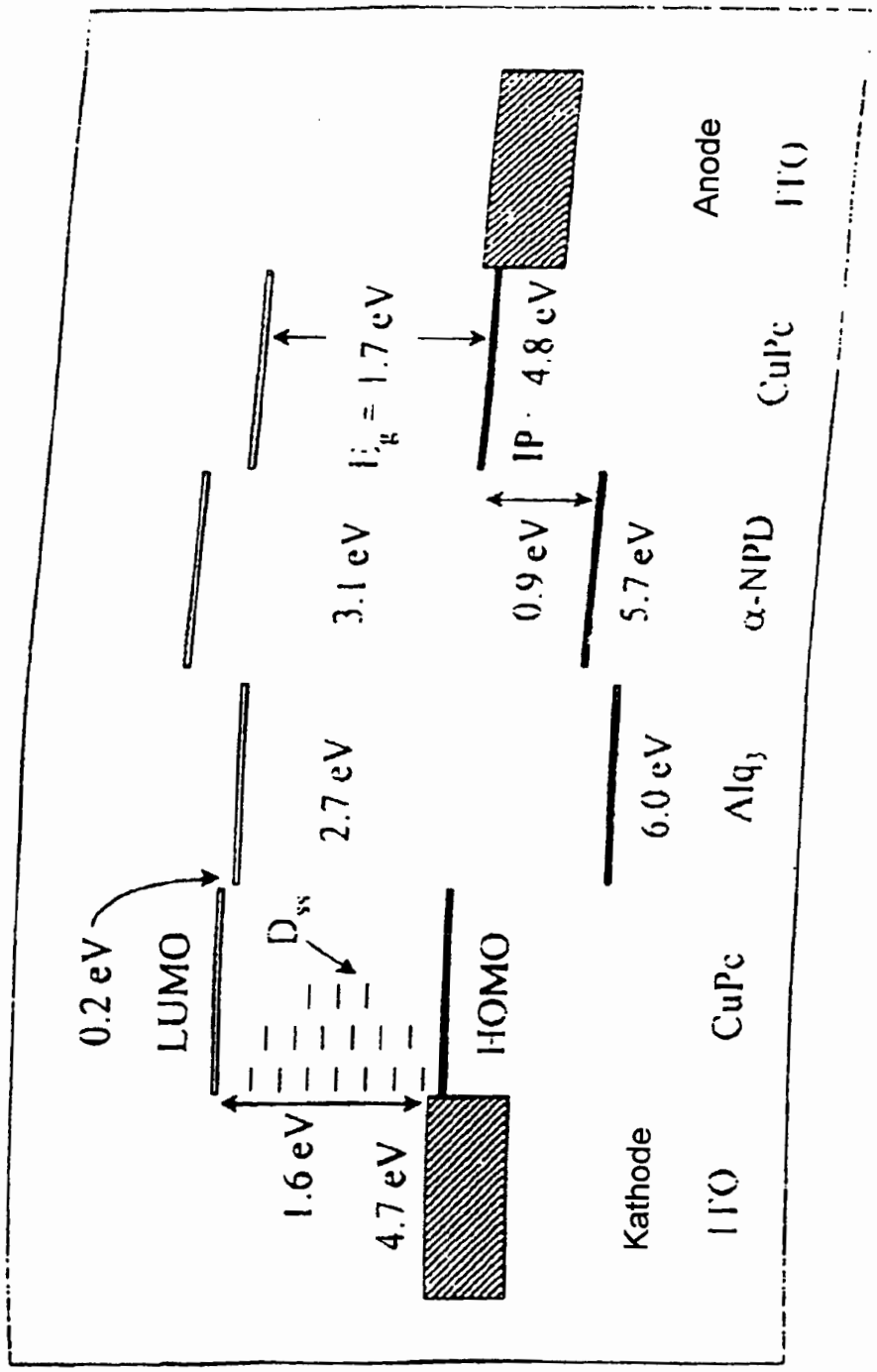
Figur A14


MF-TOLED
TOLED
Optical Power (μW)
I (mA)
0
2
4
6
8
10
12
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

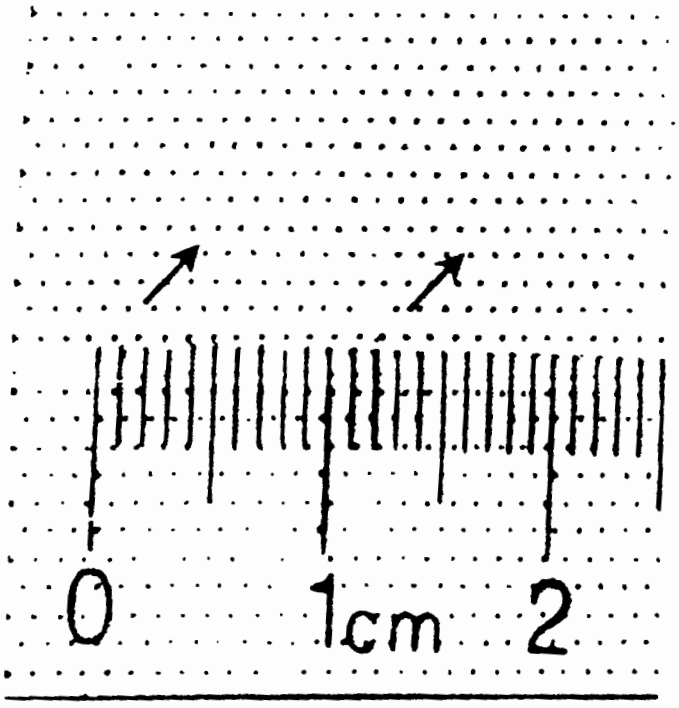
Figur A15


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Anpassung für die obere Oberfläche
obere Ober-fläche
Träger
450
500
550
600
650
Wellenlänge (nm)

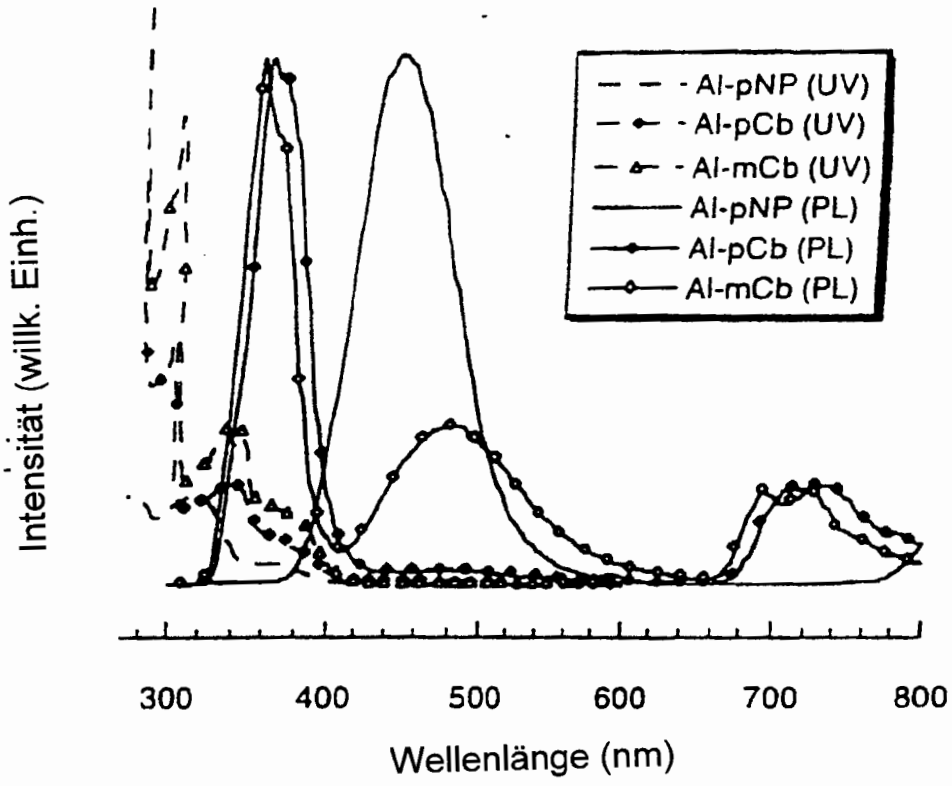
Figur A16


Anode
ITO
CuPc
IP 4.8 eV
E_g = 1.7 eV
3.1 eV
0.9 eV
5.7 eV
α-NPD
6.0 eV
Alq_3
2.7 eV
D_{ss}
0.2 eV
LUMO
HOMO
CuPc
1.6 eV
4.7 eV
Kathode
ITO

Figur A17



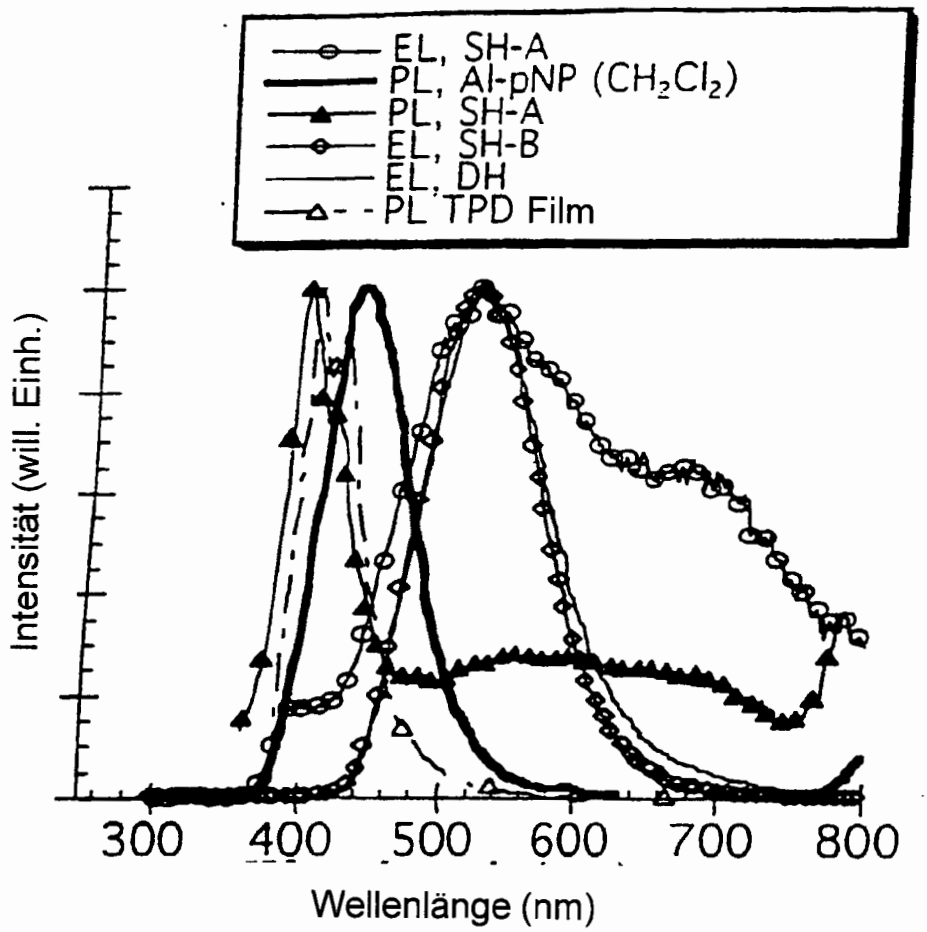
Figur B1



Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Al-pNP, Al-pCb und Al-mCb in CH_2Cl_2-Lösung

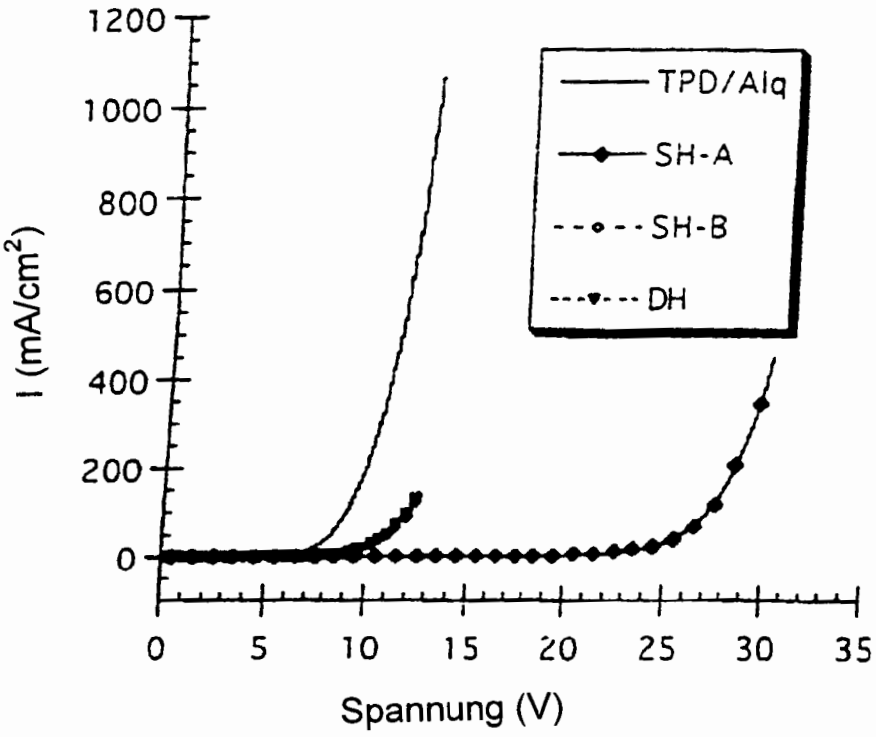
Figur B2

EL und PL von Al-pNP-Vorrichtungen

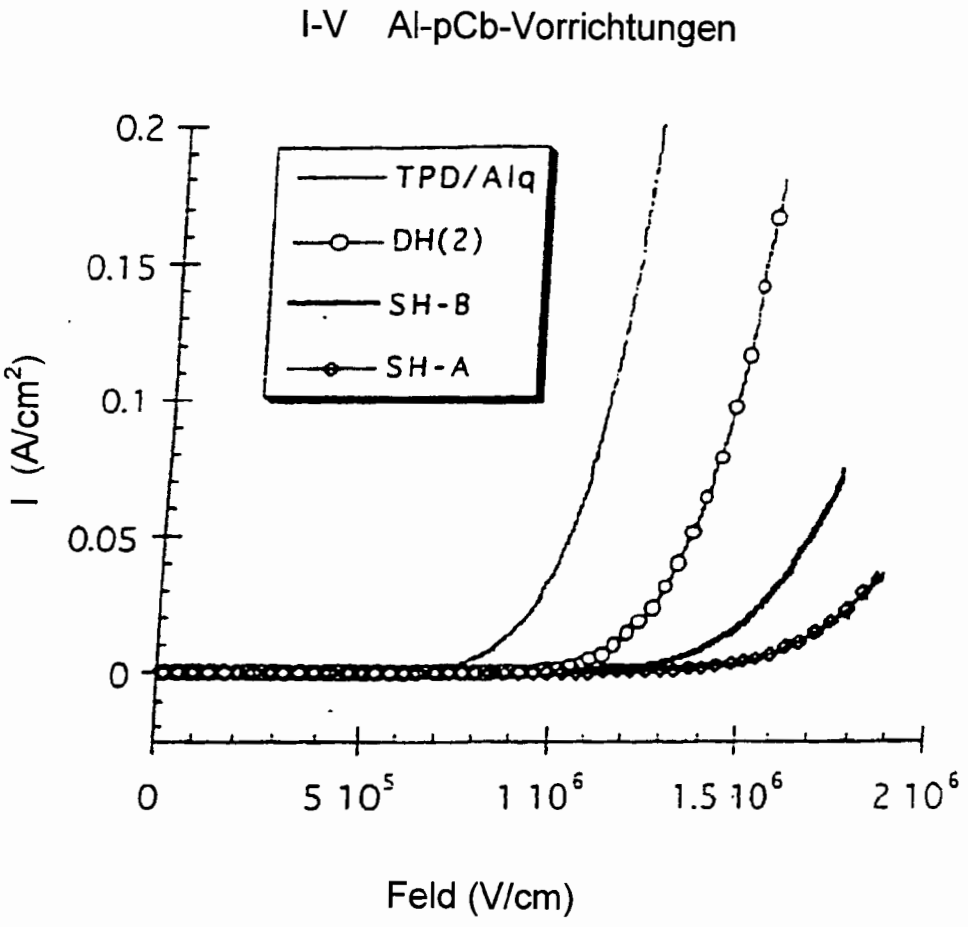


Figur B3

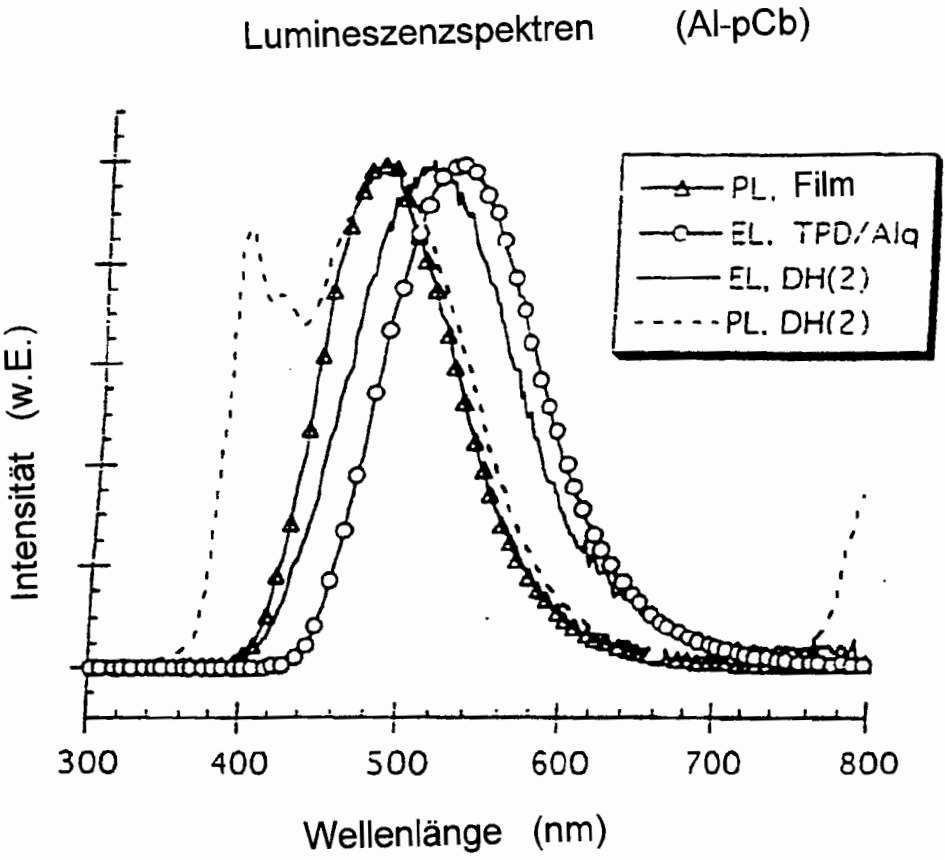
I-V-Charakteristik von OLEDs, in denen Al-nPN verwendet wird.



Figur B4

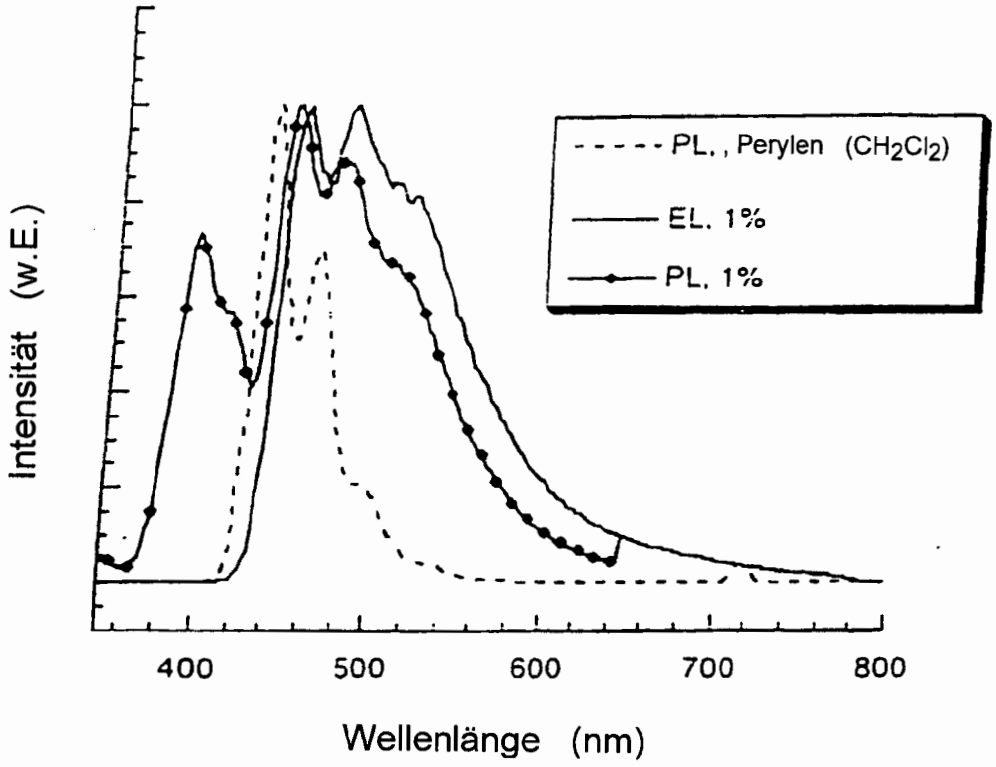

I-V Al-pCb-Vorrichtungen
0.2
0.15
0.1
0.05
0
I (A/cm²)
TPD/Alq
DH(2)
SH-B
SH-A
0
5 10⁵
1 10⁶
1.5 10⁶
2 10⁶
Feld (V/cm)

Figur B5


Lumineszenzspektren (Al-pCb)
PL. Film
EL. TPD/Alq
EL. DH(2)
PL. DH(2)
Intensität (w.E.)
300
400
500
600
700
800
Wellenlänge (nm)

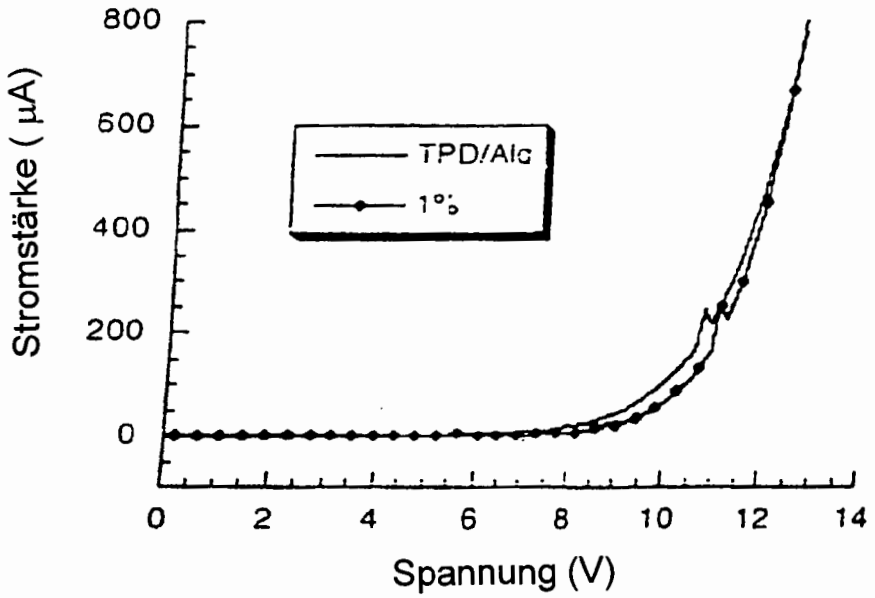
Figur B6

Lumineszenzspektren von
Al-pCb/Perylen-Vorrichtungen

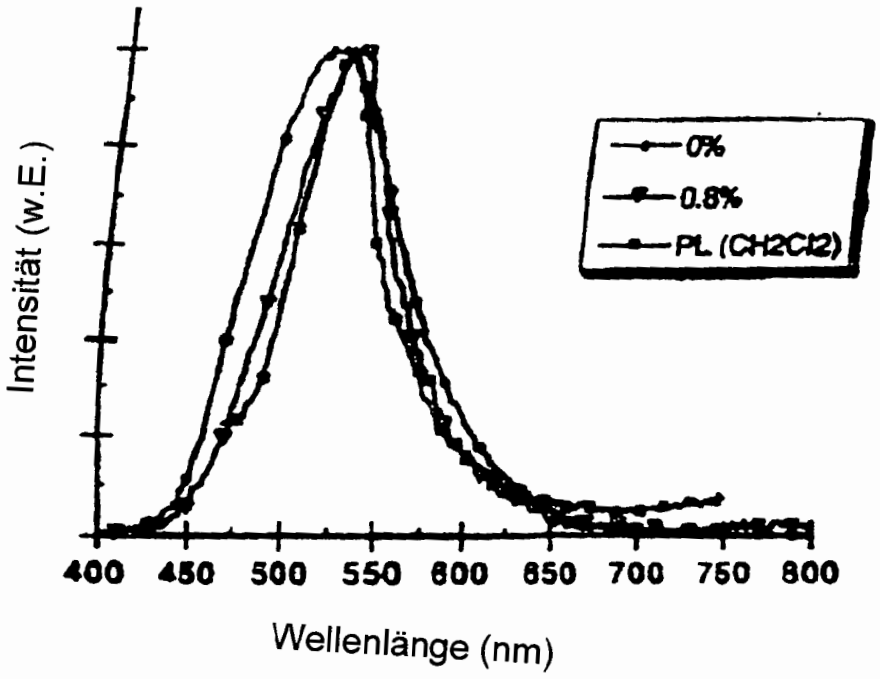


Figur B7

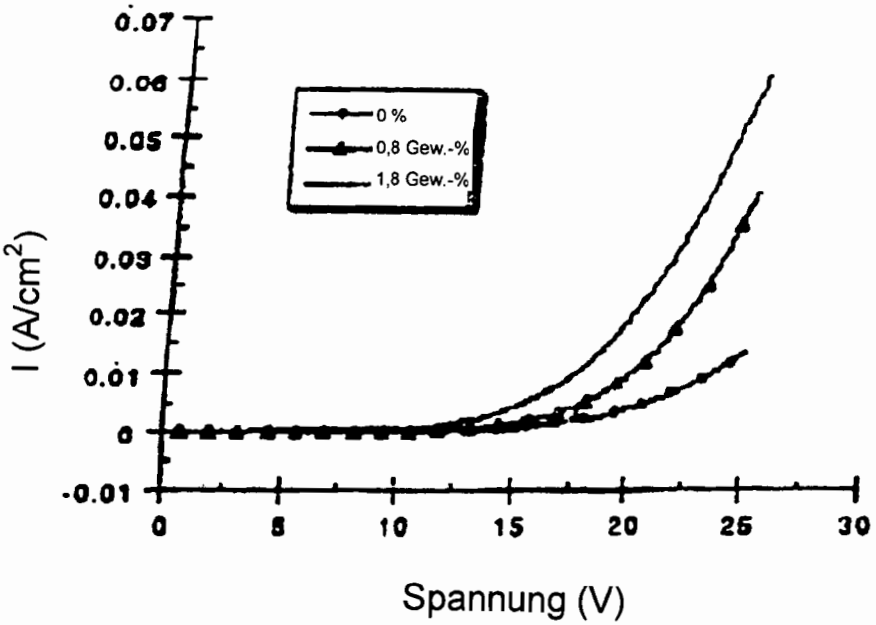
I-V-Charakteristik von Al-pCB/Perylen-Vorrichtungen



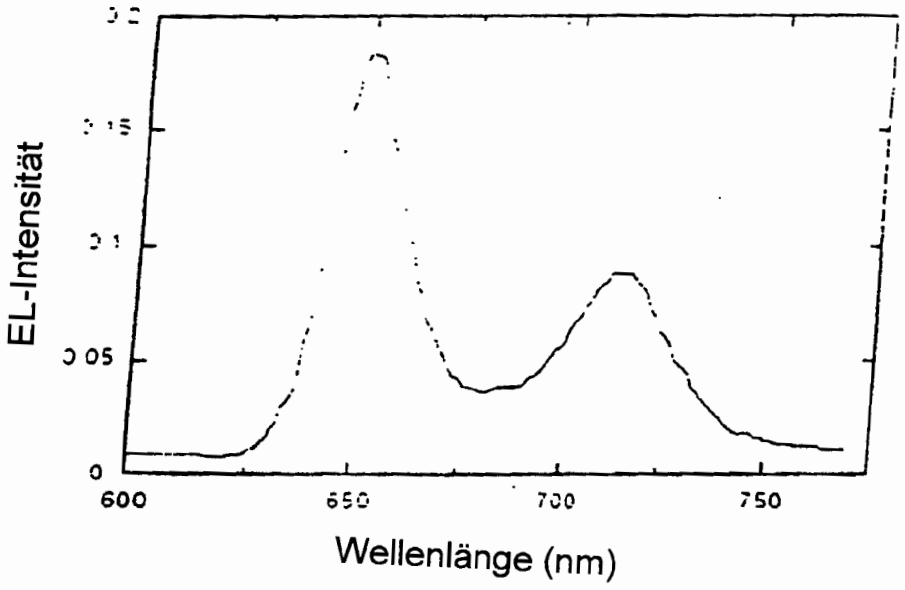
Figur C1


Intensität (w.E.)
0%
0.8%
PL (CH2Cl2)
400
450
500
550
600
650
700
750
800
Wellenlänge (nm)

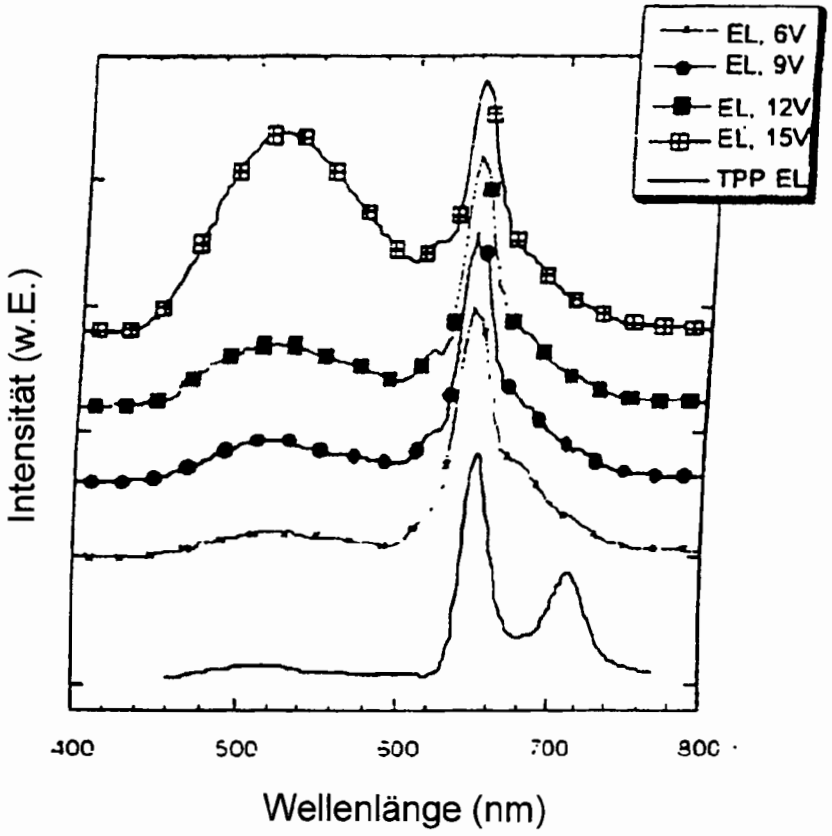
Figur C2


0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
-0.01
I (A/cm²)
0 %
0,8 Gew.-%
1,8 Gew.-%
0
5
10
15
20
25
30
Spannung (V)

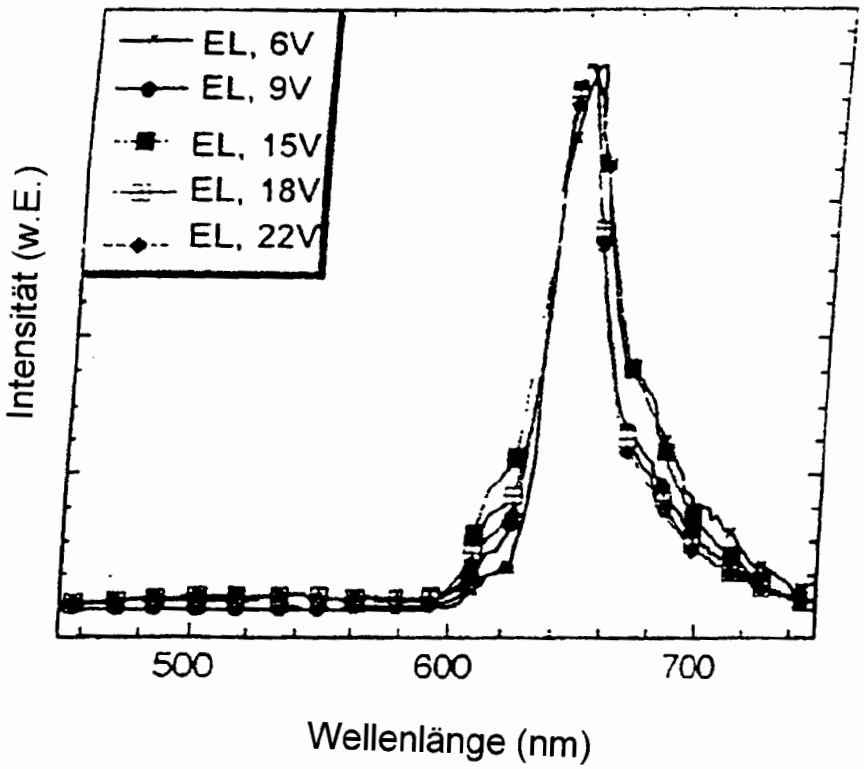
Figur D1



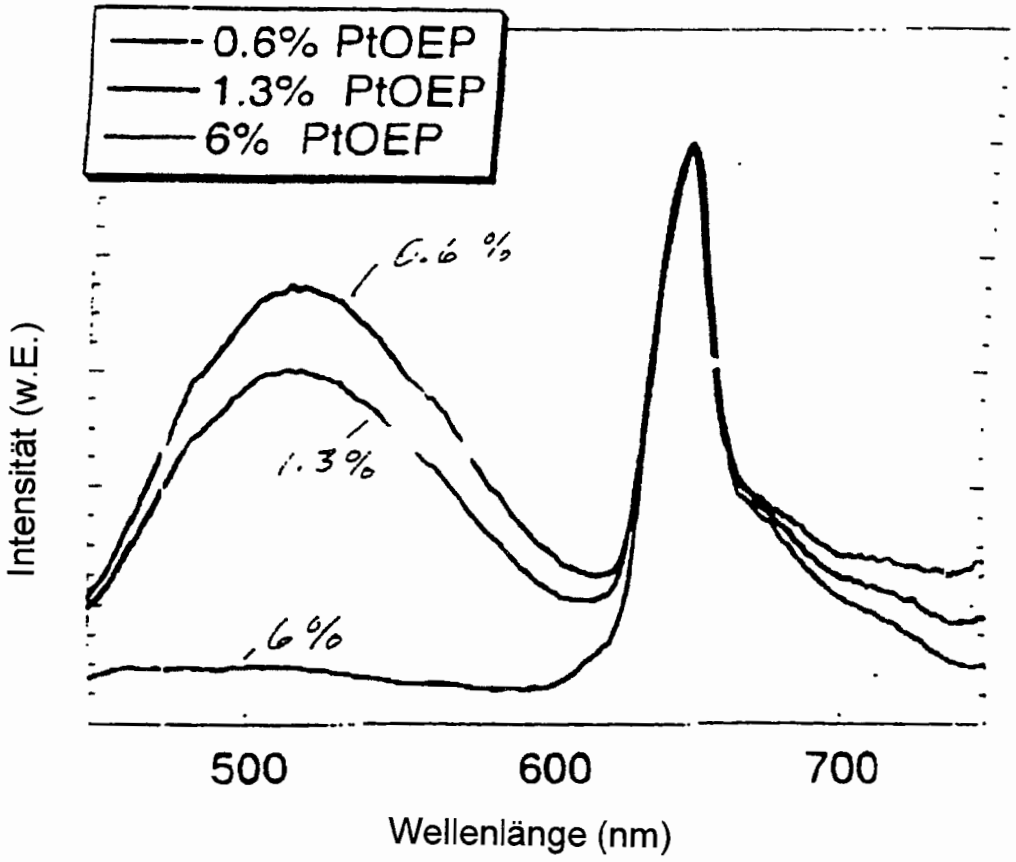
Figur D2


EL, 6V
EL, 9V
EL, 12V
EL, 15V
TPP EL
Intensität (w.E.)
400
500
600
700
800
Wellenlänge (nm)

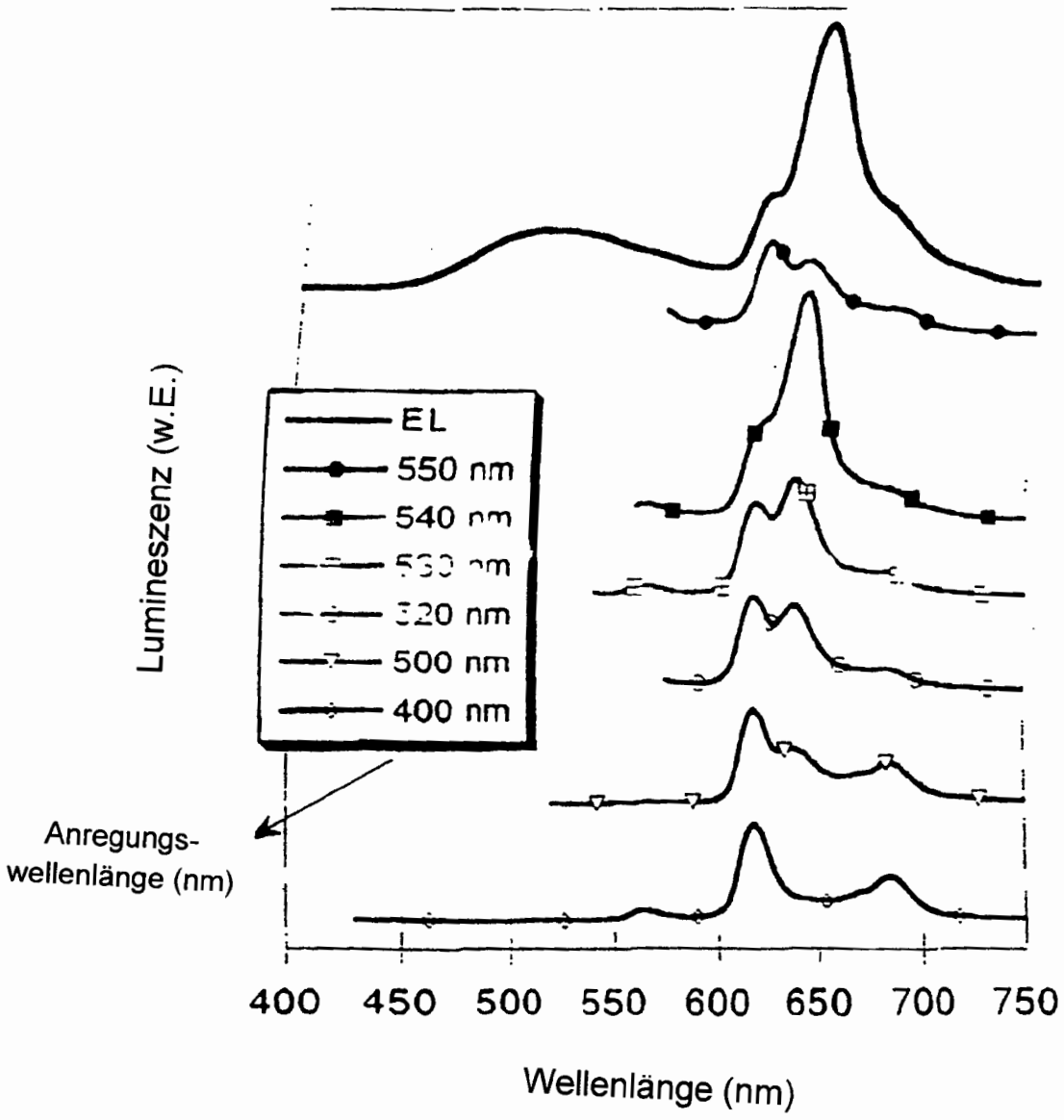
Figur D3


EL, 6V
EL, 9V
EL, 15V
EL, 18V
EL, 22V
Intensität (w.E.)
500
600
700
Wellenlänge (nm)

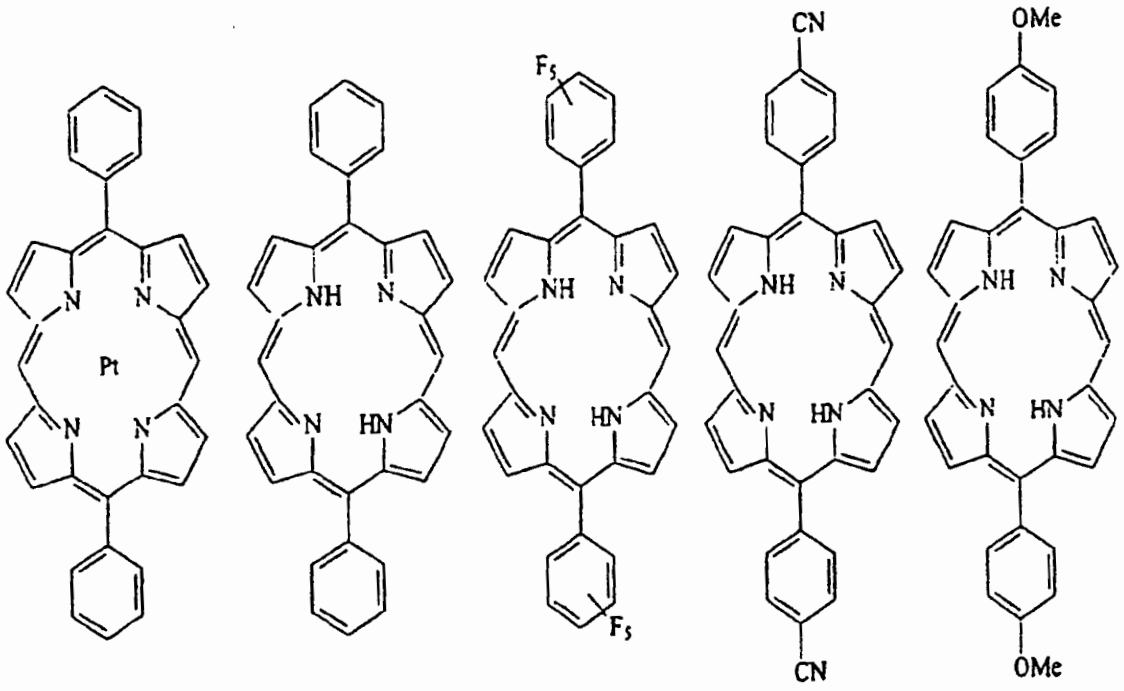
Figur D4


0.6% PtOEP
1.3% PtOEP
6% PtOEP
0.6 %
1.3%
6%
Intensität (w.E.)
500
600
700
Wellenlänge (nm)

Figur D5

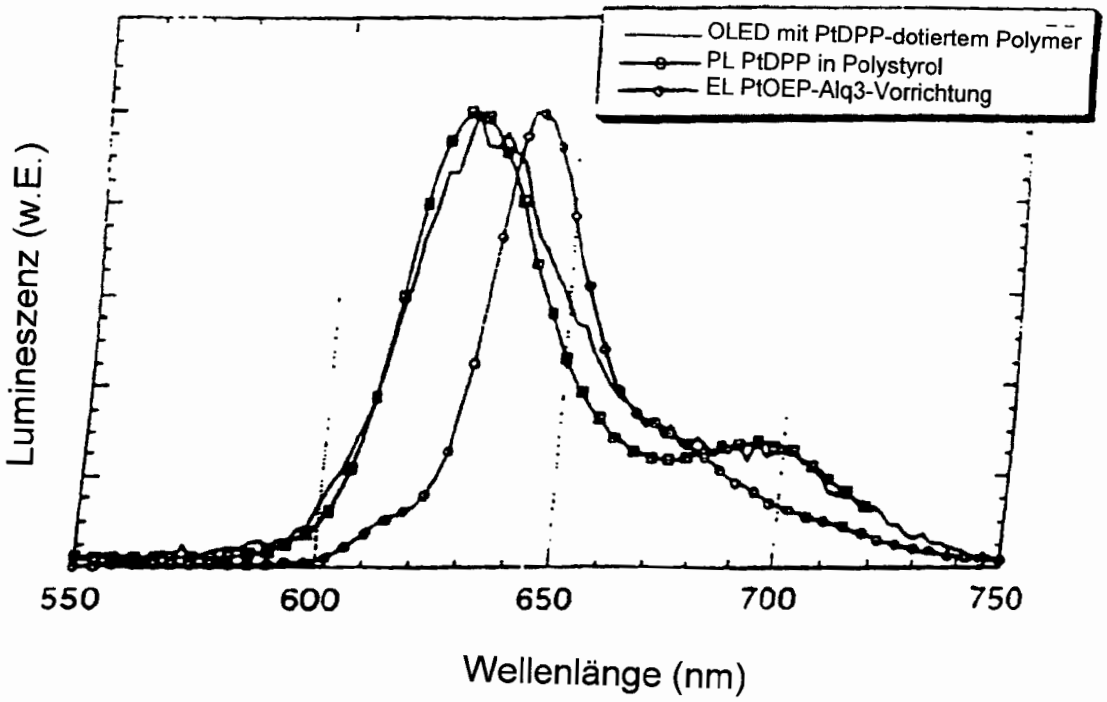

Lumineszenz (w.E.)
EL
550 nm
540 nm
530 nm
520 nm
500 nm
400 nm
Anregungs-
wellenlänge (nm)
400
450
500
550
600
650
700
750
Wellenlänge (nm)

Figur E1



PtDPP P_2DPP H_2BPFPP H_2BCPP H_2BAP

Figur E2


OLED mit PtDPP-dotiertem Polymer
PL PtDPP in Polystyrol
EL PtOEP-Alq3-Vorrichtung
Lumineszenz (w.E.)
550
600
650
700
750
Wellenlänge (nm)

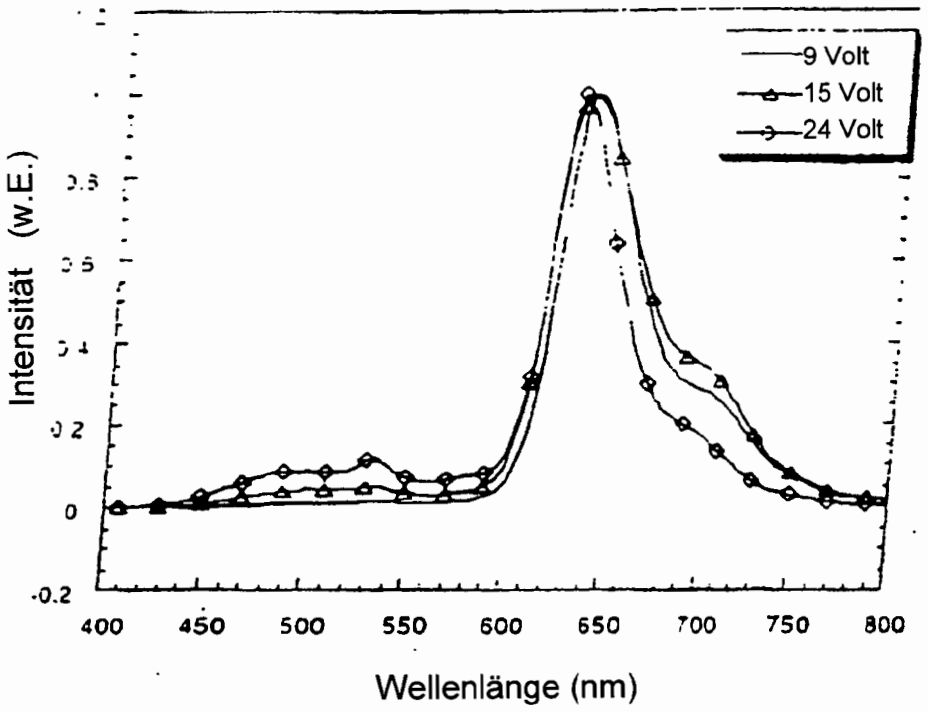


Fig. E3a

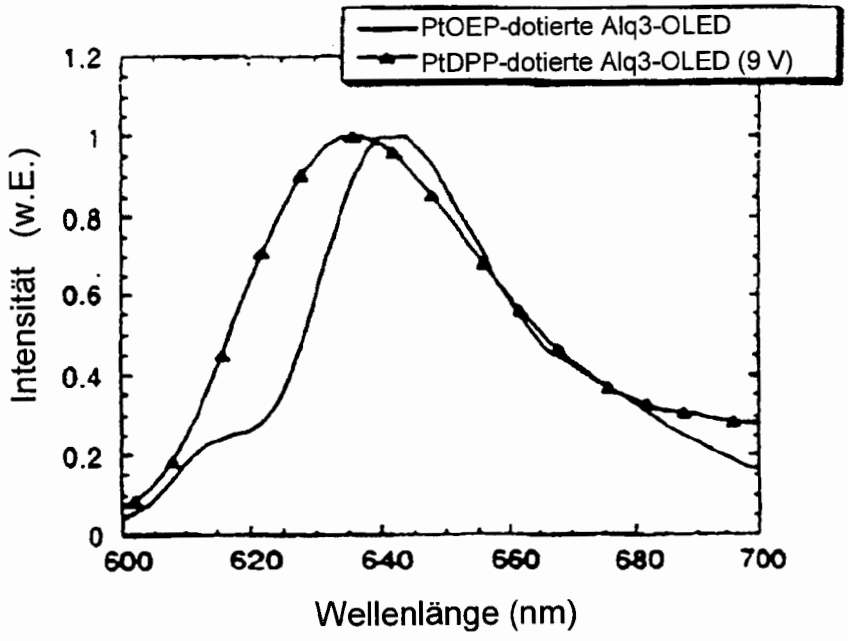
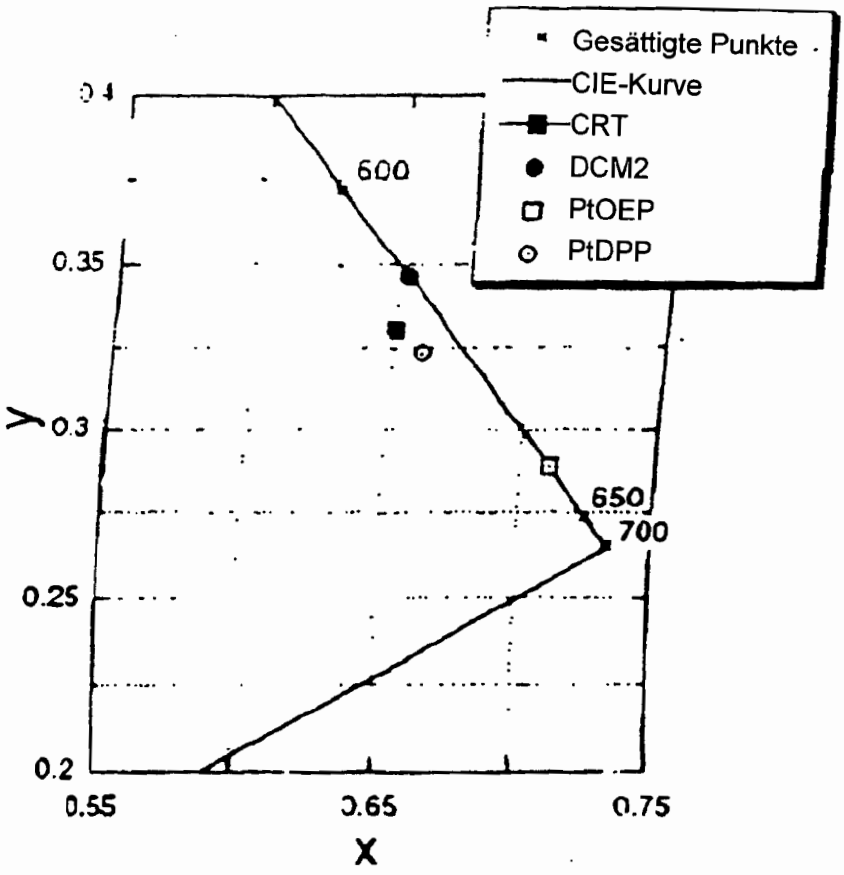
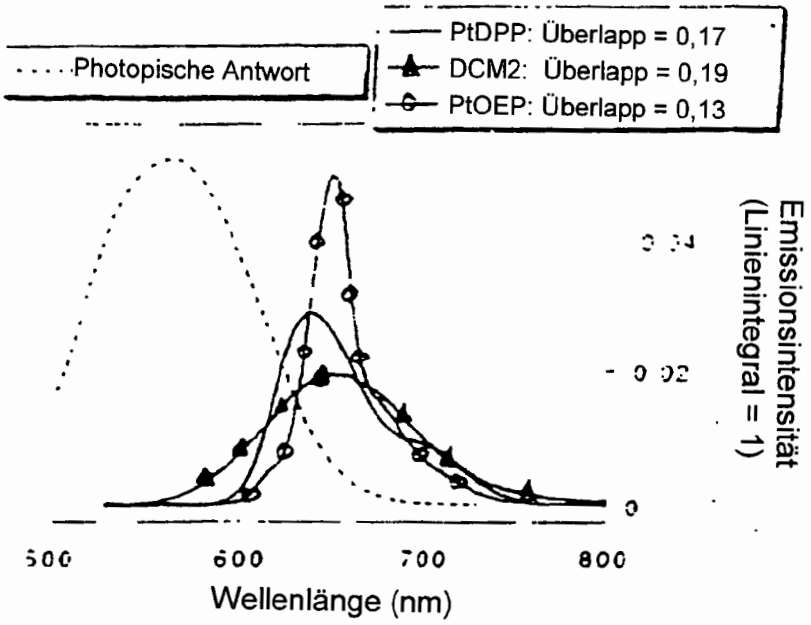


Fig. E3B

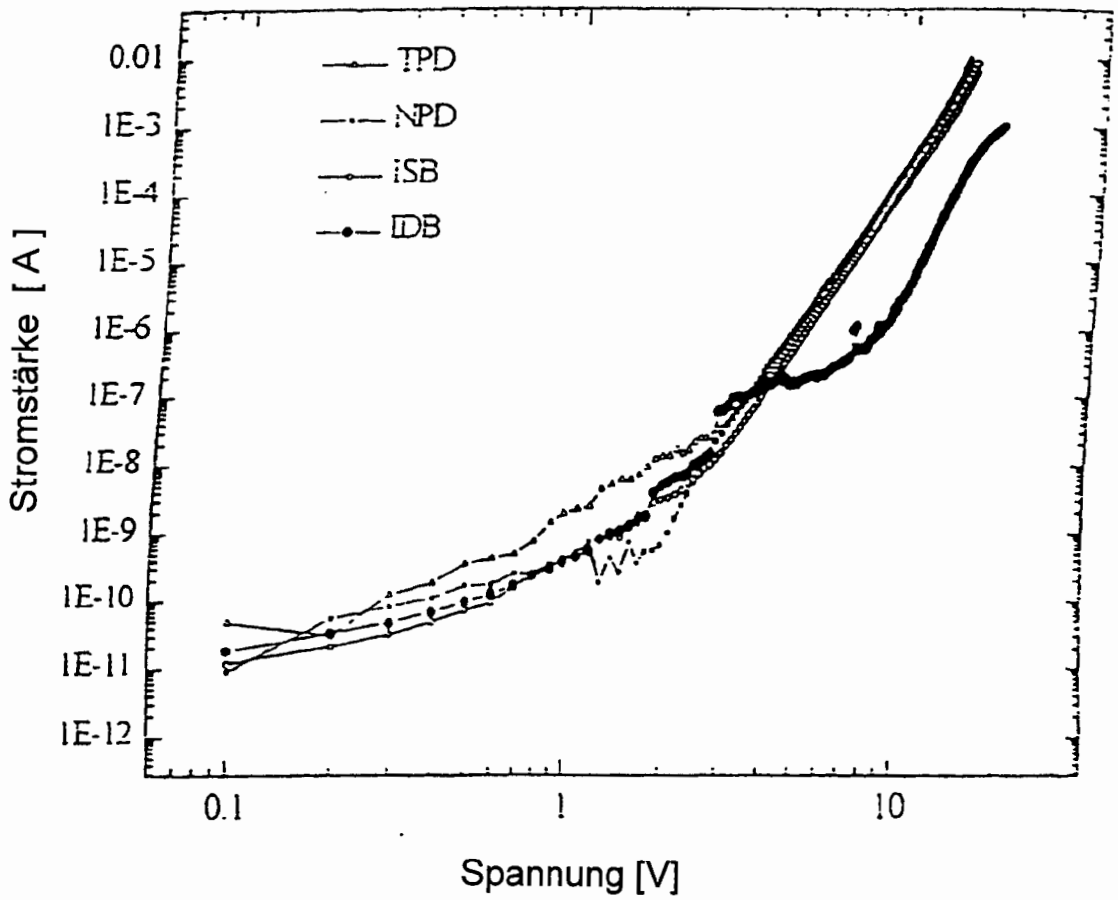
Figur E4


Gesättigte Punkte
CIE-Kurve
CRT
DCM2
PtOEP
PtDPP
600
650
700
0.35
0.3
0.25
0.2
Y
0.55
0.65
0.75
X

Figur E5


Photopische Antwort
PtDPP: Überlapp = 0,17
DCM2: Überlapp = 0,19
PtOEP: Überlapp = 0,13
Emissionsintensität (Linienintegral = 1)
0,04
0,02
0
500
600
700
800
Wellenlänge (nm)

Figur F1


0.01
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
Stromstärke [A]
TPD
NPD
iSB
DB
0.1
1
10
Spannung [V]

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	13257597
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/Sheri Michals/ Alfred W. Froebrich
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	16-JUL-2012
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	13:03:17
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	5367_667PUS_IDS.PDF	198180 4f1db777fa9658c7fc003d9c6a8a0e5d85432d8a	no	4

Warnings:	
Information:	

This is not an USPTO supplied IDS fillable form					
2	Foreign Reference	DE10331346.PDF	1782753 a06d744a9afebbc48f3abb0c068bb3d88186e06e	no	32
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	DE_602004008472.PDF	987454 3ad7c4f40aff162fe8034456a8b808227962dce2	no	26
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	EP_1647062.PDF	74752 af5aa49334a9eaa424ed4e7bfd72c676321815ce	no	2
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	EP_1044586_ABS_CORRESP_DOC.PDF	83031 71fc82df503fe602f64b767565848d5b74ede3bf	no	2
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	DE_69912968.PDF	1000841 e35eb9d57f906dd02f4a8186824fab401cd300a9	no	17
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	EP_1115808.PDF	66242 0c66ac9522c746b4a6cc68bc0cc01530edb364b3	no	2
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	EP_1923448.PDF	1059251 285bd7782a0869fde8d310c69c6f56605eaa1cdf	no	33
Warnings:					
Information:					
9	Foreign Reference	WO_2005_014689.PDF	2428205 27ee192de66d09d0cf4a1252e89f412dabfd6ea7	no	45
Warnings:					
Information:					
10	Foreign Reference	DE_69833385.pdf	11995887 1f5493be84be3cc73c52a16d26288eea8a96cb18	no	92

Warnings:					
Information:					
11	Non Patent Literature	Cotton_Closed-Shell.pdf	252340 21d70d1c2698c514110ccd2a61edc28338dca263	no	4
Warnings:					
Information:					
12	Non Patent Literature	Cotton_Synthesis.pdf	143650 17b10c6c9c1ee8182b2453a0764adf807c964442	no	6
Warnings:					
Information:					
13	Non Patent Literature	multiple_art.PDF	6154666 02cad0f039ffbb0fbe69e0ec8b4992d24ce8cf01	no	68
Warnings:					
Information:					
14	Non Patent Literature	supramolecular_art.PDF	575986 ddda7e4046ef5f8356587291ea52706ead1cc9ca	no	6
Warnings:					
Information:					
15	Non Patent Literature	studies_art.PDF	336843 e290a13514f99b69493e17b292e2908bda7929b3	no	3
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	27140081		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407

27799 7590 07/27/2012

Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

EXAMINER	
SOWARD, IDA M	

ART UNIT	PAPER NUMBER
2822	

MAIL DATE	DELIVERY MODE
07/27/2012	PAPER

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Office Action Summary	Application No.	Applicant(s)	
	13/121,090	SCHMID ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	IDA M. SOWARD	2822	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE *1* MONTH(S) OR THIRTY (30) DAYS, WHICHEVER IS LONGER, FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *08 September 2011*.

2a)☐ This action is **FINAL**. 2b)☐ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

5)☒ Claim(s) *1-15* is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7)☐ Claim(s) _____ is/are rejected.

8)☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9)☒ Claim(s) *1-15* are subject to restriction and/or election requirement.

Application Papers

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

12)☐ The oath or declaration is objected to by the Examiner. Note the attached Office Action or form PTO-152.

Priority under 35 U.S.C. § 119

13)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

a)☐ All b)☐ Some * c)☐ None of:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2) ☐ Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3) ☐ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08) Paper No(s)/Mail Date _____.
4) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .
5) ☐ Notice of Informal Patent Application
6) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTION

Election/Restrictions

Restriction to one of the following inventions is required under 35 U.S.C. 121:

I. Claims 1-10, drawn to an organic electronic component, classified in class 257, subclass 40.

II. Claims 11-15, drawn to a method for manufacturing an organic electronic component, classified in class 438, subclass 82.

The inventions are distinct, each from the other because of the following reasons: Inventions I and II are related as process of making and product made. The inventions are distinct if either or both of the following can be shown: (1) that the process as claimed can be used to make another and materially different product or (2) that the product as claimed can be made by another and materially different process (MPEP § 806.05(f)). Unpatentability of the Group I invention would not necessarily imply unpatentability of the Group II invention, since the device of the Group I invention could be made by a process materially different from those/that of the Group II invention. In the instant case, the electron-conducting layer could have been deposited by MBE.

Restriction for examination purposes as indicated is proper because all these inventions listed in this action are independent or distinct for the reasons given above and there would be a serious search and/or examination burden if restriction were not required because at least the following reason(s) apply: the inventions have acquired a

separate status in the art in view of their different classification and would require a different knowledge base and a different thought processes for a search.

Applicant is advised that the reply to this requirement to be complete must include (i) an election of an invention to be examined even though the requirement may be traversed (37 CFR 1.143) **and (ii) identification of the claims encompassing the elected invention**.

The election of an invention may be made with or without traverse. To reserve a right to petition, the election must be made with traverse. If the reply does not distinctly and specifically point out supposed errors in the restriction requirement, the election shall be treated as an election without traverse. Traversal must be presented at the time of election in order to be considered timely. Failure to timely traverse the requirement will result in the loss of right to petition under 37 CFR 1.144. If claims are added after the election, applicant must indicate which of these claims are readable upon the elected invention.

Should applicant traverse on the ground that the inventions are not patentably distinct, applicant should submit evidence or identify such evidence now of record showing the inventions to be obvious variants or clearly admit on the record that this is the case. In either instance, if the examiner finds one of the inventions unpatentable over the prior art, the evidence or admission may be used in a rejection under 35 U.S.C. 103(a) of the other invention.

Applicant is reminded that upon the cancellation of claims to a non-elected invention, the inventorship must be amended in compliance with 37 CFR 1.48(b) if one

or more of the currently named inventors is no longer an inventor of at least one claim remaining in the application. Any amendment of inventorship must be accompanied by a request under 37 CFR 1.48(b) and by the fee required under 37 CFR 1.17(i).

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to IDA M. SOWARD whose telephone number is (571)272-1845. The examiner can normally be reached on Monday - Thursday 6:00am to 4:30pm.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Zandra V. Smith can be reached on 571-272-2429. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

IMS
July 26, 2012
/IDA M SOWARD/

Primary Examiner, Art Unit 2822

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	13121090	SCHMID ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	IDA M SOWARD	2822

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	07/26/2012								
	1	÷								
	2	÷								
	3	÷								
	4	÷								
	5	÷								
	6	÷								
	7	÷								
	8	÷								
	9	÷								
	10	÷								
	11	÷								
	12	÷								
	13	÷								
	14	÷								
	15	÷								

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of Guenter SCHMID et al. Serial No.: 13/121,090 Filed: September 8, 2011 For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof	Examiner: SOWARD, Ida M. Group Art: 2822 Confirmation #: 5407

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

RESPONSE TO RESTRICTION REQUIREMENT

SIR:

Applicants hereby request a one-month extension of the original shortened statutory response period set in the Office Action of July 27, 2012. Please charge our Patent Office deposit account in the amount of $150.00 in payment of the government fee for a one-month extension of time.

Applicants elect claims 1-10 of Group I drawn to an organic electronic component, for further prosecution in the above captioned application.

This election is made with traverse.

SDC EX. 1002 - 799/1378

TRAVERSE

Applicants submit that since this is a National Stage application based on an International Application and was filed under 35 U.S.C. §371, unity of invention (not restriction) practice is applicable in this case. See MPEP § 1893.03(d). Applicants accordingly traverse the improper election requirement set forth in the Office Action.

Applicants believe that claims 1-15 currently pending in the instant application meet the requirements for unity of invention under 37 CFR §1.475.

Moreover, the Examiner has failed to explain how the various claims pending in the instant application lack unity of invention, as he is required to do. As discussed in MPEP §1893.03(d).

> "When making a lack of unity of invention requirement, the Examiner must (1) list the different groups of claims and (2) explain why each group lacks unity with each other group (i.e., why there is no *single general inventive concept*) specifically describing the unique special technical feature in each group." (Emphasis added).

According to PCT Rules 13.1 and 13.2, it is believed that the claimed subject matter has unity in its entirety. In particular, the subject matter of the independent claims is linked by the "special technical feature" as required by the above Rules. This special technical feature may be found in an organic electronic component comprising a substrate, a first electrode, a second electrode and an electron-conducting layer, wherein the electron-conducting layer can be obtained by joint vaporization of a metal complex with an organic compound.

It should also be noted that the ISA, which is subject to PCT Rules, has found the claimed subject matter to have unity.

Thus, applicants contend that the Examiner has, at the very least, failed to make a *prima facie* case showing that applicants should be required to select for prosecution less than all of the claims now pending in the application. Such a detailed explanation, as enumerated in the MPEP

section quoted above, is requested if the Examiner continues to require that applicant select less than all of the pending claims for prosecution in the instant application.

In view of the foregoing, applicant respectfully requests that the Examiner reconsider and withdraw the restriction requirement set forth in the Office Action of July 27, 2012, and examine all of the pending claims together in the present application.

Applicants reserve the right to pursue the non-elected claims in a divisional application prior to issuance of a patent on the instant application.

Any additional fees or charges required at this time in connection with the application may be charged to our Patent and Trademark Office Deposit Account No. 503111.

Respectfully submitted,
COZEN O'CONNOR

By /Thomas Langer/
Thomas Langer
Reg. No. 27,264
277 Park Avenue
New York, New York 10172
(212) 883-4900

Dated: September 27, 2012

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	13121090
Filing Date:	08-Sep-2011
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Filer:	Thomas Langer/yolanda usher
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Extension - 1 month with $0 paid	1251	1	150	150

SDC EX. 1002 - 802/1378

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**150**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	13860522
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/yolanda usher
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	27-SEP-2012
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	21:05:04
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	$150
RAM confirmation Number	7296
Deposit Account	503111
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.21 (Miscellaneous fees and charges)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Response to Election / Restriction Filed	299911.PDF	30568 5249bcd7f7aabd1569d754ef58bc3ecc3bfe825a	no	3
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30121 d3e2b5cbb2776e2a41e740aa875574c20d595593	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	60689		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PLUS Search Results for S/N 13121090, Searched Tue Oct 23 09:07:25 EDT 2012

The Patent Linguistics Utility System (PLUS) is a USPTO automated search system for U.S. Patents from 1971 to the present PLUS is a query-by-example search system which produces a list of patents that are most closely related linguistically to the application searched. This search was prepared by the staff of the Scientific and Technical Information Center, SIRA.

4243601 99	5498736 97	4243785 96
4588671 99	5530122 97	4256828 96
4326049 98	5534312 97	4258214 96
4439538 98	5556705 97	4258161 96
4450242 98	5610006 97	4260677 96
4526883 98	5627164 97	4261880 96
5259915 98	5639624 97	4263382 96
4336360 97	5727410 97	4278745 96
4382019 97	5747432 97	4282112 96
4383897 97	5759444 97	4307509 96
4427511 97	5807695 97	4310648 96
4448647 97	5811833 97	4312785 96
4909911 97	5821453 97	4313021 96
5185102 97	5834894 97	4315982 96
5529853 97	5837041 97	4318766 96
5593464 97	5858564 97	4318784 96
6001939 97	5861219 97	4323665 96
4291145 97	5886474 97	4325836 96
4293675 97	5922396 97	4329404 96
4312782 97	5969185 97	4333996 96
4330570 97	5986121 97	4335015 96
4376063 97	6001543 97	4336231 96
4397922 97	6027710 97	4336241 96
4399021 97	6051319 97	4348507 96
4415713 97	6056792 97	4349350 96
4452674 97	6106906 97	4349606 96
4471065 97	6150042 97	4352672 96
4471064 97	6245449 97	4354024 96
4529538 97	6415865 97	4356111 96
4577042 97	3627655 96	4356295 96
4601588 97	3915701 96	4357452 96
4758682 97	3905814 96	4359818 96
4775605 97	3852094 96	4361685 96
4840912 97	3811879 96	4363859 96
4859606 97	4017526 96	4366080 96
4886717 97	4025541 96	4374048 96
4954125 97	4029704 96	4376065 96
4999441 97	4048187 96	4381383 96
5009920 97	4048415 96	4381382 96
5009958 97	4135045 96	4384025 96
5185208 97	4156063 96	4385439 96
5206394 97	4157332 96	4390671 96
5236980 97	4076526 96	4394403 96
5283299 97	4106934 96	4395483 96
5312913 97	4107414 96	4397921 96
5370825 97	4120820 96	4399056 96
5439863 97	4120882 96	4399053 96
5444030 97	4243732 96	4442224 96
5484922 97	4243827 96	4446246 96

4451544 96
4469638 96
4496523 96
4499194 96
4501867 96
4503195 96
4511703 96
4526776 96
4535317 96
4535069 96
4546092 96
4550074 96
4552928 96
4554231 96
4556719 96
4567154 96
4575538 96
4581342 96
4607082 96
4610811 96
4613580 96
4628077 96
4631325 96
4632800 96
4758348 96
4758381 96
4774300 96
4780790 96
4803011 96
4818898 96
4820786 96
4822594 96
4835331 96
4840871 96
4857612 96
4865940 96
4867910 96
4870039 96
4870040 96
4871680 96
4886624 96
4898983 96
4909941 96
4931312 96
4942104 96
4954406 96
4960886 96
4990634 96
4990699 96
4992381 96
5009812 96
5011924 96
5023356 96
5024821 96
5026929 96
5053075 96
5030387 96
5176999 96
5177221 96
5182393 96
5183838 96
5188999 96
5204303 96
5209994 96
5212210 96
5216661 96
5225569 96
5240515 96
5245060 96
5250378 96
5250672 96
5256854 96
5266192 96
5281712 96
5284952 96
5290936 96
5298560 96
5311566 96
5324698 96
5324879 96
5336577 96
5338874 96
5345008 96
5347024 96
5366864 96
5376409 96
5391272 96
5401622 96
5405724 96
5413860 96
5422084 96
5432014 96
5432379 96
5447662 96
5449582 96
5453351 96
5454147 96
5456988 96
5457862 96
5463158 96
5466392 96
5472524 96
5480918 96
5494943 96
5498676 96
5501934 96
5503987 96
5504183 96
5505879 96
5507973 96
5512263 96
5519280 96
5534124 96
5536949 96
5547829 96
5552236 96
5554446 96
5567206 96
5578188 96
5579150 96
5583083 96
5589311 96
5602390 96
5608058 96
5616427 96
5616728 96
5646420 96
5648400 96
5677256 96
5677104 96
5681659 96
5686184 96
5696384 96
5700622 96
5705269 96
5705689 96
5710273 96
5712331 96
5714280 96
5728839 96
5731255 96
5736293 96
5746778 96
5747405 96
5763669 96
5786496 96
5789585 96
5792863 96
5817452 96
5837390 96
5856063 96
5869738 96
5876786 96

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407

27799 7590 11/01/2012

Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

EXAMINER	
SOWARD, IDA M	

ART UNIT	PAPER NUMBER
2822	

MAIL DATE	DELIVERY MODE
11/01/2012	PAPER

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

SDC EX. 1002 - 808/1378

Office Action Summary	Application No.	Applicant(s)	
	13/121,090	SCHMID ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	IDA M. SOWARD	2822	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE *3* MONTH(S) OR THIRTY (30) DAYS, WHICHEVER IS LONGER, FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *27 September 2012*.

2a)☐ This action is **FINAL**. 2b)☒ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

5)☒ Claim(s) *1-15* is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7)☒ Claim(s) *1-4 and 9-15* is/are rejected.

8)☒ Claim(s) *5-8* is/are objected to.

9)☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

Application Papers

10)☒ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

12)☐ The oath or declaration is objected to by the Examiner. Note the attached Office Action or form PTO-152.

Priority under 35 U.S.C. § 119

13)☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

a)☒ All b)☐ Some * c)☐ None of:

1.☒ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☒ Notice of References Cited (PTO-892)
2) ☐ Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3) ☒ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08) Paper No(s)/Mail Date *3/25/11 7/16/12*.
4) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .
5) ☐ Notice of Informal Patent Application
6) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTION

This Office Action is in response to the election filed September 27, 2012.

Priority

Receipt is acknowledged of papers submitted under 35 U.S.C. 119(a)-(d), which papers have been placed of record in the file.

Specification

The abstract of the disclosure is objected to because "**comprising**" should have been **including** on page 14, line 1. Correction is required. See MPEP § 608.01(b).

The title of the invention is not descriptive. A new title is required that is clearly indicative of the invention to which the claims are directed.

Claim Rejections - 35 USC § 102

The following is a quotation of the appropriate paragraphs of 35 U.S.C. 102 that form the basis for the rejections under this section made in this Office action:

> A person shall be entitled to a patent unless –
>
> (e) the invention was described in (1) an application for patent, published under section 122(b), by another filed in the United States before the invention by the applicant for patent or (2) a patent granted on an application for patent by another filed in the United States before the invention by the applicant for patent, except that an international application filed under the treaty defined in section 351(a) shall have the effects for purposes of this subsection of an application filed in the United States only if the international application designated the United States and was published under Article 21(2) of such treaty in the English language.

Claims 1-4 and 9-15 are rejected under 35 U.S.C. 102(e) as being anticipated by Ikeda et al. (US 2008/0258610 A1).

In regard to claim 1, Ikeda e al. teach an organic electronic component, comprising: a substrate 101, a first electrode 102, a second electrode 107, an electron-conducting layer 103 which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes 102/107, wherein the electron-conducting layer 103 can be obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 2, Ikeda et al. teach the organic compound coordinating to the metal complex due to the joint vaporization (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 3, Ikeda et al. teach the metal complex comprising more than one central metal atom (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 4, Ikeda et al. the central metal atom or central metal atoms (in 103) is/are selected from Cr, Mo or W (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 9, Ikeda et al. teach at least parts of the organic compounds bridge two metal complexes together, so that a chain-like structure of the metal complexes is formed and/or at least parts of the organic compounds bridge more than

two metal complexes together, so that a network-like structure of the metal complexes is formed (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 10, Ikeda et al. teach the organic electronic component being formed as an organic LED (OLED) which additional comprises an organic emitting layer 105 (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 11, Ikeda et al. teach a method for manufacturing an organic electron component, comprising the method steps of: providing a substrate 101), applying a first electrode 102, depositing an electron-conducting layer 103 on the substrate 101 applying a second electrode 107, wherein the electron-conducting layer 103 is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 12, Ikeda et al. teach during the simultaneous vaporization the organic compound coordinates in the gas phase to the metal complex (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 13, Ikeda et al. teach the electron-conducting layer 103 being deposited as a chain-like or network-like structure (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 14, Ikeda et al. teach the degree of cross-linking of the electron-conducting layer 103 being controlled by the ratio between the metal complex and the organic compound during vaporization (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

In regard to claim 15, Ikeda et al. teach the organic compound not coordinating to the metal complex prior to vaporization (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

Allowable Subject Matter

Claims 5-8 are objected to as being dependent upon a rejected base claim, but would be allowable if rewritten in independent form including all of the limitations of the base claim and any intervening claims.

Conclusion

The prior art made of record and not relied upon is considered pertinent to applicant's disclosure.

The following patents are cited to further show the state of the art with respect to organic electronic components:

Diekmann et al. (US 2010/0157585 A1)	Hamada et al. (5,529,853)
Hiromaka et al. (5,837,390)	Kishii et al. (5,837,390)
Kitamura et al. (US 7,928,652 B2)	Sano et al. (5,456,988)
Shi et al. (5,504,183)	Shirasaki et al. (5,834,894)
Tada (5,616,427)	Takahashi et al. (US 2007/0013300 A1)
Thompson (5,811,833)	Zyung et al. (5,876,786).

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to IDA M. SOWARD whose telephone number is (571)272-1845. The examiner can normally be reached on Monday - Thursday 6:00am to 4:30pm.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Zandra V. Smith can be reached on 571-272-2429. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

IMS
October 23, 2012
/IDA M SOWARD/
Primary Examiner, Art Unit 2822

Notice of References Cited	Application/Control No. 13/121,090	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SCHMID ET AL.	
	Examiner IDA M. SOWARD	Art Unit 2822	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	Classification
*	A	US-2008/0258610	10-2008	Ikeda et al.	313/504
*	B	US-2010/0157585	06-2010	Diekmann et al.	362/228
*	C	US-5,529,853	06-1996	Hamada et al.	428/690
*	D	US-5,466,392	11-1995	Hironaka et al.	252/301.16
*	E	US-5,837,390	11-1998	Kishii et al.	428/690
*	F	US-7,928,652	04-2011	Kitamura et al.	313/506
*	G	US-5,456,988	10-1995	Sano et al.	428/690
*	H	US-5,504,183	04-1996	Shi et al.	528/272
*	I	US-5,834,894	11-1998	Shirasaki et al.	313/509
*	J	US-5,616,427	04-1997	Tada, Hiroshi	428/690
*	K	US-2007/0013300	01-2007	Takahashi et al.	313/506
*	L	US-5,811,833	09-1998	Thompson, Mark E.	257/40
*	M	US-5,876,786	03-1999	Zyung et al.	427/64

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	Classification
	N					
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	13121090	SCHMID ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	IDA M SOWARD	2822

SEARCHED			
Class	**Subclass**	**Date**	**Examiner**
257	40, E51.002	10/23/2012	IMS

SEARCH NOTES		
Search Notes	**Date**	**Examiner**
EAST (See Search History Printout), PLUS Search	10/23/2012	IMS

INTERFERENCE SEARCH			
Class	**Subclass**	**Date**	**Examiner**

	/IDA M SOWARD/ Primary Examiner.Art Unit 2822

PTO/SB/08a (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO	*Complete if Known*	
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)	Application Number	
	Filing Date	09/08/2011
	First Named Inventor	Guenter SCHMID
	Art Unit	
	Examiner Name	Soward
Sheet 1 of 2	Attorney Docket No.	5367-667PUS

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Document Number Number-Kind-Code [2] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	US-2006/0011908	01/19/2006	Ohsawa et al.	
	2	US-7,141,313	11/28/2006	Seo	
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /I.S./

Examiner Signature	/Ida Soward/	Date Considered	10/23/2012

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

PTO/SB/08A (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO	*Complete if Known*	
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)	Application Number	
	Filing Date	09/08/2011
	First Named Inventor	Guenter SCHMID
	Art Unit	
	Examiner Name	Soward
Sheet 2 of 2	Attorney Docket No.	5367-667PUS

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Foreign Patent Document Country Code[3]- Number[4]- Kind-Code [5] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[6]
	1	EP 1 011 155	06/21/2000	Kido et al.		
	2	WO 2004/015746	02/19/2004	University of Colorado State		
	3	EP 1 672 714	06/21/2006	Novaled GmbH		

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /I.S./

Examiner Signature	/Ida Soward/	Date Considered	10/23/2012

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

Receipt date: 07/16/2012

PTO/SB/08a (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 1 of 2

Complete if Known	
Application Number	13/121,090
Filing Date	September 8, 2011
First Named Inventor	Guenter SCHMID
Art Unit	2822
Examiner Name	SOWARD, Ida M.
Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000

Substitute for Form 1449/PTO | Complete if Known

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Document Number Number-Kind-Code [2] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	AA	US-2007/0060736	03-15-2007	Becker et al.	
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Foreign Patent Document Country Code [3]- Number [4]- Kind-Code [5] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T [6]
	BA	DE 103 37 346	03-31-2005			see ref. BI
	BB	DE 60 2004 008 472	05-29-2008	Boerner		Abstract
	BC	EP 1 64 7062	04-19-2006	Boerner		Abstract
	BD	DE 698 33 385	09-28-2006	Forrest et al.		Abstract
	BE	EP 1 04 4586	10-18-2000	Forrest et al.		Abstract
	BF	DE 699 12 968	04-22-2004	Christou		Abstract
	BG	EP 1 115 808	07-18-2001	Christou		Abstract
	BH	EP 1 923 448	05-31-2007	Choi et al.		✓
	BI	WO 2005/014689	02-17-2005	Becker et al.		Abstract

Examiner Signature	/Ida Soward/	Date Considered	10/23/2012

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /I.S./

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

Receipt date: 07/16/2012

PTO/SB/08a (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)		
	Application Number	13/121,090
	Filing Date	September 8, 2011
	First Named Inventor	Guenter SCHMID
	Art Unit	2822
	Examiner Name	SOWARD, Ida M.
Sheet 2 of 2	Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000

NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[2]
	CA	Cotton, F. A. et al. "Closed-Shell Molecules that Ionize More Readily Than Cesium" Science, vol. 298, Dec. 6, 2002, pp. 1971-1974.	
	CB	Cotton, F.A. et al. "Multiple Bonds Between Metal Atoms" Springer Science and Business Medial, Vol. 3, 2005, pp: content, 1-21, 35-57, 189-191, 762-771, 804.	
	CC	Cotton, F.A. et al. "Studies of Tetrakis(trifluoroacetate) Dirhodium. 2. † APi Complex of Hexamethylbenzene with Tetrakis(trifluoroacetate) Dirhodium(II, II)" American Chemical Society, 1999, Vol. 18, pp. 2724-2726.	
	CD	Cotton, F. A. et al. "Supramolecular Assemblies of Dimetal Complexes with Polydentate N-Donor Ligands: from a Discrete Pyramid to a 3D Channel Network" Inorganic Chemistry, Vol. 41, No. 11, 2002, pp. 2903-2908.	
	CE	Cotton, F. A. et al. "Synthesis and Reactivity of a Very Strong Reducing Agent Containing a Quadruple Bond: Structures of W2(hpp)4 and W2(hpp)4Cl2" Inorganic Chemistry Communications, Vol. 6, 2003, pp. 121-126.	

Examiner Signature	/Ida Soward/	Date Considered	10/23/2012

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /I.S./

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
S1	112	schmid-gunter.inv.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:39
S2	86	krause-ralf.inv.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:40
S3	112	kanitz-andreas.inv.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:40
S4	6	adler-jurgen.inv.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:40
S5	20	seidel-stefan.inv.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:40
S6	53	hunze-arvid.inv.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:41
S7	6	("20060011908" | "20070060736" | "7141313").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:41
S8	10169	257/40	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:53
S9	108	257/e51.002	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:56
S10	138	(first adj electrode) and (second adj electrode) and (electron adj conduct$3 adj layer) and substrate	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 11:59

S11	118	(first adj electrode) and (second adj electrode) and (electron adj conduct$3 adj layer) and substrate and organic	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 12:54
S12	1	(first adj electrode) and (second adj electrode) and (electron adj conduct$3 adj layer) and substrate and organic and (joint adj vaporization)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 12:55
S13	2	organic and (joint adj vaporization)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 12:55
S14	4	organic and (joint adj (vaporization or vaporiz$3))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 12:56
S15	18	(joint adj (vaporization or vaporiz$3))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 12:56
S16	827	(simultaneous$3 adj (vaporization or vaporiz$3))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 13:00
S17	335	(simultaneous$3 adj (vaporization or vaporiz$3)) and organic	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 13:00
S18	11	(simultaneous$3 adj (vaporization or vaporiz$3)) and organic and (first adj electrode) and (second adj electrode)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2012/10/23 13:00

EAST Search History (Interference)

<This search history is empty>

10/23/2012 3:11:19 PM
C:\Users\isoward\Documents\EAST\Workspaces\13121090.wsp

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

BIB DATA SHEET

CONFIRMATION NO. 5407

SERIAL NUMBER	FILING or 371(c) DATE RULE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.
13/121,090	09/08/2011	257	2822	5367-667PUS-299911.000

APPLICANTS

Günter Schmid, Hemhofen, GERMANY;
Ralf Krause, Erlangen, GERMANY;
Andreas Kanitz, Hoechstadt, GERMANY;
Jürgen Adler, Kleinseebach, GERMANY;
Stefan Seidel, Nittendorf, GERMANY;
Arvid Hunze, Erlangen, GERMANY;

**** CONTINUING DATA ***************************

This application is a 371 of PCT/DE09/01359 09/25/2009

**** FOREIGN APPLICATIONS ***************************

GERMANY 10 2008 049 286.8 09/26/2008
GERMANY 10 2008 056 391.9 11/07/2008

**** IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED ****

09/10/2011

Foreign Priority claimed ☑ Yes ☐ No 35 USC 119(a-d) conditions met ☑ Yes ☐ No Verified and Acknowledged /IDA M SOWARD/ Examiner's Signature	☐ Met after Allowance IMS Initials	STATE OR COUNTRY	SHEETS DRAWINGS	TOTAL CLAIMS	INDEPENDENT CLAIMS
		GERMANY	5	15	2

ADDRESS

Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172
UNITED STATES

TITLE

Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

FILING FEE RECEIVED		
1110	FEES: Authority has been given in Paper No._____ to charge/credit DEPOSIT ACCOUNT No._____ for following:	☐ All Fees ☐ 1.16 Fees (Filing) ☐ 1.17 Fees (Processing Ext. of time) ☐ 1.18 Fees (Issue) ☐ Other _____ ☐ Credit

SDC EX. 1002 - 823/1378

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	13121090	SCHMID ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	IDA M SOWARD	2822

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	07/26/2012	10/23/2012							
	1	÷	✓							
	2	÷	✓							
	3	÷	✓							
	4	÷	✓							
	5	÷	O							
	6	÷	O							
	7	÷	O							
	8	÷	O							
	9	÷	✓							
	10	÷	✓							
	11	÷	✓							
	12	÷	✓							
	13	÷	✓							
	14	÷	✓							
	15	÷	✓							

Attorney Docket # 5367-667PUS-299911.000 PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Gunter SCHMID et al.

Serial No.: 13/121,090

Filed: September 8, 2011

For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

Examiner: Soward, Ida
Group Art: 2822

Confirmation #: 5407

RESPONSE TO NON-FINAL REJECTION

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

This Response is being filed in response to the Non-Final Rejection mailed November 1, 2012 in connection with the above-referenced application. The instant Response is being timely filed within the 3-month shortened statutory period for reply. Applicant respectfully requests reconsideration in view of the remarks below.

Amendment to the Abstract begins on page 2 of this paper.

Amendments to the Claims begin on page 3 of this paper.

Remarks begin on page 12 of this paper.

Conclusion begins on page 16 of this paper.

SDC EX. 1002 - 825/1378

Amendment to the Abstract:

Please replace the Abstract with the following amended Abstract:

An organic electronic component, including ~~comprising~~ a substrate, a first electrode, a second electrode, an electron-conducting layer which is arranged such that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes, wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex with an organic compound.

SDC EX. 1002 - 826/1378

Amendments to the Claims:

This listing of claims will replace all prior versions and listings of claims in the application. Please amend claims 1 and 11. Please cancel claim 5. Please add new claims 16 and 17.

No Admission. The claims presented below are labeled pursuant to the requirements of the United States Patent and Trademark Office for convenience in examination. The cancellation of a claim or reference to a claim as "currently amended" is not an admission that the claim was altered for any reason related to patentability but instead to move prosecution forward. Applicant reserves the right to pursue the subject matter of the canceled claims in this or any other appropriate patent application.

Listing of Claims:

1. (Currently Amended) An organic electronic component, comprising:

a substrate,

a first electrode,

a second electrode,

an electron-conducting layer which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes,

wherein the electron-conducting ~~layer can be~~ layer is obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic ~~compound.~~ compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond.

2. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound coordinates to the metal complex due to the joint vaporization.

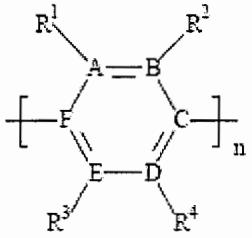
SDC EX. 1002 - 827/1378

3. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the metal complex comprises more than one central metal atom.

4. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the central metal atom or central metal atoms is/are selected from Cr, Mo or W.

5. Cancelled

6. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound has the general formula:



wherein

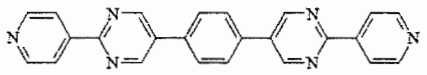
the ring members A to F independently of each other represent C or one or two ring members can be N,

n is 2 to 8, wherein the free valences of the ends can be in each case independently of each other saturated by H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl,

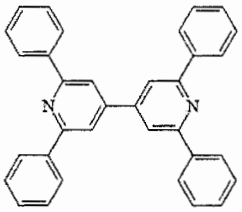
R^1 to R^4 can be in each case independently of each other H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl and/or R^1 and R^2 or R^3 and R^4 can be connected together by butadiene or azabutadiene units, and can be connected between the nth and (n+1)th ring by ethylene or azomethine units, whereupon phenanthrene or aza-phenanthrene units are formed.

SDC EX. 1002 - 828/1378

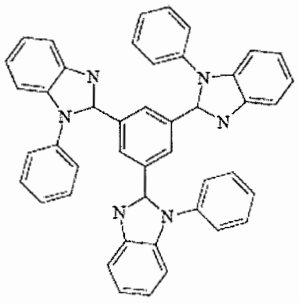
7. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound is selected from:



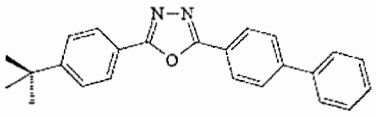
I



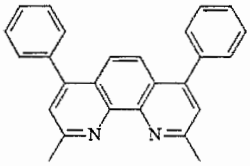
II



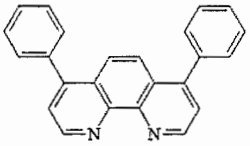
III



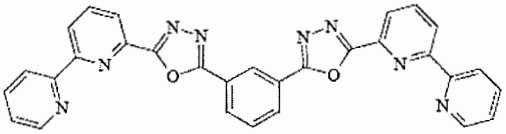
IV



V

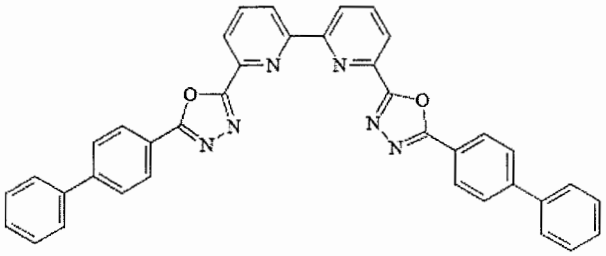


VI

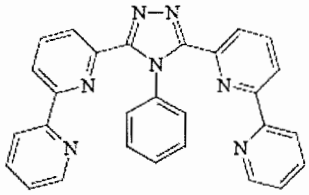


VII

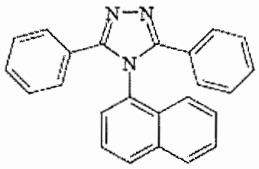
SDC EX. 1002 - 829/1378



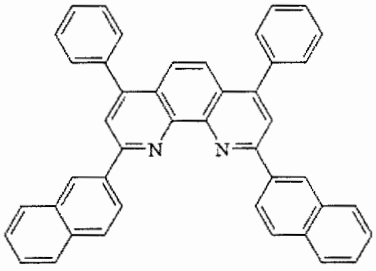
VIII



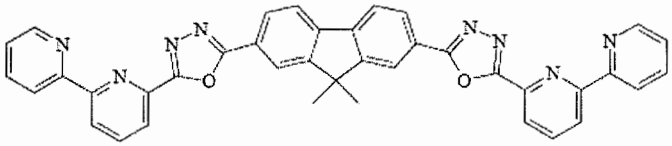
IX



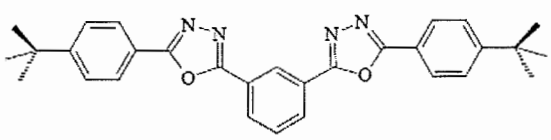
X



XI



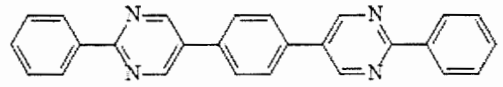
XII



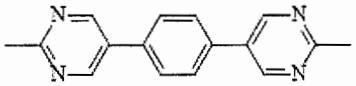
XIII

SDC EX. 1002 - 830/1378

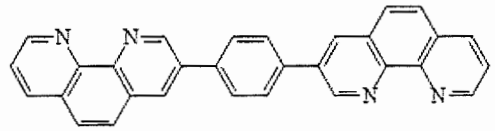
8. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound is selected from:



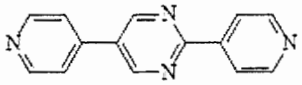
XIV



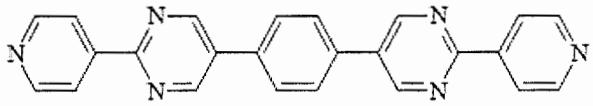
XV



XVI

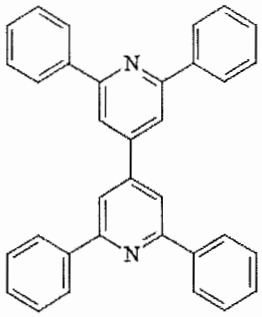


XVII

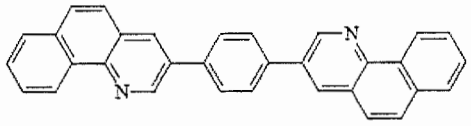


I

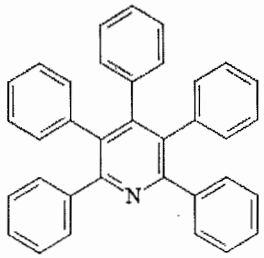
SDC EX. 1002 - 831/1378



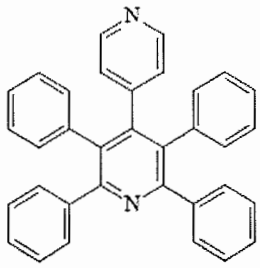
II



XVIII

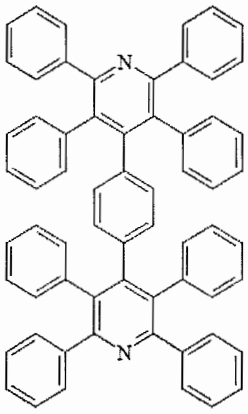


XIX

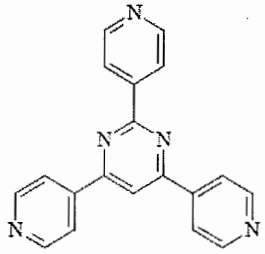


XX

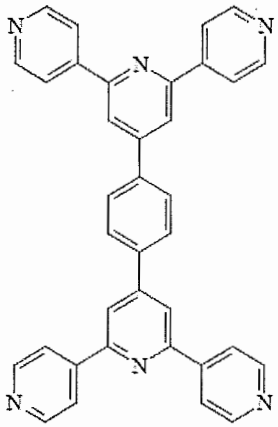
SDC EX. 1002 - 832/1378



XXI



XXII



XXIII

9. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1,

wherein at least parts of the organic compounds bridge two metal complexes together, so that a chain-like structure of the metal complexes is

SDC EX. 1002 - 833/1378

formed and/or at least parts of the organic compounds bridge more than two metal complexes together, so that a network-like structure of the metal complexes is formed.

10. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, which is formed as an organic LED (OLED) which additionally comprises an organic emitting layer.

11. (Currently Amended) A method for manufacturing an organic electronic component, comprising the method steps of:

A) providing a substrate,

B) applying a first electrode,

C) depositing an electron-conducting layer on the substrate,

D) applying a second electrode,

wherein the electron-conducting layer is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond.

12. (Previously Presented) The method according to claim 11, wherein during the simultaneous vaporization the organic compound coordinates in the gas phase to the metal complex.

13. (Previously Presented) The method according to claim 11, wherein the electron-conducting layer is deposited as a chain-like or network-like structure.

14. (Previously Presented) The method according to claim 13, wherein the degree of cross-linking of the electron-conducting layer is controlled by the ratio between the metal complex and the organic compound during vaporization.

SDC EX. 1002 - 834/1378

15. (Previously Presented) The method according to claim 11, wherein the organic compound does not coordinate to the metal complex prior to vaporization.

16. (New) An organic electronic component, comprising:

a substrate,

a first electrode,

a second electrode,

an electron-conducting layer which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes, wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound.

17. (New) A method for manufacturing an organic electronic component according to claim 16, comprising the method steps of:

A) providing a substrate,

B) applying a first electrode,

C) depositing an electron-conducting layer on the substrate,

D) applying a second electrode,

wherein the electron-conducting layer is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound.

SDC EX. 1002 - 835/1378

REMARKS

Applicants draw the Examiner's attention to the following remarks and discussion.

Status of the Claims

Claims 1 – 15 are pending. Claims 1 and 11 are amended. Claim 5 is cancelled. Claims 16 and 17 are added new. Specifically, claims 1 and 11 have been amended to include the limitations of claim 5. New claim 16 corresponds to former claim 1 and new claim 17 corresponds to former claim 11. Claim 17 depends from claim 16. All amendments are fully supported throughout the specification. No new matter is added.

Consideration and entry of this response is respectfully requested.

Objection to the Abstract

The Examiner states that the term "comprising" in the Abstract should be "including". The Abstract has been amended to include the term "including".

The Examiner also states the title is not descriptive enough. Applicants' representative, Dr. Freddie Hughes, called Examiner Soward on January 14, 2013 to discuss this objection. Examiner Soward informed Dr. Hughes that the objection was a typographical error since no claims were restricted out of the claim set. Therefore, this objection has been disregarded. Dr. Hughes thanks Examiner Soward for her time and consideration.

Rejection of Claims 1 – 4 and 9 – 15 under 35 U.S.C. § 102(b)

Claims 1 – 4 and 9 – 15 are rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by U.S. Publication No. 2008/0258610 ("*Ikeda*"). Applicants traverse this rejection.

The Examiner states *Ikeda* discloses all the claimed limitations.

Response

As stated in MPEP § 2131:

> A claim is anticipated only if each and every element as set forth in the claim is found, either expressly or inherently described, in a single prior art reference.

SDC EX. 1002 - 836/1378

Applicants point out that the argument against *Ikeda* below, applies to new claims 16 and 17 (former claims 1 and 11). Current claims 1 and 11 now include the limitations of claim 5, now cancelled, as the Examiner has deemed claims 5 – 8 to be allowable if rewritten in independent form (*See* page 5 of the November 1, 2012 Office Action). Thus, currently amended claims 1 – 4 and 6 – 15 are now in condition for allowance.

Applicants submit that *Ikeda* is directed to a light emitting element in which a layer including an arylamine compound having a biphenyl skeleton and metal oxide are present. Specifically, *Ikeda* states (emphasis added):

> The cluster is formed in such a way that two molecules of arylamine compounds in each of which two arylamines each having one phenyl group and two aryl groups bonded with a nitrogen atom form a bisphenyl bond through the respective phenyl groups are arranged in parallel, thereby forming a dimolecular body and that the dimolecular body is coordinated to **metal oxide**. The light-emitting element has a layer including the cluster. **A manufacturing method thereof includes the steps of vaporizing simultaneously metal oxide and an arylamine compound in which two arylamines each having one phenyl group and two aryl groups bonded with a nitrogen atom form a bisphenyl bond through the respective phenyl groups under vacuum and solidifying simultaneously the vaporized metal oxide and arylamine compound.**

Ikeda at Abstract.

Further, *Ikeda* states (emphasis added):

> The present invention is to provide a light-emitting element, a light-emitting device, and an electronic appliance, as described above. The light-emitting element has a layer including a cluster, wherein the cluster is formed in such a way that two molecules of arylamine compounds in each of which two arylamines each having one phenyl group and two aryl groups bonded with a nitrogen atom form a bisphenyl bond through the respective phenyl groups are arranged in parallel to form a dimolecular body and the dimolecular body is coordinated to **metal oxide**. It is preferable that the layer including a cluster be disposed adjacent to an electrode in a light-emitting element. Moreover, the light-emitting device of the present invention is equipped with the light-emitting element, and the electronic appliance of the present invention has the light-emitting element mounted in its display portion.

Ikeda at page 1, paragraph [0007].

SDC EX. 1002 - 837/1378

Lastly, *Ikeda* states (emphasis added):

> The first layer 103 is a layer including a cluster in which arylamine compounds having a biphenyl skeleton form a dimolecular body by being arranged in parallel and **metal oxide** is adjacent to the dimolecular body. **As a specific example of the metal oxide included in the first layer 103, molybdenum oxide (MoO_x), vanadium oxide (VO_x), ruthenium oxide (RuO_x), tungsten oxide (WO_x), or the like is given. Moreover, indium tin oxide (ITO) or zinc oxide (ZnO) can be used**. Not only the above mentioned substances, but also other substances may be used.

Ikeda at page 3, paragraph [0066].

As clearly shown above, Applicants contend that *Ikeda* discloses a light emitting element in which a layer must have a metal oxide. Furthermore, *Ikeda* discloses that the layer is arranged on the anode of the light emitting element and is produced by simultaneously evaporating a metal oxide and an organic compound (*See*, for example, Abstract, paragraphs [0093] – [0095] and [0109]). A person of ordinary skill in the art understands that a metal oxide is a compound composed of one or more metal atoms **and** one or more oxygen atoms.

In direct contrast, Applicants assert that in the presently claimed application, the organic electronic layer is obtained by joint vaporation of a metal complex, which comprises **a** central metal **atom**, with an organic compound.

Accordingly, Applicants respectfully request that the Examiner withdraws the rejection of claims 1 – 4 and 9 – 15 as being anticipated by *Ikeda*.

References Made of Record But Not Relied Upon

The Examiner states the following references are made of record but not relied upon:

1) U.S. Publication No. 2010/0157585 ("*Diekmann*");

2) U.S. Publication No. 2007/0013300 ("*Takahashi*");

3) U.S. Patent No. 5,837,390 ("*Hiromaka*");

4) U.S. Patent No. 7,928,652 ("*Kitamura*");

5) U.S. Patent No. 5,504,183 ("*Shi*");

SDC EX. 1002 - 838/1378

6) U.S. Patent No. 5,616,427 ("*Tada*");

7) U.S. Patent No. 5,811,833 ("*Thompson*");

8) U.S. Patent No. 5,529,853 ("*Hamada*");

9) U.S. Patent No. 5,837,390 ("*Kishii*");

10) U.S. Patent No. 5,456,988 ("*Sano*");

11) U.S. Patent No. 5,834,894 ("*Shirasaki*"); and

12) U.S. Patent No. 5,876,786 ("*Zyung*").

Applicants assert none of the references above anticipate or make obvious the currently claimed invention.

SDC EX. 1002 - 839/1378

CONCLUSION

In view of the above remarks, Applicants believe that this response is a full and complete response to the outstanding Non-Final Rejection. Accordingly, Applicants respectfully request that a Notice of Allowance be issued at the earliest possible time.

In the event that Applicants owe any additional fees that have not yet been paid, Applicants request that the Office charge any required fees or credit any overpayment to Cozen O'Connor Deposit Account No. 50-3111.

Respectfully submitted,
COZEN O'CONNOR

By /Thomas Langer/
Thomas Langer
Reg. No. 27,264
277 Park Avenue
New York, New York 10172
(212) 883-4900

Dated: February 1, 2013

SDC EX. 1002 - 840/1378

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	14854137
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/yolanda usher
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	01-FEB-2013
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	14:40:47
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Amendment/Req. Reconsideration-After Non-Final Reject	299911-Amendment.PDF	138015 3ce0f9796ceb197d3cedab38c12944476b8e1cec	no	16

Warnings:	
Information:	

Total Files Size (in bytes):	138015

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PTO/SB/06 (07-06)
Approved for use through 1/31/2007. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number	Filing Date	☐ To be Mailed
13/121,090	09/26/2008	

APPLICATION AS FILED – PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY ☐ RATE ($)	SMALL ENTITY ☐ FEE ($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*	X $ =		OR	X $ =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*	X $ =			X $ =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $250 ($125 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							
			TOTAL			TOTAL	

* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.

APPLICATION AS AMENDED – PART II

AMENDMENT **02/01/2013**

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE ($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)
Total (37 CFR 1.16(i))	* 16	Minus	** 20	= 0	X $ =		OR	X $62=	0
Independent (37 CFR 1.16(h))	* 3	Minus	***3	= 0	X $ =		OR	X $250=	0
☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
					TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	0

AMENDMENT

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	X $ =		OR	X $ =	
Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	X $ =		OR	X $ =	
☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
					TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

Legal Instrument Examiner:
/DIANE FLOYD/

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PLUS Search Results for S/N 13121090, Searched Thu Mar 07 10:13:02 EST 2013

The Patent Linguistics Utility System (PLUS) is a USPTO automated search system for U.S. Patents from 1971 to the present PLUS is a query-by-example search system which produces a list of patents that are most closely related linguistically to the application searched. This search was prepared by the staff of the Scientific and Technical Information Center, SIRA.

4243601 99	5498736 98	4243785 97
4588671 99	5530122 98	4256828 97
4326049 99	5534312 98	4258214 97
4439538 99	5556705 98	4258161 97
4450242 99	5610006 98	4260677 97
4526883 99	5627164 98	4261880 97
5259915 99	5639624 98	4263382 97
4336360 98	5727410 98	4278745 97
4382019 98	5747432 98	4282112 97
4383897 98	5759444 98	4307509 97
4427511 98	5807695 98	4310648 97
4448647 98	5811833 98	4312785 97
4909911 98	5821453 98	4313021 97
5185102 98	5834894 98	4315982 97
5529853 98	5837041 98	4318766 97
5593464 98	5858564 98	4318784 97
6001939 98	5861219 98	4323665 97
4291145 98	5886474 98	4325836 97
4293675 98	5922396 98	4329404 97
4312782 98	5969185 98	4333996 97
4330570 98	5986121 98	4335015 97
4376063 98	6001543 98	4336231 97
4397922 98	6027710 98	4336241 97
4399021 98	6051319 98	4348507 97
4415713 98	6056792 98	4349350 97
4452674 98	6106906 98	4349606 97
4471065 98	6150042 98	4352672 97
4471064 98	6245449 98	4354024 97
4529538 98	6415865 98	4356111 97
4577042 98	3627655 97	4356295 97
4601588 98	3915701 97	4357452 97
4758682 98	3905814 97	4359818 97
4775605 98	3852094 97	4361685 97
4840912 98	3811879 97	4363859 97
4859606 98	4017526 97	4366080 97
4886717 98	4025541 97	4374048 97
4954125 98	4029704 97	4376065 97
4999441 98	4048187 97	4381383 97
5009920 98	4048415 97	4381382 97
5009958 98	4135045 97	4384025 97
5185208 98	4156063 97	4385439 97
5206394 98	4157332 97	4390671 97
5236980 98	4076526 97	4394403 97
5283299 98	4106934 97	4395483 97
5312913 98	4107414 97	4397921 97
5370825 98	4120820 97	4399056 97
5439863 98	4120882 97	4399053 97
5444030 98	4243732 97	4442224 97
5484922 98	4243827 97	4446246 97

4451544 97
4469638 97
4496523 97
4499194 97
4501867 97
4503195 97
4511703 97
4526776 97
4535317 97
4535069 97
4546092 97
4550074 97
4552928 97
4554231 97
4556719 97
4567154 97
4575538 97
4581342 97
4607082 97
4610811 97
4613580 97
4628077 97
4631325 97
4632800 97
4758348 97
4758381 97
4774300 97
4780790 97
4803011 97
4818898 97
4820786 97
4822594 97
4835331 97
4840871 97
4857612 97
4865940 97
4867910 97
4870039 97
4870040 97
4871680 97
4886624 97
4898983 97
4909941 97
4931312 97
4942104 97
4954406 97
4960886 97
4990634 97
4990699 97
4992381 97
5009812 97
5011924 97
5023356 97
5024821 97
5026929 97
5053075 97
5030387 97
5176999 97
5177221 97
5182393 97
5183838 97
5188999 97
5204303 97
5209994 97
5212210 97
5216661 97
5225569 97
5240515 97
5245060 97
5250378 97
5250672 97
5256854 97
5266192 97
5281712 97
5284952 97
5290936 97
5298560 97
5311566 97
5324698 97
5324879 97
5336577 97
5338874 97
5345008 97
5347024 97
5366864 97
5376409 97
5391272 97
5401622 97
5405724 97
5413860 97
5422084 97
5432014 97
5432379 97
5447662 97
5449582 97
5453351 97
5454147 97
5456988 97
5457862 97
5463158 97
5466392 97
5472524 97
5480918 97
5494943 97
5498676 97
5501934 97
5503987 97
5504183 97
5505879 97
5507973 97
5512263 97
5519280 97
5534124 97
5536949 97
5547829 97
5552236 97
5554446 97
5567206 97
5578188 97
5579150 97
5583083 97
5589311 97
5602390 97
5608058 97
5616427 97
5616728 97
5646420 97
5648400 97
5677256 97
5677104 97
5681659 97
5686184 97
5696384 97
5700622 97
5705269 97
5705689 97
5710273 97
5712331 97
5714280 97
5728839 97
5731255 97
5736293 97
5746778 97
5747405 97
5763669 97
5786496 97
5789585 97
5792863 97
5817452 97
5837390 97
5856063 97
5869738 97
5876786 97

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407

27799 7590 03/19/2013

Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

EXAMINER	
SOWARD, IDA M	

ART UNIT	PAPER NUMBER
2822	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
03/19/2013	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

patentsecretary@cozen.com
patentdocket@cozen.com
patentsorter@cozen.com

SDC EX. 1002 - 846/1378

Office Action Summary	Application No.	Applicant(s)	
	13/121,090	SCHMID ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	IDA M. SOWARD	2822	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE *3* MONTH(S) OR THIRTY (30) DAYS, WHICHEVER IS LONGER, FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *01 February 2013*.

2a)☒ This action is **FINAL**. 2b)☐ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

5)☒ Claim(s) *1-4 and 6-17* is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6)☒ Claim(s) *1-4 and 6-15* is/are allowed.

7)☒ Claim(s) *16-17* is/are rejected.

8)☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9)☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.

Application Papers

10)☒ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

a)☐ All b)☐ Some * c)☐ None of:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☒ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☐ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08) Paper No(s)/Mail Date _____.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .

4) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTION

This Office Action is in response to the Applicant's amendment filed February 1, 2013.

Specification

The objection to the abstract of the disclosure has been withdrawn due to the amendment filed.

NOTE: *This is from previous Office Action*: The title of the invention is not descriptive. A new title is required that is clearly indicative of the invention to which the claims are directed.

Claim Rejections - 35 USC § 103

The following is a quotation of 35 U.S.C. 103(a) which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

> (a) A patent may not be obtained through the invention is not identically disclosed or described as set forth in section 102 of this title, if the differences between the subject matter sought to be patented and the prior art are such that the subject matter as a whole would have been obvious at the time the invention was made to a person having ordinary skill in the art to which said subject matter pertains. Patentability shall not be negatived by the manner in which the invention was made.

Claims 16-17 are rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Ikeda et al. (US 2008/0258610 A1).

In regard to claim 16, Ikeda et al. teach an organic electronic component, comprising: a substrate 101, a first electrode 102, a second electrode 107, an electron-

conducting layer 103 which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes 102 (ABSTRACT, Figures 1A-1C, pages 2-4, paragraphs [0062]-[0082]).

However, Ikeda et al. fail to teach the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound.

"Even though product-by-process claims are limited by and defined by the process, determination of patentability is based on the product itself. The patentability of a product does not depend on its method of production. If the product in the product-by-process claim is the same as or obvious from a product of the prior art, the claim is unpatentable even though the prior product was made by a different process." In re Thorpe, 777 F.2d 695, 698, 227 USPQ 964, 966 (Fed. Cir. 1985). See MPEP § 2113.

Therefore, it would have been obvious to one having ordinary skill in the art at the time the invention was made for the electron-conducting layer as taught by Ikeda et al. to be made by a joint vaporization process to obtain the desired electrical characteristics.

In regard to claim 17, "even though product-by-process claims are limited by and defined by the process, determination of patentability is based on the product itself. The patentability of a product does not depend on its method of production. If the product in the product-by-process claim is the same as or obvious from a product of the prior art, the claim is unpatentable even though the prior product was made by a different

process." In re Thorpe, 777 F.2d 695, 698, 227 USPQ 964, 966 (Fed. Cir. 1985). See MPEP § 2113.

Allowable Subject Matter

Claims 1-4 and 6-15 are allowed.

The following is a statement of reasons for the indication of allowable subject matter: The prior art of record does not disclose, make obvious, or otherwise suggest the structure of the applicant's together with the other limitations of the independent claims, such as:

In claim 1, “wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond”; and

In claim 11, “wherein the electron-conducting layer is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond”.

The dependent claims being further limiting and definite are also allowable.

Response to Arguments

Applicant's arguments filed February 1, 2013 have been fully considered but they are not persuasive. See rejection of newly added claims above.

Conclusion

The prior art made of record and not relied upon is considered pertinent to applicant's disclosure.

The following patents are cited to further show the state of the art with respect to organic electronic components:

Haddon et al. (US 2011/0068290 A1) Herr et al. (5,447,662)

Holmes et al. (US 7,005,484 B1) Imai et al. (5,686,151)

Mizori et al. (US 2011/0130485 A1) Nakagawa (US 2005/0048422 A1)

Nakano et al. (6,025,117) Sorensen et al. (US 2010/0047828 A1)

Sun et al. (US 7,485,471 B1) Tamara (5,858,564)

Tieke et al. (4,771,111) Wang et al. (US 2006/0036114 A1)

Yacaman et al. (US 2006/0115536 A1).

Applicant's amendment necessitated the new ground(s) of rejection presented in this Office action. Accordingly, **THIS ACTION IS MADE FINAL**. See MPEP § 706.07(a). Applicant is reminded of the extension of time policy as set forth in 37 CFR 1.136(a).

A shortened statutory period for reply to this final action is set to expire THREE MONTHS from the mailing date of this action. In the event a first reply is filed within TWO MONTHS of the mailing date of this final action and the advisory action is not mailed until after the end of the THREE-MONTH shortened statutory period, then the shortened statutory period will expire on the date the advisory action is mailed, and any extension fee pursuant to 37 CFR 1.136(a) will be calculated from the mailing date of the advisory action. In no event, however, will the statutory period for reply expire later than SIX MONTHS from the date of this final action.

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to IDA M. SOWARD whose telephone number is (571)272-1845. The examiner can normally be reached on Monday - Thursday 6:00am to 4:30pm.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Zandra V. Smith can be reached on 571-272-2429. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

IMS
March 8, 2013
/IDA M SOWARD/
Primary Examiner, Art Unit 2822

Notice of References Cited	Application/Control No. 13/121,090	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SCHMID ET AL.	
	Examiner IDA M. SOWARD	Art Unit 2822	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	Classification
*	A	US-2011/0068290	03-2011	Haddon et al.	252/62.51R
*	B	US-5,447,662	09-1995	Herr et al.	252/582
*	C	US-7,005,484	02-2006	Holmes et al.	526/75
*	D	US-5,686,151	11-1997	Imai et al.	427/576
*	E	US-2011/0130485	06-2011	Mizori et al.	522/167
*	F	US-2005/0048422	03-2005	Nakagawa, Hajime	430/502
*	G	US-6,025,117	02-2000	Nakano et al.	430/314
*	H	US-2010/0047828	02-2010	Sorensen et al.	435/7.72
*	I	US-7,485,471	02-2009	Sun et al.	436/525
*	J	US-5,858,564	01-1999	Tamura et al.	428/690
*	K	US-4,771,111	09-1988	Tieke et al.	525/182
*	L	US-2006/0036114	02-2006	Wang et al.	568/001
*	M	US-2006/0115536	06-2006	Yacaman et al.	424/489

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	Classification
	N					
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	13121090	SCHMID ET AL.
	Examiner	Art Unit
	IDA M SOWARD	2822

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	07/26/2012	10/23/2012	03/08/2013						
	1	÷	✓	=						
	2	÷	✓	=						
	3	÷	✓	=						
	4	÷	✓	=						
	5	÷	O	-						
	6	÷	O	=						
	7	÷	O	=						
	8	÷	O	=						
	9	÷	✓	=						
	10	÷	✓	=						
	11	÷	✓	=						
	12	÷	✓	=						
	13	÷	✓	=						
	14	÷	✓	=						
	15	÷	✓	=						
	16			✓						
	17			✓						

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	13121090	SCHMID ET AL.
	Examiner	Art Unit
	IDA M SOWARD	2822

CPC- SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

CPC COMBINATION SETS - SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

US CLASSIFICATION SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner
257	40, E51.002	10/23/2012	IMS

SEARCH NOTES		
Search Notes	Date	Examiner
EAST (See Search History Printout), PLUS Search	10/23/2012	IMS
EAST (See Search History Printout), PLUS Search	3/8/2013	IMS

INTERFERENCE SEARCH			
US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner

	/IDA M SOWARD/ Primary Examiner.Art Unit 2822

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L2	2	"20080258610".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/03/08 07:52
L3	1	vaporization adj (metal adj complex) adj (organic adj compound)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/03/08 07:58
L4	5	vaporization same (metal adj complex) same (organic adj compound)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/03/08 07:59
S1	180	organic and heteroaromatic and conjugated and aromatic and (C adj C adj bond)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/03/06 18:33
S2	1	organic same heteroaromatic same conjugated same aromatic same (C adj C adj bond)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/03/07 10:03
S3	10	organic and heteroaromatic and conjugated and aromatic and (C adj C adj bond) and ((conduct$3 or metal$3 or electrode or terminal or pad or trace) adj (layer or film or coat$3))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/03/07 10:07
S4	15	organic and heteroaromatic and aromatic and (C adj C adj bond) and ((conduct$3 or metal$3 or electrode or terminal or pad or trace) adj (layer or film or coat$3))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/03/07 14:37

EAST Search History (Interference)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
S5	4	organic and heteroaromatic and aromatic and (C adj C adj bond) and ((conduct$3 or metal$3 or electrode or terminal or pad or trace) adj	USPAT; UPAD	OR	ON	2013/03/07 15:15

		(layer or film or coat$3))				
S6	64	organic and heteroaromatic and conjugated and aromatic and (C adj C adj bond)	USPAT; UPAD	OR	ON	2013/03/07 15:15
S7	0	organic same heteroaromatic same conjugated same aromatic same (C adj C adj bond)	USPAT; UPAD	OR	ON	2013/03/07 15:15
S8	3	organic and heteroaromatic and conjugated and aromatic and (C adj C adj bond) and ((conduct$3 or metal$3 or electrode or terminal or pad or trace) adj (layer or film or coat$3))	USPAT; UPAD	OR	ON	2013/03/07 15:15

3/8/2013 8:50:36 AM
C:\Users\isoward\Documents\EAST\Workspaces\13121090Final.wsp

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of
Guenter SCHMID et al.
Serial No.: 13/121,090
Filed: September 8, 2011
For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof

Examiner: SOWARD, Ida M.
Group Art: 2822

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

S I R:

In compliance with the duty of disclosure under 37 C.F.R. §1.56 and in accordance with the practice under 37 C.F.R. §§1.97 and 1.98, the Examiner's attention is directed to the documents listed on the enclosed Form PTO/SB/08a. Copies of the listed non-US documents are also enclosed.

Enclosed is a copy of an English Translation of an Office Action dated March 5, 2013 issued in the corresponding Chinese Patent Application No. 200980138172.2. The reference not appearing on the attached Form PTO/SB/08a was submitted to the USPTO in a previously filed IDS. Reference CN 1914747 corresponds to WO 2005/086251.

This information is being submitted after issuance of a Final Office Action on the merits, or after issuance of a Notice of Allowance, but before payment of the Issue Fee.

STATEMENT

Each item of information contained in the Information Disclosure Statement was first cited in a communication received from a foreign Patent Office in a counterpart foreign

SDC EX. 1002 - 859/1378

application not more than three months prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

In accordance with 37 C.F.R §§1.97(g) and (h), the filing of this Information Disclosure Statement should not be construed as a representation that a search has been made or that information cited is, or is considered to be, material to patentability as defined in §1.56(b), or that any cited document listed or attached is (or constitutes) prior art. Unless otherwise indicated, the date of publication indicated for an item is taken from the face of the item and Applicants reserve the right to prove that the date of publication is in fact different.

Submitted herewith is the required fee under 37 C.F.R. § 1.17(p).

It is respectfully requested that the above information be considered by the Examiner and that a copy of the enclosed Form PTO/SB/08a be returned indicating that such information has been considered.

Respectfully submitted,
COZEN O'CONNOR

By /Alphonso A. Collins/
Alphonso A. Collins
Reg. No. 43,559
277 Park Avenue
New York, New York 10172
(212) 883-4900

Dated: May 30, 2013

SDC EX. 1002 - 860/1378

PTO/SB/08A (04-03)
Approved for use through 04/30/2003. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 1 of 1

Complete if Known	
Application Number	13/121,090
Filing Date	September 8, 2011
First Named Inventor	Guenter SCHMID
Art Unit	2822
Examiner Name	SOWARD, Ida M.
Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Document Number Number-Kind-Code [2] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	AA	US-2002/0064684	05-30-2002	Seo	
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. [1]	Foreign Patent Document Country Code [3] Number [4] Kind-Code [5] (if known	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T [6]
	BA	CN 1261760	08-02-2000	Junji et al.		Abs.
	BB	CN 1700829	11-23-2005	Hiroko et al.		Abs.
	BC	CN 1914747	02-14-2007	Werner et al.		Abs.
	BD	WO 2005/086251	09-15-2005	Werner et al.		Abs.

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached. LEGAL\16561187\1

No documents available for this priority number.

Espacenet

Bibliographic data: CN1261760 (A) — 2000-08-02

Organic electroluminescence device

Inventor(s): JUNJI KIDO [JP]; TOKIO MIZUKAI [JP]; ENDO JUN [JP] ± (KIDO JUNJI, ; MIZUKAI TOKIO, ; ENDO JUN)

Applicant(s): KIDO JUNJI [JP] ± (KIDO JUNJI)

Classification: - international: ***H01L51/50; H01L51/52; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26;*** *H01L51/00; H01L51/30;* (IPC1-7): H05B33/00; H05B33/02
- cooperative: **H01L51/5052; H01L51/5221;** H01L51/0059; H01L51/0077; H01L51/0081

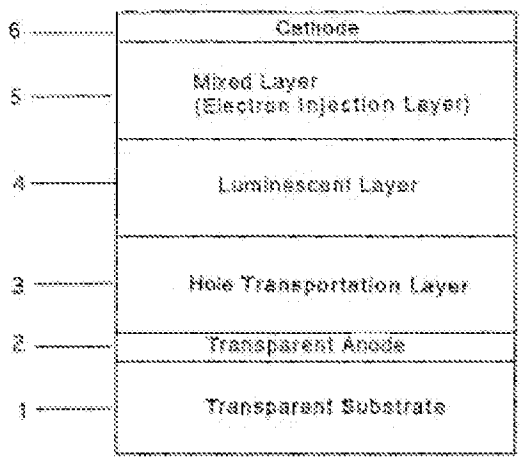
Application number: CN1999127770 19991216

Priority number (s): JP19980357899 19981216

Also published as: CN100372144 (C) EP1011155 (A2) EP1011155 (A3) EP1011155 (B1) US6396209 (B1) more

Abstract not available for CN1261760 (A)
Abstract of corresponding document: EP1011155 (A2)

Fig. 1



An organic electroluminescent (EL) device comprising at least one luminescent layer, constituted from an organic compound, between a cathode electrode and an anode electrode, the EL device further comprising an organic layer adjacent to the cathode electrode, in which the organic layer is constituted from a mixed layer of an electron-transporting organic compound and an organic metal complex compound containing at least one of alkali metal ions, alkali earth metal ions and rare earth metal ions, and the cathode electrode is constituted from a metal capable of reducing the metal ion(s) in the complex compound, in a vacuum, to the corresponding metal. The cathode electrode can be formed from a low cost and stable metal material which is conventionally used as the wiring material in the production of EL devices.; The EL device ensures a diminished energy barrier in an electron injection from the cathode electrode into the luminescent layer, a lowered driving voltage, and a high efficiency and luminescence.

Last updated: 13.03.2013 Worldwide Database 5.8.6.6; 93p

SDC EX. 1002 - 863/1378
4/29/2013

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
H05B 33/00
H05B 33/02

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99127770.8

[43]公开日 2000年8月2日

[11]公开号 CN 1261760A

[22]申请日 1999.12.16 [21]申请号 99127770.8
[30]优先权
[32]1998.12.16JP [33]JP [31]357899/1998
[71]申请人 城户淳二
地址 日本奈良县
共同申请人 爱美思公司
[72]发明人 城户淳二 水上时雄
远藤润 森浩一

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书1页 说明书12页 附图页数3页

[54]发明名称 有机电致发光器件

[57]摘要

有机电致发光(EL)器件,包括至少一层位于阴极和阳极之间的由有机化合物构成的发光层,EL器件还包含一层邻接所述阴极的有机层,其中的有机层是电子传送有机化合物和有机金属络合物构成的混合层,该有机金属络合物含有至少一种选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的物质,阴极由一种金属构成,该金属能在真空中将络合物中的金属离子还原成相应金属。阴极由低成本及稳定的金属材料制成,该材料在EL器件的生产中通常用作布线材料。该EL器件确保电子从阴极射入发光层的能量势垒降低,更低的驱动电压和更高效率及发光度。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

SDC EX. 1002 - 864/1378

权 利 要 求 书

1. 一种有机电致发光器件，其包含至少一层位于阴极和与该阴极相对的阳极之间的由有机化合物构成的发光层，其中：

所述电致发光器件还包括一层邻接所述阴极的有机层，所述有机层是电子传送有机化合物和有机金属络合物的混合层，所述有机金属络合物含有至少一种选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的物质；和

所述阴极含有一种金属，能在真空中将所述混合层中有机金属络合物中的金属离子还原成相应金属。

2. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中所述混合层是所述有机金属络合物与所述电子传送有机化合物共沉积形成的。

3. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中在所述阴极的形成中使用的金属是铝、锆、钛、钇、钪和硅中的任一种。

4. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中在所述阴极的形成中使用的金属是含有铝、锆、钛、钇、钪和硅中至少一种的合金。

说　　明　　书

有机电致发光器件

本发明涉及一种有机电致发光器件或元件（下文中还称为“有机EL器件”），其可用作例如平面光源或用于显示装置。

最近，其中的发光层即光发射层形成于一种特殊的有机化合物的有机EL器件得到关注。最近的关注起因于这种有机EL器件能实现可低压运行的大面积显示装置。为了得到高效EL器件，如在Appl. Phys. Lett.，51，913(1987)中报道的Tang等已成功地获得了一种EL器件，该器件具有一种结构，其中具有不同载流子运输特性的有机化合物层层叠从而经由阳极或阴极很均衡地分别引入孔穴和电子。此外，由于有机化合物层的厚度小于或等于2000Å，EL器件可显示出实际应用足够的高发光度和高效率；即在使用电压不超过约10伏特时，大约1000cd/m^2的发光度和约1%的外部量子效率。

在这种高效EL器件中，为了降低在从金属电极注入电子的过程中会引起问题的能量势垒，Tang等曾使用低功函的镁(Mg)结合一种本质上被认为是电绝缘物质的有机化合物。然而，由于镁不稳定和易于氧化，以及对有机层表面的附着力差，镁在制成合金后使用。冶制合金是通过蒸汽共沉积或同时蒸发镁和银(Ag)，银相对稳定并对有机层表面有良好附着力。

Toppan Printing Co.（参见：应用物理学，第51届年会(51st periodical meeting, Society of Applied Physics), Preprint 28a-PB-4, p.1040）和Pioneer Co.（参见：应用物理学，第54届年会(54th periodical meeting, Society of Applied Physics), Preprint 29p-ZC-15, p.1127）的研究人员在锂(Li)的使用方面取得了进展，锂具有比镁更低的功函，并且锂与铝合金得到稳定的阴极，从而体现出比使用镁合金的EL装置更低的驱动电压和更高的发光度。此外，如在IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342(1993)中报道，本申请的发明人已发现在EL器件中双层阴极能有效获得低驱动电压，这种双层阴极的生产是将锂(Li)单独沉积在有机化合物层上，层厚约10Å，接着将银(Ag)层叠在沉积的锂层上。

最近，Uniax Co.的Pei等通过用锂盐掺杂在聚合发光层中以降低EL器件

SDC EX. 1002 - 866/1378

的驱动电压（参见Science, 269, 1086(1995)）. 这种掺杂方法目的是将分散于聚合发光层中的锂盐分离，使锂离子和平衡离子分别分布于阴极和阳极附近，如此保证位于电极附近的聚合物分子在原处掺杂. 根据这一方法，由于阳极附近的聚合物被作为供体掺杂剂的锂（即供电子掺杂剂）还原，因而与不含锂掺杂剂的相似方法相反，含有游离阳离子的状态的还原的聚合物，从阴极注入电子的势垒显著降低.

最近，本申请的发明人还发现通过将碱金属如锂等、碱土金属如锶等、稀土金属如钐等掺杂进邻接阴极电极的有机层中可降低EL器件的驱动电压（参见SID97, Digest, p.775）. 人们相信能够获得这种驱动电压的降低是因为从阴极射出电子的势垒由于向邻接电极的有机层掺杂金属产生的游离阴离子状态而显著降低.

然而，由于电极的氧化或其他原因，器件的退化能导致上述EL器件使用镁或锂合金为电极材料. 此外，使用这种合金电极的缺点在于限制了适合于电极的电极材料的选择，这是因为使用的电极材料必需同时满足作为布线材料的功能的需要. 而且，当锂层的厚度超过20Å，上述由本发明人研制的双层电极不能用作阴极（参见IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342(1993)），因为当锂层以定制约10Å的显著降低厚度沉积时难于控制层厚，上述双层电极还有低再现性的缺陷. 此外，在Pei等发展的原处掺杂方法中，将锂盐加入发光层中引起它们在电场中离解，关于离解离子到具有控制速度的电极闭合端附近的传送时间有问题，因而导致器件的反应速度显著降低.

而且，在包括了在有机层中掺杂作为掺杂剂的金属的方法中，在有机层的形成过程中必须精确控制掺杂剂的浓度，因为掺杂浓度可能影响得到的器件的性能.

本发明是为了要解决现有技术EL器件的上述问题，本发明的目的之一是按照一种简单和可靠的方法降低从阴极射电子入有机化合物层的能量势垒从而在不考虑阴极材料的功函的情况下保证EL器件的低驱动电压.

本发明的另一目的是提供一种能保证令人满意的特性的器件（有机EL器件），该器件的特性类似或优于那些使用上述合金作电极材料而得到的，即使是只使用现有技术中常用作布线材料的铝或其他低成本稳定金属作为阴极材料.

SDC EX. 1002 - 867/1378

为了实现上述目的，提供一种有机电致发光器件，该器件包括至少一层由有机化合物构成的发光层，该发光层位于阴极和与阴极相对的阳极之间。电致发光器件还包括邻接阴极电极的有机层，有机层是电子传送有机化合物和含有至少一种选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子成分的有机金属络合物的混合层。阴极包括一种能在真空中将混合层有机金属络合物中的金属离子还原成相应金属的金属。

混合层优选是由有机金属络合物和电子传送有机化合物共沉积形成的。

形成阴极中使用的金属优选是铝、锆、钛、钇、钪和硅中任一种。

形成阴极中使用的金属优选是含有铝、锆、钛、钇、钪和硅中至少一种的合金。

上述阴极金属和金属合金都有高熔点，并且在真空下能将有机金属络合物中的金属离子还原成相应金属。

通常一些碱金属、碱土金属和稀土金属比高熔点金属如铝具有更高的饱和蒸汽压，因此任何含有这种碱金属等的化合物能被高熔点金属如铝、硅、锆等还原。例如，众所周知氧化钙能被铝还原形成释放出的金属钙（参见：化学手册，“应用化学Ⅰ部”，日本化学会编(Chemical Handbook, “Applied Chemistry Section I”, edited by the Chemical Society of Japan), Maruzen Co., p.369）以及氧化铷和氧化锶（参见：金属手册，日本化学会编(Metal Handbook, edited by the Japan Institute of Metals), Maruzen Co., pp.88-89）能被铝分别还原成释放出的金属铷和锶。

有机EL器件中的金属电极的生产是在不超过10^{-5}托的真空下进行，通过金属的熔化和挥发将原子金属沉积在基体上。因此，当将原子态的热还原金属如铝、硅、锆等施加到碱金属、碱土金属或稀土金属上时，上述真空下的还原反应导致从相应的金属化合物中产生还原的和释放出的金属。在这一还原过程中，如果电子注入层是由包括有机金属络合物和电子传送有机化合物的混合层构成的，通过还原和释放有机金属络合物产生的碱金属、碱土金属或稀土金属能有效还原邻接的电子传送有机化合物，因而形成了金属掺杂层。

如果要还原的碱金属、碱土金属或稀土金属化合物是无机化合物如氧化物、氟化物等，有时难于使这种金属与电子传送有机化合物共沉积形成有机层，因为无机化合物由于其高稳定性具有高蒸发温度。而且，由于无机化合物

SDC EX. 1002 - 868/1378

好的电绝缘性，未被还原的无机化合物的剩余分子可以提高EL器件的驱动电压。

在本发明中，使用的碱金属、碱土金属或稀土金属化合物是其有机金属络合物，而不是其无机化合物。有机金属络合物和电子传送有机化合物共沉积和混合形成混合层。生成的混合层进一步被用特殊的电极材料造成的阴极覆盖，这种电极材料含有一种能在真空中还原有机金属络合物中的金属离子的金属。这样，基于阴极金属在真空中的高还原力，能从混合层中的有机金属络合物中还原和释放金属，然后邻接的电子传送有机化合物被释放出的金属还原。这样本发明的发明人成功地减小了电子注入势垒，从而降低了装置的驱动电压。

实际上，在电子注入层的形成中使用的有机金属络合物并不限于特殊的化合物。然而，下面的是优选使用的金属离子：碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子中至少一种金属离子。作为金属络合物的配体化合物，尽管它们并不限于下述化合物，但羟基喹啉、苯并羟基喹啉、丙烯酰重氮硝基酚、菲啶醇、羟苯基噁唑、羟苯基噻唑、羟基二芳基噁二唑、羟基二芳基噻二唑、羟基苯基吡啶、羟基苯基苯并咪唑、羟苯并三唑、羟基呋喃硼烷(hydroxyfurborane)、联吡啶、菲咯啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、β-二酮、偶氮甲碱和它们的衍生物是优选使用的。

从下文参考附图所作的描述中可使本发明得到更清楚的理解，其中：

图1是横断面视图，说明了根据本发明优选实施例的有机EL器件的层叠结构。

图2是曲线图，表明本发明实施例1中的有机EL器件和对比实施例1的有机EL器件的偏压和发光度间的关系。

图3是曲线图，表明本发明实施例2中的有机EL器件和对比实施例2的有机EL器件的电流密度和发光度间的关系。

图1是简化的横断面视图，说明了根据本发明的一个优选实施例的有机EL器件。玻璃基体（透明基体）1包括在其表面以下列顺序层叠了：透明电极2构成阳极，具有孔穴传送性能的孔穴传送层3，发光层4，电子注入层（也称为“混合层”或“有机层”）5和阴极（背面电极）6。在上述器件组成部分（层）中，玻璃基体（透明）基体1，透明电极2，孔穴传送层3和发光层4

SDC EX. 1002 - 869/1378

是本领域已知的组成部分。然而，电子注入层（混合层）5和阴极6都有本发明述及的特殊特征。

除了EL器件的已说明的层叠结构，本发明的有机EL器件可包括其他层叠结构如：阳极、发光层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴传送层、发光层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴传送层、发光层、电子传送层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴注入层、孔穴传送层、发光层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴注入层、孔穴传送层、发光层、电子传送层、电子注入层（混合层）和阴极。本发明的有机EL器件可具有任何需要的层叠结构，只要电子注入层（混合层）5和阴极6的结合能满足本发明的上述需要。

电子注入层（混合层）5的形成可通过使用形成薄膜的任何希望的方法来进行，包括例如汽相沉积法或喷涂法。除了这些方法，如果可用涂布溶液形成电子注入层，电子注入层5可使用任何希望的涂布方法如旋涂法、浸涂法或喷墨印刷法形成于涂布溶液。

此外，阴极6的形成可使用汽相沉积法和喷涂法来进行；然而，需要时也可使用其他方法，只要该方法是基于在真空中形成膜。

在有机EL器件的生产中，在电子注入层（混合层），在发光层和电子传送层的形成中用作电子传送有机化合物的有机化合物并不限于特殊的化合物。然而，合适的有机化合物的典型实例包括多环化合物如对三联苯和四联苯及其衍生物；稠和多环烃化合物如萘、并四苯、嵌二萘、六苯并苯、蒀、蒽、二苯基蒽、萘并萘和菲以及它们的衍生物；稠和杂环化合物如菲咯啉、红菲绕啉、菲啶、 吖啶、喹啉、喹喔啉、吩嗪等，以及它们的衍生物；和荧光素、二萘嵌苯、邻苯二甲二萘嵌苯、萘并二萘嵌苯、苝酮(perynone)、酞菁(phthaloperynone)、萘苝酮(naphthaloperynone)、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、噁二唑、醛连氮、二苯并噁唑啉、联苯乙烯、吡嗪、环戊二烯、8-羟基喹啉、氨基喹啉、亚胺、二苯乙烯、乙烯蒽、二氨基咔唑、吡喃、硫代吡喃、聚甲炔、部花青、喹 吖啶酮和红烯，以及它们的衍生物。

除了这些有机化合物，在日本未审专利公开出版（Kokai）号63-295695, 8-22557, 8-81472, 5-9470和5-17764中公开的金属螯合的络合物适合用作有机化合物。在这些金属螯合的络合物中，金属螯合的环氧乙烷

SDC EX. 1002 - 870/1378

(oxanoide)化合物适合使用，如含有作为其配位体，选自下组的至少一种成分的金属络合物．该组包括例如8-羟基喹啉盐如三(8-羟基喹啉合)铝，双(8-羟基喹啉合)镁，双[苯并(f)-8-羟基喹啉合]锌，双(2-甲基-8-羟基喹啉合)铝，三(8-羟基喹啉合)铟，三(5-甲基-8-羟基喹啉合)铝，8-羟基喹啉合锂，三(5-氯-8-羟基喹啉合)镓和双(5-氯-8-羟基喹啉合)钙以及它们的衍生物．

此外，公开于日本专利公开号 5-202011, 7-179394, 7-278124 和 7-228579 的噁二唑，公开于日本专利公开号 7-157473 的三嗪，公开于日本专利公开号 6-203963 的芪衍生物和二苯乙烯基亚芳基衍生物，公开于日本专利公开号 6-132080 和 6-88072 中的苯乙烯基衍生物，以及公开于日本专利公开号 6-100857 和 6-207170 中的二烯烃衍生物优选用于发光层和电子传送层的形成．

此外，荧光增白剂如苯并噁唑、苯并噻唑和苯并咪唑可用作有机化合物，并且包括，例如，公开于日本专利公开号 59-194393 中的那些荧光增白剂．荧光增白剂的典型实例包括按照苯并噁唑基团分类的荧光增白剂如 2, 5-双(5, 7-二-叔-戊基-2-苯并噁唑基)-1, 3, 4-噻二唑，4, 4'-双(5, 7-叔-戊基-2-苯并噁唑基)芪，4, 4'-双[5, 7-二(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基]芪，2, 5-双(5, 7-二-叔-戊基-2-苯并噁唑基)噻吩，2, 5-双(5-(α, α-二甲基苯甲基)-2-苯并噁唑基]噻吩，2, 5-双(5, 7-二(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基)-3, 4-二苯基噻吩，2, 5-双(5-甲基-2-苯并噁唑基)噻吩，4, 4'-双(2-苯并噁唑基)联苯，5-甲基-2-{2-[4-(5-甲基-2-苯并噁唑基)苯基]乙烯基}苯并噁唑和 2-[2-(4-氯苯基)乙烯基]萘(1, 2-d)噁唑；按照苯并噻唑的基团分类如 2, 2'-(对-亚苯基二丙炔亚基)-二苯并噻唑；和按照苯并咪唑基团分类如 2-{2-[4-(2-苯并咪唑基)苯基]乙烯基}苯并咪唑和 2-[2-(4-羧苯基)乙烯基]苯并咪唑。

作为联苯乙烯苯化合物，例如公开于欧洲专利 EP373582 中的化合物可以使用。联苯乙烯苯化合物的典型实例包括 1, 4-双(2-甲基苯乙烯基)苯，1, 4-双(3-甲基苯乙烯基)苯，1, 4-双(4-甲基苯乙烯基)苯，联苯乙烯基苯，1, 4-双(2-乙基苯乙烯基)苯，1, 4-双(3-乙基苯乙烯基)苯，1, 4-双(2-甲基苯乙烯基)-2-甲基苯和 1, 4-双(2-甲基苯乙烯基)-2-乙基苯。

此外，公开于日本专利公开号 JP2-252793 中的联苯乙烯吡嗪衍生物也可用于发光层和电子传送层的形成。联苯乙烯吡嗪衍生物的典型实例包括 2, 5-双(4-甲基苯乙烯基)吡嗪，2, 5-双(4-乙基苯乙烯基)吡嗪，2, 5-双[2-(1-萘基)

SDC EX. 1002 - 871/1378

乙烯基)]吡嗪，2,5-双(4-甲氧基苯乙烯基)吡嗪，2,5-双[2-(4-二苯基)乙烯基]吡嗪和2,5-双[2-(1-芘基)乙烯基]吡嗪。

此外，公开于欧洲专利EP388768和日本专利公开号JP3-231970的二次甲基(dimethylidine)衍生物也可用作发光层和电子传送层的材料．二次甲基衍生物的典型实例包括1,4-亚苯基二次甲基，4,4'-亚苯基二次甲基，2,5-亚二甲苯基二次甲基，2,6-次萘基二次甲基，1,4-亚联苯基二次甲基，1,4-对-对亚苯基二次甲基，9,10-蒽二次甲基，4,4'-(2,2-二-叔-丁基苯乙烯)联苯和4,4'-(2,2-二苯乙烯)联苯，以及它们的衍生物；公开于日本专利公开号JP6-49079和6-293778中的硅胺衍生物；公开于日本专利公开号6-279322和6-279323中的多官能团苯乙烯基化合物；公开于日本专利公开号JP6-107648和6-92947中的噁二唑；公开于日本专利公开号JP6-206865中的蒽化合物；公开于日本专利公开号JP6-145146中的氧锑衍生物；公开于日本专利公开号JP4-96990中的四苯基丁二烯化合物；和公开于日本专利公开号JP3-296595中的有机三官能化合物；以及公开于日本专利公开号JP2-191694中的香豆素衍生物；公开于日本专利公开号JP2-196885中的芘衍生物；公开于日本专利公开号JP2-255789中的萘衍生物；公开于日本专利公开号JP2-289676和2-88689中的酞菁芘酮衍生物；和公开于日本专利公开号JP2-250292中的苯乙烯基胺衍生物。

此外，任何在现有技术的有机EL器件的生产中常规的已知化合物适合在本发明的有机EL器件生产中用作有机化合物。

在孔穴注入层、孔穴传送层和孔穴传送发光层的形成中使用的芳基胺化合物，尽管并不限于这些，优选包括公开于日本专利公开号JP6-25659，6-203963，6-215874，7-145116，7-224012，7-157473，8-48656，7-126226，7-188130，8-40995，8-40996，8-40997，7-126225，7-101911和7-97355中的化合物。合适的芳基胺化合物的典型实例包括，例如，N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基苯基，N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二氨基联苯，2,2-双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)丙烷，N,N,N',N'-四-对-甲苯基-4,4'-二氨基联苯，双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)苯甲烷，N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-二氨基联苯，N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基二苯基醚，4,4'-双(二苯基氨基)四苯基，4-N,N-二苯基氨基-(2-二苯基乙烯基)苯，3-甲氧基

SDC EX. 1002 - 872/1378

-4'-N,N-二苯基氨基二苯乙烯，N-苯基咔唑，1,1-双(4-二-对-三氨基苯基)环己烷，1,1-双(4-二-对-三氨基苯基)-4-苯基环己烷，双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯甲烷，N,N,N-三(对-甲苯基)胺，4-(二-对-甲苯基氨基)-4'-[4-(二-对-苯甲基氨基)苯乙烯基]芪，N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯 N-苯基咔唑，4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯，4,4'' -双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对-三联苯，4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯，4,4'-双[N-(3-苊基)-N-苯基氨基]联苯，1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘，4,4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯苯基氨基联苯，4,4'-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]对-三联苯，4,4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯，4,4'-双[N-(8-氟蒽基)-N-苯基氨基]联苯，4,4'-双[N-(2- 芘基)-N-苯基氨基]联苯，4,4'-双[N-(2-二萘嵌苯基)-N-苯基氨基]联苯，4,4'-双[N-(1-晕苯基)-N-苯基氨基]联苯，2,6-双(二-对-苯甲基氨基)萘，2,6-双[二-(1-萘基)氨基]萘，2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘，4,4'' -双[N,N-二(2-萘基)氨基]三联苯，4,4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)苯基]氨基}联苯，4,4'-双[N-苯基-N-(2-芘基)氨基]联苯，2,6-双[N,N-二-(2-萘基)氨基] 芴，4,4'' -双(N,N-二-对-甲苯基氨基)三联苯和双(N-1-萘基)(N-2-萘基)胺。需要时，现有技术中有机EL器件的生产中常规的任何已知芳基胺化合物也适合使用。

此外，在孔穴注入层、孔穴传送层和孔穴传送发光层的形成中，上述有机化合物在这种有机化合物的聚合物或聚合产品中的分散体可用作层形成物质。而且，通常所说的“π-共轭聚合物”如聚对亚乙烯基苯及其衍生物，孔穴传送非共轭聚合物，典型的聚(N-乙烯基咔唑)，和聚硅烷的σ-共轭聚合物可用作层形成物质。

沉积在ITO（氧化铟-锡）电极(阳极)上的孔穴注入层物质并不限于特定物质；然而，金属酞菁如铜酞菁以及非金属酞菁，碳膜和导电聚合物如聚苯胺优选用于形成孔穴注入层。换句话说，可通过上述芳基胺化合物与作为氧化剂的路易斯酸反应产生游离阳离子而形成孔穴注入层。

可从上面的详细说明和附加实施例中看出，根据本发明，由于邻接阴极的有机层（电子注入层）是由含有碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子中至少一种的有机金属络合物和电子传送有机化合物构成的混合层；此外，构成阴极的金属能在真空中还原构成有机层的金属络合物中的金属离子；因此在有

SDC EX. 1002 - 873/1378

机EL器件的生产中使用低成本和稳定金属作为阴极材料成为可能，所说的低成本和稳定的金属通常在EL器件和本领域其他类似器件中用作布线材料。

除了这些与众不同的优点，生产具有降低的电子注入势垒，能在低驱动电压下高效和高发光度的运行的EL器件成为可能。因此，本发明的EL器件在实际应用中能具有高效用，并确保它们有效用作显示设备和光源等。

实施例

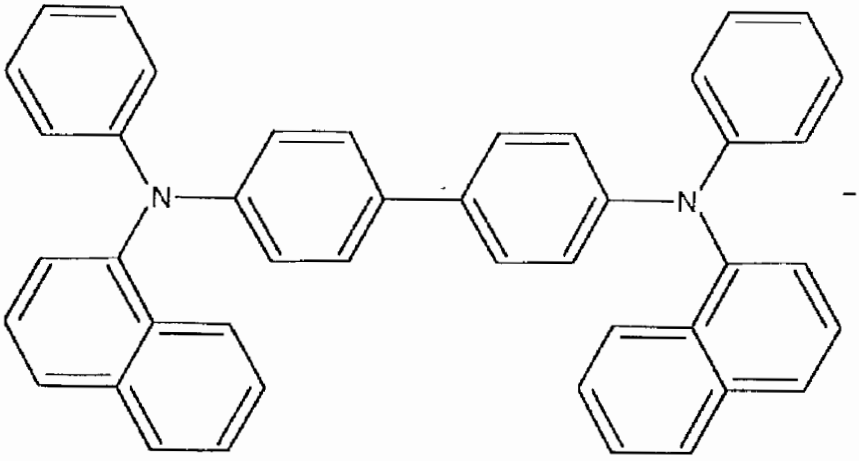
本发明将根据下列实施例得到进一步说明，但应当注意到，本发明并不限于这些实施例。

在下列实施例中，有机化合物和金属的汽相沉积的进行是通过使用汽相沉积装置“VPC-400”（可从Shinkuu Kikou Co.得到）。沉积层厚度的测定是使用表面光度仪“DekTak3ST”（可从Sloan Co.得到）。此外，有机EL器件的特性曲线的测定可使用源测量仪“2400”（可从Keithley & Co.得到），以及亮度计“BM-8”（可从Topcon Co.得到）。向有ITO阳极和铝(Al)阴极的EL器件以1伏特/2秒的增加速度逐步施加直流电，并在每次电压增加结束后过1秒后测定发光度和电流。EL谱的测定可使用稳定电流驱动的光学多道分析器“PMA-10”（可从Hamamatsu Photonics Co.得到）。

实施例1:

根据本发明生产图1所示具有层叠结构的有机EL器件。

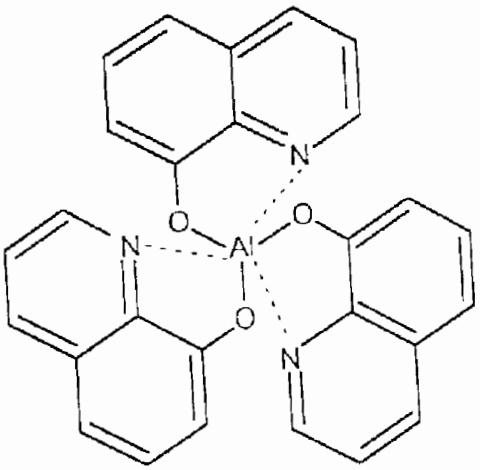
用薄膜电阻为25Ω/□的ITO(氧化铟-锡)层(作为溅射沉积产品可从Sanyo Shinku Co.购买)涂布玻璃基体1，形成透明阳极2。下式(I)代表的具有孔穴传送性能的α-NPD，在10^{-6}托和2Å/sec的真空汽相沉积条件下，沉积在ITO-涂布的玻璃基体1上，形成了层厚500Å的孔穴传送层3。



--- (I)

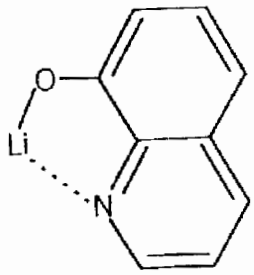
SDC EX. 1002 - 874/1378

此后，具有绿色荧光、下式(II)代表的三(8-喹诺啉)铝络合物（下文称为“Alq”）在与上述孔穴传送层3的沉积相同的汽相沉积条件下，沉积在孔穴传送层3上，形成层厚650Å的发光层4。



--- (II)

形成发光层4后，由下式(III)表示的单(8-喹诺啉)锂络合物(称为“Liq”，作为一种有机金属络合物）与Alq（作为一种电子传送有机化合物）以1:1摩尔比(Liq:Alq)在10^{-6}托的压力下共沉积在发光层4上，形成混合层形式的电子注入层5。如此得到的电子注入层层厚50Å。



--- (III)

最后，铝(Al)以10Å/sec的沉积速度沉积在电子注入层（混合层）5上形成层厚1000Å的阴极6。如此得到平方发光面积0.5cm(长)×0.5cm(宽)的有

SDC EX. 1002 - 875/1378

机EL器件。

在生产出的有机EL器件中，在透明电极(ITO)2和阴极(Al)6之间施加直流电，测定发光层(Alq)4的绿色荧光亮度，得到图2中用白点标识的结果。可从标识偏压与EL器件发光度间关系的图2中看出施加11伏特的偏压时可达到最高27,500cd/m^{2}的高发光度，以及在施加6.5伏特的偏压时可达到1,000cd/m^{2}的发光度。

比较实施例1:

重复实施例1的过程生产有机EL器件，条件是为了进行比较，电子注入层5只是由上式(III)的有机金属络合物(Liq)形成。也就是首先α-NPD沉积在ITO-涂布的玻璃基体上，形成层厚500Å的孔穴传送层，然后Alq在与孔穴传送层的相同的真空沉积条件下沉积形成层厚700Å的发光层。而且，来自Liq的层厚5Å的电子注入层以1Å/sec的速度沉积。此后，层厚1000Å的的铝(Al)沉积在电子注入层(Liq)上形成阴极。如此得到有机EL器件。

在生产出的有机EL器件中，如实施例1同样测定发光层的绿色荧光发光度结果用黑点标识于图2中。可从图2中看出施加13伏特的偏压时可达到最高21,000cd/m^{2}的高发光度，以及在施加9.5伏特的偏压时可达到1,000cd/m^{2}的发光度。

因此，图2的结果表明混合层如用于实施例1中的电子注入层5能有效降低EL器件的驱动电压。

实施例2:

重复实施例1的过程生产有机EL器件，条件是在这个实施例中，首先α-NPD沉积在ITO-涂布的玻璃基体1上，形成层厚500Å的孔穴传送层3，然后真空沉积Alq形成层厚400Å的发光层4。此后，有机金属络合物(Liq)与电子传送有机化合物(Alq)以1:1(Liq:Alq)的摩尔比共沉积形成层厚300Å的电子注入层（混合层）5。形成电子注入层5后，层厚1,000Å的铝(Al)沉积在电子注入层5上形成阴极6。

在生产出的有机EL器件中，如图3中白点所示，施加14伏特的偏压时可达到最高19,000cd/m^{2}的高发光度，以及在施加10伏特的偏压时可达到1,000cd/m^{2}的发光度。

可从上述结果与实施例1的比较中看出实施例2的EL器件的发光性略差于

SDC EX. 1002 - 876/1378

实施例 1. 然而，尽管电子注入层 5 的厚度在这个实施例中增加了，这种增加不会对该器件的发光性有不利影响。应注意到在实施例 2 中可达到与比较实施例 1 匹敌的发光度。

比较实施例 2:

重复实施例 2 的过程生产有机 EL 器件，条件是为了进行比较，电子注入层仅由无机物、氟化锂(LiF)和电子传送有机化合物(Alq)形成。也就是首先α-NPD 沉积在 ITO-涂布的玻璃基体上，形成层厚 500Å 的孔穴传送层，然后真空沉积 Alq 形成层厚 400Å 的发光层。此后，氟化锂(LiF)和电子传送有机化合物(Alq)以 1:1(LiF:Alq)的摩尔比共沉积形成层厚 300Å 的电子注入层(混合层)。形成电子注入层后，层厚 1,000Å 的铝(Al)沉积在电子注入层上形成阴极。

在生产出的有机 EL 器件中，如图 3 中黑点所示，施加 17 伏特的偏压时只可达到最高 7,300cd/m^2 的最大发光度，以及在施加 15.5 伏特的偏压时可达到 1,000cd/m^2 的发光度。

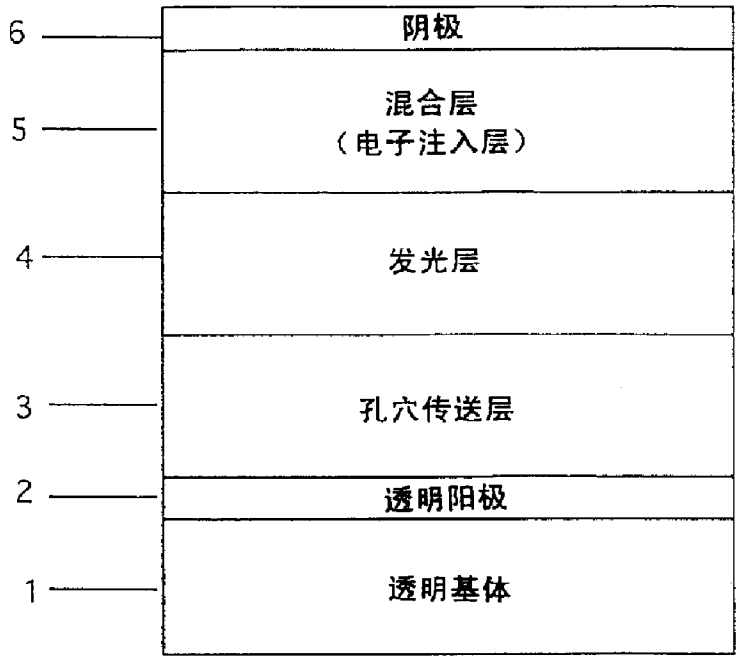
上述结果与实施例 2 进行比较，表明与有机金属络合物相比，电绝缘无机化合物如 LiF 能显著降低 EL 器件的发光性，这归因于未还原的 LiF 仍保留在电子注入层(混合层)中。

尽管本发明按照特殊方法、材料和实施方案描述了本发明，应理解为本发明并不限于公开的详细资料，而是延伸至权利要求范围内的所有等价物。

SDC EX. 1002 - 877/1378

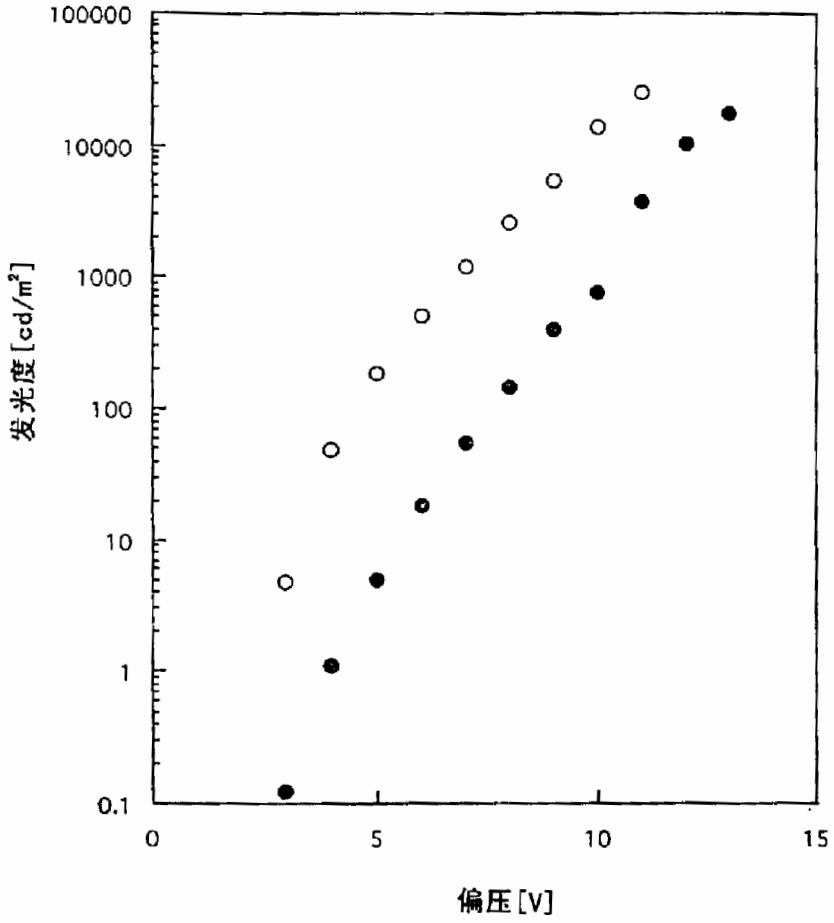
说 明 书 附 图

图 1



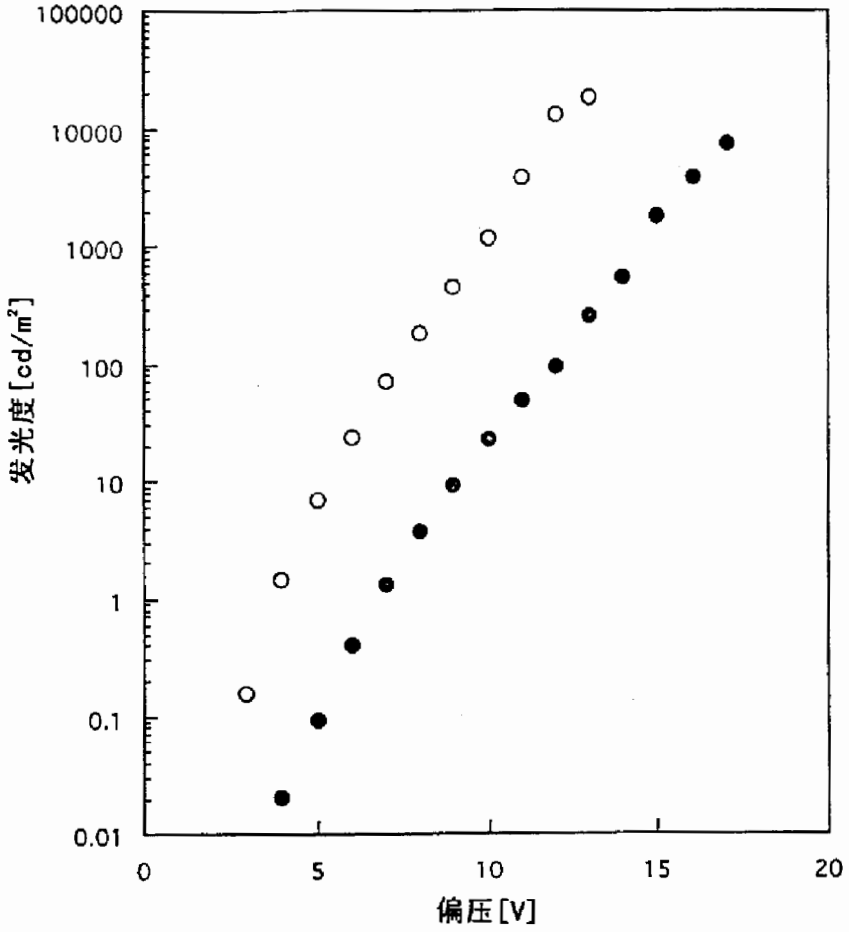
SDC EX. 1002 - 878/1378

图 2



SDC EX. 1002 - 879/1378

图 3



SDC EX. 1002 - 880/1378

No documents available for this priority number.

Espacenet

Bibliographic data: CN1700829 (A) — 2005-11-23

Light-emitting element

Inventor(s): HIROKO OHSAWA NOBUHARU ABE [JP] ± (OHSAWA NOBUHARU,ABE HIROKO, ; OHSAWA NOBUHARU, ; ABE HIROKO)

Applicant(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB [JP] ± (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB)

Classification: - international: ***H01L51/00; H01L51/50; H05B33/14;*** *H01L27/32;* (IPC1-7): H05B33/14
- cooperative: **H01L51/0085; H01L51/5048; H01L51/5052;** H01L2251/5323; H01L27/3244

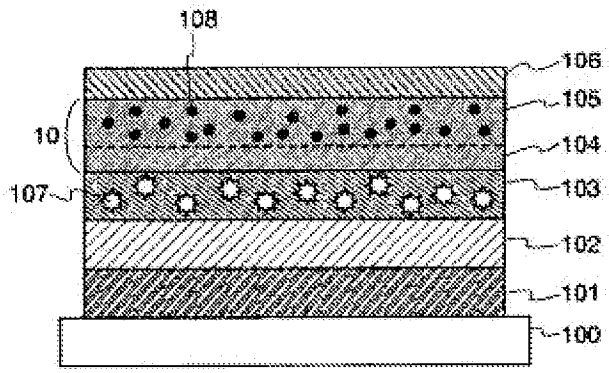
Application number: CN2005173907 20050523

Priority number (s): JP20040152566 20040521

Also published as: CN1700829 (B) US2006011908 (A1) US7622200 (B2) JP2011181962 (A)

Abstract of CN1700829 (B)

The present invention relates to a thin film light emitting element which has low drive voltage. In particular, the present invention relates to a thin film light emitting element which has low drive voltage and in which color purity and luminous efficiency are not deteriorated. A structure of a light emitting element of the present invention comprises at least an electron transporting layer, a light emitting layer containing a luminescent substance, a first region, and a second region are provided between electrodes, wherein the electron transporting layer includes the second region between the light emitting layer and the first region, the first region includes a substance containing a plycyclic condensed ring, and the second region does not include the substance containing a polycycliccondensed ring.



Last updated: 13.03.2013 Worldwide Database 5.8.6.6; 93p

SDC EX. 1002 - 882/1378
4/29/2013

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H05B 33/14
H05B 33/12
H05B 33/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510073907.1

[43] 公开日 2005 年 11 月 23 日

[11] 公开号 CN 1700829A

[22] 申请日 2005.5.23
[21] 申请号 200510073907.1
[30] 优先权
[32] 2004. 5.21 [33] JP [31] 152566/04
[71] 申请人 株式会社半导体能源研究所
地址 日本神奈川县厚木市
[72] 发明人 大泽信晴 安部宽子

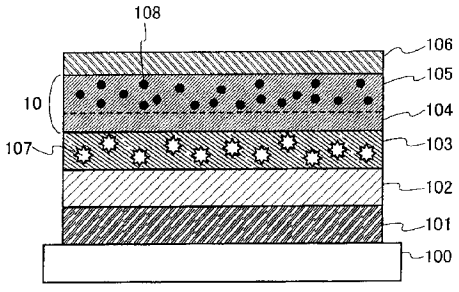
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 浦柏明 叶恺东

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 17 页

[54] 发明名称 发光元件

[57] 摘要

本发明的课题在于提供一种驱动电压低的薄膜发光元件。 此外，本发明的课题在于提供一种薄膜发光元件，即使对于具有驱动电压低的构成的发光元件，也不会引起色纯度和发光效率的降低。 为了解决上述问题的薄膜发光元件的结构，其特征在于：电极间至少具有电子输送层、包含发光物质的发光层、第 1 区域和第 2 区域，上述电子输送层在上述发光层和上述第 1 区域之间具有上述第 2 区域，上述第 1 区域包含具有稠环的物质，上述第 2 区域不包含具有上述稠环的物质。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

SDC EX. 1002 - 883/1378

1. 一种发光元件，其特征在于：电极间至少具有电子输送层、包含发光物质的发光层、第 1 区域和第 2 区域，

所述电子输送层在所述发光层和所述第 1 区域之间具有所述第 2 区域，

所述第 1 区域包含具有稠环的物质，

所述第 2 区域不包含具有所述稠环的物质。

2. 权利要求 1 记载的发光元件，其特征在于：所述第 2 区域具有大于等于 5nm 的厚度。

3. 权利要求 1 记载的发光元件，其特征在于：所述第 2 区域具有大于等于 10nm 的厚度。

4. 权利要求 1 记载的发光元件，其特征在于：主要构成所述第 1 区域和所述第 2 区域的化合物是同一化合物。

5. 权利要求 1 记载的发光元件，其特征在于：主要构成所述第 1 区域、所述第 2 区域和所述发光层的化合物是同一化合物。

6. 权利要求 1 记载的发光元件，其特征在于：所述发光物质是发磷光的材料。

7. 权利要求 1 记载的发光元件，其特征在于：具有所述稠环的物质的能隙比所述发光物质的能隙小。

8. 权利要求 1 记载的发光元件，其特征在于：具有所述稠环的物质是红荧烯、9，10-二苯基蒽、并五苯、芘中的 1 种物质。

9. 一种显示装置，其特征在于：使用了权利要求 1 记载的发光元件。

10. 一种电视显像器，其特征在于：使用了权利要求 9 记载的显示装置。

11. 一种发光元件，其特征在于：电极间至少具有电子输送层、包含发光物质的发光层、第 1 区域和第 2 区域，

所述电子输送层在所述发光层和所述第 1 区域之间具有所述第 2 区域，

所述第 1 区域的具有稠环的物质的浓度比所述第 2 区域高。

12. 权利要求 11 记载的发光元件，其特征在于：所述第 2 区域

SDC EX. 1002 - 884/1378

具有大于等于 5nm 的厚度。

13. 权利要求 11 记载的发光元件，其特征在于：所述第 2 区域具有大于等于 10nm 的厚度。

14. 权利要求 11 记载的发光元件，其特征在于：主要构成所述第 1 区域和所述第 2 区域的化合物是同一化合物。

15. 权利要求 11 记载的发光元件，其特征在于：主要构成所述第 1 区域、所述第 2 区域和所述发光层的化合物是同一化合物。

16. 权利要求 11 记载的发光元件，其特征在于：所述发光物质是发磷光的材料。

17. 权利要求 11 记载的发光元件，其特征在于：具有所述稠环的物质的能隙比所述发光物质的能隙小。

18. 权利要求 11 记载的发光元件，其特征在于：具有所述稠环的物质是红荧烯、9，10-二苯基蒽、并五苯、芘中的 1 种物质。

19. 一种显示装置，其特征在于：使用了权利要求 11 记载的发光元件。

20. 一种电视显像器，其特征在于：使用了权利要求 19 记载的显示装置。

21. 一种发光元件，其特征在于：电极间至少具有电子输送层、包含发光物质的发光层、第 1 区域和第 2 区域，

所述电子输送层在所述发光层和所述第 1 区域之间具有所述第 2 区域，

有选择地对所述第 1 区域添加具有稠环的物质。

22. 权利要求 21 记载的发光元件，其特征在于：所述第 2 区域具有大于等于 5nm 的厚度。

23. 权利要求 21 记载的发光元件，其特征在于：所述第 2 区域具有大于等于 10nm 的厚度。

24. 权利要求 21 记载的发光元件，其特征在于：主要构成所述第 1 区域和所述第 2 区域的化合物是同一化合物。

25. 权利要求 21 记载的发光元件，其特征在于：主要构成所述第 1 区域、所述第 2 区域和所述发光层的化合物是同一化合物。

26. 权利要求 21 记载的发光元件，其特征在于：所述发光物质是发磷光的材料。

SDC EX. 1002 - 885/1378

27. 权利要求 21 记载的发光元件，其特征在于：具有所述稠环的物质的能隙比所述发光物质的能隙小。

28. 权利要求 21 记载的发光元件，其特征在于：具有所述稠环的物质是红荧烯、9，10-二苯基蒽、并五苯、芘中的 1 种物质。

29. 一种显示装置，其特征在于：使用了权利要求 21 记载的发光元件。

30. 一种电视显像器，其特征在于：使用了权利要求 29 记载的显示装置。

SDC EX. 1002 - 886/1378

发光元件

技术领域

本发明涉及发光元件，特别涉及采用较低的驱动电压驱动的发光元件的结构。

背景技术

使用了通过流过电流而使自身发光的自发光型薄膜发光元件的显示器的开发目前很盛行。

这些薄膜发光元件在使用有机、无机或这两者形成的单层、多层薄膜上连接电极，并通过流过电流来发光。这样的薄膜发光元件在低功耗、节省空间和可视性等方面很有发展前途，可以进一步扩大今后的市场。

具有多层结构的发光元件通过将其功能分配到每一层上，与过去相比，可以高效地制作发光元件。（例如，参照非专利文献1）

【非专利文献1】C. W. タンら，アプライド フィジクス レターズ，Vol. 51，No. 12,913-915（1987）

具有多层结构的薄膜发光元件在阳极和阴极之间，夹着由空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层等构成的发光积层体，但其中空穴注入层、空穴输送层、电子输送层、电子注入层根据元件结构，也可以不用。此外，有时空穴输送层、电子输送层兼作发光层。这时，可以采用将发光效率高的色素掺杂在载流子输送性高的电子输送层或空穴输送层中的方法。通过使用该方法，可以将发光效率高但载流子输送性低的材料作为发光物质使用（例如，参照非专利文献2）

【非专利文献2】C. W. タンら，ジャーナル オブ アプライド フィジクス，Vol. 65，No. 9,3710-3716（1989）

通过使薄膜发光元件流过电流，可以得到发光，但是，该发光的亮度和流过的电流成比例。即，为了得到较大的亮度，必须流过相应的大电流。因此，尝试通过对积层在发光元件的电极之间的至少一部分薄膜掺杂添加物，来使电流容易流动，从而降低驱动电压。此外，

SDC EX. 1002 - 887/1378

这时，由于可以使用较小的电压而得到相同的亮度，故可以抑制薄膜发光元件的劣化（参照专利文献1）。

【专利文献1】特开2003-77676号公报

在专利文献1中，作为添加物，使用载流子输送性较好的二苯基蒽或红荧烯等具有稠环的物质，通过对电子输送层掺杂这些物质，可以得到降低驱动电压等效果。

但是，适用于这些添加物的具有稠环的物质大多本身发光。因此，当发光层中的发光物质的能隙比这些添加物大时，被激励的发光物质的能量向添加到电子输送层的添加物移动，添加物有可能被激励而发光。此外，即使不发光，也可能因能量的移动而引起发光效率的降低。

这样，当发光层中的发光物质之外的物质发光时，色纯度变差，所以，通常，在使用添加物时，使用能隙比发光层中发光物质所具有的能隙大的添加物。在专利文献1的实施例1中，使用能隙比作为发光物质掺杂在发光层中的红荧烯大的二苯基蒽作为添加物。

但是，因发红光的发光物质的能隙小，故容易选择满足条件的添加物，但现状是，当需要具有较大能隙的发光物质来发光时，可选择的范围便越来越窄。作为参考，上述红荧烯通过适量掺杂在电子注入层、电子输送层上，由此反映出良好的电子注入性和电子输送性。但是，因该发光是黄色，故对于具有使用了能隙比它更大的发光物质（可以考虑从发绿光到发紫光的发光物质等）之发光层的发光元件，使用起来不理想。

发明内容

因此，本发明的课题在于提供一种驱动电压低的薄膜发光元件。此外，本发明的课题在于提供一种薄膜发光元件，即使对于具有驱动电压低的结构的发光元件，也不会引起色纯度和发光效率的降低。

为了解决上述问题，本发明的薄膜发光元件的一种结构，其特征在于：在电极间至少具有电子输送层、包含发光物质的发光层、第1区域和第2区域，上述电子输送层在上述发光层和上述第1区域之间具有上述第2区域。而且，上述第1区域包含具有稠环的物质，上述第2区域不包含具有上述稠环的物质。

SDC EX. 1002 - 888/1378

另一种结构的特征在于：电极间至少具有电子输送层、包含发光物质的发光层、第 1 区域和第 2 区域，上述电子输送层在上述发光层和上述第 1 区域之间具有上述第 2 区域。而且，上述第 1 区域的具有稠环的物质的浓度比上述第 2 区域高。

再另一种结构的特征在于：电极间至少具有电子输送层、包含发光物质的发光层、第 1 区域和第 2 区域，上述电子输送层在上述发光层和上述第 1 区域之间具有上述第 2 区域。而且，对上述第 1 区域有选择地添加具有稠环的物质。

通过采用本发明的结构，可以提供驱动电压低的薄膜发光元件。此外，提供一种薄膜发光元件，即使在具有驱动电压低的结构的薄膜发光元件中，也可以抑制色纯度和发光效率的降低。

附图说明

图 1 是表示本发明的薄膜发光元件的图。

图 2 是表示现有的薄膜发光元件结构的图。

图 3 是表示本发明的薄膜发光元件的制作工序图。

图 4 是表示本发明的薄膜发光元件的制作工序图。

图 5 是举例示出显示装置的结构的图。

图 6 是本发明的发光装置的顶视图和剖面图。

图 7 是举例示出可应用本发明的电子设备的图。

图 8 是举例示出显示装置的结构的图。

图 9 是表示本发明的薄膜发光元件结构的图。

图 10 是表示显示装置的像素电路之一例的图。

图 11 是表示显示装置的保护电路之一例的图。

图 12 是实施例 1 和比较例 1、比较例 2 的光谱数据。

图 13 是实施例 1 和比较例 1、比较例 2 的电压亮度曲线。

图 14 是实施例 2 和比较例 3、比较例 4 的光谱数据。

图 15 是实施例 2 和比较例 3、比较例 4 的电压亮度曲线。

图 16 是实施例 3 和比较例 5 的光谱数据。

图 17 是实施例 3 和比较例 5 的电压亮度曲线。

具体实施方式

SDC EX. 1002 - 889/1378

下面，参照附图说明本发明的实施方式。但是，本发明可以有很多不同的实施方式，只要不脱离本发明的宗旨及其范围，对其方式和细节可以进行各种各样的变更，这对于本领域技术人员来说很容易理解。因此，不能认为本发明限定在本实施方式所记载的内容。

（实施方式 1）

图 1（A）示出本发明的一例薄膜发光元件的结构。本实施方式中的薄膜发光元件由形成在衬底 100 等绝缘表面上的阳极 101、空穴输送层 102、具有发光物质 107 的发光层 103、电子输送层 10、阴极 106 形成。电子输送层 10 分成层状的 2 个区域，2 个区域使用了至少一种共同的电子输送性材料。在 2 个区域中，在更靠近阴极 106 的第 1 区域 105 上掺杂用来使上述电子输送性材料进一步提高电子输送性、电子注入性或这两者的添加物 108，不向靠近发光层 103 的第 2 区域 104 掺杂添加物 108。

再有，虽然可以按各种比例对第 1 区域 105 掺杂添加物 108，但是，在本发明中，可以将第 1 区域和第 2 区域共同的电子输送性材料看作是第 1 区域中的基质（host）材料。第 1 区域 105 中的添加物 108 的比例只要大于等于 1wt％即可，作为第 1 区域的结构，包括添加物 108 是 100wt％、即第 1 区域只由添加物 108 形成的情况。此外，当第 1 区域只由添加物 108 形成时，基质材料是指构成第 2 区域的材料。

此外，发光层 103 的基质材料是指构成发光层 103 的物质的结构比最大的材料。发光层 103 的基质材料可以如图 1（B）所示那样，是和电子输送层 10 的基质材料相同的材料，也可以如图 1（A）所示那样，是不同的基质材料。进而，还可以如图 1（C）所示那样，发光层 103 是发光层本身由发光物质 107 构成，并且发光层本身发光的结构。

作为可使用于电子输送层 10 的基质材料，可以使用三（8-羟基喹啉（キノリノラト））铝（简称：Alq_3）、三（4-甲基-8-羟基喹啉）铝（简称：$Almq_3$）、二（10-羟基苯并[h]-喹啉（キノリナト））铍（简称：$BeBq_2$）、二（2-甲基-8-羟基喹啉）（4-苯基苯酚（フェニルフェノラト））铝（简称：BAlq）等具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架结构的金属络合物。作为发光层 103 的基质材料，最好是 9,10-二

SDC EX. 1002 - 890/1378

苯基蒽、9,10-（2-萘基）蒽、2-t-叔丁基-9,10-二[2-（萘基）苯]蒽、2-t-叔丁基-9,10-二[2-（苯基）苯基]蒽、4,4'（2,2-二苯基乙烯基）联苯等芳香族化合物。或者，也可以使用二（2-甲基-8-羟基喹啉）-（4-羟基-联苯基（ビフェニリル））-铝等典型金属络合物。作为电子输送层 10 和发光层 103 能共同使用的材料，可以使用三（8-羟基喹啉）铝（简称：Alq_3）、三（4-甲基-8-羟基喹啉）铝（简称：$Almq_3$）、二（10-羟基苯并[h]-喹啉）铍（简称：$BeBq_2$）、二（2-甲基-8-羟基喹啉）（4-苯基苯酚）铝（简称：BAlq）等具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属络合物。此外，作为可以对其进行添加而成为发光中心的发光物质 107，可以列举 4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-[2-（1,1,7,7-四甲基久洛尼定（ジュロリジン）-9-基））-乙烯基]-4H-吡喃（简称：DCJT）、4-二氰基亚甲基-2-t-叔丁基-6-[2-（1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基）-乙烯基]-4H-吡喃（简称：DCJTB）、呋喃西林（プリフランテン）、2,5-二氰基-1,4-二[2-（10-甲氧基-1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基）-乙烯基]苯、N,N'-二甲基喹吖酮（简称：DMQd）、香豆素 6、香豆素 545T、三（8-羟基喹啉）铝（简称：Alq_3）、9,9'-联蒽（ビアントリル）、9,10-二苯基蒽（简称：DPA）或 9,10-二（2-萘基）蒽（简称：DNA）、2,5,8,11-四-t-叔丁基苝（简称：TBP）等。此外，作为只用发光物质 107 就能构成发光层 103 的材料，有三（8-羟基喹啉）铝（简称：Alq_3）、9,10-二（2-萘基）蒽（简称：DNA）、二（2-甲基-8-羟基喹啉）（4-苯基苯酚）铝（简称：BAlq）等。

掺杂在电子输送层的第 1 区域的添加物 108 可以使用具有稠环的物质，其中，还从第 1 区域的基质材料中选择电子注入性或电子输送性高的物质。此外，最好是电子注入性和电子输送性都高的物质。再有，所谓电子注入性高的材料是指 LUMO 水平比第 1 区域的主要构成材料低的材料。具体地说，可以使用红荧烯、9、10-二苯基蒽、并五苯、苝及其电介质。

具有这样结构的本发明的薄膜发光元件通过掺杂在第 1 区域的添加物 108，其电子注入性、电子输送性或两者都有所提高，故电流容易流动，结果，变成驱动电压低的薄膜发光元件。

此外，通过对电子输送层形成不掺杂添加物 108 的第 2 区域 104，

SDC EX. 1002 - 891/1378

使发光层 103 内的发光物质 107 和添加物 108 之间的距离至少大于等于第 2 区域 104 的膜厚。激励材料间的能量移动效率按与距离的 6 次方成比例地变小，所以，可以大幅度抑制从被激励的发光物质 107 到添加物 108 的能量移动，并可以大大减小添加物 108 的发光。

此外，有时，即使添加物 108 不发光，但从被激励的发光物质 107 向添加物 108 产生能量移动，本来应发光的发光物质 107 因失去活性而不发光，从而电流效率下降。这时，通过采用具有本发明的结构的发光元件，因大幅度减小了从发光物质 107 向添加物 108 的能量移动，故可以抑制发光效率的下降。由此，由于能够大幅度减小来自目的发光物质 107 的发光之外的发光，故本发明的薄膜发光元件成为具有非常好的色纯度的薄膜发光元件。

再有，关于第 2 区域 104 的膜厚，能够充分抑制激励材料之间的能量移动的距离大于等于 5nm，最好大于等于 10nm。

此外，在本发明的薄膜发光元件的结构中，因能够大幅度减小激励材料之间的能量移动，故即使掺杂在电子输送层的第 1 区域的添加物 108 的能隙比发光物质 107 的能隙小，也不会导致色纯度和发光效率恶化。由此，不会因掺杂在发光层的发光物质具有的能隙大小的不同而致使添加到电子输送层的添加物的选择产生差别，作为添加物 108，可以使用电子注入性、电子输送性或两者都良好的物质而与发光颜色无关。

此外，当发光物质 107 发出的光是磷光时，即使添加物 108 具有的能隙比发光物质 107 的能隙小，有时也产生添加物 108 的能量移动。这时，通过采用本发明的薄膜发光元件，可以抑制从发光物质 107 到添加物 108 的能量移动，并能够抑制色纯度和发光效率的下降。

再有，在图 1（B）中，在阳极 101 上形成了空穴注入层 109，但既可以象这样形成空穴注入层 109，亦可象图 1（A）、（C）那样不形成空穴注入层 109。此外，也可以象图 1（C）那样设置电子注入层 113。进而，还可以设置空穴注入层和电子注入层两者。

本实施方式示出的发光元件的结构可以适当组合使用。

图 2 是现有的薄膜发光元件的例子。在图 2 的薄膜发光元件中，没有相当于本发明的第 2 区域的结构，电子输送层 110 中的添加物和

SDC EX. 1002 - 892/1378

发光层 103 中的发光物质的距离很近。因此，能量从被激励的发光物质 112 向电子输送层所包含的添加物 111 移动，并且其中的一部分发光。因此，向外部射出的光变成从发光物质 107 发出的光和从添加物 111 发出的光相混合后的光，并且色纯度变差。此外，即使能量从发光物质 112 移动过来的添加物 111 不发光，发光效率也会降低。

（实施方式 2）

在本实施方式中，参照图 3 和图 4 说明本发明的显示装置的制作方法。再有，在本实施方式中，示出了制作有源矩阵型显示装置的例子，对于无源矩阵型显示装置，当然也可以使用本发明的薄膜发光元件。

首先，当在衬底 50 上形成第 1 基底绝缘层 51a、第 2 基底绝缘层 51b 之后，进而在第 2 基底绝缘层 51b 上形成半导体层。（图 3(A)）。

作为衬底 50 的材料，可以使用具有透光性的玻璃、石英或塑料（聚酰亚胺、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚醚砜等）等。这些衬底必要时可以通过 CMP 等研磨后使用。本实施方式中使用玻璃衬底。

在第 1 基底绝缘层 51a、第 2 基底绝缘层 51b 中，衬底 50 中的碱金属或碱土类金属等是为了防止对半导体膜的特性产生坏影响的元素向半导体层扩散而设置的。材料可以使用氧化硅、氮化硅、含氮的氧化硅、含氧的氮化硅等。在本实施方式中，第 1 基底绝缘层 51a 由氮化硅形成，第 2 基底绝缘层 51b 由氧化硅形成。在本实施方式中，基底绝缘层由第 1 基底绝缘层 51a 和第 2 基底绝缘层 51b 两层形成，但由单层形成也无妨，也可以由 2 层以上的多层形成。此外，若不用担心来自衬底的杂质扩散，则不必设置基底绝缘层。

接下来形成的半导体层在本实施方式中通过使用激光使非晶态硅膜结晶获得。在第 2 基底绝缘层 51b 上形成膜厚为 25～100nm（最好是 30～60nm）的非晶态硅膜。制作方法可以使用公认的方法，例如，溅射法、减压 CVD 法或等离子体 CVD 法等。然后，在 500℃下进行 1 小时的加热处理，析出氢。

接下来，使用激光照射装置使非晶态硅膜结晶后形成结晶硅膜。在本实施方式的激光结晶中采用准分子激光器，使用光学系统将振荡的激光束加工成线状激光束光点并照射在非晶态硅膜上，由此形成结

SDC EX. 1002 - 893/1378

晶硅膜，并将其作为半导体层使用。

作为非晶态硅膜的其他结晶方法，另外还有仅利用热处理进行结晶的方法和使用促进结晶的催化剂元素进行加热处理的方法等。作为促进结晶的元素，可以举出镍、铁、钯、锡、铅、钴、铂、铜、金等，通过使用这样的元素，与单纯通过热处理进行结晶的情况相比，可以在低温下短时间内进行结晶，所以，不易损坏玻璃衬底等。当使用单纯的热处理进行结晶时，可以使用耐热性高的石英衬底等作为衬底50。

接下来，必要时，为了控制阈值，在半导体层上添加微量的杂质、即进行沟道掺杂。为了得到所要的阈值，利用离子掺杂等方法添加N型或P型杂质（磷、硼等）。

然后，如图3（A）所示，将半导体层制作成规定的形状，得到岛状半导体层52。半导体层图案的生成是通过在半导体层上涂敷光致抗蚀剂，对规定的掩膜形状进行暴光，烧制，然后在半导体层上形成抗蚀剂掩膜，使用该掩膜进行蚀刻来进行。

接下来，形成栅极绝缘层53将半导体层52覆盖。栅极绝缘层53利用等离子体CVD法或溅射法形成膜厚为40～150nm、含硅的绝缘层。在本实施方式中使用氧化硅形成。

接着，在栅极绝缘层53上形成栅极54。栅极54可以使用从Ta、W、Ti、Mo、Al、Cu、Cr、Nd中选择的元素，或以这些元素为主要成分的合金材料或化合物材料来形成。此外，也可以使用以掺杂磷等杂质元素的多结晶硅膜为代表的半导体膜。此外，也可以使用AgPdCu合金。

此外，在本实施方式中，栅极54由单层形成，也可以是下层为钨、上层为钼等2层以上的积层结构。即使形成积层结构的栅极，也可以使用上述的材料。此外，也可以适当选择它们之间的组合。

栅极54的加工通过利用使用了光致抗蚀层的掩膜进行蚀刻来进行。

接下来，将栅极54作为掩膜对半导体层52添加高浓度的杂质。由此形成包含半导体层52、栅极绝缘层53和栅极54的薄膜晶体管70。

再有，对于薄膜晶体管的制作工序没有特别的限定，可以进行适

SDC EX. 1002 - 894/1378

当的变更，以制作出所要结构的晶体管。

在本实施方式中，采用使用了利用激光结晶的结晶硅膜的顶栅极的薄膜晶体管，但也可以在像素部采用使用了非晶态半导体膜的底栅极型的薄膜晶体管。非晶态半导体不仅可以使用硅，也可以使用硅锗，当使用硅锗时，锗的浓度最好是 0.01～4.5atomic％左右。

此外，也可以使用在非晶态半导体中能观察到 0.5nm～20nm 的结晶的微结晶半导体膜（半非晶态（セミアモルファス）半导体）。此外，能观察到 0.5nm～20nm 的结晶的微结晶又称作微晶（μC）。

半非晶态半导体的半非晶态硅（记作 SAS）可以通过对硅化物气体进行辉光放电分解得到。典型的硅化物气体是 SiH_4，另外，还可以使用 Si_2H_6、SiH_2Cl_2、$SiHCl_3$、$SiCl_4$、SiF_4 等。将该硅化物气体采用从氢、氢和氦、氩、氪、氖中选出一种或多种惰性气体元素稀释后再使用，从而可以容易形成 SAS。稀释硅化物气体的稀释率最好在 10 倍～1000 倍的范围内。利用辉光放电分解进行保护膜的反应生成可以在 0.1Pa～133Pa 的压力下进行。用来形成辉光放电的电源可以提供 1MHz～120MHz、最好是 13MHz～60MHz 的高频电源。衬底的加热温度最好不超过 300℃，100～250 度的衬底加热温度最理想。

这样形成的 SAS 其拉曼光谱从 520cm^{-1}向低波数侧移动，在 X 线折射中可观测到来自 Si 晶格的（111）、（220）的衍射峰值。作为未结合键（悬空键）的终端化，至少包含 1 原子％或更多的氢或卤素。作为膜中的杂质元素，氧、氮、碳等大气成分的杂质最好小于等于 $1\times10^{20}/cm^3$。特别是，氧气浓度小于等于 $5\times10^{19}/cm^3$，最好小于等于 $1\times10^{19}/cm^3$。做成 TFT 时的 μ=1～10cm^2/Vsec。

此外，该 SAS 也可以利用激光进一步结晶后再使用。

接下来，覆盖栅极 54、栅极绝缘层 53 并由氮化硅形成绝缘膜（氢化膜）59。要形成绝缘膜（氢化膜）59，可以在 480℃下加热 1 小时，再进行杂质元素的活性化和半导体层 52 的氢化。

继而，形成覆盖绝缘膜（氢化膜）59 的第 1 层间绝缘层 60。作为形成第 1 层间绝缘层 60 的材料，可以使用氧化硅、聚丙烯、聚酰亚胺或硅氧烷、Iow-k 材料等。在本实施方式中，将氧化硅膜作为第 1 层间绝缘层形成。再有，硅氧烷由硅（Si）、和氧（O）结合的骨架结构构成，作为取代基，是至少具有含氢的有机基（例如，烷基、

SDC EX. 1002 - 895/1378

芳基）的材料。作为具有硅氧烷的取代基，可以有氟，也可以有含氢的基和氟两者。（图 3（B））。

其次，开接触孔一直到半导体层 52。接触孔可以通过使用抗蚀剂掩膜进行蚀刻直到露出半导体层 52 为止来形成，也可以使用湿法蚀刻或干法蚀刻形成。再有，根据条件，可以进行 1 次蚀刻，也可以分几次进行蚀刻。此外，在进行多次蚀刻时，也可以使用湿法蚀刻和干法蚀刻两者。（图 3（C））

接着，形成将该接触孔或第 1 层间绝缘层 60 覆盖的导电层。将该导电层加工成所要的形状，形成连接部 61a 和引线 61b 等。该引线可以是铝、铜等单层引线，在本实施方式中，是从衬底侧依次为钼、铝、钼的积层结构。作为积层布线，采用从衬底侧依次为钛、铝、钛或钛、氮化钛、铝、钛的结构。（图 3（D））

然后，覆盖连接部 61a、引线 61b、第 1 层间绝缘层 60 形成第 2 层间绝缘层 63。作为第 2 层间绝缘层 63 的材料，适合使用本身具有平坦性的聚丙烯、聚酰亚胺、硅氧烷等涂敷膜。在本实施方式中，将硅氧烷作为第 2 层间绝缘层 63 使用。（图 3（E））

接下来，也可以用氮化硅等在第 2 层间绝缘层 63 上形成绝缘层。这是在蚀刻后面的像素电极时，为了防止过渡蚀刻第 2 层间绝缘层而形成的。因此，当像素电极和第 2 层间绝缘层的蚀刻速度之比很大时，也可以不特别设置。接下来，贯通第 2 层间绝缘层 63 形成至连接部 61a 的接触孔。

接着，覆盖该接触孔和第 2 层间绝缘层 63（或绝缘层）形成具有透光性的导电层，然后，对该具有透光性的导电层进行加工，形成薄膜发光元件的阳极 64（第 1 电极）。这里，阳极 64（第 1 电极）与连接部 61a 电接触。作为阳极 64（第 1 电极）的材料，可以使用氧化铟锡（ITO: Indium Tin Oxide）或含氧化硅的 ITO（ITSO: Indium Tin Silicon Oxide: 氧化铟锡硅）、在氧化铟中含有 2～20％的氧化锌的 IZO（氧化铟锌）或氧化锌本身、含镓的氧化锌 GZO（氧化镓锌）等。在本实施方式中，使用 ITSO 作为阳极 64（第 1 电极）。

其次，覆盖第 2 层间绝缘层 63（或绝缘层）和阳极 64（第 1 电极）形成由有机材料或无机材料形成的绝缘层。接着，对该绝缘层进行加工，使一部分阳极 64（第 1 电极）露出来，形成隔壁 65。作为

SDC EX. 1002 - 896/1378

隔壁 65 的材料，适合使用具有感光性的有机材料（聚丙烯、聚酰亚胺等），但采用不具有感光性的有机材料或无机材料形成也可以。隔壁 65 的面向第 1 电极端面具有曲率，最好该曲率是连续变化的锥形。

其次，形成覆盖从隔壁 65 露出的阳极 64（第 1 电极）的发光积层体 66。发光积层体 66 可以利用蒸镀法等形成，但在本发明中，至少具有电子输送层和发光层，该电子输送层包括包含添加物的第 1 区域和不包含该添加物的第 2 区域，其中，该添加物是具有用来使电流容易流动的稠环的物质的添加物。

再有，关于第 2 区域的膜厚，能够充分抑制激励材料之间的能量移动的距离大于等于 5nm，最好大于等于 10nm。

当对电子输送层的第 1 区域掺杂易使电流流动的添加物时，可以通过和电子输送层的基质材料一起蒸镀形成。再有，因不掺杂添加物的第 2 区域的材料和掺杂了添加物的第 1 区域的基质材料相同，故与利用其他材料在发光层和掺杂了添加物的电子输送层之间设置全封闭层等相比，本发明的结构简便，接触良好。（图 4（C））

作为电子输送性高、能作为电子输送层的基质材料使用的物质，例如，可以举出三（8-羟基喹啉）铝（简称：Alq_3）、三（4-甲基-8-羟基喹啉）铝（简称：$Almq_3$）、二（10-羟基苯并[h]-喹啉）铍（简称：$BeBq_2$）、二（2-甲基-8-羟基喹啉）（4-苯基苯酚）铝（简称：BAlq）等具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属络合物等。通过使用本发明的结构，可以进一步提高电子输送层的电子输送性，并能够降低薄膜发光元件的驱动电压。

作为对电子输送层添加的添加物，可以举出 9，10-二苯基蒽、并五苯、芘等具有稠环的物质。其中，选择电子注入性或电子输送性比第 1 区域的基质材料高的物质。此外，最好是电子注入性和电子输送性都高的物质。再有，作为电子注入性高的材料，可以说是 LUMO 水平比第 1 区域的主要构成材料低的材料。通过使用本发明的结构，可以与发光层的发光物质的能隙无关地选择这些添加物。

发光物质有各种各样的材料，可以使用 4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-[2-（1，1，7,7-四甲基久洛尼定-9-基））-乙烯基]-4H-吡喃（简称：DCJT）、4-二氰基亚甲基-2-t-叔丁基-6-[2-（1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基）-乙烯基]-4H-吡喃（DCJTB）、呋喃西林、2,5-二氰

SDC EX. 1002 - 897/1378

基-1,4-二[2-(10-甲氧基-1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基))乙烯基]苯、N,N'-二甲基喹吖酮(简称:DMQd)、香豆素6、香豆素545T、三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)、9,9'-联蒽、9,10-二苯基蒽(简称:DPA)或9,10-二(2-萘基)蒽(简称:DNA)、2,5,8,11-四-t-叔丁基苝(简称:TBP)等。此外,也可以是其他物质。

除此之外,在发光积层体66上也可以设置电子注入层、空穴输送层和空穴注入层等。

作为空穴输送性高的物质,例如,可以举出4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(简称:NPB)、4,4'-二[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-联苯(简称:TPD)、4,4',4"-三[N、N-二苯基-氨基]-三苯胺(简称:TDATA)、4,4',4"-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯胺(简称:MTDATA)、4,4'-二(N-(4-(N,N-二间甲苯氨基)苯基)-N-苯基氨基)联苯(简称:DNTPD)等芳香族胺类(即,具有苯环-氮键)的化合物。

此外,作为电子注入性高的物质,例如,可以举出氟化锂(LiF)、氟化铯(CsF)、氟化钙(CaF_2)等碱金属或碱土类金属的化合物。此外,也可以是像Alq_3那样的电子输送性高的物质和像镁(Mg)那样的碱土类金属的混合物。

作为空穴注入性高的物质,例如,可以举出钼氧化物(MoOx)或钒氧化物(VOx)、铷氧化物(RuOx)、钨氧化物(WOx)、锰氧化物(MnOx)等金属氧化物。此外,其他,还可以举出酞菁(简称:H_2PC)或铜酞菁(CuPc)等酞菁系化合物。

发光层可以是对每一个像素形成发光波长段不同的发光元件,并进行彩色显示的结构。典型地,形成与R(红)、G(绿)、B(蓝)各色对应的发光元件。这时,通过采用在像素的光放射侧设置透过该发光波长段的光的滤光片(着色层),从而可以提高色纯度和防止像素部的镜面化(映射)。通过设置滤光片(着色层),可以省略在过去是必需的圆偏振片,并可以消除从发光元件发出的光的损失。进而,可以减小从斜方向看像素部(显示画面)时产生的色调的变化。

此外,发光元件可以是呈单色或白色发光的结构。当使用白色发光材料时,作为在像素的光放射侧设置了透过特定波长的光之滤光片(着色层)的结构,可以进行彩色显示。

SDC EX. 1002 - 898/1378

为了形成发白色光的发光层，例如，利用蒸镀法依次对 Alq_3、部分掺杂了作为红色发光色素的指甲红（ナイルレッド）的 Alq_3、Alq_3、p-EtTAZ、TPD（芳香族二胺）进行积层，从而可以得到白色。

进而，发光层除了单线态激励发光材料之外，还可以使用包含金属络合物的三线态激励发光材料。例如，在红色发光像素、绿色发光像素和蓝色发光像素中，用三线态激励发光材料形成亮度减半时间较短的红色发光像素，其余采用单线态激励发光材料来形成。三线态激励发光材料具有因发光效率高，故得到相同的亮度需要的功耗小的特征。即，当使用于红色像素时，因流过发光元件的电流小，故可以提高可靠性。为了实现低功耗，可以用三线态激励发光材料形成红色发光像素和绿色发光像素，用单线态激励发光材料形成蓝色发光像素。人的视觉灵敏度高的绿色发光元件也由三线态激励发光材料形成，从而可以实现低功耗。

作为三线态激励发光材料的一个例子，可以列举将金属络合物作为掺杂剂使用的材料，已知的有以作为第 3 过渡系列元素的铂为中心金属的金属络合物和以铱为中心金属的金属络合物等。作为三线态激励发光材料，不限于这些化合物，也可以使用具有上述结构、且中心金属是周期表中第 8～10 族元素的化合物。

以上揭示的形成发光层的物质是一个例子，通过对空穴注入输送层、空穴输送层、电子注入输送层、电子输送层、发光层、电子阻塞层、空穴阻塞层等功能性的各层进行适当积层，可以形成发光元件。此外，也可以形成将这些层组合的混合层或混合接合。发光积层体的层结构可以改变，在不脱离本发明的宗旨的范围内，允许各种变形，例如，可以不具备特定的电子注入区域或发光区域，而具有专门用于实现该目的而设的电极，或者使发光材料分散。

由如上所述的材料形成的发光元件通过正向偏压而发光。使用发光元件形成的显示装置的像素可以采用单一矩阵方式、或有源矩阵方式驱动。无论哪种情况，都是在某特定的时间内施加正向偏压而使各像素发光，但是在一定期间内它处于非发光状态。通过在该非发光的期间施加反向偏压，从而可以提高发光元件的可靠性。在发光元件中，分为在一定的驱动条件下发光强度降低的劣化模式和非发光区在像素内扩大而使可视（見かけ上）亮度降低的劣化模式，但是，通过

SDC EX. 1002 - 899/1378

进行施加正向偏压和反向偏压的交流驱动，可以使劣化的进程减缓，并能够提高发光装置的可靠性。

接下来，形成覆盖发光积层体 66 的第 2 电极（阴极）67。由此，可以制作由阳极 64（第 1 电极）、发光积层体 66 和第 2 电极（阴极）67 构成的发光元件 93。

然后，利用等离子体 CVD 法将含氮的氧化硅膜作为第 2 钝化膜形成。当使用含氮的氧化硅膜时，可以利用等离子体 CVD 法形成由 SiH_4、N_2O、NH_3 制作的氧化氮化硅膜、或由 SiH_4、N_2O 制作的氧化氮化硅膜或由用 Ar 将 SiH_4、N_2O 稀释后的气体形成的氧化氮化硅膜。

此外，作为第 1 钝化膜，可以使用由 SiH_4、N_2O、H_2 制作的氧化氮化氢化硅膜。当然，第 2 钝化膜 905 不限于单层结构，也可以使用其他含硅绝缘层的单层结构或积层结构。此外，也可以代替含氮氧化硅膜而形成氮化炭膜和氮化硅膜的多层膜、或苯乙烯聚合物的多层膜、氮化硅膜或类金刚石碳膜。

接下来，为了保护电致发光元件免受水等促进劣化的物质的影响，而进行显示部的密封。当使用对置衬底密封时，利用绝缘性的密封材料进行粘贴，使外部连接部露出来。也可以在对置衬底和元件衬底之间的空间内填充干燥的氮等非活性气体，也可以对整个像素部涂敷密封材料并由此形成对置衬底。密封材料最好使用紫外线固化树脂等。密封材料中也可以混入干燥剂或用来保持一定间隙的粒子。接着，在外部连接部上粘贴柔性引线衬底，由此完成显示装置。

参照图 5 说明像以上那样制作的一例显示装置的结构。再有，对于即使形状不同但功能相同的部分添加相同的符号并省略其说明。在本实施方式中，具有 LDD 结构的薄膜晶体管 70 经连接部 61a 与发光元件 93 连接。

图 5（A）是阳极 64（第 1 电极）由具有透光性的导电膜形成，发光积层体 66 发出的光取出到衬底 50 的结构。再有，94 是对置电极，形成了发光元件 93 后，使用密封材料等固定在衬底 50。在对置衬底 94 和元件之间填充具有透光性的树脂 88 等，通过密封，可以防止发光元件 93 因水分的浸入而劣化。此外，树脂 88 最好具有吸湿性。进而，最理想的方式是，如果在树脂 88 中散布透光性好的干燥剂 89，则能够进一步抑制水份的影响。

SDC EX. 1002 - 900/1378

图 5（B）是阳极 64（第 1 电极）和第 2 电极 92 两者都由具有透光性的导电膜形成，并能够将光取出到衬底 50 和对置衬底 94 两者的结构。此外，在该结构中，在衬底 50 和对置衬底 94 的外侧设置偏振片 90，由此可以防止画面透光，从而提高可视性。可以在偏振片 90 的外侧设保护膜 91。

再有，具有显示功能的本发明的显示装置既可以使用模拟视频信号，又可以使用数字视频信号。当使用数字视频信号时，可分成使用电压的视频信号和使用电流的视频信号。发光元件发光时，输入像素的视频信号有恒定电压和恒定电流两种情况。当视频信号是恒定电压信号时，有施加在发光元件上的电压恒定和流过发光元件的电流恒定两种情况。施加在发光元件上的电压恒定是恒压驱动，流过发光元件的电流恒定是恒流驱动。恒流驱动是发光元件流过恒定的电流而不受其电阻变化的影响。本发明的发光显示装置及其驱动方法可以采用上述任何一种驱动方法。

采用本实施方式的方法形成的本发明的显示装置是一种驱动电压低、色纯度和发光效率高的显示装置。

（实施方式 3）

在本实施方式中，使用图 6 说明相当于本发明一实施方式的发光装置的面板的外观。图 6 是利用和对置衬底 4006 之间形成的密封材料将形成在衬底上的晶体管和发光元件密封后的面板的顶视图，图 6（B）相当于图 6（A）的剖面图。此外，该面板装载的发光元件的结构由阳极、空穴输入层、具有发光物质的发光层、电子输送层和阴极构成，电子输送层分成层状的 2 个区域，对更靠近阴极的第 1 区域掺杂由稠环形成的添加物，对靠近发光层的第 2 区域不掺杂由稠环形成的添加物。

设置密封材料 4005，使其将设在衬底 4001 上的像素部 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 包围。此外，在像素部 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 的上面设置了对置衬底 4006。因此，利用衬底 4001、密封材料 4005 和对置衬底 4006 将像素部 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 和填充材料 4007 一起密封。

此外，设在衬底 4001 上的像素部 4002、信号线驱动电路 4003

SDC EX. 1002 - 901/1378

和扫描线驱动电路 4004 具有多个薄膜晶体管，在图 6（B）中，示出包含在信号线驱动电路 4003 中的薄膜晶体管 4008 和包含在像素部 4002 中的薄膜晶体管 4010。

此外，4011 相当于发光元件，与薄膜晶体管 4010 电连接。

此外，迂回引线 4014 是向像素部 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 供给信号或电源电压的引线。迂回引线 4014 经迂回引线 4015a 和迂回引线 4015b 与连接端子 4016 连接。连接端子 4016 经各向异性导电膜 4019 与柔性印刷电路板（FPC）4018 具有的端子电连接。

再有，作为填充材料 4007，除了氮和氩等惰性气体之外，还可以使用紫外线固化树脂或热固化树脂，并可以使用聚氯乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、环氧树脂、硅树脂、聚乙烯醇缩丁醛或乙烯-已酸亚乙烯（エチレンビニレンアセテート）。

再有，本发明的显示装置将形成了具有发光元件的像素部的面板和该面板上安装了 IC 的组件包含在其范畴内。

像本实施方式所述结构的面板和组件是驱动电压低、色纯度和发光效率较好的面板和组件。

（实施方式 4）

作为搭载了实施方式 3 中已示出其一例的组件之本发明的电子设备，可以举出摄像机、数字照相机、护目镜（goggles）型显示器（顶部安装显示器）、导航系统、音响回放装置（汽车组合音响等）、计算机、游戏机、便携式信息终端（移动式计算机、便携式电话、便携式游戏机或电子书籍等）、具有记录媒体的图像回放装置（具体地说，回放数字化视频光盘（DVD）等记录媒体并具有能显示其图像的显示器的装置）等。图 7 示出这些电子设备的具体例子。

图 7（A）是发光显示装置，电视机的显像器和个人计算机的监视器等与其相当。包括壳体 2001、显示部 2003 和扬声器部 2004 等。本发明的发光显示装置其显示部 2003 的驱动电压低，色纯度和发光效率高。为了提高对比度，像素部可以具有偏振片或圆偏振片。例如，可以按 1/4λ片、1/2λ片、偏振片的顺序向密封衬底设置膜片。进而，可以在偏振片上设置防反射膜。

图 7(B)是便携式电话，包括本体 2101、壳体 2102、显示部 2103、

SDC EX. 1002 - 902/1378

声音输入部 2104、声音输出部 2105、操作键 2106 和天线 2108 等。本发明的便携式电话其显示部 2103 的驱动电压低、色纯度和发光效率高。

图 7（C）是计算机，包括本体 2201、壳体 2202、显示部 2203、键盘 2204、外部接口 2205 和鼠标 2206 等。本发明的计算机其显示部 2203 的驱动电压低、色纯度和发光效率高。在图 7（C）中，虽然举例示出了笔记本电脑，但将硬盘和显示器做成一体的桌上型电脑等也可以适用。

图 7（D）是移动式计算机，包括本体 2301、显示部 2302、开关 2303、操作键 2304、红外线端口 2305 等。本发明的移动式计算机其显示部 2302 的驱动电压低、色纯度和发光效率高。

图 7（E）是便携式游戏机，包括壳体 2401、显示部 2402、扬声器部 2403、操作键 2404 和记录媒体插入部 2405 等。本发明的便携式游戏机其显示部 2402 的驱动电压低、色纯度和发光效率高。

像以上那样，本发明的适用范围极广，可以应用于所有领域的电子设备。

（实施方式 5）

图 8 示出下面发光、上面发光和两面发光的例子。在实施方式 2 中记载了制作工序的结构相当于图 8（C）的结构。图 8（A）、（B）是使用本身具有平坦性的材料形成图 8（C）中的第 1 层间绝缘层，并在同一绝缘层上形成薄膜晶体管的引线和发光元件的第 1 电极的结构。图 8（A）是使用具有透光性的材料只形成发光元件的第 1 电极，并向发光装置的下部射出光的下面发光的结构，图 8（B）通过在第 2 电极的下面形成一层薄的（薄到具有透光性的程度）含有 Li 的材料并作为第 2 电极形成 ITO、ITSO 或 IZO 等具有透光性的材料，从而可以得到像图 8（B）所示那样能从两面取出光的两面发光的发光显示装置。再有，若用铝或银等厚膜来形成，则不具有透光性，但薄膜化之后就具有透光性了，所以，可以使用铝或银的具有透光性的薄膜来形成第 2 电极，从而实现两面发光。

两面发光或上面发光时使用的作为透明电极的 ITO 或 ITSO 采用蒸镀法成膜很困难，故可以利用溅射法成膜。当利用溅射法形成第 2 电极 904 时，电子注入层的表面或电子注入层和电子输送层的交界面

SDC EX. 1002 - 903/1378

会因溅射而出现损伤，有可能给发光元件的特性带来坏的影响。为了防止这一现象的发生，可以在最靠近第 2 电极 904 的位置设置不易受溅射损伤的材料。作为这样的不易受到贱射损伤的材料且可使用于发光积层体 903 的材料，可以举出钼氧化物（MoOx）。但是，因 MoOx 很适合作为空穴注入层的物质，故，当与第 2 电极 904 相接设置时，有必要将第 2 电极 904 作为阳极。将像这样把阴极作为第 1 电极、阳极作为第 2 电极的元件暂时称作反向积层元件。

因此，该反向积层元件像图 9 那样，在衬底 100 或在衬底 100 上形成的绝缘膜等绝缘表面上，作为阴极 106 形成第 1 电极，然后依次形成电子注入层（略）、电子输送层 10、发光层 103、空穴输送层 102、空穴注入层 109（MoOx）和阳极 101（第 2 电极）。此外，在有源矩阵型显示装置的情况下，像素驱动用薄膜晶体管必须是 N 沟道型。

MoOx 利用蒸镀法形成，x=3 或其以上的 MoOx 最适用。此外，MoOx 层可以是通过和铜酞菁（CuPc）等有机金属络合物或有机物共同蒸镀得到的有机、无机混合层。当使用反向积层元件时，若像素部的薄膜晶体管使用将原来是 N 型的 a-Si: H 作为半导体层的晶体管，则可以简化工序，这样很合适。当驱动电路部在同一衬底上形成时，可以在通过只对驱动电路部照射激光等来实现结晶之后再使用。

再有，假如不存在阳极形成时的溅射损伤的问题，也可以不使用 MoOx 而通过反向积层来形成元件。再有，图 9（A）～（C）是与图 1（A）～（C）分别对应的反向积层元件的例子。本发明可以提供这样一种发光元件，可用于上述反向积层元件，能有效地发挥其功能，可实现低电压驱动并不会导致色纯度和电流效率变差。

（实施方式 6）

在本实施方式中，说明实施方式 3 所示的面板、组件所具有的像素电路和保护电路及其动作。再有，图 3、图 4 所示的剖面图是驱动用 TFT1403 和发光元件 1405 的剖面图。

图 10（A）所示的像素在列方向配置信号线 1410 和电源线 1411、1412，在行方向配置扫描线 1414。此外，具有开关用 TFT1401、驱动用 TFT1403、电流控制用 TFT1404、电容元件 1402 和发光元件 1405.

图 10（C）所示的像素除了驱动用 TFT1403 的栅极与配置在行方

SDC EX. 1002 - 904/1378

向的电源线 1412 相连接这一点和图 10（A）所示的像素不同之外，其余的结构与图 10（A）所示像素相同。即，图 10（A）（C）所示的两个像素具有相同的等效电路图。但是，在行方向配置电源线 1412 的情形（图 10（A））和列方向配置电源线 1412 的情形（图 10（C））中，各电源线使用不同层的导电膜形成。这里，注意与驱动用 TFT1403 的栅极连接的引线，为了表示制作这些引线的层不同，分成图 10（A）和（C）来记载。

图 10（A）（C）所示像素的特征是，在像素内，驱动用 TFT1403 和电流控制用 TFT1404 串联连接，驱动用 TFT1403 的沟道长度 L（1403）、沟道宽度 W（1403）、电流控制用 TFT1404 的沟道长度 L（1404）、沟道宽度 W（1404）可以设定成满足 L（1403）/W（1403）：L（1404）/W（1404）=5～6000：1。

再有，驱动用 TFT1403 工作在饱和区并具有控制流过发光元件 1405 的电流值的作用，电流控制用 TFT1404 工作在线性区并具有控制向发光元件 1405 供给电流的作用。若两个 TFT 具有相同的导电类型，则在制作工序上有利，在本实施方式中，形成为 n 沟道型的 TFT。此外，对于驱动型 TFT1403，不仅可以使用增强型的 TFT，也可以使用耗尽型的 TFT。具有上述结构的本发明因电流控制用 TFT1404 工作在线性区，故电流控制用 TFT1404 的 Vgs 的微小变动不会影响发光元件 1405 的电流值。即，发光元件 1405 的电流值可以由工作在饱和区的驱动用 TFT1403 来决定。通过上述结构，改善了因 TFT 的特性离散引起的发光元件的亮度不均匀，由此可以提供提高了画质的显示装置。

在图 10（A）～（D）所示的像素中，开关用 TFT1401 是控制对像素的视频信号输入的晶体管，当开关用 TFT1401 导通时，向像素内输入视频信号。然后，该视频信号的电压保持在电容元件 1402 中。在图 10（A）（C）中，示出了设有电容元件 1402 的结构，但本发明并不限于此，当可以由栅极电容来提供保持视频信号的电容时，也可以不设电容元件 1402。

图 10（B）所示的像素除追加了 TFT1406 和扫描线 1414 之外，其余和图 10（A）所示的像素结构相同。同样，图 10（D）所示的像素除追加了 TFT1406 和扫描线 1414 之外，其余和图 10（C）所示的

SDC EX. 1002 - 905/1378

像素结构相同。

TFT1406 利用新配置的扫描线 1414 控制其导通或截止。当 TFT1406 导通时，电容元件 1402 保持的电荷放电，电流控制用 TFT1404 截止。即，通过配置 TFT1406，可以强制发光元件 1405，使其处于不流过电流的状态。因此，可以将 TFT1406 称作擦除用 TFT。因此，图 10（B）（D）的结构可以不等到向所有的像素写入信号，便和写入期间的开始同时或之后便开始进入亮灯期间，因而，可以提高占空比。

图 10（E）所示的像素在列方向配置信号线 1410、电源线 1411，在行方向配置扫描线 1414。此外，具有开关用 TFT1401、驱动用 TFT1403、电容元件 1402 和发光元件 1405。图 10（F）所示的像素除追加了 TFT1406 和扫描线 1415 之外，其余和图 7（E）所示的像素结构相同。图 10（F）的结构也可以通过配置 TFT1406 来提高占空比。

可以像以上那样采用各种像素电路。特别是，当由非晶态半导体膜形成薄膜晶体管时，最好使驱动用 TFT1403 的半导体膜大一些。因此，在上述像素电路中，最好是来自电场发光层的光从密封衬底侧射出的上面发光型。

这样的有源矩阵型发光装置在像素密度增大时比较有利，因为各像素都设置了 TFT，所以可以低电压驱动。

在本实施方式中，说明了对每一个像素设置各 TFT 的有源矩阵型发光装置，但也可以形成对每一列设置 TFT 的无源矩阵型发光装置。无源矩阵型的发光装置因各像素中不设置 TFT，故开口率高。光线向电场发光层的两侧射出的发光装置的情形，使用无源型显示装置的透光率将得到提高。

还具有上述像素电路的本发明的显示装置是这样一种显示装置：驱动电压低，色纯度和发光效率高、还具有各自的特征。

接下来，使用图 10（E）所示的等效电路，说明对扫描线和信号线设置二极管作为保护电路的情形。

图 11 中，在像素部 1500 设置了开关用 TFT1401、1403、电容元件 1402 和发光元件 1405。在信号线 1410 上设置了二极管 1561 和 1562。二极管 1561 和 1562 与开关用 TFT1401 或 1403 一样，都是根据上述实施方式制作，并具有栅极、半导体层、源极和漏极等。二极管 1561 和 1562 通过使栅极和漏极或源极连接来作为二极管工作。

SDC EX. 1002 - 906/1378

与二极管连接的公共电位线 1554、1555 和栅极在同一层形成。因此，为了与二极管的源极或漏极连接，有必要在栅极绝缘层上形成接触孔。

设在扫描线 1414 上的二极管也具有相同的结构。

这样，若按照本发明，可以同时形成设在输入级的保护二极管。形成保护二极管的位置不限于此，也可以设在驱动电路和像素之间。

在具有上述保护电路的本发明的显示装置中，驱动电压低、色纯度和发光效率高，可以提高作为显示装置的可靠性。

【实施例 1】

在实施例 1 中，在图 1（A）记载的发光层的基质材料和第 1 区域的基质材料不同的结构上，制作设有空穴注入层 109 和电子注入层的薄膜发光元件，并对其进行了测定。在本实施例中，作为阳极 101（第 1 电极）形成 ITSO，作为空穴注入层形成了 50nm 的 DNTPD，作为空穴输送层形成了 10nm 的 NPB，发光层 103 形成 40nm 的添加了 TPB 的 t-BuDNA 作为发光物质 107，电子输送层 10 的第 2 区域 104 形成 10nm 的 Alq_3，第 1 区域 105 形成 10nm 的添加了红荧烯的 Alq_3 并作为添加物 108，在其上，还作为电子注入层积层 CaF，作为阴极 106（第 2 电极）积层铝，从而形成了发光元件。

作为发光层 103 中的发光物质 107 的 TPB 的量，若作为发光层 103 的基质材料的 t-BuDNA 是 1，则按 0.01 的比例进行添加，作为电子输送层的第 1 区域中的添加物 108 之红荧烯的量，若作为电子输送层 10 的基质材料的 Alq_3 是 1，则按 1 的比例进行添加。

作为比较例 1，不设第 1 区域和第 2 区域，而作为添加物形成 20nm 的添加了红荧烯的 Alq_3。该结构是在图 2 所示结构的基础上设置了空穴注入层和电子注入层的结构。其余的结构和实施例 1 完全相同。

此外，比较例 2 不设第 1 区域和第 2 区域，而形成 20nm 的不添加红荧烯的 Alq_3。其余的结构和实施例 1 完全相同。

对制作的薄膜发光元件进行测定的结果示于表 1、图 12 和图 13。表 1 记载的电流效率是 300cd/m^2 时的效率。

【表 1】

首先，因 TBP 是发蓝色光的发光物质，故能隙比发黄色光的红荧

SDC EX. 1002 - 907/1378

烯大。若是发荧光的物质，其能隙可以根据发光颜色进行预测，可以说，发波长较短的颜色的光的物质是具有更大能隙的物质。

因 TBP 具有比红荧烯大的能隙，故在比较例 1 中，能量从 TBP 向红荧烯移动，使红荧烯发光。在图 12 中的比较例 1 的光谱上，可以观测到 560nm 附近被认为是红荧烯的发光的光谱形状的变化。由表 2 可知，比较例 1 的电流效率变差。

比较例 2 因没有添加红荧烯，当然不会出现因红荧烯的发光而引起的光谱形状的变化，但在电子输送层的第 2 区域添加了红荧烯的实施例 1 也看不到因红荧烯的发光而引起的光谱形状的变化。

此外，关于表 1 中的色度，实施例 1 和比较例 2 的色度大致相同，若观察比较例 1 的色度，则可知变得有点发白。结果，证明了即使是添加在发光层的发光物质的能隙比添加到电子输送层的添加物的能隙大的物质，若是具有本发明所述结构的发光元件，则其色纯度也不会变差。

此外，从图 13 可知，实施例 1 的发光元件可以以较低的电压得到相同的亮度，实现了低电压驱动。

【实施例 2】

在实施例 2 中，在图 1（B）记载的结构上，制作了设有电子注入层的薄膜发光元件，并对其进行了测定。在本实施例中，作为阳极 101（第 1 电极）形成了 ITSO，作为空穴注入层 109 形成了 50nm 的 DNTPD，作为空穴输送层形成了 10nm 的 NPB，发光层 103 形成 40nm 的添加了香豆素 6 的 Alq_3 并作为发光物质 107，电子输送层 10 的第 2 区域 104 形成了 10nm 的 Alq_3，第 1 区域 105 形成 10nm 的添加了红荧烯的 Alq_3 并作为添加物 108，在其上，还作为电子注入层积层 CaF，作为阴极 106（第 2 电极）积层铝，从而形成了发光元件。

作为发光层 103 中的发光物质 107 之香豆素 6 的量，若作为发光层 103 的基质材料的 Alq_3 是 1，则按 0.005 的比例进行添加，作为电子输送层的第 1 区域中的添加物 108 之红荧烯的量，若作为电子输送层 10 的基质材料的 Alq_3 是 1，则按 1 的比例进行添加。

作为比较例 3，电子输送层不设第 1 区域和第 2 区域，而作为添加物形成了 20nm 的添加了红荧烯的 Alq_3。该结构是在图 2 的结构上设置了空穴注入层和电子注入层的结构。其余的结构和实施例 1 完全

SDC EX. 1002 - 908/1378

相同。

此外，在比较例 4 中，形成了 20nm 的未添加作为添加物的红荧烯的 Alq_3 并作为电子输送层。其余的结构和实施例 1 完全相同。

对这些制作出的薄膜发光元件进行测定的结果示于表 2、图 14 和图 15。此外，表 2 记载的电流效率是 1000cd/m^2 时的效率。

【表 2】

在实施例 2、比较例 3 和比较例 4 中，因作为发光物质 107 使用的香豆素 6 是发绿色光的发光物质，作为添加物的红荧烯发黄色光，故可以推测香豆素 6 具有较大的能隙。这里，若观察图 14 的光谱数据，可知：实施例 2、比较例 3 和比较例 4 的光谱大致一致，作为添加物的红荧烯不发光。

但是，若观察表 2 的电流效率，则可以认为，比较例 3 的电流效率比实施例 2 小，由于激励能量从香豆素 6 向作为添加物的红荧烯移动，香豆素 6 失去活性，所以，电流效率降低。

此外，当将没有进行红荧烯添加的比较例 4 和进行了添加的实施例 2 比较时，由图 15 的曲线可知，实施例 2 的发光元件可以以较低的电压得到相同的亮度，具有本发明所述结构的实施例 2 的发光元件实现了低电压驱动。

【实施例 3】

在实施例 3 中，在图 1（B）记载的发光层的基质材料、第 1 区域的基质材料和第 2 区域的材料共通的结构上，制作了设有电子注入层的薄膜发光元件，并对其进行了测定。在本实施例中，作为阳极 101（第 1 电极）形成了 ITSO，作为空穴注入层 109 形成了 50nm 的 DNTPD，作为空穴输送层形成了 10nm 的 NPB，发光层 103 形成 30nm 的添加了二[2，3-二（4-氟苯基）喹喔啉基（キノキサリナイト）]铱（乙酰丙酮）（简称：$Ir(Fdpq)_2acac$）的 Alq_3 作为发光物质 107，作为电子输送层 10 的第 2 区域 104 形成 20nm 的 Alq_3，第 1 区域 105 形成 10nm 的添加了红荧烯的 Alq_3 并作为添加物 108，在其上，还作为电子注入层积层 CaF，作为阴极 106（第 2 电极）积层铝，从而形成了发光元件。

作为发光层 103 中发光物质 107 的 $Ir(Fdpq)_2acac$ 的量，若作为发光层 103 的基质材料的 Alq_3 是 1，则按 0.08 的比例进行添加，

SDC EX. 1002 - 909/1378

作为电子输送层的第 1 区域中的添加物 108 之红荧烯的量，对作为电子输送层 10 的基质材料的 Alq_3 按质量比为 1：1 的比例进行了添加。

此外，比较例 5 不设实施例 3 中的第 1 区域和第 2 区域，代之以形成了 20nm 的未添加作为添加物的红荧烯的 Alq_3 作为电子输送层。其余的结构和实施例 1 完全相同。

对这些制作出的薄膜发光元件进行测定的结果示于表 3、图 16 和图 17。再有，表 3 记载的电流效率是 500cd/m^2 时的效率。

【表 3】

在实施例 3、比较例 5 中，因作为发光物质 107 使用的 Ir(Fdpq)$_2$acac 是发红色光的发光物质，能隙比作为添加物的红荧烯小，而 Ir(Fdpq)$_2$acac 发出的红色光是磷光，所以，当附近存在作为添加物的红荧烯时，因能量的移动而使光消失。但是，像实施例 3 那样，通过形成不添加红荧烯的第 2 区域，可以防止这样的光消失。从表 3 的实施例 3 的电流效率并不低于比较例 5(还略微提高)这一事实可知，实施例 3 的结构不会产生因红荧烯而引起的光的消失的情况。

图 16 示出实施例 3 和比较例 5 的发光光谱数据。实施例 3 和比较例 5 的发光光谱大致一致，不会产生来自作为添加物的红荧烯的发光。

此外，图 17 示出实施例 3 和实施例 5 的电压—亮度曲线。实施例 3 的发光元件和比较例 5 比较，可以以较低的电压而得到相同的亮度，具有本发明的结构的实施例 3 的发光元件实现了低电压驱动。

由于本实施例中使用的 Ir(Fdpq)$_2$acac 是一种新物质，故下面示出其合成例。

《合成例 1》

本合成例是由下述结构式(1)表示的二[2,3-二(4-氟苯基)喹喔啉基]乙酰丙酮 铱(Ⅲ)(简称：Ir(Fdpq)$_2$acac)的合成例。

【化 1】

〈步骤 1：配位基(HFdpq)的合成〉

首先，将 3.71g 的 4,4-二氟苄基(ジフルオロベンジル)和 1.71g 的苯二胺放在 200mL 的氯仿溶剂中加热、搅拌 6 小时。使反应溶液回到室温，用 1NHCl 和饱和盐水洗净，用硫酸镁干燥。通过馏去溶剂，得到配位基 HFdpq[2,3-二(4-氟苯基)喹喔啉基](淡黄色粉末，收

SDC EX. 1002 - 910/1378

获率 99％）。合成图和配位基 HFdpq 的结构式如下述式（2）所示：

【化 2】

〈步骤 2：双核络合物[Ir（Fdpq）$_2$Cl]$_2$的合成〉

首先，将 30ml 的 2-乙氧基乙醇和 10ml 的水的混合溶液作为溶剂，将 3.61g 的配位基 HFdpq(2,3-二(4-氟苯基)喹喔啉基)和 1.35g 的氯化铱（$IrCl_3$. HCl. H_2O）混合，通过在氮气环境下回流 17 小时，得到双核络合物[Ir（Fdpq）$_2$Cl]$_2$（褐色粉末，收获率 99％）。合成图和双核络合物[Ir（Fdpq）$_2$Cl]$_2$的结构式如下述式（3）所示：

【化 3】

〈步骤 3：有机金属络合物[Ir（Fdpq）$_2$（acac）的合成]

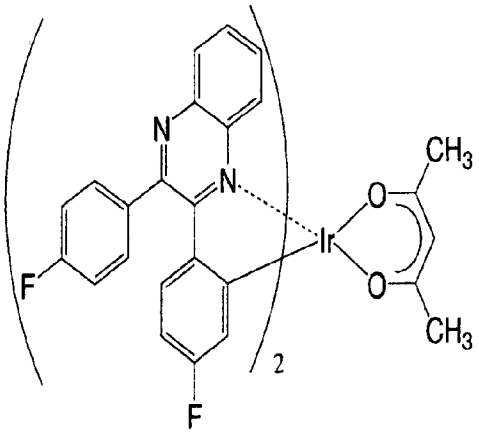
进而，将 30ml 的 2-乙氧基乙醇作为溶媒，将在上述步骤 2 得到的 2.00g 的双核络合物[Ir(Fdpq)$_2$Cl]$_2$、0.44ml 的乙酰丙酮(Hacac)和 1.23g 的碳酸钠混合，通过在氮气环境下回流 20 小时，得到由上述结构式（16）表示的本发明的有机金属络合物[Ir（Fdpq）$_2$（acac）（红色粉末，收获率 44％）。合成图如下述式（4）所示：

【化 4】

通过上述步骤，可以合成 Ir（Fdpq）$_2$（acac）。

SDC EX. 1002 - 911/1378

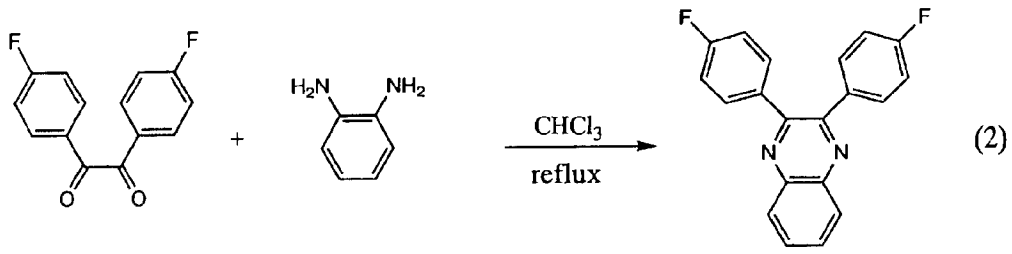
【化1】



(1)

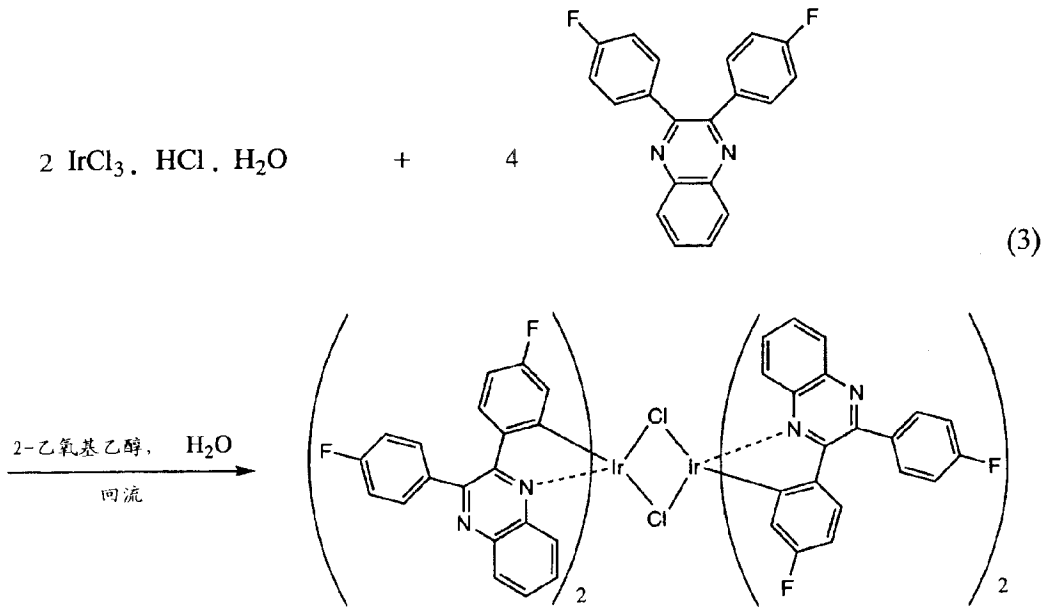
SDC EX. 1002 - 912/1378

【化2】



(2)

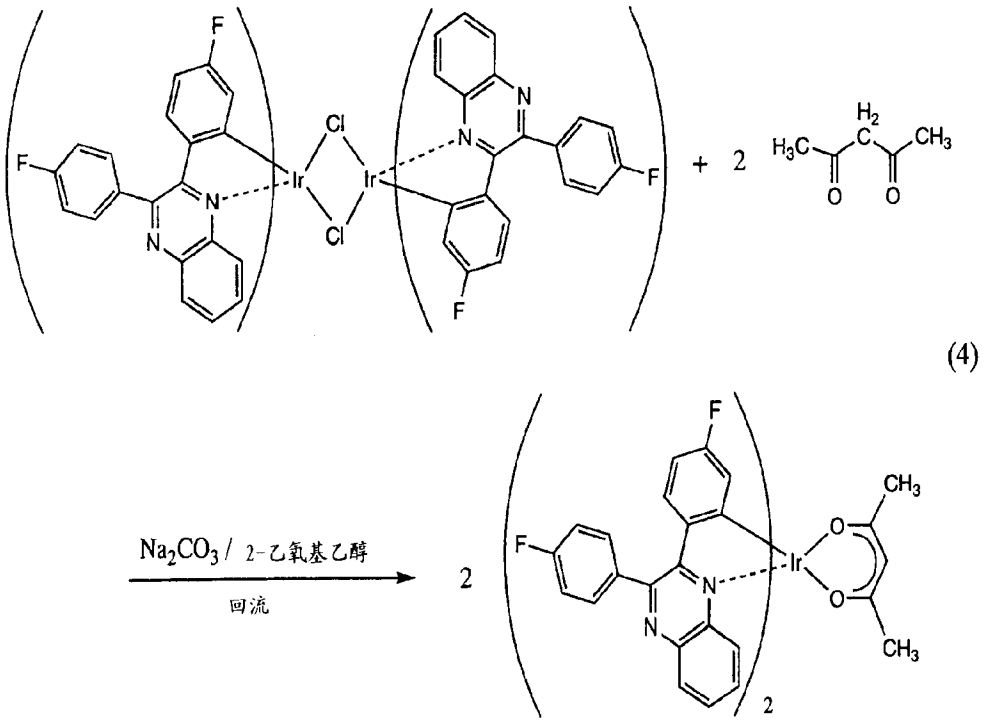
【化3】



(3)

SDC EX. 1002 - 913/1378

【化4】



SDC EX. 1002 - 914/1378

表1

	色度 x	色度 y	效率(cd/A)
实施例1	0.1549	0.2521	4.0555
比较例1	0.2052	0.2848	1.1965
比较例2	0.1468	0.2476	3.0804

表2

	色度 x	色度 y	效率(cd/A)
实施例2	0.2845	0.6483	12.0141
比较例3	0.2852	0.6467	9.2819
比较例4	0.2707	0.6566	11.4489

表3

	色度 x	色度 y	效率(cd/A)
实施例3	0.6702	0.3199	1.3205
比较例5	0.6608	0.3259	0.9233

SDC EX. 1002 - 915/1378

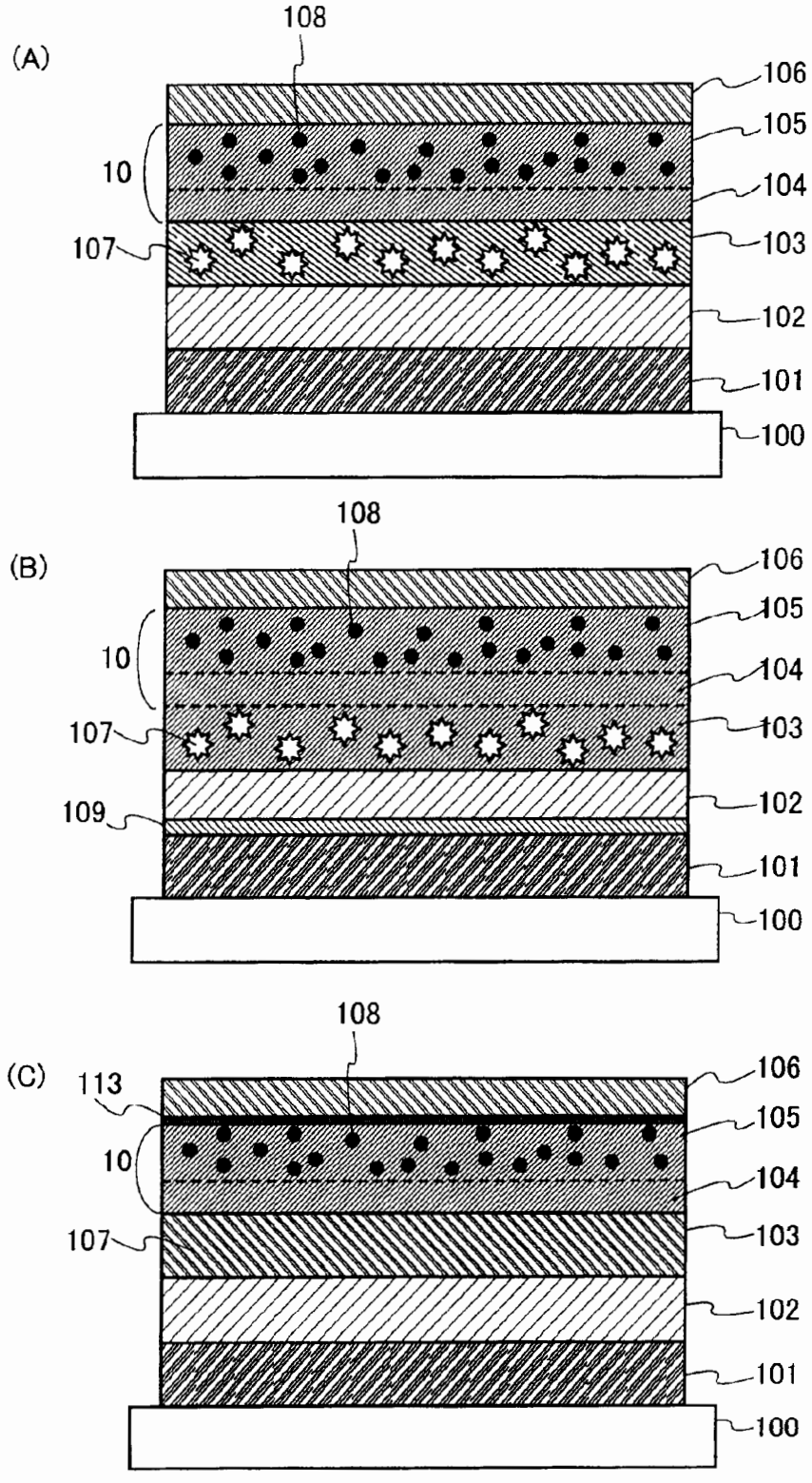


图 1

SDC EX. 1002 - 916/1378

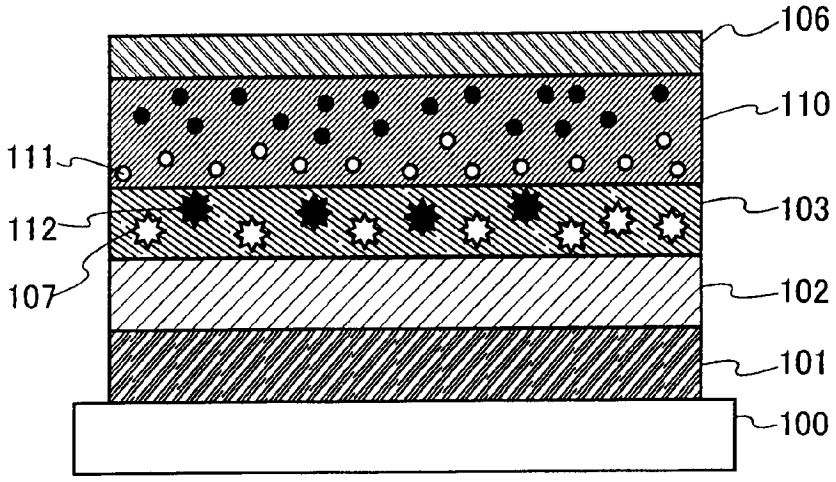


图 2

SDC EX. 1002 - 917/1378

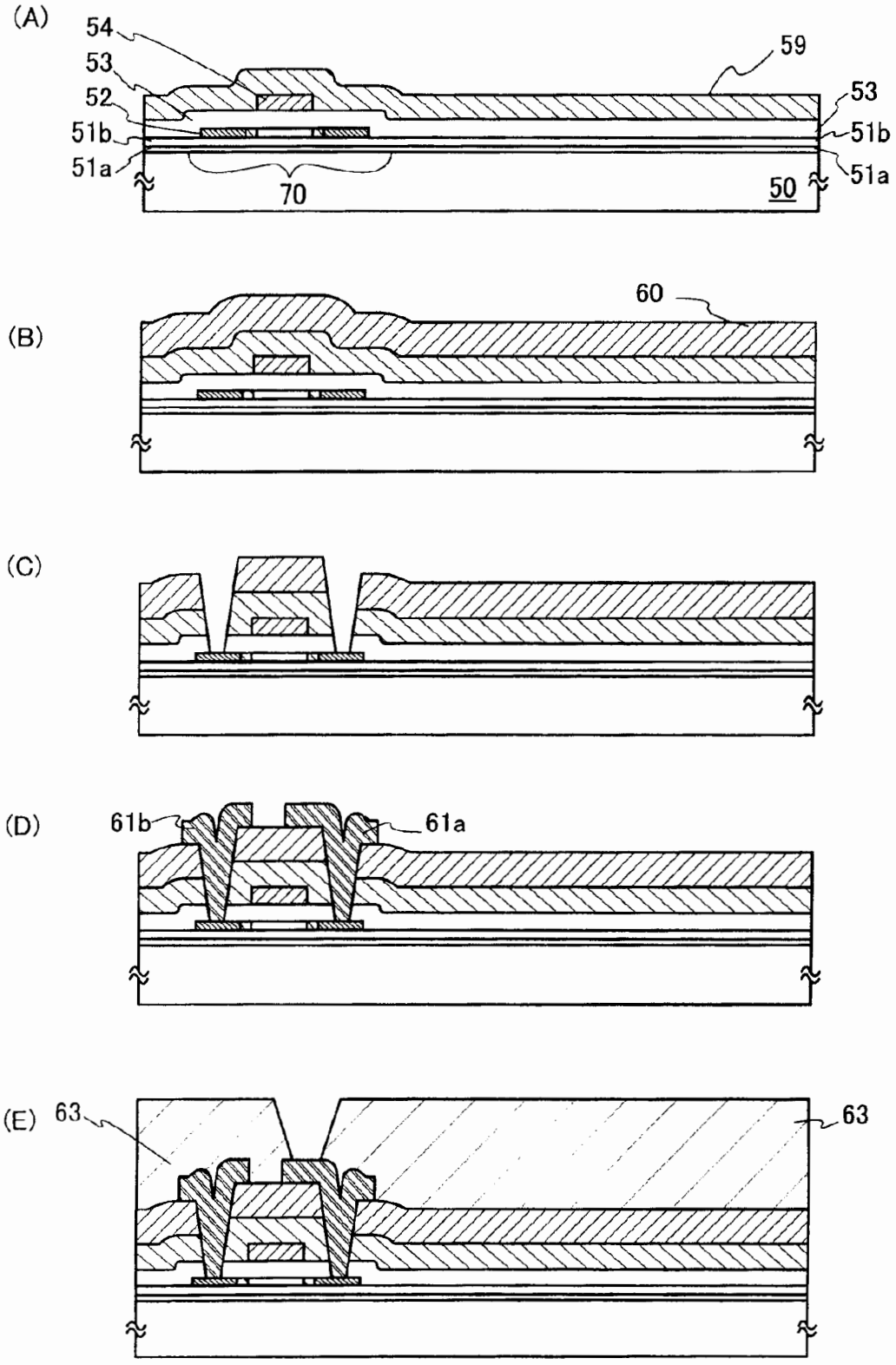


图 3

SDC EX. 1002 - 918/1378

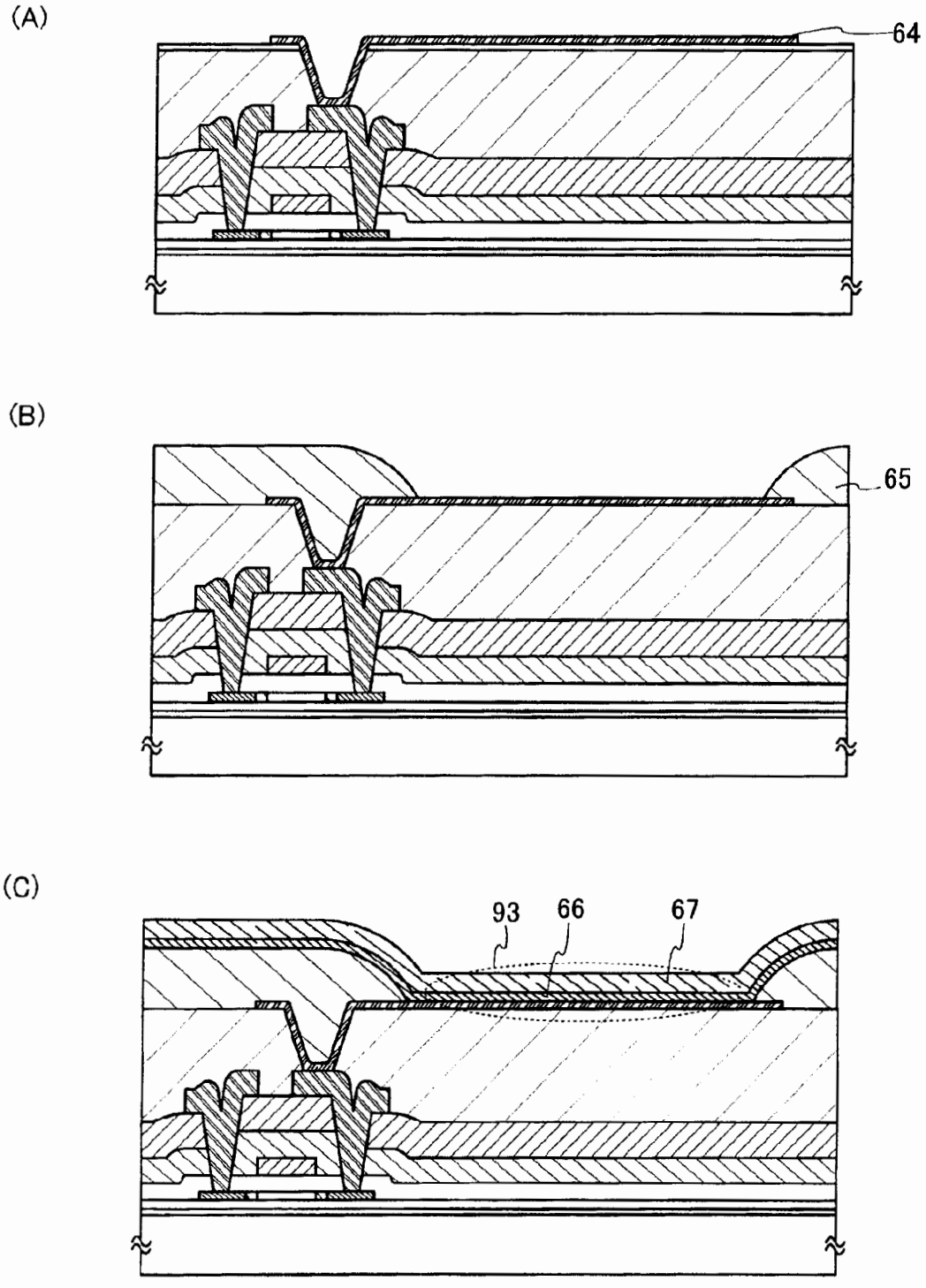


图 4

SDC EX. 1002 - 919/1378

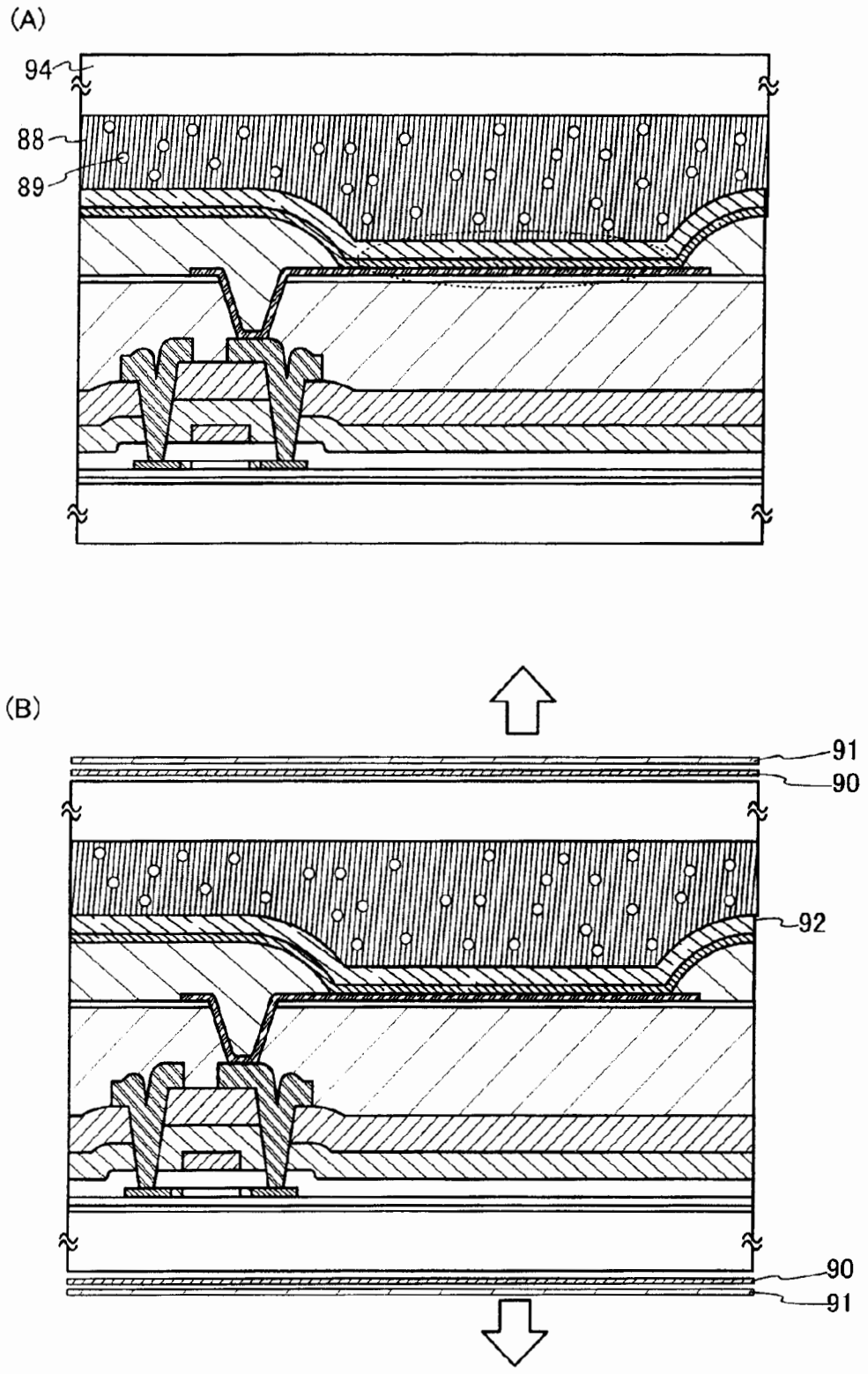


图 5

SDC EX. 1002 - 920/1378

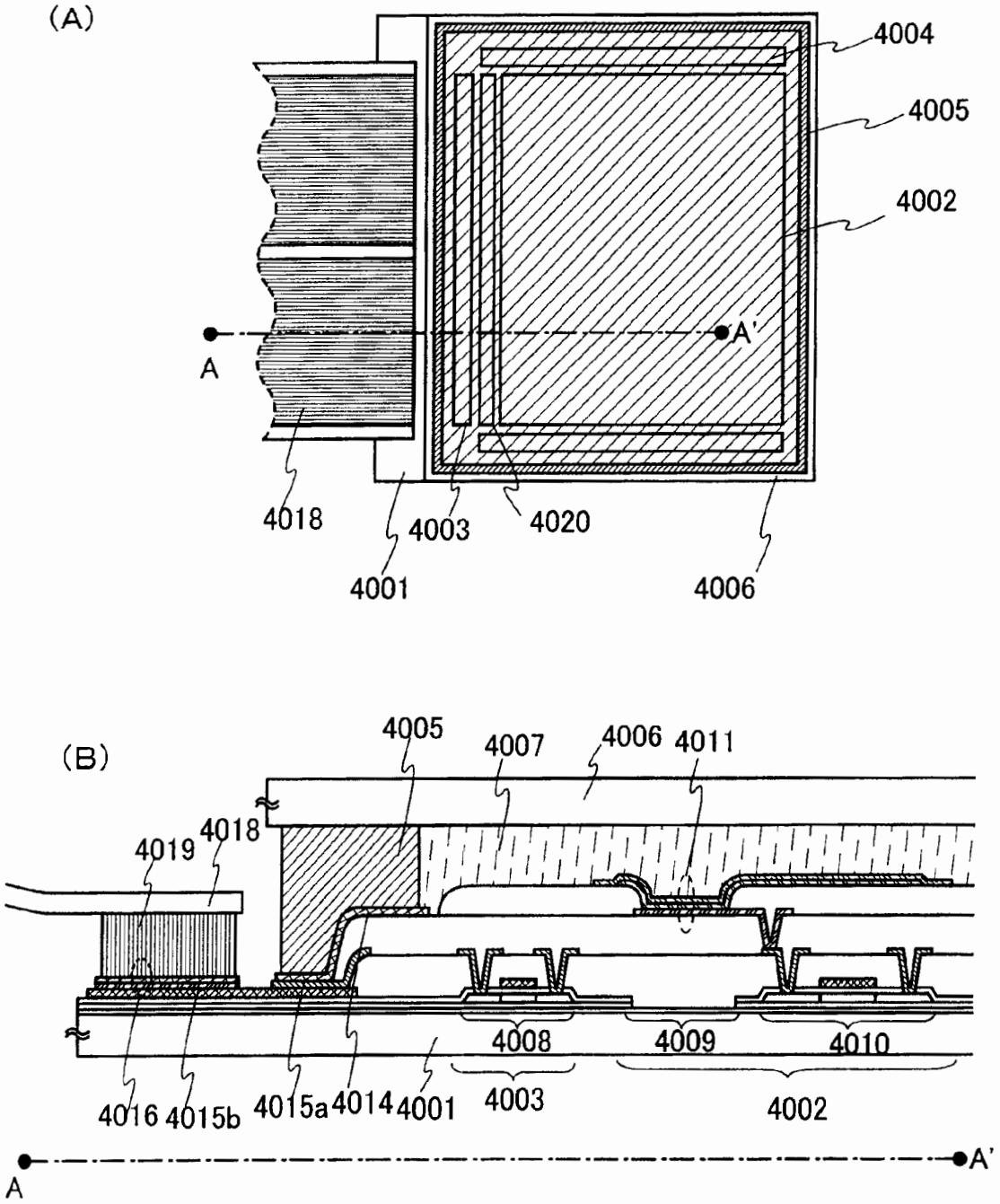


图 6

SDC EX. 1002 - 921/1378

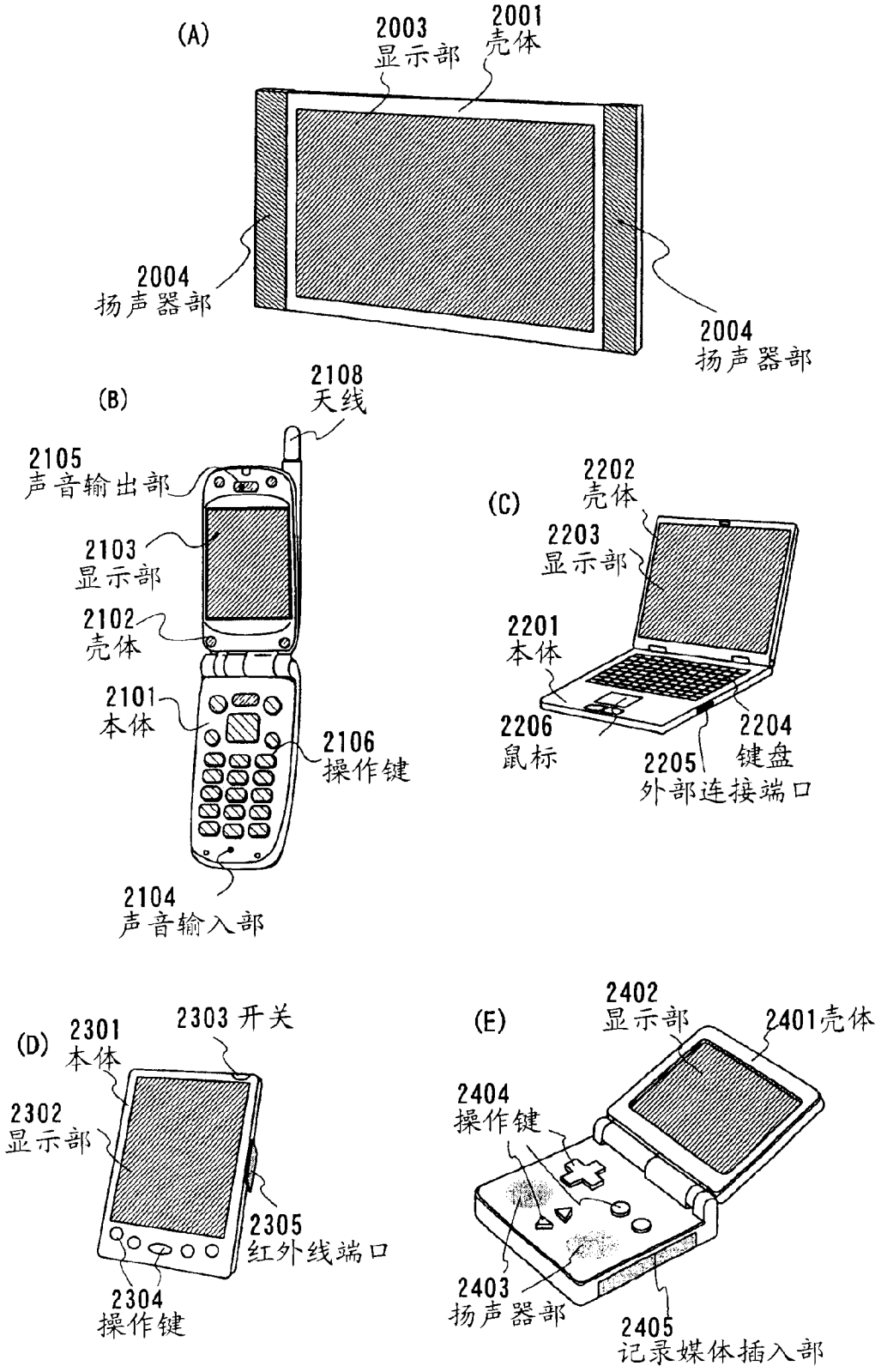


图 7

SDC EX. 1002 - 922/1378

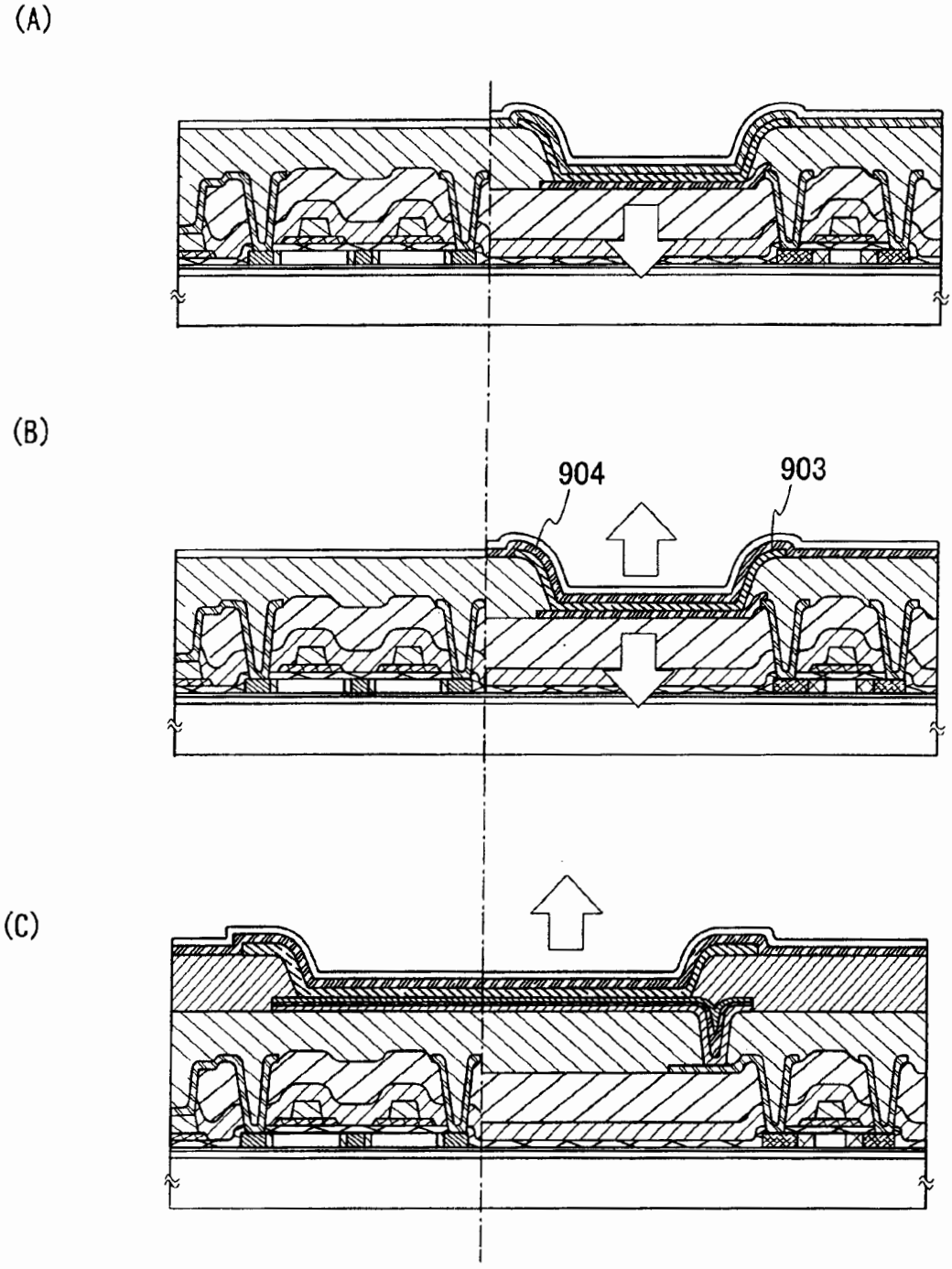


图 8

SDC EX. 1002 - 923/1378

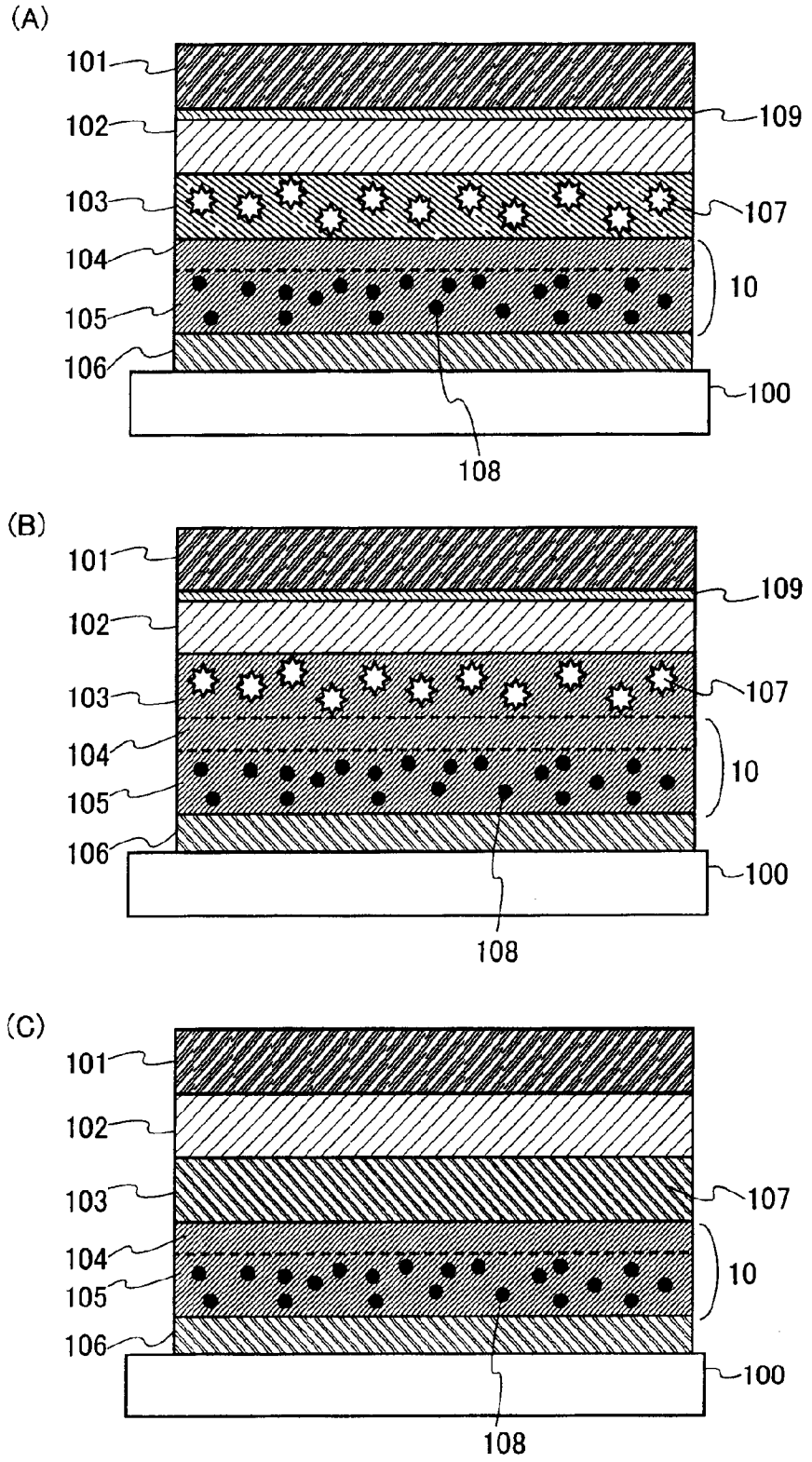


图 9

SDC EX. 1002 - 924/1378

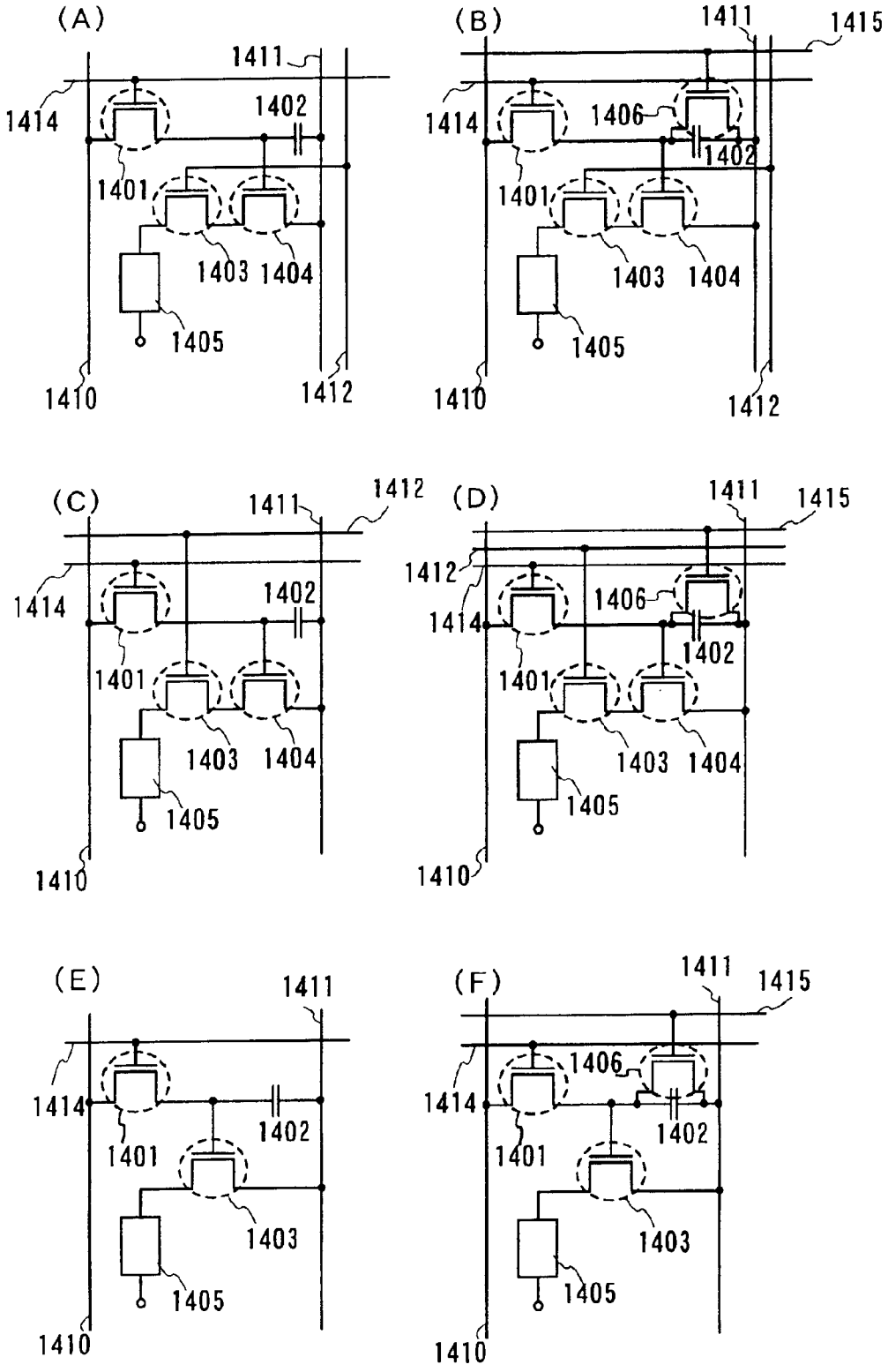


图 10

SDC EX. 1002 - 925/1378

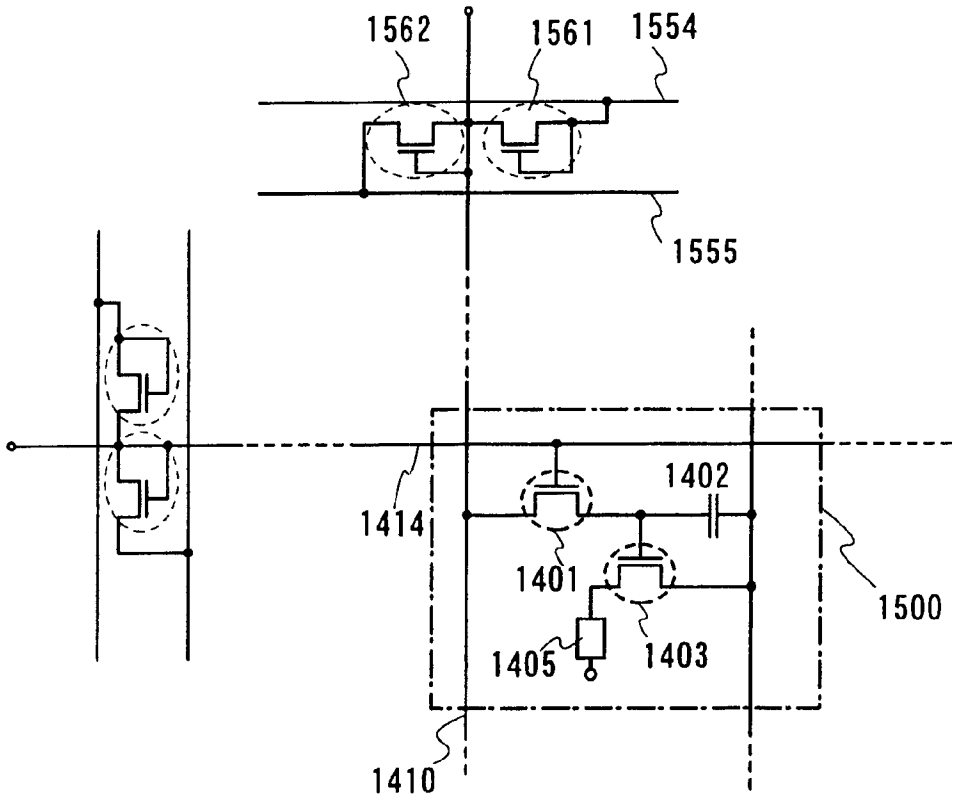


图 11

SDC EX. 1002 - 926/1378

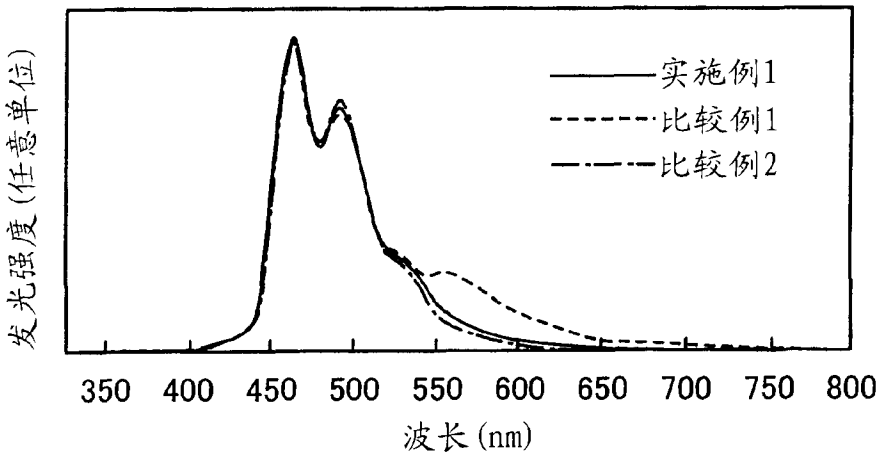


图 12

SDC EX. 1002 - 927/1378

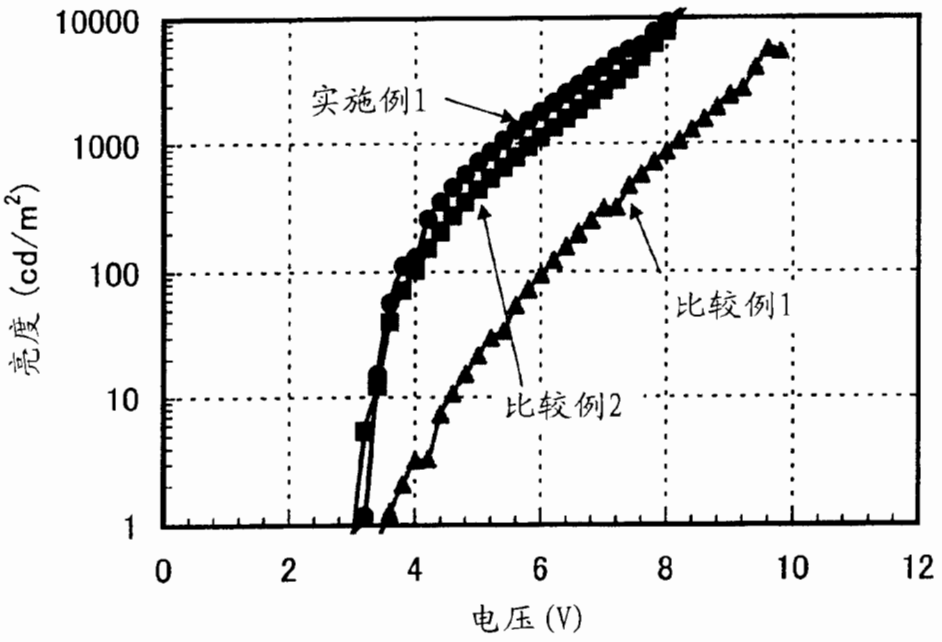


图 13

SDC EX. 1002 - 928/1378

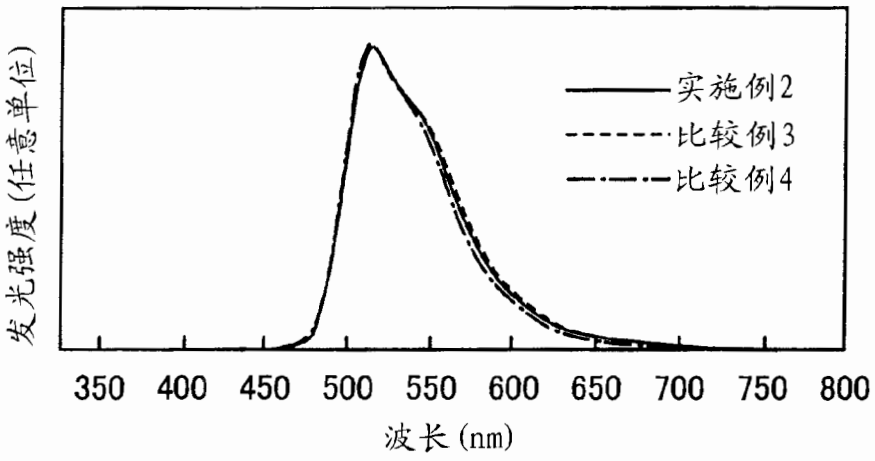


图 14

SDC EX. 1002 - 929/1378

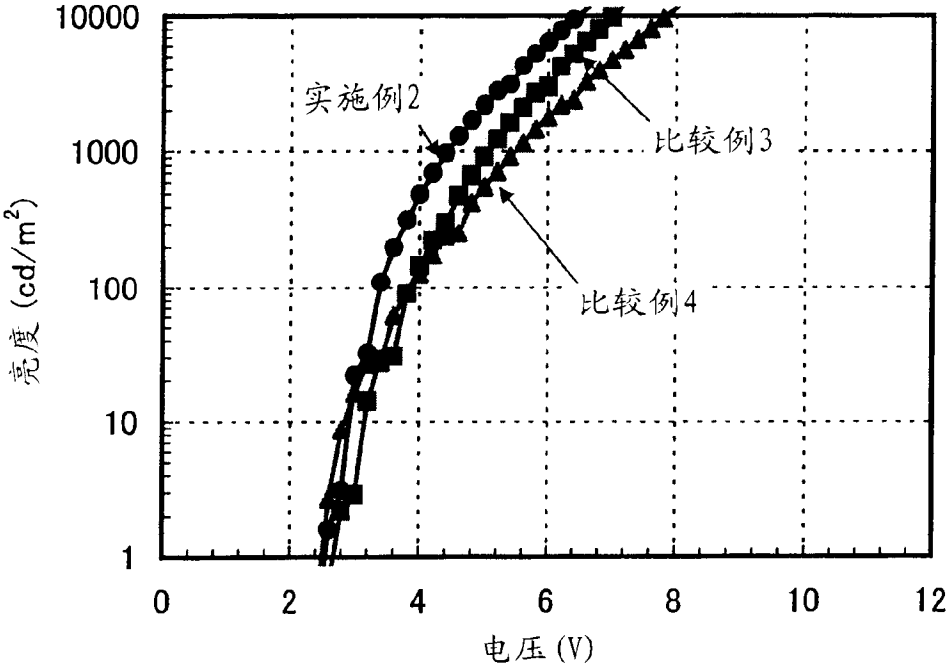


图 15

SDC EX. 1002 - 930/1378

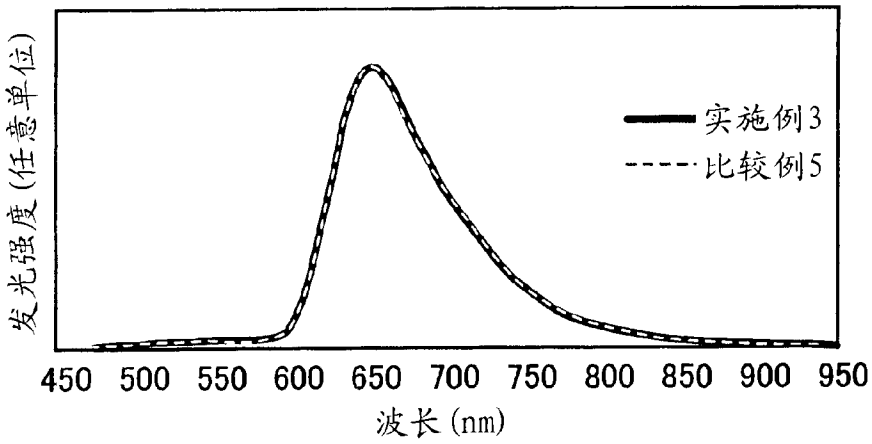


图 16

SDC EX. 1002 - 931/1378

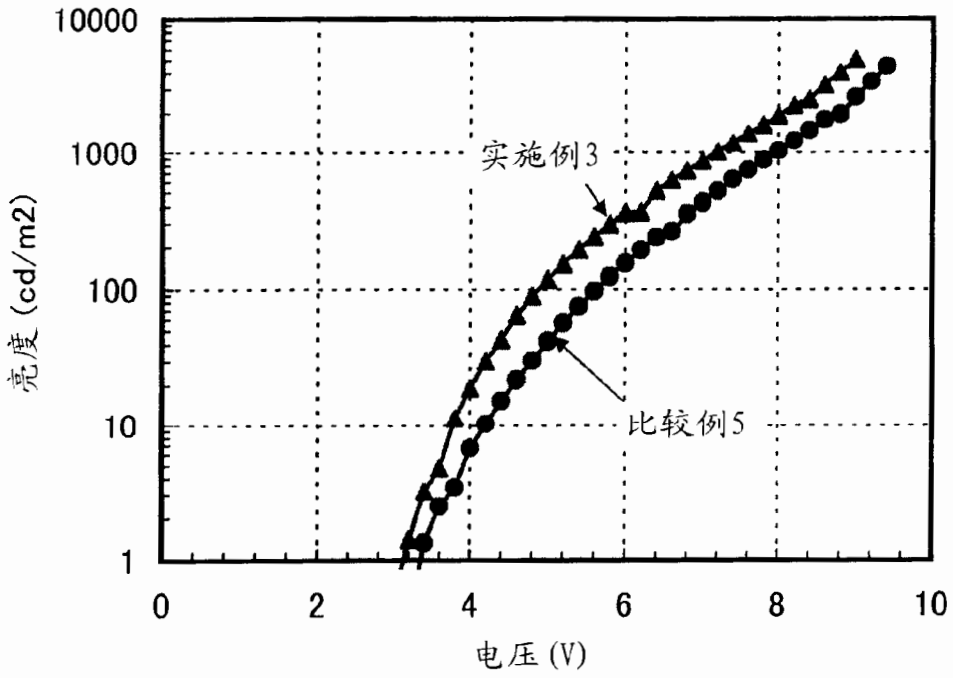


图 17

SDC EX. 1002 - 932/1378

No documents available for this priority number.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Espacenet

Bibliographic data: CN1914747 (A) — 2007-02-14

Use of a metal complex as n-dopant for an organic semiconducting matrix material, organic semiconductor material and electronic component, as well as dopant and ligand and method for producing the sam

Inventor(s): MICHAEL WERNER ANSGAR KUEHL OL [DE] ± (WERNER ANSGAR,KUEHL OLAF,GESSLER SIMON,HARADA KENTARO,HARTMANN HORST,GRUESING ANDRE,LIMMERT MICHAEL,)

Applicant(s): NOVALED AG [DE] ± (NOVALED AG)

Classification: - international: ***C07F11/00; C07F5/02; C09K11/06; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50***
- cooperative: **C09K11/06; H01L51/002; H01L51/0077; H01L51/008; H01L51/0084; H01L51/5092;** C09K2211/1029; C09K2211/1037; C09K2211/1044; C09K2211/1059; C09K2211/1092; C09K2211/186; C09K2211/188; H01L51/0062; H01L51/0067; H01L51/0071; H01L51/0081; Y02E10/50

Application number: CN2005803728 20050303

Priority number(s): DE20041010954 20040303

Also published as: WO2005086251 (A2) WO2005086251 (A3) US2009212280 (A1) US8258501 (B2) KR20060110269 (A) more

Abstract not available for CN1914747 (A)
Abstract of corresponding document: WO2005086251 (A2)

The invention relates to the use of a metal complex as n-dopant for doping an organic semiconducting matrix material for modifying the electrical properties of the same, wherein the compound represents an n-dopant with regard to the matrix material. The aim of the invention is to provide n-doped organic semiconductors for matrix materials that have little reduction potential while achieving high conductivities. According to the invention, a neutral electron-rich metal complex having a central atom as the preferably neutral or charged transition metal atom having a valence electron number of at least 16 is used as the dopant compound. The complex can especially be multinuclear and comprises at least one metal-metal bond.; At least one ligand can form a Pi complex with the central atom, or can be a bridging ligand, especially hpp, a borate, carborane or triazacycloalkane or comprise at least one carbanion carbon atom or a bivalent atom selected from the group including C (carbene), Si (silylene), Ge (germylene), Sn, Pb. The invention also relates to novel n-dopants and methods for producing them.

Last updated: 13.03.2013 Worldwide Database 5.8.6.6; 93p

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/30 (2006.01)
C07F 11/00 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580003728.9

[43] 公开日 2007 年 2 月 14 日

[11] 公开号 CN 1914747A

[22] 申请日 2005.3.3
[21] 申请号 200580003728.9
[30] 优先权
[32] 2004.3.3 [33] DE [31] 102004010954.0
[86] 国际申请 PCT/DE2005/000372 2005.3.3
[87] 国际公布 WO2005/086251 德 2005.9.15
[85] 进入国家阶段日期 2006.7.31
[71] 申请人 诺瓦尔德股份有限公司
地址 德国德累斯顿
[72] 发明人 安斯加尔·维尔纳 奥拉夫·库尔 西蒙·格斯勒 健多郎·哈拉达 霍斯特·哈特曼 安德烈·格鲁辛 迈克尔·利默特 安德里亚·卢克斯
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 郭国清 樊卫民
权利要求书 19 页 说明书 56 页

[54] 发明名称

金属络合物作为 n - 掺杂物用于有机半导体基质材料中的用途，有机半导体材料和电子元件以及掺杂物和配位体，及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及金属络合物作为掺杂物用于掺杂有机半导体基质材料中的用途，以改变后者的电气特性，及构成基质的 n - 掺杂物的化合物。为了提供甚至具有低还原电位基质材料的 n - 掺杂有机半导体，同时实现高电导率，提出使用具有中心原子，优选价电子数至少为 16 的中性的或者带电过渡金属原子的中性富电子金属络合物，作为所述的掺杂物化合物。所述的络合物特别是多核的并具有至少一个金属 - 金属键。至少一个配位体与所述的中心原子可以形成 π 络合物；它是桥接配位体，尤其是 hpp，硼酸酯，碳硼烷或者三氮杂环烷烃，或者可以包含至少一个负碳离子 - 碳原子或者选自 C（碳烯），Si（亚甲硅基），Ge（亚甲锗基），Sn，Pb的二价原子。本发明也涉及新颖的 n - 掺杂物和生产它们的方法。

SDC EX. 1002 - 935/1378

1. 金属络合物作为掺杂有机半导体基质材料以改变后者电气特性的掺杂物的用途，其中所述的金属络合物构成基质材料的 n-掺杂物，或者使用金属络合物以制造具有含金属络合物的电子功能有效区域的电子器件，特征在于所述的金属络合物是中性的富电子金属络合物。

2. 如权利要求 1 的用途，特征在于所述的中心原子是中性的或者带电的过渡金属原子。

3. 如权利要求 1 或者 2 的用途，特征在于所述络合物的至少一个中心原子的形式价电子数为 16 或更大，和/或所述的络合物是多核的，在所述的络合物两个金属中心原子之间具有至少一个金属-金属键。

4. 如权利要求 1-3 任一项的用途，特征在于与中心原子结合的配位体的至少一个施主原子不同于作为 6 元环成员的芳香氮原子。

5. 如权利要求 1-4 任一项的用途，特征在于与中心原子结合的至少一个、更多或者所有的施主原子选自 B，Al，Ga，In，C，Si，Ge，Sn，Pb，P，As，Sb，Bi，S，Se，Te。

6. 如权利要求 1-5 任一项的用途，特征在于至少一个配位体与中心原子形成π络合物。

7. 如权利要求 1-6 任一项的用途，特征在于所述的金属络合物是多核金属络合物，其中在每一情况下，至少一个、更多或者所有的配位体与至少两个金属中心原子配位。

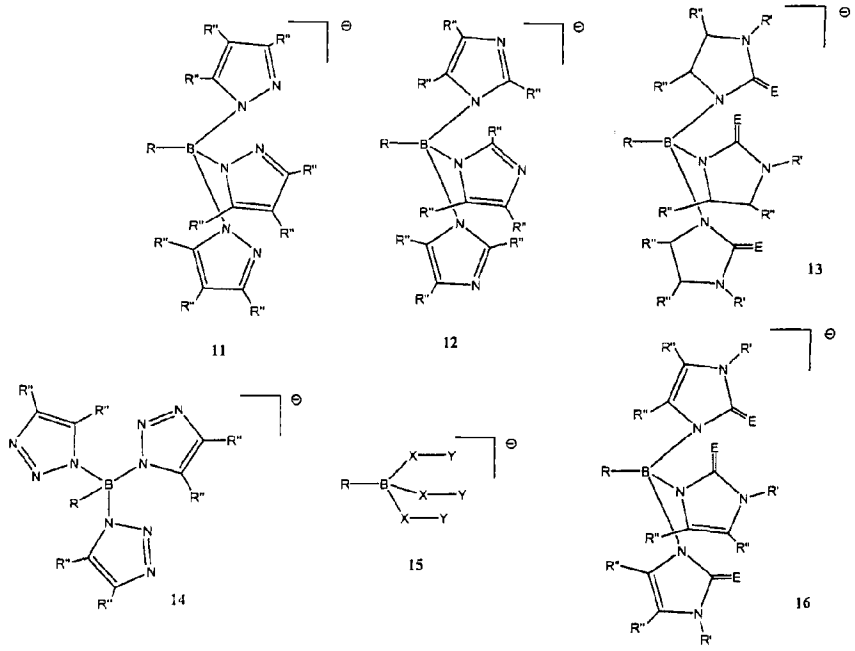
8. 如权利要求 1-7 任一项的用途，特征在于所述的络合物的至少一个或者所有的配位体选自卤化物、羧化物、甲脒盐、嘧啶并嘧啶、

SDC EX. 1002 - 936/1378

hpp 和胍盐。

9. 如权利要求 1-8 任一项的用途，特征在于至少一个配位体属于硼酸盐、碳硼烷、三氮杂环烷烃、三氮杂环烯烃、吡咯、噻吩、吡唑、咪唑、噻唑、噁唑或者富勒烯的化合物类。

10. 如权利要求 9 的用途，特征在于至少一个硼酸酯配位体是以下化合物 11，12，13，14，16 之一，其中 R，R′和 R′′彼此独立是任何取代基，包括氢，R，R′和 R′′在每一情况下是相同的或者不同的，E 是至少二价的原子或者原子团：



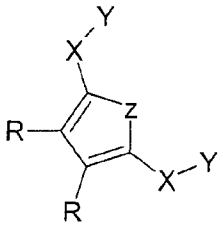
11. 如权利要求 1-10 任一项的用途，特征在于与至少一个金属中心原子结合的至少一个施主原子是负碳离子-碳原子，或者，对于所述的配位体，形式的二价原子选自 C(碳烯)，Si(亚甲硅基)，Ge(亚甲锗基)，Sn，Pb。

12. 如权利要求 11 的用途，特征在于所述的配位体具有至少一个

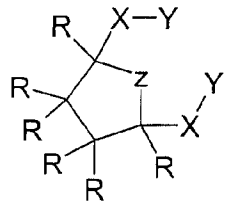
SDC EX. 1002 - 937/1378

或二个与至少一个金属中心原子结合的作为负碳离子-碳原子的施主原子，或者对于所述的配位体，形式的二价原子选自 C(碳烯)，Si(亚甲硅基)，Ge(亚甲锗基)，在每一情况下，它们是芳香或者非芳香环的成员，而且所述的具有施主原子的环可具有其他的 N，P，As，S，Se 或者 Te 的杂原子。

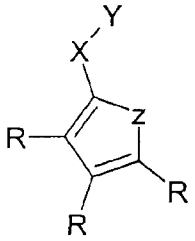
13. 如权利要求 1-12 任一项的用途，特征在于至少一个配位体是通式 27，27a，28，28a，45，45a，46 或者 46a 的化合物，



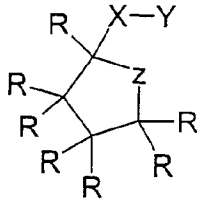
27a



28a



45a

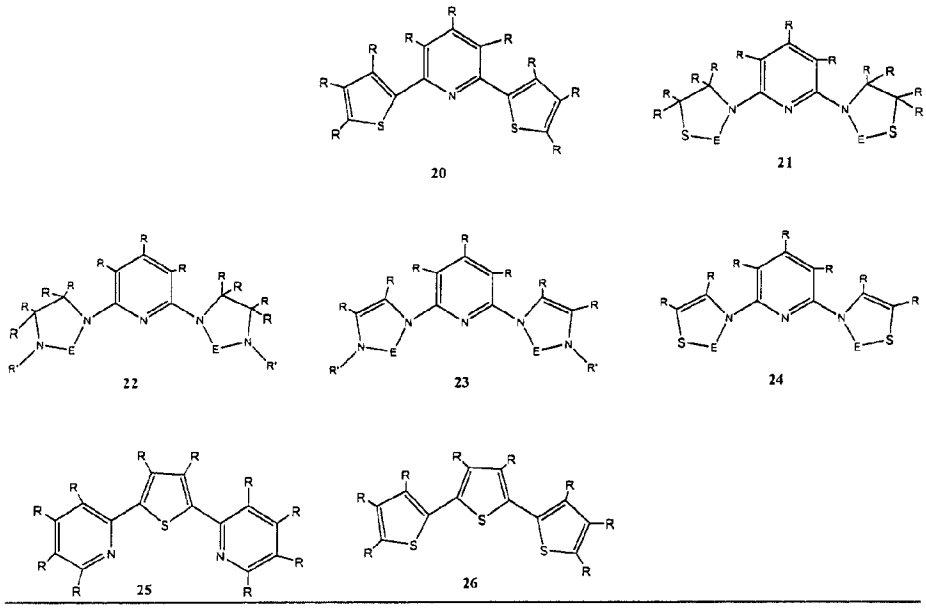


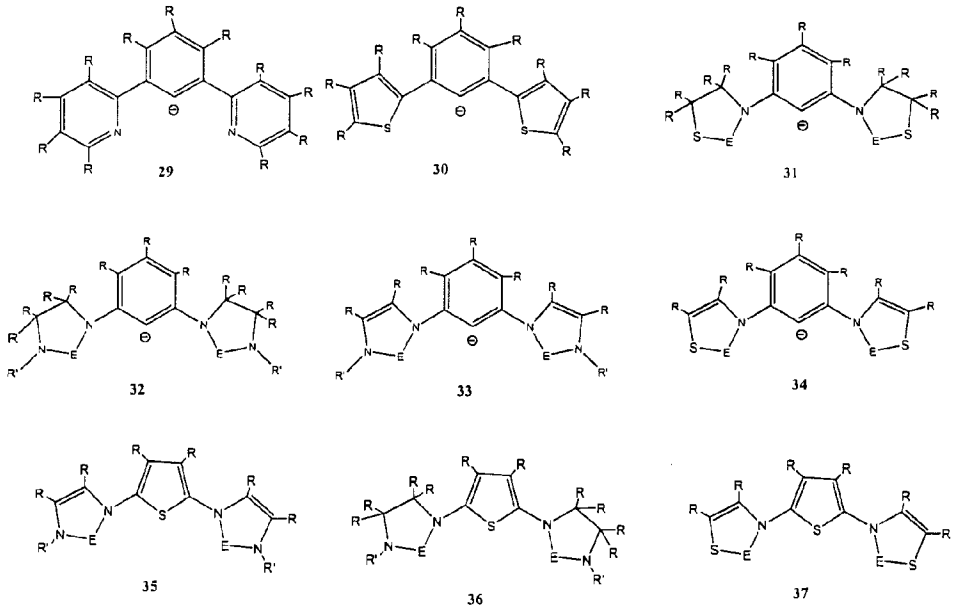
46a

其中 R 在每一情况下彼此独立，是任何取代基，包括氢，X 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，X 是至少二价的原子或者原子团，其中也可任选缺少一个或二个 X，在每一情况下 Z 和 Y 是能够作为供体的碳或者杂原子，其中在每一情况下，Z 和 Y 和两个 Y 原子彼此相同或者彼此不同。

14. 如权利要求 1-13 任一项的用途，特征在于至少一个配位体是以下化合物 20-26，29-37 之一，其中 R，

SDC EX. 1002 - 938/1378

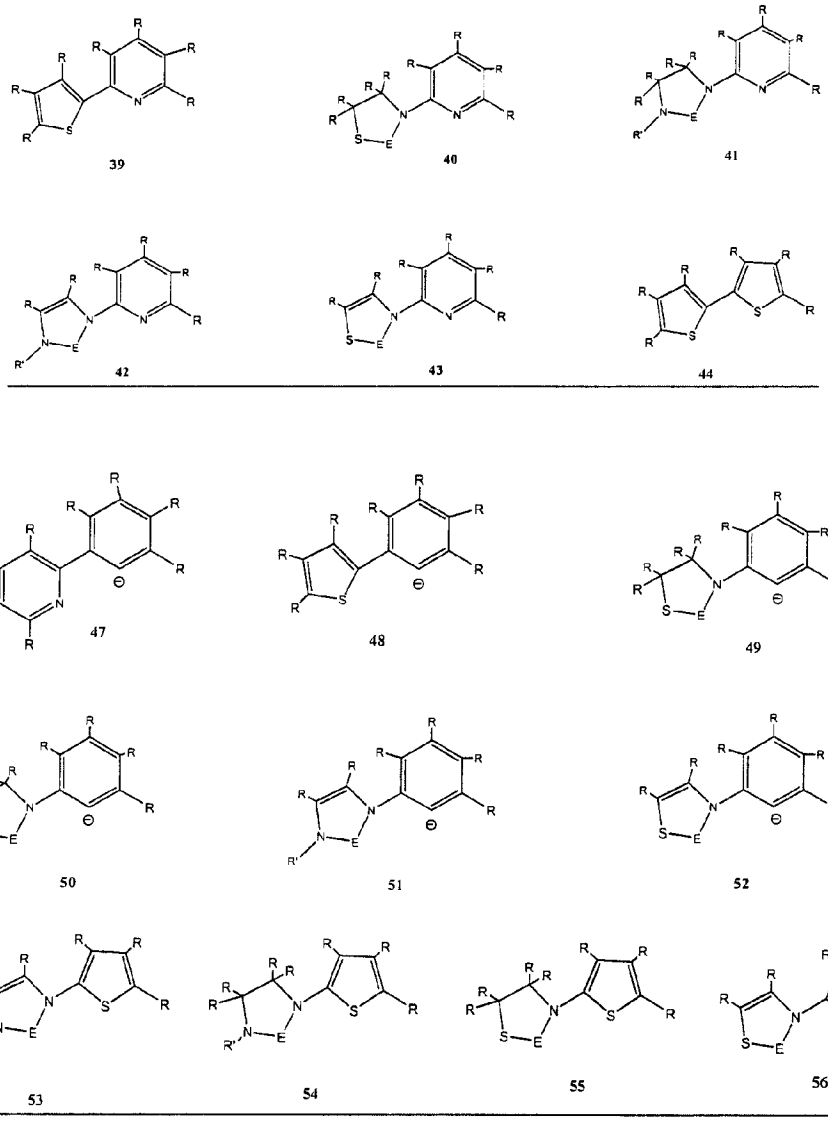




在每一情况下彼此独立，是任何取代基，包括氢，E 是选自 C，Si，Ge，Sn，Pb 的原子，在每一情况下，P，As 或者 Sb 可以彼此独立存在取而代之 N，在每一情况下，Se 或者 Te 可以彼此独立存在取而代之 S。

SDC EX. 1002 - 939/1378

15. 如权利要求 1-14 任一项的用途，特征在于至少一个配位体是以下化合物 39-44，47-56 之一，



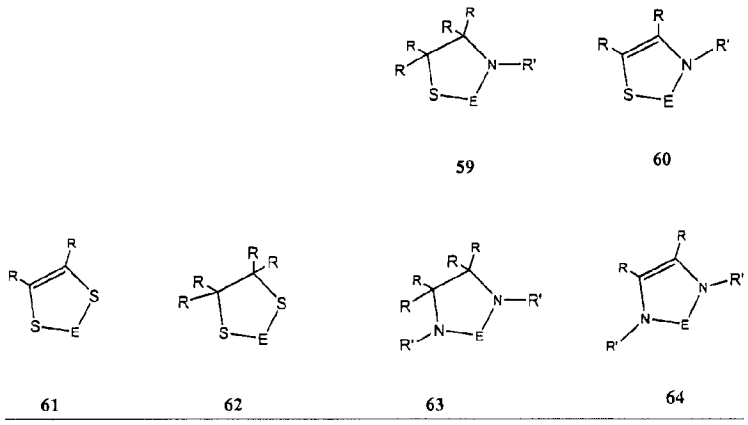
其中 R 在每一情况下彼此独立是任何取代基，包括氢，R 和 R′是相同的或者不同的，E 是选自 C，Si，Ge，Sn，Pb 的原子，X 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，在每一情况下 P，As 或者 Sb 彼此独立存在取而代之 N，Se 或者 Te 在每一情况下彼此独立存在取而代之 S。

16. 如权利要求 14 或者 15 的用途，特征在于 E 选自 C(碳烯)，Si(亚

SDC EX. 1002 - 940/1378

甲硅基)，Ge(亚甲锗基)。

17. 如权利要求 1-16 任一项的用途，特征在于至少一个配位体是以下化合物 59-64 之一，



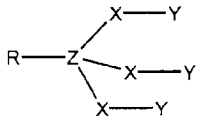
其中 R 在每一情况下彼此独立是任何取代基，包括氢，E 是选自 C，Si，Ge，Sn，Pb 的原子，X 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，在每一情况下 P，As 或者 Sb 彼此独立存在取而代之 N，Se 或者 Te 在每一情况下彼此独立存在取而代之 S。

18. 如权利要求 1-17 任一项的用途，特征在于至少一个配位体是上述化合物 19，38，57 或者 58 之一，其中 R 在每一情况下彼此独立是任何取代基，包括氢，X 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，在每一情况下 P，As 或者 Sb 彼此独立存在取而代之 N。

19. 如权利要求 1-18 任一项的用途，特征在于至少一个、更多或者所有的载带施主原子的环具有至少一个或多个取代或者未取代的 C2-20 烷基取代基。

20. 如权利要求 1-19 任一项的用途，特征在于至少一个配位体是具有通式结构的三足配位体：

SDC EX. 1002 - 941/1378



18

其中 R 是任何取代基，包括 H，其中 R 与结构序列-X-Y 一致，X 表示有或者没有杂原子的至少二价的原子或者原子团，其中 X 在每一情况下是相同的或者不同的，Y 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，其中 Y 是相同的或者不同的是环的部分，其中 Z 作为三足配位体的中心原子是任何原子，包括金属原子。

21. 如权利要求 20 的用途，特征在于 Y 是来自 C，N，P，S，Se，Ge，Sn 的原子。

22. 如权利要求 1-21 的用途，特征在于所述的络合物是：M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的 M_2hpp_4；M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的 M_2(烷基 COO)$_4$F，在每一情况下烷基彼此相同或者不同，具有 C_1-C_{10}；M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的 M_2(胍盐)$_4$；M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的 M_2(甲脒盐)$_4$；M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的 M_2(羧酸盐)$_4$；M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的 M_2(卤化物)$_4$；M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的双(η^5-环戊二烯基)M；M 为 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo 或者 W 的苯-M-(η^5-环戊二烯基)；其中任选所述配位体的一个或多个氢原子可被其它的残基包括烷基残基取代。

23. 如权利要求 1-22 任一项的用途，特征在于所述的金属络合物的气相电离电势小于 6ev，或者所述金属络合物的相对于二茂铁/二茂铁鎓(Fe/Fe+)的氧化电势 $E(1/2)_{ox}$ ≤-0.09 伏。

SDC EX. 1002 - 942/1378

24. 一种使用权利要求 1-23 任一项的金属络合物制造的半导体材料，形式为布置在基材上的电接触层或者输电线通道。

25. 一种含至少一种有机基体化合物和 n-掺杂物的有机半导体材料，特征在于权利要求 1-23 任一项的一种或多种中性金属络合物用作 n-掺杂物。

26. 如权利要求 25 的有机半导体材料，特征在于掺杂物与基质分子的摩尔掺杂比，或者掺杂物与聚合物基体分子单体单元的掺杂比为 1:1-1:100,000。

27. 一种生产含有机基体分子和 n-掺杂物的有机半导体材料的方法，特征在于根据权利要求 1-23 任一项的至少一种或多种中性金属络合物用作 n-掺杂物。

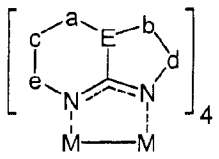
28. 一种含有电子功能有效区域的电子器件，特征在于所述的电子有效区域使用权利要求 1-23 任一项的至少一种或多种所述的中性金属络合物制造。

29. 如权利要求 28 的电子器件，特征在于使用权利要求 1-23 任一项的至少一种或多种所述的中性金属络合物，所述的电子有效区域具有掺杂至少一种 n-掺杂物的有机半导体基质材料，以改变所述半导体基质材料的电子特性。

30. 如权利要求 29 或者 30 的电子器件，所述的电子器件形式为有机发光二极管(OLED)、光电电池、有机太阳能电池、有机二极管或者有机场效应晶体管，其中掺杂有权利要求 1-23 任一项的至少一种或多种中性金属络合物的半导体有机材料，代表所述电子器件的电子有效的部分。

SDC EX. 1002 - 943/1378

31. 一种用于掺杂有机半导体基质材料的掺杂物，所述的掺杂物具有选自如下的结构:



类型 65a

其中

- 结构单元 a-e 意思是: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$, 其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, 同时或者彼此独立是氢, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基,杂芳基, $-NR_2$ 或者-OR; 优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9=H, R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}=C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, $-NR_2$ 或者-OR, 或者

- 任选，a 或者 b 或者 e 或者 d 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 在 c 处，C 被 Si 取代，

- 其中所述的键 b-d 和 c-e 或者 b-d 和 a-c 同时或者彼此独立是不饱和的，

- 其中所述的键 b-d，a-c，和 c-e，同时或者彼此独立，是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也包含杂元素，O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 其中所述的键 b-d，a-c 和 c-e 同时或者彼此独立，是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中原子 E 是选自主族的元素，优选选自 N，P，As，Sb，尽管不限制于此，

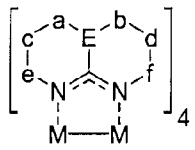
- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或

SDC EX. 1002 - 944/1378

者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；



类型 65b

其中

- 结构单元 a-f 意思是: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ 和 f = $CR_{11}R_{12}$，其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 和 R_{12} 是氢，C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基,芳基,杂芳基, $-NR_2$ 或者 OR，优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基,芳基，杂芳基, - NR_2 或者-OR，不包括其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 和 R_{12} = H 的结构 65b，或者

- 在所述的结构单元 c 和/或 d 中，C 可以被 Si 取代，或者

- 任选，a 或者 b 或者 e 或者 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 f 或者 b 和 e 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 其中所述的键 a-c，b-d，c-e 与 d-f 是不饱和的，但是 a-c 和 c-e 不同时是，及 b-d 和 d-f 不同时是不饱和的，

- 其中所述的键 a-c，b-d，c-e 和 d-f 是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 所述的键 a-c，b-d，c-e 与 d-f 是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的芳香环系也包含杂元素 O，S，Se，N，

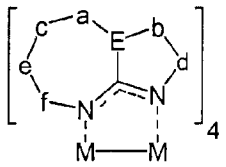
SDC EX. 1002 - 945/1378

- 其中原子 E 是选自主族的元素，优选选自 N，P，As，Sb，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；



类型 65c

其中

- 结构单元a-f意思是: a = -CR_1R_2-, b = -CR_3R_4-, c = -CR_5R_6-, d = -CR_7R_8-, e = -CR_9R_{10}- 和 f = $CR_{11}R_{12}$，其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}和R_{12}同时或者彼此独立是氢，C_1-C_{20}烷基，C_1-C_{20}环烷基，C_1-C_{20}链烯基，C_1-C_{20}炔基,芳基,杂芳基，-NR_2或者-OR；优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = C_1-C_{20}烷基，C_1-C_{20}环烷基，C_1-C_{20}链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，- NR_2或者-OR，或者

- 在 c 或者 e 处，C 可以被 Si 取代，或者

- 任选，a 或者 b 或者 d 或者 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20}烷基，C_1-C_{20}环烷基，C_1-C_{20}链烯基，C_1-C_{20}炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 d 或者 b 和 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20}烷基，C_1-C_{20}环烷基，C_1-C_{20}链烯基，C_1-C_{20}炔基，芳基，杂芳基，或者

- 其中所述的键 a-c，c-e，e-f 与 b-d 是不饱和的，但是 a-c，c-e 和 e-f 不同时是，及 a-c 和 c-e 不同时是，及 c-e 和 e-f 不同时是不饱和的，

- 其中所述的键 a-c，c-e，e-f 和 b-d 是饱和的或者不饱和环系

SDC EX. 1002 - 946/1378

的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

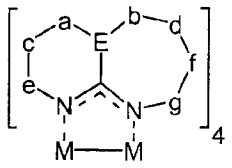
- 所述的键 a-c，c-e，e-f 与 b-d 是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的芳香环系也包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中原子 E 是选自主族的元素，优选选自 N，P，As，Sb，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；或者



类型 65d

- 结构单元 a-g 意思是：a = $-CR_1R_2-$，b = $-CR_3R_4-$，c = $-CR_5R_6-$，d = $-CR_7R_8-$，e = $-CR_9R_{10}-$ 和 f = $CR_{11}R_{12}$，和 g=$CR_{13}R_{14}$，其中 R_1，R_2，R_3，R_4，R_5，R_6，R_7，R_8，R_9，R_{10}，R_{11}，R_{12}，R_{13} 和 R_{14} 同时或者彼此独立是氢，C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，$-NR_2$ 或者-OR；优选 R_1，R_3，R_5，R_7，R_9，R_{11}，R_{13} = H 和 R_2，R_4，R_6，R_8，R_{10}，R_{12}，R_{14} = C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，- NR_2 或者-OR，或者

- 在 c，d 和 f 处，尽管 d 和 f 不同时被 Si 取代，但 C 可以被 Si 取代，或者

- 任选，a 或者 b 或者 e 或者 g 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 g 或者 b 和 e 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20}

SDC EX. 1002 - 947/1378

环烷基，C_1-C_{20}链烯基，C_1-C_{20}炔基，芳基，杂芳基，

- 其中所述的键 a-c，c-e，b-d 与 d-f 和 f-g 是不饱和的，但是 a-c 和 c-e 不同时是，及 b-d,d-f 和 f-g 不同时是，及 b-d 和 d-f 不同时是，及 d-f 和 f-g 不同时是不饱和的，

- 其中所述的键 a-c，c-e，b-d 和 d-f 和 f-g 是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 所述的键 a-c，c-e，b-d 与 d-f 和 f-g 是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的芳香环系也包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中原子 E 是选自主族的元素，优选选自 N，P，As，Sb，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo。

32. 一种制备权利要求 31 的掺杂物的方法，包括如下的步骤：

(a) 在有机溶剂中在还原剂存在下，中心原子 M 的无机金属盐与权利要求 38 中定义的配位体的游离碱反应，加热回流，

(b) 在反应之后分离得到的掺杂物产品并干燥。

33. 如权利要求 32 的方法，特征在于所述的溶剂是醚，芳香族溶剂或者其混合物。

34. 如权利要求 33 的方法，特征在于所述的醚是二烷基醚，环醚，环状的和/或开链聚醚。

35. 如权利要求 32-34 任一项的方法，特征在于所述的还原剂是

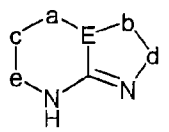
SDC EX. 1002 - 948/1378

碱金属。

36. 如权利要求 35 的方法，特征在于所述的碱金属是钠，钾和/或铯。

37. 如权利要求 32-36 任一项的方法，特征在于所述的分离通过结晶，沉淀和/或升华实施。

38. 一种金属络合物的配位体，选自：



类型 65a`

其中

- 结构单元 a-e 意思是: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$, 其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10},同时或者彼此独立是氢, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基,杂芳基, $-NR_2$ 或者-OR，优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基, 杂芳基, $-NR_2$ 或者-OR, 其中不包含所述的 R_1-R_{10}=H 的结构 65a`，其中不包含 $R_1$ 和 $R_2$=芳基的结构 65a`，其中在所述的结构 65a` 中，R_1 和 R_{10} 总是 H，或者

- 任选，a 或者 b 或者 e 或者 d 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 d 或者 b 和 e 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，

- 在 c 处，C 被 Si 取代，

- 其中所述的键 b-d 和 c-e 或者 b-d 和 a-c 同时或者彼此独立是不饱和的，其中所述的键 b-d，a-c 和 c-e 同时或者彼此独立是饱和的或

SDC EX. 1002 - 949/1378

者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，其中不包含 c-e=环己基和环庚基的配位体，或者

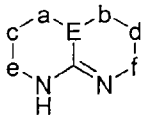
- 其中所述的键 b-d，a-c 和 c-e 同时或者彼此独立的是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，其中不包含其中 b-d，a-c 和 c-e 是苯部分的配位体，

- 其中原子 E 是选自主族的元素，优选选自 N，P，As，Sb，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；



类型 65b`

其中

- 结构单元a-f意思是: a = -CR_1R_2-, b = -CR_3R_4-, c = -CR_5R_6-, d = -CR_7R_8-, e = -CR_9R_{10}- 和 f = $CR_{11}R_{12}$，其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 和 R_{12} 是氢，C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基,芳基,杂芳基，-NR_2 或者-OR，优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基,芳基，杂芳基，- NR_2 或者-OR，不包含其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 和 R_{12} = H 的结构 65b，不包含 R_9，R_{10}，R_{11} 和 R_{12}=苯基，甲基，烯丙基，$RSCH_2$-和 $ROCH_2$-的配位体，不包含 R_9=苯基，R_{10}=H，R_{11}=苯基，R_{12}=H 的配位体，不包含 R_1=苯基的配位体，不包含 R_5，R_6，R_7，R_8=苯氧基的配位体，或者

- 在所述的结构单元 c 和/或 d 中，C 可以被 Si 取代，或者

SDC EX. 1002 - 950/1378

- 任选，a 或者 b 或者 e 或者 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 f 或者 b 和 e 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 其中所述的键 a-c，b-d，c-e 与 d-f 是不饱和的，但是 a-c 和 c-e 不同时是，及 b-d 和 d-f 不同时是不饱和的，

- 其中所述的键 a-c，b-d，c-e 和 d-f 是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

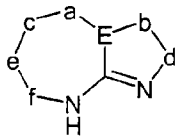
- 其中所述的键 a-c，b-d，c-e 与 d-f 是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，其中不包含 a-c，b-d，c-e 和 d-f 是苯部分的配位体，

- 其中原子 E 是选自主族的元素，优选选自 N，P，As，Sb，尽管不限制于此，

- 其中所述的结构单元 a-E-b 也可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，其中不包含 R_9-R_{12}=烷基，a-E-b=环戊基和吡喃基部分的配位体，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；



类型 65c`

其中

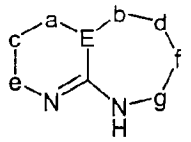
- 结构单元 a-f 意思是：a = -CR_1R_2-，b = -CR_3R_4-，c = -CR_5R_6-，d = -CR_7R_8-，e = -CR_9R_{10}- 和 f = $CR_{11}R_{12}$，其中 R_1，R_2，R_3，R_4，R_5，R_6，R_7，

SDC EX. 1002 - 951/1378

R_8, R_9, R_{10}, R_{11}和R_{12}同时或者彼此独立是氢, C_1-C_{20}烷基, C_1-C_{20}环烷基, C_1-C_{20}链烯基, C_1-C_{20}炔基,芳基,杂芳基, -NR_2或者-OR; 优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = C_1-C_{20}烷基, C_1-C_{20}环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, - NR_2 或者-OR, 不包含 R_1-R_{12}=H 的配位体，或者

- 在 c 或者 e，c 可以被 Si 取代，或者
- 任选，a 或者 b 或者 d 或者 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20}烷基，C_1-C_{20}环烷基，C_1-C_{20}链烯基，C_1-C_{20}炔基，芳基，杂芳基，或者
- 任选，a 和 d 或者 b 和 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20}烷基，C_1-C_{20}环烷基，C_1-C_{20}链烯基，C_1-C_{20}炔基，芳基，杂芳基，或者
- 其中所述的键 a-c，c-e，e-f 与 b-d 是不饱和的，但是 a-c，c-e 和 e-f 不同时是，及 a-c 和 c-e 不同时是，及 c-e 和 e-f 不同时是不饱和的，
- 其中所述的键 a-c，c-e，e-f 和 b-d 是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者
- 所述的键 a-c，c-e，e-f 和 b-d 是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，不包含 E=N 和同时 e-f 和/或 b-d 为苯或者萘部分的配位体，不包含 E=N 和同时 R_7=R_8=苯基的配位体，不包含 E=N 和 R_3=苯基，苯甲基的配位体，
- 其中原子 E 是来自主族的元素，优选选自 N，P，As，Sb，尽管不限制于此，不包含 E=N 和同时具有大于一个不饱和键的 7 元环的配位体，
- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者
- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，
- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；或者

SDC EX. 1002 - 952/1378



类型 65d`

其中

- 结构单元 a-g 意思是: a = -CR_1R_2-, b = -CR_3R_4-, c = -CR_5R_6-, d = -CR_7R_8-, e = -CR_9R_{10}- 和 f = $CR_{11}R_{12}$, 和 g=$CR_{13}R_{14}$, 其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} 和 R_{14} 同时或者彼此独立是氢, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基,杂芳基, -NR_2 或者-OR; 优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11}, R_{13} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12}, R_{14} = C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, -NR_2 或者-OR, 或者

- 在 c, d 和 f 处, 尽管 d 和 f 不同时被 Si 取代, 但 C 可以被 Si 取代, 或

- 任选, a 或者 b 或者 e 或者 g 是 NR, 其中 R=C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, 或者

- 任选, a 和 g 或者 b 和 e 是 NR, 其中 R=C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基,

- 其中所述的键 a-c, c-e, b-d 与 d-f 和 f-g 是不饱和的, 但是 a-c 和 c-e 不同时是, 及 b-d,d-f 和 f-g 不同时是, 及 b-d 和 d-f 不同时是, 及 d-f 和 f-g 不同时是不饱和的, 不包含其中 b-d 和 f-g 同时是不饱和的配位体,

- 其中所述的键 a-c, c-e, b-d 和 d-f 和 f-g 是饱和的或者不饱和环系的部分, 所述的环系也可以包含杂元素 O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn, 或者

- 其中所述的键 a-c, c-e, b-d, d-f 及 f-g 是芳香或者缩合的芳香环系的部分, 所述的环系也可以包含杂元素 O, S, Se, N, 其中不包含 c-e 和 f-g 同时是苯环部分的配位体,

- 其中原子 E 是来自主族的元素, 优选选自 B, C, N, O, Si,

SDC EX. 1002 - 953/1378

P，S，As，Se，Sb，Te，特别优选选自 S，Se，N，P，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo。

39. 权利要求 38 的配位体在制备权利要求 32-37 任一项掺杂物的方法中的用途。

SDC EX. 1002 - 954/1378

金属络合物作为 n-掺杂物用于有机半导体基质材料中的用途，有机半导体材料和电子元件以及掺杂物和配位体，及其生产方法

本发明涉及金属络合物作为掺杂物用于掺杂有机半导体基质的用途，以改变后者的电气特性，及构成基质的 n-掺杂物的化合物；本发明也涉及含有机半导体材料的有机基体材料，和作为 n-掺杂物的金属络合物，以及涉及含有掺杂金属络合物作为 n-掺杂物的有机半导体材料的电子器件。本发明进一步涉及 n-掺杂物和配位体，及生产它们的方法。

熟知的是要改善有机半导体的电气特性，尤其是它们的电导率，通过掺杂它们进行，对于无机的半导体比如硅半导体同样是这种情况。在所述的方法中，在基质材料中产生载流子以增强其传导率，其起初十分的低而且取决于使用的掺杂物的性质，以引起半导体费米能级的变化。关于这点，掺杂导致电荷迁移层传导率的增加，因此减少欧姆损耗，及导致改进触点与有机层之间载流子的迁移。在有机基体材料中，无机的掺杂物因为它们具有高的扩散系数通常是不利的，原因是它们损害电子器件的运行及稳定性。另外，众所周知通过在半导体基质材料中进行化学反应释放掺杂物从而提供掺杂物。然而，以这种方法释放的掺杂物的氧化电位通常不足以用于各种各样的应用场合，例如特别是有机发光二极管(OLED)。而且，当释放所述的掺杂物时，产生其它的化合物和/或原子，比如原子氢，其结果是掺杂层或者相应电子器件的特性被削弱。

更有甚者，用作掺杂物的有机化合物通常没有足够低的氧化电位用于所讨论的应用场合。

因此本发明基于如下的问题：提供金属配合物作为 n-掺杂物用于

SDC EX. 1002 - 955/1378

掺杂有机的半导体基质材料，尤其是用于生产电子器件，它们同样特别是具有足够低的氧化电位以产生有机发光二极管(OLED)的电子传递材料，而不对所述的基质材料产生任何干扰影响，及导致所述的基质材料中载流子数量的有效增加，并优选相对易于处理。另外，本发明的目的是提供适当的配位体及生产所述的掺杂物的方法。

这些目的可以通过独立权利要求的特征实现，特别是通过利用中性的富电子金属配合物实现。另外，所述的问题通过提供含有中性的富电子金属络合物类化合物作为 n-掺杂物的有机半导体材料而解决。优选实施方式可以从从属权利要求获悉。

作为富电子金属络合物以中性形式使用作为有机半导体基质材料的 n-掺杂物这一事实的结果，可以得到比至今熟知的有机供体化合物相当稳固的供体。而且，和其它的形式为有机化合物的 n-掺杂物对比，提供中性的富电子金属络合物，通过选择适当的中心原子可以改变化合物的供体特性，因此改变其氧化电位。因此本发明的 n-掺杂物优选具有极低的氧化电位。所述的络合物优选具有至少一个有机配位体，而不限制于此。特别是，使用本发明的 n-掺杂物可以在作为电子器件的应用场合中，基本上增强电荷迁移层的传导率，和/或触点与有机层之间的载流子的迁移得以大幅改进。

用于本发明的金属络合物优选是孤立的分子，因此优选作为孤立分子存在于有关的半导体层中，所述的孤立分子没有通过彼此间的化学键和/或与基体和/或与另外的组件结合而固定。所述的金属中心原子的价电子，除直接与金属原子缔合的络合物的价电子之外，因此优选基本上或者完全由所述的络合物配位体及所述的络合物金属原子提供，这些被布置在所述的配位体形成的配位圈之内，所述的配位圈优选至少是基本上闭合的。优选，络合物所有的金属原子，或者金属络合物外圈的所有的金属原子与非金属配位体，优选有机配位体配位。更不用说，在每一情况下单个的金属络合物彼此或者与其它的组件比

SDC EX. 1002 - 956/1378

如基质材料结合，以任选固定所述的金属络合物。 为此目的，所述的配位体例如可以具有适当的彼此可连接的官能团，比如不饱和基团，所述的适当的官能团可以直链或者支链方式彼此反应形成低聚物或者聚合物。

络合物中心原子可以具有形式的价电子数，VE，16 或更多，比如 18，19，20 或者 21，或更多价电子。在这种情况下所述的中心原子特别是来自第一过渡金属周期的金属原子，来自第二过渡金属周期的金属原子，或者来自第三过渡金属周期的金属原子。独立或者与其结合，本发明的络合物可以至少是在中心原子之间含有至少一个金属-金属键的双核络合物，其结果特别是在每一情况下可以提供在金属络合物中心原子处具有高电子密度的富电子金属络合物。

特别优选的是具有中性的或者带电的过渡金属原子作为富电子金属络合物的中心原子。所述的中心原子例如是来自第一过渡金属周期(钪至锌)的金属原子，或者来自第二过渡金属周期(钇至镉)的金属，例如铑，钯，银及镉，或者来自第三过渡金属周期的金属，包括镧系元素及锕系元素。所述的中心原子特别是来自第 7 至 10 族的金属。在每一情况下至少一个中心原子的过渡金属同样是以下元素之一:V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Nd，Ta，Mo，W，Rh，Ir，Pd，Pt。所述的过渡金属原子特别优选选自 Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，例如选自 Fe，Co，Ni。另外，所述的过渡金属原子可以选自 Cr，Mo，W。所述的过渡金属原子同样可以选自 V，Nb，Ta，或者 Ir，Pt，Au，Hg。然而，出于各种各样预定的用途，同样可以使用在络合物金属中心原子处具有较小形式价电子数的金属络合物，或者在金属中心原子处具有较低的电子密度的金属络合物。

在用于本发明的中性金属络合物中，所述的过渡金属原子可以作为中性原子，或者作为带电的过渡金属原子存在，优选具有 0-3 的形式电荷，例如形式电荷为 0，1 或者 2，特别是中心原子是第一过渡金属

SDC EX. 1002 - 957/1378

周期的原子。是第一，第二或者第三过渡金属周期原子的中心原子的电荷也可以不是0。

与所述的中心原子结合的至少一个，两个或多个，或者所有的配位原子(施主原子)可以不同于为芳香6-员环部分的芳香氮原子，其中所述的氮原子与相邻原子尤其是碳原子具有双键。在配位化学中，吡啶，嘧啶，哒嗪，或者吡嗪通常用作这样的配位体。与所述的中心原子结合的至少一个，两个或多个，或者所有的配位原子也可以任选不同于5-员环，例如吡咯或者咪唑环的芳香氮原子。然而在这些情况下，芳环取代基可能不具有配位氮原子或者不具有含N原子的取代基。特别是，与至少一个中心原子结合的至少一个配位原子可以不同于吡啶，2,2';6',2"-三吡啶或者 2,2'-二吡啶，特别是不同于 4,4',5,5'-四甲基-2,2'-二吡啶的氮原子。在每一情况下上述的公开可适用于取代或者未取代的配位体。特别是，上述的公开可以适用于 Cr 或者 Ru 络合物。然而更不用说，该类配位体通常没有从本发明排除；任选，一个，两个或多个，或者所有的施主原子具有上述提到的特征。

特别是，至少一个配位体也至少是双齿的或者三齿的，及与中心原子结合的所述配位体的至少一个，两个或多个施主原子可以不同于氮。

至少一个配位体的至少一个，两个或多个施主原子，或者所述的络合物的 1，2，3 或者 4 或更多，或者所有的施主原子例如，是 sp3-构象的氮原子，比如也没有被上述公开包括的取代或者未取代的烷基胺部分的氮原子。与中性金属络合物的至少一个中心原子结合的一个，两个或多个，比如 3,4 或者所有的配位原子可以任选不同于芳香氮原子，或者不同于通常的氮。与此无关，或者同时所述络合物的至少一个或者所有的中心原子的一个，两个，三个，四个或更多，或者所有的施主原子可以不同于氧，但这不是必需的。

SDC EX. 1002 - 958/1378

优选，与中心原子结合的至少一个配位原子选自 B，Al，Ga，In，C，Si，Ge，Sn，Pb，P，As，Sb，Bi，S，Se，Te，及 及任选 O，其中与中心原子结合的 2，3，4 或更多，或者所有的配位原子可以选自那个组。优选，至少 1,2,3 或者 4 或更多，或者所有的施主原子选自 B，C，Si，Ge，Sn，S，P，Se，As，Sb，Te(任选包括 N),特别是选自 B，C，S，P，Se(任选包括 N)。另外更不用说，在每一情况下，所述的配位原子的至少一个也选自 Si，Ge，Sn，As，Sb，Te。

与中心原子结合的至少 1，2，3 或者 4 或更多，也特别是所有的配位原子也可以具有比氮较低的电负性(根据 Allred-Rochow 的电负性，N:3.07)。更不用说，上述关于与中心原子结合的配位原子(施主原子)的说明适用于单核的金属络合物，而且适用于多核金属络合物，其中所述的与中心原子结合的配位原子可以仅与一个中心原子结合，而且可以与两个或三个中心原子结合，例如在多核络合物情况下。在这种情况下，有关的配位体是单齿配位体，或者也是双齿的，三齿的，或者多齿的配位体，其中不同的配位原子可以与本发明金属络合物不同的金属原子结合，以所述的方法可以形成例如桥连配体。也不用说，在含有优选两个，而且含有三个或更多中心原子的多核金属络合物情况下，在每一情况下优选是过渡金属原子，它们是中性的或者带电的，在两个或多个中心原子之间存在金属-金属键。就价电子而言，只要在所述的金属原子之间的电子密度比金属-金属单键的较低，尽管金属-金属键也可以存在，但这些金属-金属键可以形式上对应于单键，而且任选对应于金属-金属多重键。更不用说，多核金属络合物的其他金属原子应被理解为用于本发明目的的配位原子。

所述金属络合物的至少 1，但是任选也是 2，3 或者 4 或更多，或者所有的施主原子是不饱和杂环的部分，其中所述的杂原子优选是与金属络合物中心原子结合的原子。所述的杂原子特别是 N, S, P 或者 Se 原子，但是也任选是 O 原子，尽管并不限制于此。所述的不饱和杂环可以任选包含另外的杂原子，所述的杂原子也可以不同于第一杂原子。

SDC EX. 1002 - 959/1378

所述的金属络合物可以具有 1，2，3，4 或更多，或者所有的配位原子作为这种不饱和杂环的部分。所述的不饱和杂环可以具有 5，6 或者 7 个环原子，尽管不限制于此。

优选，所述的络合物的 1，2，3，4 或更多，或者所有的施主原子是芳环或者配位体共轭例如内消旋体系的部分，其中所述的施主原子可以例如与一个或二个多重结合的原子结合。

在下文中，更详细地描述一些有利类别的化合物:

π络合物

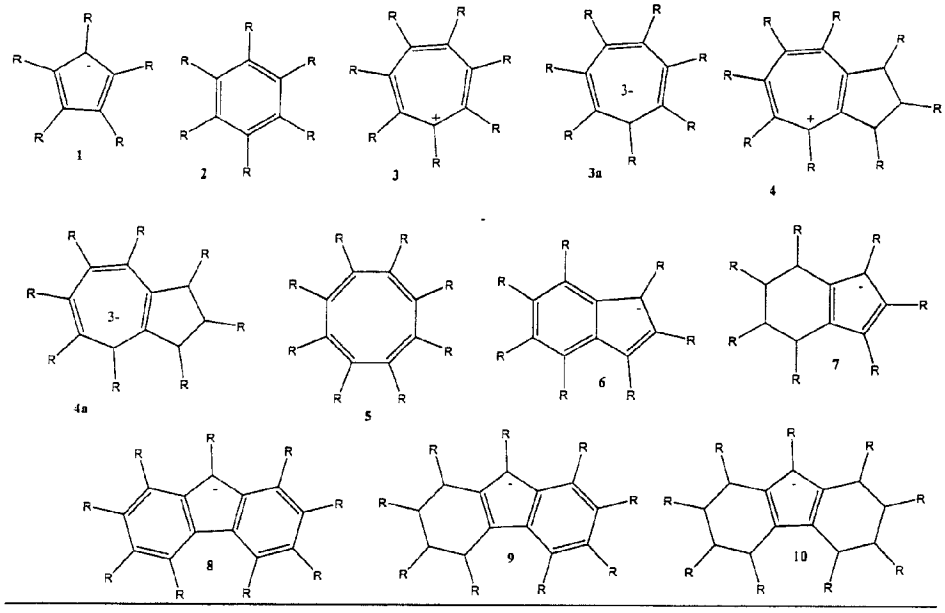
根据一个有利的实施方式，所述的中性金属络合物的至少一个配位体形成含有中心原子的π络合物。所述的 π 络合物的配位体可以与所述的中心原子用多重键即双键或者三键配位，其中所述的多重键例如是 C-C，C-O, C-N，S-O，N-O，尽管不限制于此。形成所述的π络合物的配位体可以具有可形成含有中心金属原子π络合物的内消旋或者芳香体系。所述的π络合物例如可以包含 2-电子供体，比如双或者三键，3-电子供体，比如烯丙基或者η^3-1-3-环己炔基（cyclohexinyl），4-电子供体，比如丁二烯或者环丁二烯基，5-电子供体，比如η^5-1-5-环己二烯基，或者特别是 6-电子供体基，比如苯核，环戊二烯基阴离子，环庚三烯基阳离子，环庚三烯基三阴离子，环辛二烯基二阴离子等等。更不用说，所述的络合物也可以具有两个或多个配位体，形成含有中心原子的π络合物。特别是，所述的络合物可以包含形成含有中心原子π络合物的两个配位体，所述的配位体可以与所述的中心原子特别是以线性方式配位。更不用说，所述的 π 络合物也可以包含另外的配位体，它们不经由 π 电子体系与所述的中心原子配位。此类配位体例如是羰基，膦等等，但不限制于此。更不用说，所述的π络合物也可以具有两个或者任选更多的经由π键系与所述的中心原子配位的配位体，这些配位体彼此不同，特别是在π电子体系的电子数量和/或配位原子数量上不同，特别是在芳香π络合物情况下环原子数量不同。一方面所述的中心

SDC EX. 1002 - 960/1378

原子例如是通过π苯配位体和/或π环戊二烯基配位体，或者通过取代不同的两个π环戊二烯基配位体，或者两个π苯配位体比如二苯铁，或者通过环戊二烯基或者苯并配位体配位，及另一方面配位体经由双或者三键络合，其中所述的双或者三键也可以任选具有杂原子。作为π络合物，所述的双环戊二烯基络合物是η^5络合物，尽管不限制于此。

通常，所述的络合物的一个，大于一个或者所有的配位体可以选自组 1-10(其中化合物 5 特别作为单一的或者双重带电的阴离子或者阳离子)。在所述的母体化合物 1-10 中，一个或者大于一个或者可能甚至所有的 C, CR, CR_2, C^-, CR^-, CR_2^-基团是等电子的或者非等电子的，可以由适当的相同的或者不同的杂原子取代。特别是，一个或者大于一个的基团 CR 或者 C^-可以被 P 取代。同时，或者，一个或者大于一个的基团CR_2或者CR^-可以被 S 取代。以下元素可以用作杂原子:B, Al, Ga, In, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te,也任选不含 O。 特别是，所述的杂原子可以选自 B，Al，Ga。而且，所述的杂原子可以特别是选自 N，P，As，Bi，优选选自 N，P，As。另外，所述的杂原子可以选自 Si, Ge, Sn, Pb, 特别是选自 Si, Ge。此外，所述的杂原子可以选自 O, S, Se, Te, 特别是选自 O, S, Se。特别是，在每一情况下，来自提到组的杂原子也是第三主族周期的原子(原子序数特别是在 13 和 16 之间)或者所述的第四主族周期的原子(原子序数特别是在 31 和 34 之间)。

SDC EX. 1002 - 961/1378



所述的母体化合物 1-10 中的基团 R 可以相同或者不同，是开链，或者环或者环系的部分，优选选自烷基，包括环烷基，芳基，或者上述杂原子。所述的烷基或者芳基可以完全或者部分被一种或多种上述列出的相同的或者不同的杂原子取代。更不用说上述基团 R，而且本发明十分通常的基团，是对不饱和或者芳环(或者用 P 代替 N)具有+I 效应和/或+M 效应的那些。一般而言，本发明化合物中的 R 基团也可以具有不饱和基团，例如具有 C=C，C=N 键等等。

在每一情况下所述络合物的中心原子选自 Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，或者 Cr，Mo，W，特别优选选自 Fe，Co，Ni，比如含有 Fe 或者 Co 的络合物。所述的中心原子也是不同的来自第 6 族或者第 7-10 族的金属原子。

特别是，在每一情况下 1，2 或者所有的配位体是环戊二烯基或者苯，或者可以选自化合物 3，4 和 5，或者化合物 6，8 和 9，特别也是化合物 8，或者选自化合物 7，10，其中在每一情况下所述的配位体是取代或者未取代的。

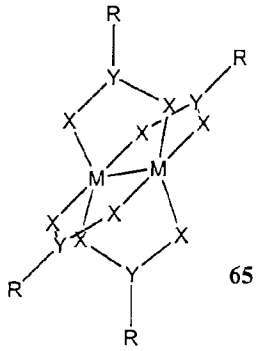
SDC EX. 1002 - 962/1378

通常的桨轮状络合物和多核络合物

根据一个有利的实施方式，本发明所述的金属络合物是多核金属络合物。特别是，所述的金属络合物是含有至少一个，两个，三个或者四个，或者任选更多的配位体的多核金属络合物，所述的配位体结合至少两个金属中心原子。在这种情况下所述的金属络合物也具有一个，两个或多个金属-金属键，所述的金属-金属键在每一情况下是金属-金属单键或者金属-金属多重键。所述的多核络合物具有两个，三个乃至四个或更多金属中心原子。所述的络合物优选不包含大于 20 或者大于 10 个金属原子，或者大于 6 或者 4，特别是大于 3 个金属原子。在每一情况下所述的金属络合物优选是孤立分子。特别是多核络合物是羰基或者环戊二烯基络合物。

多核金属络合物的金属原子优选主要或者完全是过渡金属原子，特别是来自第 6 或者 7-10 族，例如选择 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo，W。

此类金属络合物例如是所谓的桨轮状络合物 65，其中两个金属中心原子，特别是过渡金属中心原子通过 1，2，3，4 或更多二齿配位体桥接，在每一情况下所述的二齿配位体使一个配位原子结合两个金属中心原子。在这种情况下所述的金属原子通常是 4-重配位，或者任选甚至 5-重或者更高的配位:



65

SDC EX. 1002 - 963/1378

一个或者两个金属中心原子 M 也可以任选在每一情况下彼此独立，与至少一个另外的配位体比如羰基，膦或者其它的配位体络合，所述的配位体特别是与所述的 M-M 键轴向(末端)排列。

特别是，所述的多核金属络合物可以具有至少一个来自 Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn 的原子，特别是来自 Fe，Co，Ni 的原子，或者至少一个选自 Cr，Mo，W 的原子，特别是也是 Mo，W，其中优选所有的中性金属络合物的中心原子是相同的。通常，M 是任何的金属原子，特别是过渡金属原子，比如第一，第二或者第三过渡金属周期的过渡金属原子，或者来自第 6 或者 7 至 10 过渡金属族的原子。 关于这点，在每一情况下两个金属原子 M 是相同的或者彼此不同的。

代替将两个金属中心原子桥接一起的二齿配位体，也是一个或多个所述的桥接配位体被单齿配位体，比如羰基，RCN，取代或者未取代的膦或者其它的单齿配位体取代。其中所述的取代基 R 是任何的包括氢的有机残基，特别也是碳氢化合物残基或者取代或者未取代的烷基残基，特别是 C1-C10 烷基残基，特别是 C1-C4 或者至 C6。

与金属原子结合的至少一个，更多或者所有的配位原子 X 可以选自 F，Cl，Br，I，O，S，Se，N，P，比如卤素，优选选自 O，S，Se，N，P，特别优选选自 S，Se，N，P，其中至少一个，两个，三个或者四个或者所有的配位原子可以不同于 N。然而 X 也是不同的适当的原子。在配位体之内或者在络合物之内，与金属原子结合的各种各样的原子 X 是相同的或者不同的。这意思是不同的配位体 L,L'也可以用作桥接两个金属原子的二齿配位体。原子 Y 优选来自主族，特别是来自主族二-，三或者四共价的元素。原子 Y 优选选自 B，C，N，O，Si，P，S，As，Se，Sb，Te，尤其是优选选自 O，S，Se，N，P，C，特别是选自 S，Se，N，P(也任选 O)，但不限制于此。

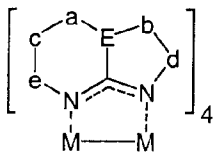
优选，至少一个配位体，两个更多或者所有的配位体选自卤化物，

SDC EX. 1002 - 964/1378

羧化物，甲咪化物（formamidinates），包括它们阴离子的嘧啶并-嘧啶，特别是取代或者未取代的嘧啶并[1,2-a]嘧啶或者它们的阴离子，特别是hpp(hpp:1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶阴离子)，和胍基化物（guanidinates），也任选二酮酸酯。关于这点，在每一情况下所述的配位体是相同的或者彼此不同的。特别是，至少一个配位体是羧酸盐，甲咪化物，嘧啶并-嘧啶，特别是 hpp，或者胍。特别是，在每一情况下述络合物所有的配位体是羧酸盐，甲咪化物，嘧啶并-嘧啶，特别是hpp，或者胍，所有的络合物的配位体优选是相同的。所述的配位体特别优选选自羧化物，甲咪化物，嘧啶并-嘧啶和胍基化物。所述的 Y 以及 X 基团，尤其是羧化物，甲咪化物，嘧啶并-嘧啶和胍基化物，也任选二酮酸酯，每一个是取代或者未取代的；它们例如可以具有取代或者未取代的烷基残基，或者碳氢化合物残基，例如在每一情况下含有 C_1-C_{10} 或者更高，特别是 C_1-C_6 或者 C_2-C_4，或者其它的取代基。

然而在这一点上，以及通常在本发明的范围内，所述的术语“烷基残基”也包含环烷基残基，特别是环庚基，环己基或者环戊基残基。

在上述给定的列表中，结构类型 65a，65b，65c 和 65d 是优选的，在下文中更详细地描述:



类型 65a

其中

- 所述的结构要素 a-e 意思是:a = $-CR_1R_2-$，b = $-CR_3R_4-$，c = $-CR_5R_6-$，d = $-CR_7R_8-$ 和 e = $-CR_9R_{10}-$，其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 和 R_{10} 同时或者彼此独立为 H, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, $-NR_2$ 或者 $-OR$；优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9

SDC EX. 1002 - 965/1378

= H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10} = C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基, 杂芳基, -NR_2 或者-OR，或者

- 任选，a 或者 b 或者 e 或者 d 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 d 或者 b 和 e 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 在 c，c 被 Si 取代，

- 其中键 b-d 和 c-e 或者 b-d 和 a-c 同时或者彼此独立是不饱和的，

- 其中所述的键 b-d，a-c，和 c-e，同时或者彼此独立，是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也包含杂元素，O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

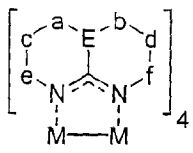
- 其中所述的键 b-d，a-c 和 c-e 同时或者彼此独立，是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中原子 E 是选自主族，优选选自 N，P，As，Sb 族的元素，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；



类型 65b

其中

SDC EX. 1002 - 966/1378

- 结构单元 a-f 意思是: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ 和 f = $CR_{11}R_{12}$, 其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 和 R_{12} 是氢, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基,杂芳基, - NR_2 或者 - OR; 优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基, 杂芳基, - NR_2 或者-OR, 结构 65b, 其中不包括 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 和 R_{12} = H, 或者

- 在所述的结构单元 c 和/或 d 中, c 可以被 Si 取代, 或者

- 任选, a 或者 b 或者 e 或者 f 是 NR, 其中 R=C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, 或者

- 任选, a 和 f 或者 b 和 e 是 NR, 其中 R=C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, 或者

- 其中所述的键 a-c, b-d, c-e 与 d-f 是不饱和的, 但是 a-c 和 c-e 不同时是, 及 b-d 和 d-f 不同时是不饱和的,

- 其中所述的键 a-c, b-d, c-e 和 d-f 可以被饱和或者不饱和环系的部分, 所述的环系也可以包含杂元素 O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn, 或者

- 所述的键 a-c, b-d, c-e 与 d-f 是芳香或者缩合的芳香环系的部分, 所述的芳香环系也包含杂元素 O, S, Se, N,

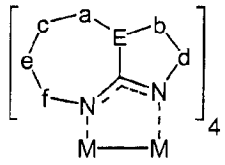
- 其中原子 E 是选自主族, 优选选自 N, P, As, Sb 族的元素, 尽管不限制于此,

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分, 所述的环系也可以包含杂元素 O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn, 或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分, 所述的芳香环系也可以包含杂元素 O, S, Se, N,

- 其中所述的金属 M 是过渡金属, 优选 W 或者 Mo;

SDC EX. 1002 - 967/1378



类型 65c

其中

- 结构单元 a-f 意思是: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ 和 f = $CR_{11}R_{12}$, 其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 和 R_{12} 同时或者彼此独立是氢, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基,杂芳基, - NR_2 或者-OR; 优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基, 芳基, 杂芳基, $-NR_2$ 或者-OR, 或者

- 在 c 或者 e，c 可以被 Si 取代，或者

- 任选，a 或者 b 或者 d 或者 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 d 或者 b 和 f 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 其中所述的键 a-c，c-e，e-f 与 b-d 是不饱和的，但是 a-c，c-e 和 e-f 不同时是，及 a-c 和 c-e 不同时是，及 c-e 和 e-f 不同时是不饱和的，

- 其中所述的键 a-c，c-e，e-f 和 b-d 可以被饱和或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 所述的键 a-c，c-e，e-f 与 b-d 是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的芳香环系也包含杂元素 O，S，Se，N，

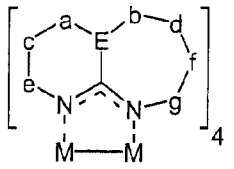
- 其中原子 E 是选自主族，优选选自 N，P，As，Sb 族的元素，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

SDC EX. 1002 - 968/1378

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo；或者



类型 65d

- Wherein 结构单元 a-g 意思是: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$, f = $CR_{11}R_{12}$ 和 g = $CR_{13}R_{14}$，其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} 和 R_{14} 同时或者彼此独立是 H, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基,芳基, 杂芳基, - NR_2 或者-OR； 优选 R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11}，R_{13} = H 和 R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12}，R_{14} = C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 环烷基, C_1-C_{20} 链烯基, C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基, - NR_2 或者 - OR，或者

- 在 c，d 和 f，尽管 d 和 f 不同时被 Si 取代，但 c 可以被 Si 取代，或者

- 任选，a 或者 b 或者 e 或者 g 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，或者

- 任选，a 和 g 或者 b 和 e 是 NR，其中 R=C_1-C_{20} 烷基，C_1-C_{20} 环烷基，C_1-C_{20} 链烯基，C_1-C_{20} 炔基，芳基，杂芳基，

- 其中所述的键 a-c，c-e，b-d 与 d-f 和 f-g 是不饱和的，但是 a-c 和 c-e 不同时是，及 b-d,d-f 和 f-g 不同时是，及 b-d 和 d-f 不同时是，及 d-f 和 f-g 不同时是不饱和的，

- 其中所述的键 a-c，c-e，b-d 和 d-f 和 f-g 可以被饱和或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 所述的键 a-c，c-e，b-d 与 d-f 和 f-g 是芳香或者缩合的芳香环系的部分，所述的芳香环系也包含杂元素 O，S，Se，N，

SDC EX. 1002 - 969/1378

- 其中原子 E 是选自主族，优选选自 N，P，As，Sb 族的元素，尽管不限制于此，

- 其中结构单元 a-E-b 可以任选是饱和的或者不饱和环系的部分，所述的环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，P，Si，Ge，Sn，或者

- 结构单元 a-E-b 可以任选是芳香环系的部分，所述的芳香环系也可以包含杂元素 O，S，Se，N，

- 其中所述的金属 M 是过渡金属，优选 W 或者 Mo。

对于结构 65a-65d 中的残基 R，可以使用如上所述的对于结构 65 的定义。

用于制备结构 65a-65d 的配位体也是与本发明一致。

另外的络合物配位体

优选，至少一个，两个或多个，或者所有的配位体选自硼酸酯，碳硼烷，三氮杂环烷烃，三氮杂环烯烃，吡咯，噻吩，吡唑，咪唑，噻唑，噁唑，吡啶，哒嗪，嘧啶，吡嗪。特别是，至少一个，两个或多个，或者所有的配位体选自硼酸酯，碳硼烷。至少一个，更多或者所有的配位体可以选自三氮杂环烷烃，三氮杂环烯烃，任选也是其它的胺。至少一个，两个或多个或者所有的配位体可以选自吡咯，噻吩，吡唑，咪唑，噻唑，和任选噁唑。至少一个，两个或多个或者所有的配位体可以选自比林（pyrines），哒嗪，嘧啶，吡嗪（pyradzines）。在每一情况下所述的配位体是相同的或者不同的，在每一情况下可以选自提到的基团之一，或者选自多于一个所述提到的基团。特别是，无论什么时候配位体选自硼酸酯和碳硼烷，另外的配位体是芳烃或者芳烃基π-配位体，比如取代或者未取代的环戊二烯基，苯，或者环庚三烯基离子。

所述的各个络合物的中心原子在每一情况下可以选自 Mn，Fe，

SDC EX. 1002 - 970/1378

Co，Ni，Cu，Zn，或者选自 Cr，Mo，W，特别优选选自 Fe，Co，Ni，比如含有 Fe 或者 Co 的络合物。所述的中心原子也是第 6 或者 7-10 族的金属原子。

碳硼烷

P 优选的碳硼烷是类型$[R_2C_2B_4]^-$, $[R_2C_2B_9H_9]^{2-}$, $[R_2C_2B_{10}H_{10}]^{2-}$的那些，其中 R 是任何取代基，特别是烷基取代基，特别是含有 C_{1-6} 的低级烷基取代基。所述的取代基 R 在每一情况下是相同的或者不同的。

硼酸酯

如果所述的配位体是硼酸酯阴离子，所述的硼酸酯优选具有通式结构 15(表 2)，其中 R 是任何取代基，优选 H，烷基，特别是含有 C_1-C_6 的低级烷基，或者芳基，特别是苯甲基，或者一般的碳氢化合物残基。更不用说，取代基 R 也可以具有杂原子，特别是 N，O 或者卤素。R' 是任何取代基，优选烷基，特别是含有 C_1-C_6 的低级烷基，或者芳基，其中 R'可以具有杂原子比如特别是 N，O，卤素。R'也是纯碳氢化合物。对于 R",所述的对于 R 的公开是适用的。在每一情况下各种各样的取代基 R，R'或者 R"是相同的或者不同的。两个取代基 R''是环系的部分，特别是相同的环系的部分，优选是稠合到骨架或者母体结构上的环系的部分。环系可以被饱和，不饱和，特别是芳香的。E 是至少二价的原子，可以选自 O，S，Se，Te，任选选自 O，S，Se 或者选自 S，Se，和 Te。在每一情况下各种各样的环系的基团 E 是相同的或者不同的。X 是“间隔团”，其中任选在化合物 15 中可以缺少 1，2 或者 3 个 X 基团。X 是支链或者无支链的烷基链，有或者没有杂原子取代基，特别是含有 1-6，尤其是 C_1-C_4 或者 C_1-C_2 的烷基链，芳基取代基，包括杂取代的芳基取代基，有或者没有杂原子的稠合芳基取代基，有或者没有杂原子的烷基芳基取代基。在每一情况下所述的杂原子优选选自 N，P，S，Se，Ge，Sn，但不限制于此。在所述的化合物 15 中各种各样的基团 X 在每一情况下是相同的或者不同的。X 优选烷基链，特别优选含有 C_1-C_6 的低级烷基链。Y 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，

SDC EX. 1002 - 971/1378

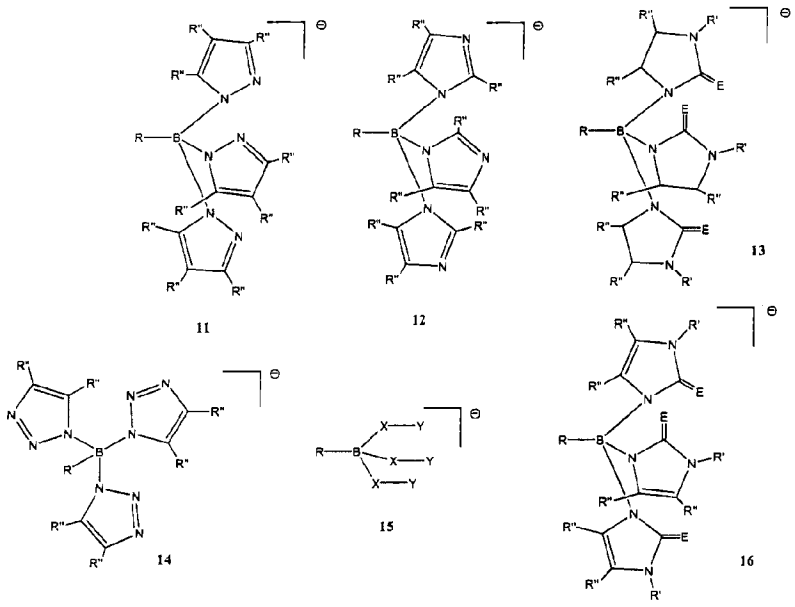
优选选自 N，P，S，Se，Ge，Sn，任选选自 N，P，S，Se，或者选自 P，S，Se，Ge，Sn。在化合物 15 中，在每一情况下各种各样的施主原子 Y 是相同的或者不同的。Y 是环或者环系的部分，特别是不饱和环或者环系，包括芳香或者杂芳族环系。具有能够作为供体的杂或者碳原子 Y 的环包含 5-7 环原子，比如 5 或者 6。 在每一情况下含施主原子 Y 的环具有更多杂原子，所述的杂原子是相同的或者不同的，比如两个或三个。在每一情况下所述的杂原子例如是 N 原子，或者具有至少一个 N 原子。

特别是，所述的硼酸酯可以具有少于三个，两个或者一个，或者没有氧施主原子。

特别是，所述的硼酸酯是化合物 11，12，13，14 或者 16 之一，其中所述的金属络合物也可以具有不同的硼酸酯配位体，特别是来自所述的化合物 11，12，13，14，16 不同的硼酸酯配位体。

关于这点，所述的 Y 原子，类似一般的硼酸酯，尤其是化合物 15 的硼酸酯，在每一情况下也是吡咯，吲哚，咔唑，呋喃，苯并呋喃，噻吩，苯并噻吩，吡唑（pyradzole），咪唑，噻唑，或者噁唑环的部分。一个或多个所述的 Y 原子还是吡啶，喹啉，异喹啉，吖啶，哒嗪，嘧啶，吡嗪，喹啉，蝶啶，或者嘌呤环的部分，其中所述的与中心原子结合的施主原子 Y 是 5 或者 6-员环的部分。一般，Y 是(杂)芳香环的部分。所述的环在每一情况下也是部分或者完全饱和的。一般，Y 是 3-8-元，尤其是 3，3-6-元，特别是 5 或者 6-元环的部分。Y 特别是可以作为环，具有杂原子 O，N，P，S，Se，Ge，Sn，尤其是杂原子 O，N，P，S。关于这点，C 可以形成负碳离子；C，Ge 和 Si 可以形成碳烯(C(II))，亚甲锗基(Ge(II))和亚甲硅基(Si(II))。优选环具有一个或二个多重键，所述的多重键与所述的施主原子 Y 共轭。

SDC EX. 1002 - 972/1378



更不用说，所述的化合物 15 中的残基 Y 可以相同的或者不同的。

从所述的化合物 15 或者化合物 11，12，13，14 或者 16 之一开始，所述的硼酸酯也可以任选仅仅是双齿的乃至仅仅是单齿配位体，其中一个或二个 X-Y 基团在每一情况下被取代基 R 取代，所述的取代基 R 彼此独立包括 H，其中两个取代基 R 也可以形成饱和的或者不饱和环。在所述的方法中，所述三齿的硼酸酯配位体可以尤其是以正面方式与所述的中心原子配位。

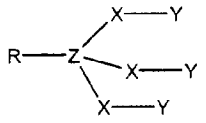
在所述的化合物 15 中，所述的 B 原子也可以任选被 Al 或者 Ga 原子取代。

所述的碳硼烷或者硼酸酯-金属络合物，特别是化合物 11，12，13，14，16 的中心原子，优选可以选自 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，尤其是选自 Fe，Co，Ni；所述的金属原子还可以选自 Cr，Mo，W；例如它是 Cr，Mo 或者 W，或者选自过渡金属第 7-10 族的金属。

三足配位体

SDC EX. 1002 - 973/1378

根据其他有利的实施方式，所述的中性金属络合物的至少一个，两个或者所有的配位体是三足配位体 18，所述的三足配位体 18 因此具有三个配体原子，



18

与有关络合物的至少一个中心金属原子结合，并经由具有间隔团功能的其他原子或者基团与中心原子结合。通式 15 的化合物是此类三足配位体。然而更不用说，化合物 15 的中心 B 原子例如可以被 C，Si，P 或者 As 原子取代，尽管不限制于此。一般，通式 18 所述的三足配位体具有适当的中心原子 Z，所述的中心原子 Z 是主族元素，而且是过渡金属原子。独立地，Z 是金属原子，特别也是主族的金属原子。Z 是至少三价的原子。Z 优选是碳，但它特别也是 B 或者 P。至于其余的，上述关于硼酸酯的公开适用于基团 R，X 和 Y。特别是，基团 - X-Y 也可以根据化合物 11，12，13，14 和/或 16 形成。

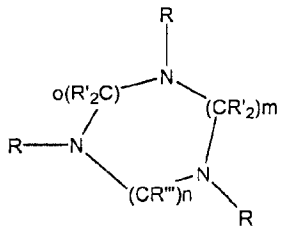
特别是在所述的三足配位体中，Y 通常也是能够作为供体的原子，是杂原子或者碳原子。所述三足配位体的至少一个，更多或者所有的杂原子优选选自 N，P，S，Se，Ge，Sn，也任选 Si，尽管不限制于此。在每一情况下所述的施主原子载带电荷，尤其是负电荷；它例如是负碳离子的碳。所述的施主原子也是比其最高价较低的化合价；它例如是碳烯-碳原子，亚甲锗基-锗原子，亚甲硅基-硅原子，Sn(II)乃至 Pb(II)原子。优选，所述配位体的至少一个施主原子是负碳离子-碳原子，或者比其最高价较低的原子，尤其是 C，Ge，Si；这特别优选适用于配位体所有的施主原子。Y 也可以任选是环或者环系的部分。所述的三足配位体的施主原子优选彼此相同，但是它们也可以彼此不同。

所述的配位体优选至少具有一个或二个施主原子作为与至少一个

SDC EX. 1002 - 974/1378

金属中心原子结合的所述的负碳离子-碳原子，对于所述的配位体，形式的二价原子选自基团 C(碳烯)，Si(亚甲硅基)，Ge(亚甲锗基)，也任选 Sn 或者 Pb，在每一情况下它们是芳香或者非芳香，优选不饱和环的部分，其中所述的多重键与施主原子的自由电子共轭。 具有施主原子的环优选具有至少一个或二个其他杂原子，优选选自 N，P，As，S，Se 或者 Te，尤其是 N，S，Se，在每一情况下是相同的或者不同的。

三氮杂环烷烃



17

本发明金属络合物的一个，两个，更多或者所有的配位体是三氮杂环烷烃，尤其是通式 17 的那些，其中 m,n,o 是整数，优选在每一情况下彼此独立为 0-6 的整数，优选 0-4，在每一情况下彼此独立特别优选 1 或者 2。m,n 和 o 在每一情况下可以相同的或者彼此不同。取代基 R 是任何残基，优选烷基残基，尤其是具有 C_1-C_6 低级烷基残基，或者芳基，包括氢。所述的烷基或者芳基是取代或者未取代的。所述的残基在每一情况下可以相同或者不同。所有的或者几个取代基 R 是自由电子对，因此所述的配位体形式上接受一个或多个负电荷。所述的残基 R'是任何取代基，优选氢，烷基或者芳基；关于这点的细节，对于残基 R 的公开可以加以必要的变更适用。所述的各种各样的残基 R'可以相同或者不同。更不用说，所述的三氮杂环烷烃的一个或多个 N 原子也可以被选自 P，As，Sb 的原子取代。在这里三磷环烷烃是优选的。

也不用说，如果 m,n 和/或 o 是整数 2 或者更大，那么上述提到的环状配位体杂原子之间的基团也是不饱和，例如形成三氮杂(杂)环烯

SDC EX. 1002 - 975/1378

烃，二烯烃，三烯烃等等。在每一情况下所述的取代基 R 和/或 R'的烷基或者芳基也具有杂原子。

富勒烯

另外，其中与络合物中心原子结合的至少一个，两个或者所有的配位体是 Buckminster 富勒烯的络合物是优选的。所述的 Buckminster 富勒烯特别是 C60 和/或 C70 富勒烯。因此也包括这些富勒烯的衍生物，尤其是取代的富勒烯。在上下文中，所述的富勒烯最终形成取代的环戊二烯基配位体，因为后者经由环戊二烯基环与中心金属原子络合。

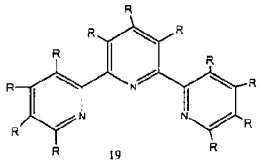
螯合配位体

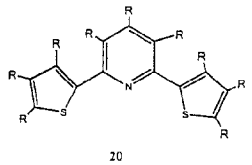
另外，所谓的螯合配位体，其作为络合物中心金属原子的三齿配位体，是特别优选的。这种螯合配位体可以纵向结合到中心原子上。所述的螯合配位体特别是 6-电子供体。所述的(形式上未络合的)螯合配位体是中性的或者带电的，优选带负电荷的。

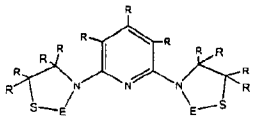
优选，络合物的一个，两个或者所有的螯合配位体具有以下通式的通用结构 27，27a，28 或者 28a；例如所述的络合物的一个，两个或者所有的螯合配位体具有结构 27 或者 28，或者 27a 或者 28a 之一。特别是，所述络合物的所有的配位体可以具有结构 27 或者 27a 或者 28 或者 28a。更不用说，所述络合物的螯合配位体可以相同或者不同。因此，所述的螯合配位体具有与中心金属原子结合的含杂原子 Z 或者 C=原子(负碳离子)的中心环，和两个其他配位原子 Y，经由桥原子或者桥联原子基团 X 与具有杂原子 Z 的环连接。任选，在化合物 27，27a，28 或者 28a 配位体中也可以缺少一个或多个基团 X。在配位体 27，27a，28 或者 28a 之内的基团 X 和/或 Y 在每一情况下可以相同或者不同。特别是，载带螯合配位体中间配位原子的环是 5-元或者 6-元环，任选具有一个或多个杂原子，其中之一是施主原子。在这种情况下 X-Y 基团之一或者两个同样是环或者环系的部分，尤其是 5 或者 6-元环的部分，在每一情况下可以具有除 Y 原子之外的其他杂原子。在每一情况下所

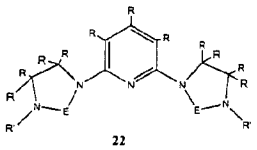
SDC EX. 1002 - 976/1378

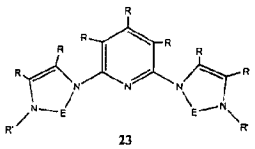
述的 Y 原子也是碳原子。所述螯合配位体的至少之一，两个或三个施主原子 Y，Y'和 Z，或者所述的络合物的一个，两个或三个或更多施主原子具有至少两个不同于氮的螯合配位体。 所述的螯合配位体可以具有至少一个或二个或更多含一个配位原子的环，在每一情况下环原子数不同于 6，特别是 5-元环。那个环是含中间配位原子 Z 的环，或者它可以形成 X-Y 基团之一。所有的施主原子在每一情况下是不饱和或者芳香的 5-元环的部分。

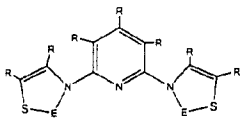

19

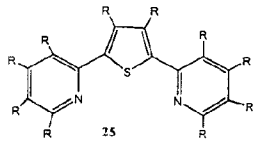

20

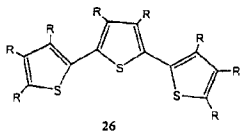

21

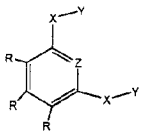

22

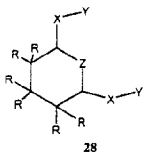

23

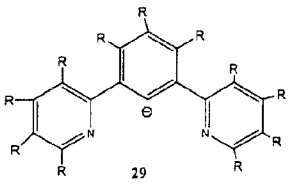

24

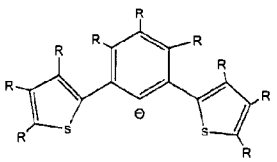

25

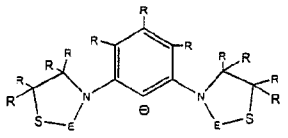

26

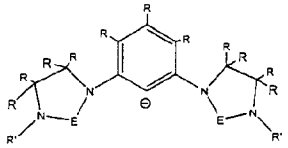

27

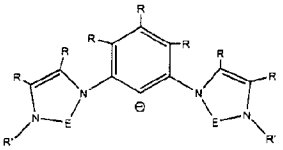

28

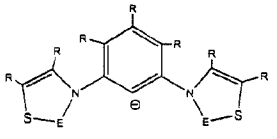

29

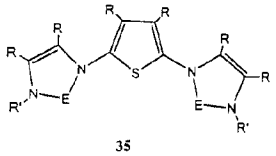

30

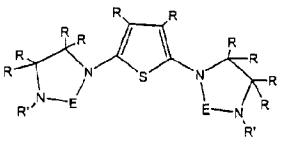

31

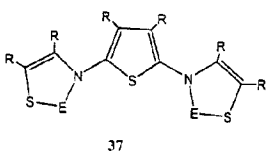

32


33

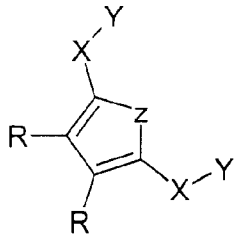

34


35

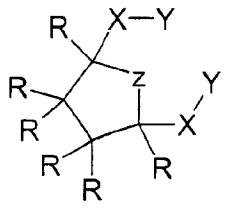

36


37

SDC EX. 1002 - 977/1378



27a



28a

所述配位体的一个，两个或多个施主原子，或者所述络合物的所有的施主原子，在每一情况下是芳香环或者共轭不饱和体系的部分。这特别适用于施主原子 S，C(II)(碳烯)，C(负碳离子)，Si(II)和/或 Ge(II)。在较低化合价的施主原子情况下，例如二价施主原子比如碳烯，亚甲锗基，亚甲硅基，所述的施主原子特别也可以与含有自由电子对的一个或二个杂原子相邻，比如 N，P，As，Ab，S，Se，Te，优选与空闲的或者非最大占有施主原子的轨道共轭。这可以适用于螯合配位体，以及适用于以下提到的单齿或者二齿配位体。

在所述的化合物 27，27a，28，28a 中，Y 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，优选选自 N，O，S，Se，Te，C，Si，Ge，Sn，Pb，例如选自 C，N，P，O，S，Se，尽管不限制于此。所述的 Y 原子不同于 N。所述的两个 Y 原子可以相同或者不同。Y 是环或者环系的部分。特别是，Y 是碳原子，例如负碳离子或者碳烯碳原子，或者 Ge 原子，特别是亚甲锗基(Ge(II))，或者 Si 原子，尤其是亚甲硅基(Si(II))，或者硫原子。

Z 是能够作为供体的杂原子或者碳原子，优选选自 C，N，P，O，S。如果至少一个 Y 原子是 N 原子，那么 Z 可以不同于 N。特别是，Z 是碳原子，例如负碳离子或者碳烯碳原子，或者 Ge 原子，特别是亚甲锗基(Ge(II))，或者 Si 原子，尤其是亚甲硅基(Si(II))，或者硫原子。

X 是“间隔团”，是任何至少二价的原子或者原子基团。特别是，

SDC EX. 1002 - 978/1378

X 是支链或者无支链的烷基链，特别是含有 C_1-C_6 低级烷基链，优选 C_1-C_4，或者一个或二个原子，其中 X 可以不含杂原子或者具有一个或多个杂原子。所述的杂原子是桥接的部分。X 是芳基取代基，包括有或者没有杂原子的缩合的芳基取代基，包括有或者没有杂原子的烷基芳基取代基。X 也是单一杂原子，比如 O，S，N，P 等等。R 是任何取代基，优选 H，烷基，特别是含有 C_1-C_6 的低级烷基，或者芳基。所述的烷基或者芳基可以被取代或者未取代，可以任选具有一个或多个杂原子。所述的单个取代基 R 可以相同或者不同。两个取代基 R 是环的部分，所述的环可以被饱和，不饱和，包括芳香的环，可以优选是与骨架稠合的环系的部分。对于 R 所述的公开适用于 R'，R' 特别是除氢以外的原子或者原子基团。所述的取代基 R'在每一情况下是相同的或者彼此不同。

E 在每一情况下是选自 C，Si，Ge，Sn，Pb 的原子，优选选自 C，Si，Ge，特别是 C 或者 Ge，例如在每一情况下是氧化态(II)。所述的施主原子 E 可以形成碳烯，亚甲锗基或者亚甲硅基配位体；优选，两个施主原子 E 在每一情况下形成双碳烯，双亚甲锗基或者双亚甲硅基配位体，或者含这些施主原子的混合的配位体。具有 E 原子的所述螯合配位体的环，任选除了 E 以外，还具有至少一个或二个其他杂原子，在每一情况下优选是环的部分，优选不饱和或者芳香环的部分。所述的其他杂原子优选任选经由不饱和体系比如双键与所述的 E 原子结合。杂原子特别是 N 或者 S。具有施主原子 E(特别是作为 C(II)，Ge(II)，Si(II))的环可以具有两个另外的 N 原子，两个 S 原子或者一个 N 和一个 S 原子。

所述的具有至少一个，多于一个或者惟一的螯合配位体的络合物优选具有至少一个中心原子，选自 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，优选选自 Mn，Fe，Co，Ni，特别优选选自 Fe，Co，Ni，任选包括 Mn。所述的至少一个中心原子可以选自 Cr，Mo，W，例如是 Mo 或者 W，也任选是 Cr。所述的中心原子也可以通常是第 7-10 过渡金属族的原子；

SDC EX. 1002 - 979/1378

在上下文中，它可以不同于 Cr 或者 Ru，尽管这不是必须的。

特别是，化合物 20-26，和 29-37 可以具有如上所述的中心原子，任选可以不同于 Cr 或者 Ru。然而所述的化合物 20-26 和 29-37 也可以具有不同的选自第一，第二或者第三过渡金属周期的中心原子。

所述的配位体可以选自化合物 20-24，其中在每一情况下末端五元环的一个或多个原子 S 或者 N 也可以被 Se，Te 或者任选 O，或者 P，As 或者 Sb 取代。所述化合物 20-24 的五元环的一个或多个双键也可以任选是饱和的。E 在每一情况下可以特别是碳烯碳 C(II)，Ge(II)(亚甲锗基)或者 Si(II)(亚甲硅基)，也任选是 O。

所述的螯合配位体可以进一步选自化合物 25 或者 26，其中化合物 26 的中间 5-元环的 S 原子，或者末端 5-元环的一个或者两个 S 原子是 Se 或者 Te 原子，也任选是 O。所述体系的一个或多个双键也可以被饱和。在每一情况下它特别是碳烯碳 C(II)，Ge(II)或者 Si(II)。

例如，所述的配位体可以选自化合物 29，30，31，其中一个或多个 S 原子可以被 Se 或者 Te，也任选 O 取代，一个或多个 N 原子可以被 P，As 或者 Sb 取代。在每一情况下 E 特别是碳烯碳 C(II)，Ge(II)或者 Si(II)。

所述的螯合配位体可以选自化合物 32-34，其中 E 特别是二价 C(碳烯)，Si(亚甲硅基)或者 Ge(亚甲锗基)原子。一个或多个 N 原子可以被 P，As 或者 Sb 取代。一个或多个 S 原子可以被 Se 或者 Te，或者任选 O 取代。

所述的螯合配位体可以进一步选自化合物 35，36 或者 37，其中 E 优选是二价碳原子(碳烯)，Si(II)或者 Ge(II)。至少一个 N 原子可以被 P，As 或者 Sb 取代。至少一个 S 原子可以被 Se 或者 Te，或者任选 O 取

SDC EX. 1002 - 980/1378

代。

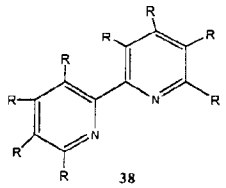
如果所述的配位体来自化合物 19-26 和 29-37，特别是化合物 20-26 和 29-37，那么具有选自 C，Si，Ge，Sn，Pb，特别是选自 C，Si，Ge 的二价配位原子 E，所述的络合物中心原子优选是 Co，特别是 Co(II)，或者 Ru，特别是 Ru(0)。

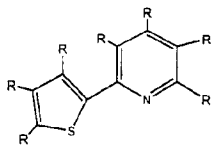
另外，所述的配位体是通式结构 45，45a，46，46a 的二齿配位体。所述的 X-Y 基团特别可以形成含有 Y 作为杂施主原子的杂环，所述的环优选是 5 或者 6-元环。就原子 Z，X 和 Y 的原子或者基团和取代基 R 和 R'而言，参考上述关于螯合配位体的说明。

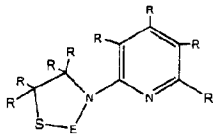
特别是，所述络合物的一个，两个或者所有的配位体可以选自化合物 45，45a，46，46a，比如化合物 45 或者 45a，或者 46 或者 46a，其中上述关于螯合配位体的公开适用于基团 Z，X，Y。

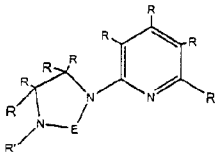
特别是，所述络合物的一个，两个或者所有的配位体可以选自化合物 38-44 和 47-56，特别是来自化合物 39-44 和 47-56，其中上述关于螯合配位体的公开加以必要的变更适用于基团 R 和 E。特别是，在这里所述的配位体也可以具有含有二价施主原子 S，C，Si，Ge，Sn，Pb，特别是施主原子 C，Si，Ge 的环，因此存在相应的负碳离子，碳烯，亚甲硅基或者亚甲锗基。

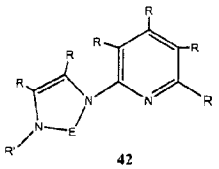
SDC EX. 1002 - 981/1378

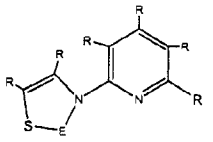

38

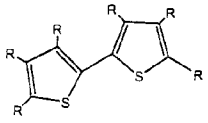

39

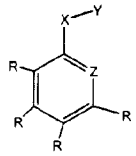

40

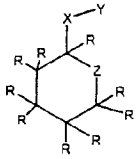

41

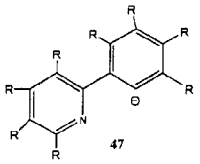

42

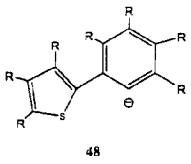

43

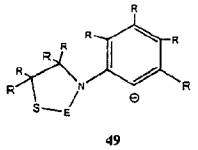

44

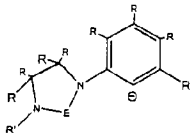

45

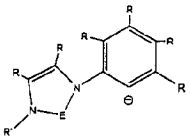

46

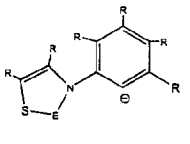

47

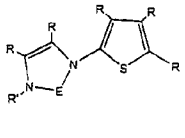

48

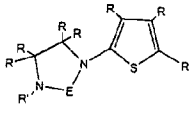

49

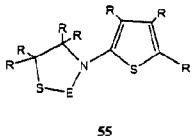

50

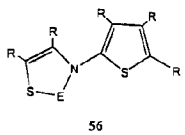

51


52


53

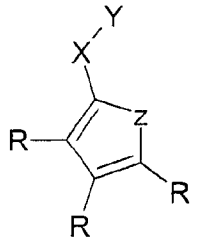

54


55

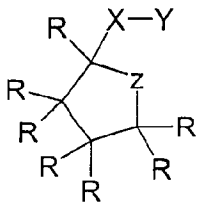

56

5

SDC EX. 1002 - 982/1378



45a



46a

特别是，含有通用结构 27，27a，28，28a，45，45a，46，46a 的配位体可以具有含 C^-(负碳离子)或者 C(II)(碳烯)的 Z 原子。特别是，然后一个或者两个配位原子 Y 是选自 C，Si，Ge，Sn，Pb，特别是选自 C，Si，Ge 的 E 原子，E 是二价的(在配位体之内)。

特别是，化合物 27，27a，28，28a，45，45a，46，46a 之一的施主原子 Y 是噻吩环的硫原子，也可以任选被 Se 或者 Te，也任选被 O 取代。

另外，所述的配位体可以选自化合物 40，41，42，43，其中在每一情况下 N 也可以被 P，As 或者 Sb 取代，在每一情况下 S 可以被 Se，Te，也任选 O 取代。

另外，所述的配位体可以选自化合物 47，48，49，50，51，52，也特别是选自化合物 49，50，51，52，其中在每一情况下 S 可以被 Se 或者 Te 或者也任选 O 取代，N 可以被 P，As，Sb 取代。

所述的配位体也可以选自化合物 53，54，55 和 56，其中 S 可以被 Se，Te 或者任选 O 取代，N 可以被 P，As 或者 Sb 取代，E 优选是 C(II)(碳烯)，Si(II)(亚甲硅基)或者 Ge(II)(亚甲锗基)。

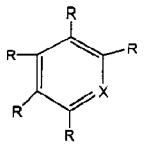
另外，至少一个，更多或者所有的配位体可以选自化合物 57-64，

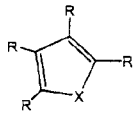
SDC EX. 1002 - 983/1378

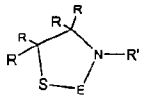
特别是选自化合物 59-64，关于螯合配位体的公开加以必要的变更适用于 E 和 R,R′。关于螯合配位体 Y 或者 Z 的公开适用于作为碳或者杂施主原子的 X。特别是，所述的化合物 58 是任选取代的环戊二烯基阴离子，噻吩，吡咯，硒基苯，磷杂环戊二烯或者呋喃。E 优选是来自 C(碳烯)，Si(亚甲硅基)，Ge(亚甲锗基)，Sn，Pb 的二价原子，优选选自 C，Si，Ge。E 也可以特别是 C-(负碳离子)。任选，化合物 57-64 的一个或多个双键也可以被饱和。

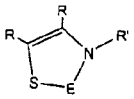
在类型 27，27a，和 28，28a 的化合物中，特别在化合物 19-26 和 29-37 的化合物中，特别是 20-26 和 29-37 中，在化合物 45，45a，46，46a 中，特别在化合物 38-44 和 47-56，39-44 和 47-56 中，在化合物 57-64 中，特别是在化合物 59-64 中，在每一情况下具有施主原子的优选至少一个，更多或者所有的环具有含 1，2 或者 3 或更多，优选 4 个或更多个碳原子的碳氢化合物基团，优选非取代烷基或者也是取代的烷基。在所述基团中的 C 原子数量优选为 4-20,或者 4-10,在每一情况下包括比如 4-6.优选，至少一个，两个或者所有的环用至少一个取代基取代，所述的取代基显示对于氢或者甲基具有更强的+I 效应和/或+M 效应。优选，至少一个，两个或者所有的施主原子具有分配于它/它们的与它/它们共轭的+M（效应）取代基。优选，一个，两个或多个或者所有的环用至少一个烷基，或者具有相同的或者更强的+I 效应的基团取代。更不用说，至少一个，更多或者所有的环也可以具有+M（效应）取代基，比如 N-烷基或者 N-二烷基取代基(或者 P 代替 N)，上述公开适用于烷基。

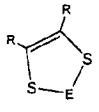
SDC EX. 1002 - 984/1378

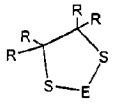

57

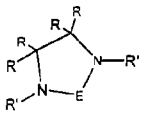

58

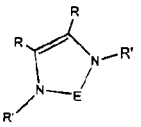

59


60


61


62


63


64

更不用说，如果至少一个或者所有的中心原子具有多于一个取代基，那么在每一情况下两个或者所有的取代基属于相同的取代基类型，或者可以相同。

电离电势/氧化电势

本发明所述的金属络合物优选气相电离电势≤6.4ev，优选≤6ev，尤其是≤5.5ev。特别是，所述的络合物气相电离电势≤5.0ev，或者≤4.5ev。

可用于本发明所述的化合物的气相电离电势 Ipg 可以参考四硫富瓦烯(TTF)确定，例如 Ipg=6.4ev (见 R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan, J P. Ferraris, J. Electr. Spec. Rel. Phenom. 2, 207 (1973))。

四硫富瓦烯 TTF 的氧化电势相对 Fe/Fe+(二茂铁/二茂铁鎓)是 E1/2(ox)=-0.09V (M. Iyoda, T. Takano, N. Otani, K. Ugawa, M. Yoshida, H. Matsuyama, Y. Kuwatani, Chem. Lett., 1310 (2001))。从那个基准点开始，本发明 n-掺杂物相对二茂铁/二茂铁鎓的氧化还原电势≤-0.09V，优选≤-0.6V，特别优选≤-1.1V，比如≤-1.6V，或者≤-2.1V，尽管不限制于此。

所述的相对二茂铁/二茂铁鎓的氧化电势例如可以用循环伏安法确定。在这种情况下所述的电势很大程度上与使用的电解质体系无关，

SDC EX. 1002 - 985/1378

因此根据 IUPAC 推荐的方法确定 (Gritzner, G.; Kuta, J. Pure Appl. Chem. 1984, 56, 461-466)。所述的电解质体系必须具有足够大的电化学窗口，所述的供体化合物必须充分溶解。适当的电解质体系的例子是乙腈（acetronitrile）/1M $LiClO_4$/Pt 电极，尽管也可以使用其它适当的电解质体系。

蒸气压

用于本发明所述的络合物的蒸气压特别在 30℃是＜10^{-3}pa，比如≤5×10^{-4}pa，或者≤1×10^{-4}pa。

在每一情况下使用的本发明的 n-掺杂物，和/或在每一情况下使用的所述的络合物可以在空气中是稳定的；任选，在每一情况下使用的本发明 n-掺杂物和/或络合物也是在空气中不稳定的。

合成本发明的 n-掺杂物络合物和它们的配位体

一般

本发明的 n-掺杂物金属络合物例如可以通过直接合成化合物或者通过还原盐进行合成，然后得到的中性金属络合物作为阳离子存在于盐中。所述的阴离子是任何适当的阴离子，比如卤素，高氯酸盐，硫酸盐等等。所述的还原例如可以电化学的或者化学方式实现，尽管不限制于此。所述的还原可以例如通过电结晶实现，以这种方法在所述的工作电极处得到的产品可以随后进行提纯。然而本发明所述的络合物也可以特别是不使用如此的电结晶步骤而生产。

合成方法

本发明所述的络合物可以使用熟知方法合成；有时，它们也可以商业获得。本发明络合物配位体的合成以及络合物本身的合成公开于以下文献的段落中，其每一个在此以全文引入本发明作为参考。更不用说，所述文献列举的段落仅仅作为例子提及，在大多数场合下所述

SDC EX. 1002 - 986/1378

的配位体和络合物也可以通过其它适当的方法合成。

旋桨式络合物

所述的旋桨式络合物可以通过如下方式分离出来，通过从其它的旋桨式络合物进行配位体取代(F. A. Cotton, J. G. Norman Jr., J. Coord. Chem. 1 (1970) 161-72; F. A. Cotton, D. J. Timmons, Polyhedron 17 (1998) 179-84),通过从金属卤化物和阴离子的配位体进行盐置换(F. A. Cotton, D. J. Timmons, Polyhedron 17 (1998) 179-84), 通过还原阳离子的旋桨式络合物(F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, X. Wang, Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 121-6),或者从金属化合物和所述的配位体进行氧化还原反应(T. A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1964) 2538-41)。

另外，已经开发出新的方法，根据新的方法，65a-d 的桨轮式类型络合物可以一步合成方法有效分离出来。为该目的，相应于显示于 65a-d 中配位体的具有游离碱的无机金属盐和适当的强还原剂，在适当的有机溶剂中加热回流，直到所述的反应完全进行。尽管优选二烷基醚，环醚，环状的和开链聚醚，比如 1,4-二噁烷，二甲氧基乙烷等等，芳族化合物和其混合物，但要使用的适当的溶剂优选是其中形成的络合物显示足够稳定性的那些。适当的还原剂例如是碱金属，优选碱金属比如钠，钾，和铯。在分离所述的无机副产物之后，通过结晶，沉淀或者升华分离所述的络合物。

所述的新颖的一步合成法提供了一种节约时间和资源获得类型 W_2L_4 络合物的方法。

以下提供一些实际的实施方式:

合成配位体和它们的前体

SDC EX. 1002 - 987/1378

实施例 1:

1.咪唑并[1,2-a]嘧啶高氯酸盐（hydroperchlorate）

按照公开于文献(M. Künstlinger, E. Breitmaier, Synthesis 1983 (2), 161-162)中的方法，进行生产。与熟知方法不同，通过加入高氯酸产品作为咪唑并[1,2-a]嘧啶高氯酸盐分离出来。

Fp. 195° C

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3CN) [ppm]:

8.99-8.96 (m, 2H); 7.98 (d, 1H); 7.93 (d, 1H); 7.58 (dd, 1H)

MS: m/z = 119 $[M]^+$

2.5,6,7,8-四氢化-咪唑并[1,2-a］嘧啶

4.2g 咪唑并[1,2-a］嘧啶高氯酸盐在含有活性炭上钯的乙酸溶液中加热 8h，同时送入 H_2。随后过滤，除去所述的溶剂，加入二乙醚得到形式为无色晶体的 5,6,7,8-四氢化-咪唑并[1,2-a］嘧啶氢化乙酸盐，所述的产品从乙醇中重结晶。

产率: 3.21 g

Fp. 65° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

6.97 (d, 1H); 6.91 (d, 1H); 3.90 (t, 2H); 3.25 (t, 2H); 1.98 (五重, 2H)

所述的 5,6,7,8-四氢化-咪唑并[1,2-a]嘧啶在碱性的乙醇溶液中释放出来。

产率: 3.08 g

Fp. 110° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

6.51 (d, 1H); 6.36 (d, 1H); 6.09 (s, 1H); 3.80 (t, 2H); 3.16 (t, 2H); 1.90 (五重., 2H)

SDC EX. 1002 - 988/1378

MS: m/z = 123 $[M]^+$

实施例 2:

1.2-氨基-4,6-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶

1g 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶在含活性炭上钯作为催化剂的盐酸环境(2M HCl)中加热 14h，同时送入 H_2。随后过滤，除去所述的溶剂，加入二乙醚得到 2-氨基-4,6-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶盐酸盐，从异丙醇/二乙醚中重结晶并在真空中干燥。

产率: 1.03 g

Fp. 129° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

8.14 (s, 2H); 6.81 (s, 2H); 3.48 (m, 2H); 1.98 (d, 1H); 1.14 (d, 6H); 1.10 (d, 1H)

所述的 2-氨基-4,6-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶在碱性的乙醇溶液中释放出来。

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

3.46 (m, 2H); 1.98 (m, 1H); 1.13 (d, 6H); 1.10 (d, 1H)

2.2,4-二甲基-3,4-二氢-2H-嘧啶并[1,2-a］嘧啶高氯酸盐

0.66g 2-氨基-4,6-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶在甲醇溶液中，加入等摩尔量的 1,1,3,3-四甲氧基丙烷高氯酸回流到沸点。除去所述的溶剂，用二乙醚层涂敷在残余物上，得到 2,4-二甲基-3,4-二氢-2H-嘧啶并[1,2-a］嘧啶高氯酸盐，过滤去并在真空中干燥。

产率: 0.46 g

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

9.86 (s, 1H); 8.75 (dd, 1H); 8.55 (dd, 1H); 6.99 (dd, 1H); 4.43 (m,

SDC EX. 1002 - 989/1378

1H); 3.76 (m, 1H); 2.29 (m, 1H); 1.69 (quar, 1H); 1.57 (d, 3H); 1.27 (d, 3H)

3. 2,4-二甲基-1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a］嘧啶

0.5g 2,4-二甲基-3,4-二氢-2H-嘧啶并[1,2-a］嘧啶高氯酸盐在含有活性炭上钯的乙酸溶液中加热 8h，同时通入 H_2。随后过滤，除去所述的溶剂，加入二乙醚得到形式为无色晶体 2,4-二甲基-1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a］嘧啶氢化乙酸盐，从乙醇中重结晶。

产率: 0.37 g

Fp. 101° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

7.47 (s, 1H); 7.09 (s, 1H); 3.50-3.55 (m, 1H); 3.43-3.39 (m, 1H); 3.35-3.21 (m, 3H); 3.05-3.03 (m, 1H); 2.11 (m, 1H); 1.95-1.91 (m, 1H); 1.78-1.71 (m, 1H); 1.37-1.30 (五重, 1H); 1.24 (d, 3H); 1.14 (d, 3H)

所述的 2,4-二甲基-1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a］嘧啶在碱性的乙醇溶液中释放出来。

产率: 0.1 g

Fp. 133° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

3.24-3.16 (m, 3H); 3.16-3.14 (m, 1H); 3.09-2.93 (m, 1H); 2.86-2.83 (m, 1H); 1.89-1.85 (m, 1H); 1.77-1.73 (m, 1H); 1.65-1.58 (m, 1H); 1.17-1.10 (m, 4H); 0.97 (d, 3H)

MS: m/z = 167 $[M]^+$

实施例 3:

1. 苯并咪唑并[1,2-a］嘧啶高氯酸盐

按照公开于文献(M. Künstlinger, E. Breitmaier, Synthesis 1983 (2),

SDC EX. 1002 - 990/1378

161-162)中的方法，进行生产。与此方法不同，通过加入高氯酸产品作为苯并咪唑并[1,2-a] 嘧啶高氯酸盐分离出来。

Fp. 245° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

9.98 (dd, 1H); 9.26 (dd, 1H); 8.60 (d, 1H); 7.95 (d, 1H); 7.86-7.81 (m, 2H); 7.73 (t, 1H)

2. 1,2,3,4-四氢化-苯并咪唑并[1,2-a] 嘧啶

0.602g 苯并咪唑并[1,2-a]嘧啶高氯酸盐在含有活性炭上钯的盐酸溶液(2M HCl)中加热，同时通入 H_2。随后过滤，除去所述的溶剂，加入二乙醚得到形式为无色晶体的 1,2,3,4-四氢化-苯并咪唑并[1,2-a] 嘧啶盐酸盐，所述的产品从乙醇中重结晶。

产率: 0.18 g

Fp. 212° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

12.62 (s, 1H); 9.18 (s, 1H); 7.47 (m, 1H); 7.38 (m, 1H); 7.27 (m, 1H); 4.08 (t, 2H); 3.48 (m, 2H); 2.14 (五重, 2H)

MS: m/z = 174 $[M]^+$

所述的 1,2,3,4-四氢化-苯并咪唑并[1,2-a] 嘧啶在碱性的乙醇溶液中释放出来。

Fp. 190° C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

7.13-7.07 (m, 3H); 6.92 (m, 1H); 6.85 (m, 1H); 3.96 (t, 2H); 3.31 (t, 2H); 2.03 (五重, 2H)

MS: m/z = 173 $[M]^+$

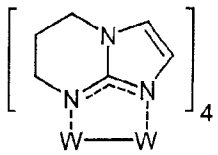
<u>类型 M_2L_4 络合物的一般合成</u>

SDC EX. 1002 - 991/1378

MCl_4 (WCl_4，1.00g，3.07mmol)，至少2当量的各个配位体(9.21mmol)和过量钾(约 1g)在 50ml THF 中回流。然后放置冷却，过滤去母液。浓缩滤液直到干燥，用甲苯提取。用己烷沉淀得到棕色的固体产品，通过过滤分离出来，在高真空干燥。产率约为 30%。

实施例 4:

四[四氢-咪唑并[1,2-a］嘧啶基］二钨-II



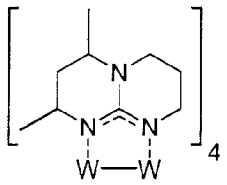
如上所述用 1.13g 的配位体 5,6,7,8-四氢化-咪唑并[1,2-a］嘧啶进行合成。

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6) [ppm]:

6.7-6.2 (br, 2H); 3.8-3.3 (br, 4H); 1.9-1.3 (br, 2H).

实施例 5：

四[二甲基-1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并-1,2-a］嘧啶基］二钨-II



如上所述用 1.54g 所述的配位体 2,4-二甲基-1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并-[1,2-a］嘧啶进行合成。

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6) [ppm]:

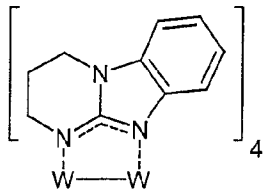
3.5-2.6 (br, 4H); 2.0-1.3 (br, 4H); 1.3-0.9 (br, 6H).

SDC EX. 1002 - 992/1378

ESI-MS: m/z = 184 [M^+ + 3 OH].

实施例 6:

四[四氢化-苯并[4,5] 咪唑并[1,2] a] 嘧啶基] 二钨-II



如上所述用 1.54g 的所述的配位体 1,2,3,4-四氢化-苯并咪唑并[1,2-a] 嘧啶进行合成。在一般合成方案的改进中，用己烷从母液中沉淀该产品。分离出来的固体不溶于甲苯。

^{1}H-NMR (500 MHz, THF-d8) [ppm]

6.60 (m, br, 1H); 6.55 (m, br, 1H); 6.40 (m, br, 1H); 6.34 (m, br, 1H); 3.72 (br, 2H); 3.42 (br, 2H); 1.77 (br, 2H).

碳烯

合成 N-杂环碳烯 NHC 的许多的标准方法公开于文献中，即咪唑方法，硫酮方法和氧化银方法(金属迁移方法)。关于该主题，见: W. A. Herrmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 41 (2002) 1290-1309; W. A. Herrmann, C. Kocher, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 36 (1997) 2162-87; A. H. Cowley, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 105-9; T. Westkamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 600 (2000) 12-22。

所述的硫酮方法基本上基于也用于亚甲硅基和亚甲锗基的原则。然而，取而代之 $GeCl_2$ 或者 SiC_4，使用硫光气，随后用钾，钠汞齐或者 KC_8 还原 (N. Kuhn, T. Kratz, Synthesis (1993) 561; F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, Chem. Eur. J. 5 (1999) 1931-5)。

SDC EX. 1002 - 993/1378

在所述的咪唑方法中，首先分离出来N-取代咪唑母体。然后通常用烷基卤季铵化第二氮原子，在最终的步骤中，所述的咪唑鎓盐在适当的碱存在下反应为碳烯 ($KOBu^t$, Cs_2CO_3, BuLi 等) (例如见: A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 361-3; M. R. Grimmet, Adv. Heterocyclic Chemistry 12 (1970) 105 and 134)。

所述的氧化银方法是所述的咪唑方法的一种变化。在这种情况下，氧化银用作所述的碱。形成碳烯的银络合物。这可以使碳烯移转到另外的金属(金属迁移)(Q.-X. Liu, F.-B. Xu, Q.-S. Li, X.-S. Zeng, X.-B. Leng, Y. L. Chou, Z.-Z. Zhang, Organometallics 22 (2003) 309-14; T. Ramnial, C. D. Abernethy, M. D. Spicer, I. D. McKenzie, I. D. Gay, J. A. C. Clyburne, Inorg. Chem. 42 (2003) 1391-3)。

亚甲硅基

所述的N-杂环亚甲硅基的合成类似于所述相应亚甲锗基的合成。然而，使用硅(IV)氯化物，这意谓着也必须有随后的还原步骤。(例如见, M. Denk, R. Lennon, R. Hayshi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2691-2; B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 209-23)。

亚甲锗基

通常通过使相应的二亚胺，二胺，氨基硫杂环戊二烯或者二硫杂环戊二烯金属化，随后用熟知的方法使它们与锗(II)氯化物反应，分离出来杂环亚甲锗基(N,S)。(J. Pfeiffer, M. Noltemeyer, A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. 572 (1989) 145-50; A. Meller, C.-P. Gräbe, Chem. Ber. 118 (1985) 2020-9; J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, Chem. Ber. 122 (1989) 245-52; O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, Polyhedron 20 (2001) 2215-22)。

SDC EX. 1002 - 994/1378

金属络合物的合成例如描述在: O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, Inorg. Chem. 42 (2003) 2836-8; W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1485。

π圆周（perimeter）

在所述的π圆周配位体和它们的金属化合物中，有许多的化合物，因此有许多不同的合成它们的方法。以下举例提到:

环戊二烯基: C. Janiak, H. Schumann, Adv. Organomet. Chem. 33 (1991) 331; J. Okuda, Top. Curr. Chem. 160 (1991) 99; N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, Coord. Chem. Rev. 116 (1992) 1; R. L. Halterman, Chem. Rev. 92 (1992) 965; M. L. Hays, T. P. Hanusa, Adv. Organomet. Chem. 40 (1996) 117; S. Brydges, L. E. Harrington, M. J. McGlinchey, Coord. Chem. Rev. 233-4 (2002) 75; T. Cuenca, P. Royo, Coord. Chem. Rev. 193-5 (1999) 447-98。

芳烃: A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev. 233-4 (2002) 177; A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev. 203 (2000) 219; R. D. Pike, D. A. Sweigart, Coord. Chem. Rev. 187 (1999) 183。

环庚三烯基: M. L. H. Green, D. P. K. Ng, Chem. Rev. 95 (1995) 439; M. Tamm, B. Dressel, R. Fröhlich, J. Org. Chem. 65 (2000) 6795; M. Tamm, T. Bannenberg, R. Dressel, R. Fröhlich, D. Kunz, Organometallics 20 (2001) 900; M. Tamm, T. Bannenberg, R. Fröhlich, S. Grimme, M. Gerenkamp, Dalton Trans. (2004) 482-91; M. Tamm, B. Dressel, T. Lügger, R. Fröhlich, S. Grimme, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 1088。

环辛四烯基: F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, Chem. Rev. 102 (2002) 1851; P. W. Roesky, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 1653。

SDC EX. 1002 - 995/1378

芳烃 FeCp: 从二茂铁通过芳烃取代和随后还原，或者通过使 $Cp^RFe(Co)_2Br$ 与芳烃反应随后还原制备它们: J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 758-66。 因此比如用金属原子 Mn，Co，Ni，Cu，Zn 乃至 Cr，Mo，W，还可以分离出来其它的芳烃过渡金属-金属 Cp 络合物。

硼酸盐

最主要的是，例如通过以下合成法可以生产化合物 11-14 和 16 的硼酸盐，在每一情况下也可以用其它适当的合成法。更不用说，通过类似的合成法也可以任选得到其它的三足配位体:

合成吡唑:

所述的合成通常通过使 β-二酮与肼反应实现: M. B. Smith, J. March, March's Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 5th edition, 1193。

合成螯合物配位体:

根据第一变体，如例如在如下文献中描述的方法，通过使所述的吡唑与 KBH_4 反应实现合成： S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3170。

或者，以多步合成方法，通过使硼酸三甲基酯和格利雅化合物反应形成异硼酸〔isoboronic acid〕，随后它与吡唑和吡唑盐反应，得到所述的螯合物配位体：F. R. Bean, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 4415; E. Khotinsky, M. Melamed, Chem. Ber. 42 (1909) 3090; H. R. Snyder, J. A. Kuck, J. R. Johnson, J. Am Chem. Soc. 60 (1938) 105; D. L. Reger, M. E. Tarquini, Inorg. Chem. 21 (1982) 840。

用于本发明的金属络合物的合成例如描述在: S. Trofimenko, J.

SDC EX. 1002 - 996/1378

Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1842; C. A. Kilner, E. J. L. McInnes, M. A. Leech, G. S. Beddard, J. A. K. Howard, F. E. Mabbs, D. Collison, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow, Dalton Trans. (2004) 236-43; S. Trofimenko: Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands, Imperial College Press, London 1999; S. Trofimenko, Chem. Rev. 93 (1993) 943; S. Trofimenko, Chem. Rev. 72 (1972) 497; S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3170; S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 6288; A. Paulo, J. D. G. Correia, M. P. C. Campello, I. Santos, Polyhedron 23 (2004) 331-60; S. Trofimenko, Polyhedron 23 (2004) 197-203。

根据 C. Pettinari, A. Cingolani, G. G. Lobbia, F. Marchetti, D. Martini, M. Pellei, R. Pettinari, C. Santini, Polyhedron 23 (2004) 451-69，得到含有碳桥原子而不是硼的相应配位体。

根据 J. K. Voo, C. D. Incarvito, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, Polyhedron 23 (2004) 405-12; H. M. Alvarez, J. M. Tanski, D. Rabinovich, Polyhedron 23 (2004) 395-403; C. A. Dodds, M. Jagoda, J. Reglinski, M. D. Spicer, Polyhedron 23 (2004) 445-50，得到基于 2-咪唑啉硫酮的配位体和络合物。

碳硼烷

合成碳硼烷体系通常需要特殊条件。一些代表性的市场上可以买到。

相应的合成法例如描述在： R. A. Wiersboeck, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1642-3; J. A. Dupont, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1643; L. J. Todd, A. R. Burke, A. R. Garber, H. T. Silverstein, B. N. Storhoff, Inorg. Chem. 9 (1970) 2175-9。

SDC EX. 1002 - 997/1378

所述相应的金属络合物的合成例如描述在：J. Bould, John D. Kennedy, G. Ferguson, F. T. Deeney, G. M. O'Riordan, T. R. Spalding, Dalton Trans. (2003) 4557-64。

三氮杂环烷烃

从母体的三溴化铵，通过烷基化或者芳基化分离出来在氮原子处的取代物。它们随后与金属前体起反应。例如见: R. Zhou, C. Wang, Y. Hu, T. C. Flood, Organometallics 16 (1997) 434; L. Wang, C. Wang, R. Bau, T. C. Flood, Organometallics 15 (1996) 491; L. Wang. J. R. Sowa Jr., C. Wang, R. S. Lu, P. G. Gasman, T. C. Flood, Organometallics 15 (1996) 4240; S. M. Yang, M. C. W. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, S. M. Peng, Organometallics 16 (1997) 2819; S. M. Yang, W. C. Cheng, S. M. Peng, K. K. Cheung, C. M. Che, Dalton Trans (1995) 2955; A. L. Gott, P. C. McGowan, T. J. Podesta, C. W. Tate, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 689-98。

三足配位体

三足配位体类的化合物同样特征在于其广泛的多样性。用于本发明化合物的一些合成法描述在：

碳烯基配位体，特别是含有碳烯施主原子: H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, Chem. Comm. (2003) 24-5; X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 12237-45; U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 35 (1996) 310-2;

氮基配位体，特别是含有 N 施主原子：T. Rüther, N. Braussaud, K. J. Cavell, Organometallics 20 (2001) 1247-50; L. Peters, N. Burzlaff, Polyhedron 23 (2004) 245-51; V. V. Karambelkar, R. C. diTargiani, C. D. Incarvito, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, C. L. Stern, D. P. Goldberg,

SDC EX. 1002 - 998/1378

Polyhedron 23 (2004) 471-80; D. L. Reger, J. R. Gardiner, M. D. Smith, Polyhedron 23 (2004) 291-9; M. Scarpellini, J. C. Toledo Jr., A. Neves, J. Ellena, E. E. Castellano, D. W. Franco, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 707-15;

磷基配位体，特别是含有 P 施主原子：H. A. Mayer, W. C. Kaska, Chem. Rev. 94 (1994) 1239; B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, Chem. Ber. 127 (1994) 501; H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, Chem. Ber. 128 (1995) 293; S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, Chem. Ber. 129 (1996) 745; J. C. Thomas, J. C. Peters, Polyhedron 23 (2004) 489-97。

硫基配位体，特别是含有 S 施主原子：H. M. Alvarez, J. M. Tanski, D. Rabinovich, Polyhedron 23 (2004) 395-403。

用于本发明的金属三磷配位体的制备描述在：O. Kühl, S. Blaurock, J. Sieler E. Hey-Hawkins, Polyhedron 20 (2001) 2171-7; G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. C. Zonneville, Organometallics 7 (1988) 1967; S. M. Baxter, G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 4231。

富勒烯

通常，可以与环戊二烯基配位体相似的方式进行，尽管不希望限制于此。为此目的，所述的金属化物种可以与金属前体起反应。例如见：L. A. Rivera-Rivera, G. Crespo-Roman, D. Acevedo-Acevedo, Y. Ocasio-Delgado, J. E. Cortes-Figueroa, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 881-7。

螯合配位体

关于可用于本发明金属络合物的螯合配位体的合成例如见：A. M.

SDC EX. 1002 - 999/1378

Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 546-60。

碳烯基螯合配位体：所述的配位体体系可以通过从 2,6-二溴吡啶和 N-取代咪唑的高温合成进行合成：R. S. Simons, P. Custer, C. A. Tessier, W. J. Youngs, Organometallics 22 (2003) 1979-82; J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, Organometallics 21 (2002) 700; M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, Organometallics 22 (2003) 1110-4; A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, Dalton Trans (2000) 4499; A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, Dalton Trans (2003) 1009-15。

可以从α,α'-二甲苯或者二甲基吡啶二卤化物，通过用二取代 phosphanide 进行盐置换分离出磷基螯合配位体，特别是含有 P 施主原子的磷基螯合配位体，例如见：W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, J. Chem. Soc (A) (1971) 2184; L. Barloy, S. Y. Ku, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fisher, Polyhedron 16 (1997) 291; B. D. Steffey, A. Miedamer, M. L. Maciejewski-Farmer, P. R. Bernatis, A. M. Herring, V. S. Allured, V. Caperos, D. L. DuBois, Organometallics 13 (1994) 4844; C. Hahn, A. Vitagliano, F. Giordano, R. Taube, Organometallics 17 (1998) 2060; G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Sacco, J. Organomet. Chem. 296 (1985) 435-41; G. Jin, H. M. Lee, I. D. William, J. Organomet. Chem. 534 (1997) 173; G. Jin, H. M. Lee, H. P. Xin, I. D. William, Organometallics 15 (1996) 5453; T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel, G. Van Koten, Organometallics 15 (1996) 5687;

二齿配位体

根据 M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, Inorg. Chem. 42 (2003)

SDC EX. 1002 - 1000/1378

2572-6，可以制备用于本发明具有碳烯施主原子的双碳烯。 所述的合成按照上面描述的引用文献进行。

单齿配位体

所述的合成可以按照上面描述的引用文献进行。此类配位体有时同样可以商业获得。

基质

在本发明中，描述了用于有机半导体材料比如电子传递材料的适当的 n-掺杂物，例如通常用于电子器件，包括光电子设备，比如 OLEDs，场效应晶体管或者有机太阳能电池。所述的半导体材料优选是本质上导电的。

所述的基质材料可以由部分(＞10 或者＞25wt%)，或者基本上(＞50wt%或者＞75wt%)或者完全的如下材料组成：金属酞菁络合物，Buckminster 富勒烯，也任选卟啉配合物，尤其是金属卟啉配合物，低聚噻吩，低聚苯基，低聚亚苯亚乙烯基或者低聚芴化合物，所述的低聚物优选包括 2-500 或更多，优选 2-100 或者 2-50 或者 2-10 个单体单元。所述的低聚物也可以包含＞4，＞6 或者＞10 或更多个单体单元，也尤其是对于上述指定的范围，即例如 4 或者 6-10 个单体单元，6 或者 10-100 个单体单元或者 10-500 个单体单元。所述的单体或者低聚物是取代或者未取代的，也可以存在从所述提到的低聚物得到的嵌段或者混合聚合物。和标准聚合物层的情况一样，所述的基体也是具有各种各样链长的低聚物混合物。

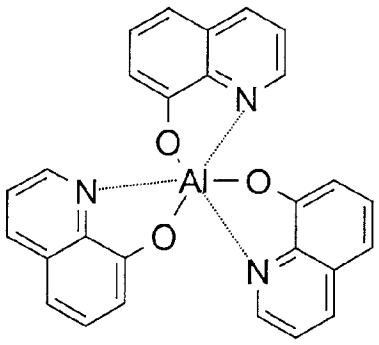
所述的基质材料也是含有三芳胺单元的化合物或者螺-二芴化合物。所述提到的基质也可以彼此结合的方式存在，也任选与其它的基质结合。所述的基质可以具有推电子取代基，比如烷基或者烷氧基残基，它们具有减少的电离能，或者减少所述的基质材料的电离能。

SDC EX. 1002 - 1001/1378

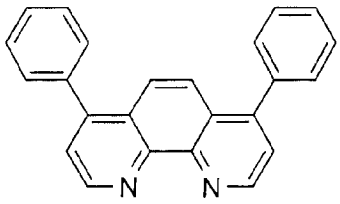
用作所述的基质材料的金属酞菁络合物或者卟啉配合物可以具有选自主族或者B族的金属原子。在每一情况下所述的金属原子Me是4，5或者6-重配位，比如形式为氧化(Me=O)，二氧代(O=Me=O)，亚胺，二亚胺，羟（配位）基，二羟（配位）基，氨基，或者二氨基络合物，尽管不限制于此。在每一情况下所述的酞菁络合物或者卟啉配合物是部分氢化的，尽管优选在所述的方法中不干扰内消旋环系。所述的酞菁络合物例如可以包含镁，锌，铁，镍，钴，镁，铜或者氧化钒(=VO)作为中心原子。在卟啉配合物情况下，可以存在相同的或者其它的金属原子，或者氧化金属原子。

以下的也可以用作n-掺杂基质：

羟基喹啉络合物，比如铝或者其它的主族金属的羟基喹啉络合物，所述的羟基喹啉配位体也可以被取代。特别是，所述的基质材料是三(8-羟基喹啉)铝。也可以任选使用其它的含有O和/或N施主原子的铝络合物。

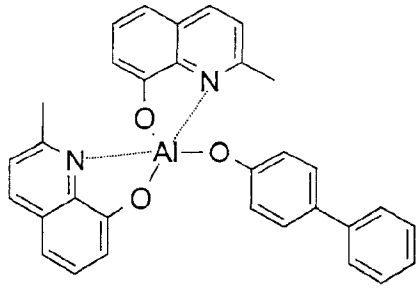


三 (8-羟 基-喹啉)-铝



BPhen= bathophenanthroline
(4,7-二苯 基-1,10-邻 二氮杂 菲
C24H16N2

SDC EX. 1002 - 1002/1378

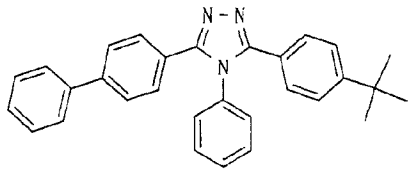


双-(2-甲基-8 羟基喹啉合)-4-(苯基-苯酚合)铝（III）

所述的喹啉络合物例如可以包含一个，两个或三个喹啉配位体，其他的配位体优选与含有 O 和/或 N 施主原子的中心原子络合，比如上述的 Al 络合物。

取代或者未取代的菲绕啉也可以用作基质，特别是芳基取代的，比如苯基或者萘基取代的。特别是，Bphen 可以用作基质材料。

芳香杂环化合物也可以用作基质，比如特别是三唑，也任选吡咯，咪唑，三唑，吡啶，嘧啶，哒嗪等等。所述的芳香杂环化合物优选是取代的，特别是芳基取代的，比如苯基或者萘基取代。特别是，以下示意的三唑可以用作所述的基质材料。



3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑

C30H27N3

所述使用的基质材料优选完全由金属酞菁络合物，特别是 ZnPc，卟啉配合物，或者 Buckminster 富勒烯，特别是富勒烯 C60 组成。

SDC EX. 1002 - 1003/1378

更不用说，在本发明所述的上下文中，所述提到的基质也可以彼此混合使用，或者与其它的材料混合使用。更不用说，如果它们具有半导体性能，那么也可以使用其它适当的有机基体材料。

掺杂浓度

本发明还涉及含本发明金属络合物作为 n-掺杂物的有机半导体材料。所述的掺杂物相对于所述的基质分子，或者聚合物基体分子的单体单元，优选的掺杂浓度≤1:1，优选的掺杂浓度为 1:2 或更少，特别优选 1:5 或更少，或者 1:10 或更少。所述的掺杂浓度处于 1:1-1:100,000 或更少的区域，特别是 1:5-10,000 或者 1:10-1,000 的区域，比如 1:10-1:100 或者 1:25-1:50 的区域，尽管不限制于此。

实施掺杂

可以通过以下方法之一或者组合实现用本发明使用的 n-掺杂物掺杂各自基质材料：

a) 利用基质材料的一种源和掺杂物的一种源在真空中混合蒸发。

b) 在基材上顺序沉积所述的基质材料和所述的 n-掺杂物，随后以热处理，特别是借助于热处理使所述的掺杂物扩散

c) 使用 n-掺杂物溶液掺杂基质层，随后特别是借助于热处理蒸发所述的溶剂

d) 借助于施加到表面的掺杂物层，从而表面掺杂基质材料层

e) 制备基质分子和掺杂物溶液，然后通过常规方法，比如蒸发所述的溶剂或者脱水制备该溶液的层，

所述的掺杂也可以任选从前体化合物蒸发所述掺杂物的方式进行，当加热和/或辐照所述的掺杂物时，释放所述的前体化合物。作为前体化合物，在每一情况下可以使用羰基化合物，双氮化合物等等，当释放所述的掺杂物时，它们解离 CO，氮等等，尽管也可以使用其它适当的前体，比如盐，例如卤化物等等。可以使用电磁辐射，尤其是

SDC EX. 1002 - 1004/1378

可见光，紫外线或者 IR 光实施照射，比如在每一情况下使用激光，或者也可以使用其它类型辐射。所述的照射能够提供基本上所有的蒸发需要的热；也可以靶向方式，例如顺次，辐射进入所述化合物，前体或者化合物络合物，比如电荷移转络合物的特定的频带，通过使它们转为受激态，以通过分解所述的络合物促进所述的化合物蒸发。然而所述的络合物特别也是足够稳定的，以在给定条件下蒸发而不分解，或者施加到所述的基材上。更不用说，也可以使用其它适当的方法实施所述的掺杂。

因此以这种方法可以制备本发明的适于各式各样用途的有机半导体 n-掺杂层。

半导体层

利用本发明使用的金属络合物，可以生产半导体层，所述的半导体层也可以任选是直线型的，比如导电路径，触点等等。在这种情况下所述的金属络合物可以与另外的作为基质材料的化合物一起用作 n-掺杂物，所述的掺杂比例是 1:1 或更少。用于本发明所述的金属络合物相对于其他化合物或者组份在每一情况下以高比例存在，因此所述的金属络合物:化合物比例为＞1:1，比如≥2:1，≥5:1，≥10:1，或者≥20:1，或者更高。在每一情况下其他组份是能用作制备掺杂层的基质材料的类型之一，尽管不限制于此。 用于本发明的金属络合物也可以任选以基本上纯材料形式存在，比如纯材料层形式。

含本发明金属络合物的区域，或者基本上或者完全由所述的金属络合物组成的区域，特别是以导电的方式与有机半导体材料和/或无机的半导体材料接触；例如它可以布置在此类基材上。

根据本发明，提到的金属络合物优选用作 n-掺杂物，例如以≤1:1 或者≤1:2 的比例，或者如先前说明的。利用本发明用作 n-掺杂物的金属络合物，例如当富勒烯 C_{60} 用作基质时，可以得到在室温下电导率为

SDC EX. 1002 - 1005/1378

约 10^{-5} S/cm 或者更高，例如 10^{-3} S/cm 或者更高，例如 10^{-1} S/cm 的半导体层。当酞菁锌用作基质时，得到的导电率大于 10^{-8} S/cm，例如 10^{-6} S/cm。迄今为止，不能用有机供体掺杂该基质，因为所述基质的还原电位太低。另一方面，未掺杂的酞菁锌的导电率最大为 10^{-10} S/cm。

更不用说，在每一情况下含有本发明金属络合物的层或者结构可以包含一种或多种此类不同的络合物。

电子器件

使用本发明所述的有机化合物制备可以布置为特别是形式为层或者输电线路径的 n-掺杂有机半导体材料，利用 n-掺杂有机半导体层可以生产含它们的各式各样的电子器件，因此也包括在本发明中。用于本发明的目的，所述的术语“电子器件”也包含光电子设备。利用本发明的化合物，可以有利地改变所述器件有用的电子功能方面的电子特性，比如其电导率，发光特性等等。使用本发明金属络合物作为 n-掺杂物，例如可以改善掺杂层的导电率，和/或掺杂层的触点载流子的注入。

本发明包括特别是有机发光二极管(OLED)，有机太阳能电池，有机二极管，尤其是具有高整流比，比如 10^3-10^7，优选 10^4-10^7 或者 10^5-10^7 的那些，和有机场效应晶体管，它们使用本发明所述的中性金属络合物生产。

在所述的电子器件中，本发明的基于有机基体材料的 n-掺杂层可以存在于以下层状结构中，例如在每一情况下单个层的基层材料或者基质材料优选是有机的：

M-i-n:金属-绝缘体-n-掺杂半导体，其中所述的 M 层形成金属基体触点，例如是 ITO，Au，Ag，Al 等等。顶部触点形成具有 n-掺杂层的欧姆接点，并例如可以由 Al 组成。所述的“i”层代表未掺杂层。

SDC EX. 1002 - 1006/1378

N-i-M：上述关于 M-i-n 结构的公开适用；然而，关于后者的差异是在所述的基材上提供所述的欧姆接点。

P-i-n：p-掺杂半导体－绝缘体-n-掺杂半导体，

N-i-p：n-掺杂半导体－绝缘体-p-掺杂半导体，

“i”同样是未掺杂层，“P”是 P-掺杂层。在这里所述的触点材料是空穴-注入（材料），—在这种情况下，例如在 P-面上提供 ITO 或者 Au 的层或者触点—，或者电子-注入（材料），—在这种情况下，在 n-面上可以提供 ITO，Al 或者 Ag 的层或者触点。

在上述结构中，如果有必要，所述的 i-层也可以省略，因此可以得到具有 p-n 或者 n-p 跃迁的有序层。

然而，本发明的掺杂物的用途不限于上述提到的实施方式；特别是，通过引入另外适当的层可以增补或者修饰所述的层状结构。特别是，在每一情况下利用本发明的 n-掺杂物可以构造具有此类有序层的 OLEDs，特别是具有 p-i-n 结构或者一种与其反相的结构。

借助于本发明的 n-掺杂物，例如基于酞菁锌，特别是可以制造金属-绝缘体-n-掺杂半导体类型(m-i-n)的有机二极管—或者也任选 p-i-n 类型—。这些二极管显示出 10^5 及更高的整流比。另外，使用本发明的掺杂物，可以制造具有 p-n 跃迁的电子器件，其中在每一情况下对于 p-掺杂使用如对于 n-掺杂相同的半导体材料(均匀的-p-n 跃迁)，其中本发明的金属络合物用于所述的 n-掺杂半导体材料。此类组件因此也包括在本发明中。

本发明所述的金属络合物可以用于电子器件中，而且可以用于层，导电通路，点接触器中等等，如果后者相对于其它的组件而言占主导地位，例如作为纯材料或者基本上纯材料形式的注入层。

SDC EX. 1002 - 1007/1378

实际的实施方式

根据本发明提供富电子中性金属络合物，其中所述的金属络合物在每一情况下例如是:

具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo,或者 W 的 M-到-(三吡啶)；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo,或者 W 的 M_2hpp_4；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo,或者 W 的 M_2(烷基 $COO)_4$ F，在每一情况下烷基彼此相同或者彼此不同，具有 C_1-C_{10}；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo,或者 W 的 M_2(胍盐)；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, 或者 W 的 M_2(甲脒盐)$_4$；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, 或者 W 的 M_2(羧酸盐)$_4$；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo,或者 W 的 M_2(卤化物)$_4$；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, CO, Ni, Cu, Zn, Mo, 或者 W 的双(η^5-环戊二烯基)-M；具有 M 为 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, 或者 W 的苯-M-(η^5-环戊二烯基)；Fe(配位体)$_2$，其中所述的配位体是具有 E=-C 或者-Ge 或者 - Si-的化合物 20-37 之一，在每一情况下至少一个 R，大于一个或者所有的 R 优选是氢，甲基或者乙基。 取而代之 Fe，在每一情况下所述的中心原子也可以特别是 Cr，Mn，Co，Ni，Cu 或者 Zn，或者 Mo，或者 W。另外，特别是使用所述的化合物 21，22，23，24，其中 R 是氢或者甲基。在这种情况下 E 特别是 - C 或者 - Ge，因此存在相应的双碳烯配位体或者双亚甲锗基配位体。更不用说，任选所述的配位体的一个或多个氢原子可以被其它的残基包括烷基残基取代。

例如也可以制备化合物 11-14，16 之一的金属络合物，其中 R 和 R"在每一情况下是甲基，E 在每一情况下是 S。所述的中心原子是 Fe。或者，在每一情况下所述的中心原子是 Cr，Mn，Co，Ni，Cu，Zn，或者 Mo 或者 W。

一旦制备，所述的金属络合物同时与所述的基质材料蒸发。根据所述的实施方式，在每一情况下所述的基质材料是酞菁锌或者富勒烯

SDC EX. 1002 - 1008/1378

C_{60}。所述的 n-掺杂物和基质材料以这样一种方法蒸发以致于在真空蒸发设备中基材上沉积的层的 n-掺杂物与基质材料的掺杂比例为 1:10。

在每一情况下掺杂有本发明 n-掺杂物的有机半导体材料的层施加到布置在玻璃基板上的 ITO 层(氧化锡铟)上。在已经施加本发明所述的 n-掺杂有机半导体层之后，例如通过蒸汽沉积适当的金属施加金属阴极，以形成有机发光二极管。更不用说，所述的有机发光二极管也可以具有所谓的反相层状结构，所述的层顺序是：玻璃基板－金属阴极-n-掺杂有机层－透明导电的顶层(例如 ITO)。更不用说，取决于所述具体的应用场合，还可以在提到的单个层之间提供其他的层。

实施例 1:

使用常规方法制备中性的钴络合物钴-双(亚苯-1-基-2,6-联吡啶基)(配位体:化合物 29)

在保护气体下将所述的中性络合物密封在安瓿瓶中。在排除氧的条件下，然后蒸发器源充满该材料。用掺杂物掺杂层：在 ZnPc 用作基质材料的情况下，通过基质和掺杂物的混合蒸发得到 1:10 的基质材料掺杂比例。在具有以这种方法掺杂的 ZnPc 层的薄膜场效应晶体管中，发现正极栅电压的源漏电流增加。这证明在所述的 ZnPc 层中电子作为大多数载流子存在。以这种方法，显然它的确是 n-掺杂半导体材料。

相同的加以必要的变更也可以适用到所述的钌络合物，Ru-双-(吡啶-2,6-二-(1H2H-N-咪唑啉基-))(配位体:化合物 23，E=-C-)。

实施例 2:

用所述的金属络合物[$CR_2(hpp)_4$]掺杂锌酞菁(ZnPc)的层。通过所述的 ZnPc 基质和所述的掺杂物 $CR_2(hpp)_4$ 在高真空中混合蒸发制造所述的掺杂层。在所述的基质中的掺杂物浓度是 1.9mol%。所述的掺杂物升华温度是 160℃。所述的掺杂层显示 4×10^{-6} S/cm 的高电导率。通过在 70℃固化所述的层，可以将导电率增加到 6×10^{-5} S/cm。所述的电导活

SDC EX. 1002 - 1009/1378

化能是 0.27ev。

实施例 3:

用金属络合物二茂钴掺杂富勒烯 C60 的层。首先，通过在高真空中升华制造所述的富勒烯的纯材料层。那个层具有 1×10^{-7} S/cm 的低导电率。所述的掺杂层然后放置在容器中，其中有充满二茂钴的蒸发器。容器充满氮。所述的二茂钴在那个容器中进行热升华。沉积在富勒烯层表面上的二茂钴导致在那里形成薄的高度掺杂层。在所述的方法中在所述的层中测定的交叉电流增加 3 个数量级。所述高度掺杂的层的电导率因此至少为 1×10^{-4} S/cm。以这种方法掺杂的富勒烯层然后转移回到所述的真空室。在那里，继续测定高电导率至少为 2×10^{-5} S/cm。以这种方法，证明由于掺杂富勒烯，观察到的电导率的确增加，原因是任何可能形成的纯的中性二茂钴的层，由于它们在高真空中的蒸汽压力而不稳定。

SDC EX. 1002 - 1010/1378

(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
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/086251 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: H01L 51/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/000372

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. März 2005 (03.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 954.0 3. März 2004 (03.03.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **NOVALED GMBH** [DE/DE]; Tatzberg 49, 01307 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WERNER, Ansgar** [DE/DE]; Altenberger Strasse 20, 01277 Dresden (DE). **KÜHL, Olaf** [DE/DE]; Mittelstrasse 10, 04416 Markkleeberg (DE). **GESSLER, Simon** [DE/DE]; Hauptstrasse 79, 69117 Heidelberg (DE). **HARADA, Kentaro** [DE/DE]; Blumenstrasse 90, 01307 Dresden (DE). **HARTMANN, Horst** [DE/DE]; Wollnerstrasse 4, 01326 Dresden (DE). **GRÜSSING, Andre** [DE/DE]; c/o Novaled GmbH, Tatzberg 49, 01307 Dresden (DE). **LIMMERT, Michael** [DE/DE]; Berggiesshüblerstr. 9, 01277 Dresden (DE). **LUX, Andrea** [DE/DE]; Heynahtstrasse 1, 01309 Dresden (DE).

(74) Anwälte: **SCHOLZ, Volker** usw.; Boehmert & Boehmert, Holleralle 32, 28209 Bremen (DE).

(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, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF A METAL COMPLEX AS N-DOPANT FOR AN ORGANIC SEMICONDUCTING MATRIX MATERIAL, ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL AND ELECTRONIC COMPONENT, AS WELL AS DOPANT AND LIGAND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES METALLKOMPLEXES ALS N-DOTAND FÜR EIN ORGANISCHES HALBLEITENDES MATRIXMATERIAL, ORGANISCHES HALBLEITERMATERIAL UND ELEKTRONISCHES BAUTEIL, SOWIE DOTAND UND LIGAND UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the use of a metal complex as n-dopant for doping an organic semiconducting matrix material for modifying the electrical properties of the same, wherein the compound represents an n-dopant with regard to the matrix material. The aim of the invention is to provide n-doped organic semiconductors for matrix materials that have little reduction potential while achieving high conductivities. According to the invention, a neutral electron-rich metal complex having a central atom as the preferably neutral or charged transition metal atom having a valence electron number of at least 16 is used as the dopant compound. The complex can especially be multinuclear and comprises at least one metal-metal bond. At least one ligand can form a Pi complex with the central atom, or can be a bridging ligand, especially hpp, a borate, carborane or triazacycloalkane or comprise at least one carbanion carbon atom or a bivalent atom selected from the group including C (carbene), Si (silylene), Ge (germylene), Sn, Pb. The invention also relates to novel n-dopants and methods for producing them.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften desselben, wobei die Verbindung bezüglich des Matrixmaterials einen n-Dotanden darstellt. Um n-dotierte organische Halbleiter auch bei Matrixmaterialien mit geringem Reduktionspotential unter Erzielung hoher Leitfähigkeiten bereitzustellen, wird vorgeschlagen, als Dotandenverbindung einen neutralen elektronenreichen Metallkomplex mit einem Zentralatom als vorzugsweise neutrales oder geladenes Übergangsmetallatom mit einer Valenzelektronenzahl von zumindest 16 einzusetzen. Der Komplex kann insbesondere mehrkernig sein und zumindest eine Metall-Metall-Bindung aufweisen. Zumindest ein Ligand kann mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex bilden, ein Brückenligand, insbesondere hpp sein, ein Borat, Carboran oder Triazacycloalkan sein oder zumindest ein Carbanionkohlenstoffatom oder ein zweibindiges Atom ausgewählt aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen), Sn, Pb enthalten. Ebenfalls betrifft die Erfindung neue n-Dotanden und Verfahren zu ihrer Herstellung.

WO 2005/086251 A2

SDC EX. 1002 - 1011/1378

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, 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).

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.

Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand für ein organisches halbleitendes Matrixmaterial, organisches Halbleitermaterial und elektronisches Bauteil, sowie Dotand und Ligand und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Metallkomplexes als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften desselben, wobei die Verbindung bezüglich des Matrixmaterials einen n-Dotanden darstellt, sowie ein organisches halbleitendes Material enthaltend ein organisches Matrixmaterial und einen Metallkomplex als n-Dotanden sowie ein elektronisches Bauelement mit einem organischen halbleitenden Material, welches mit einem Metallkomplex als n-Dotanden dotiert ist. Die Erfindung betrifft ferner n-Dotanden sowie Liganden und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bekannt, organische Halbleiter durch Dotierung hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften, insbesondere ihrer elektrischen Leitfähigkeit, zu verändern, wie dies auch bei anorga-

SDC EX. 1002 - 1013/1378

nischen Halbleitern wie Siliciumhalbleitern der Fall ist. Hierbei wird durch Erzeugung von Ladungsträgern im Matrixmaterial eine Erhöhung der zunächst recht niedrigen Leitfähigkeit sowie je nach Art des verwendeten Dotanden eine Veränderung im Fermi-Niveau des Halbleiters erreicht. Eine Dotierung führt hierbei zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten, wodurch ohmsche Verluste verringert werden, und zu einem verbesserten Übergang der Ladungsträger zwischen Kontakten und organischer Schicht. Anorganische Dotanden sind bei organischen Matrixmaterialien aufgrund ihrer hohen Diffusionskoeffizienten meist nachteilig, da sie die Funktion und Stabilität der elektronischen Bauelemente beeinträchtigen. Ferner ist es bekannt, Dotanden über chemische Reaktionen in dem halbleitenden Matrixmaterial freizusetzen, um Dotanden bereitzustellen. Das Oxidationspotential der derart freigesetzten Dotanden ist jedoch für verschiedene Anwendungsfälle wie insbesondere für organische Leuchtdioden (OLED) oftmals nicht ausreichend. Ferner werden bei Freisetzung der Dotanden auch weitere Verbindungen und/oder Atome, beispielsweise atomarer Wasserstoff, erzeugt, wodurch die Eigenschaften der dotierten Schicht bzw. des korrespondierenden elektronischen Bauelementes beeinträchtigt werden.

Ferner haben als Dotanden verwendete organische Verbindungen oftmals ein nicht ausreichend niedriges Oxidationspotential für den jeweiligen Anwendungsfall.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Metallkomplexe als n-Dotanden zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, insbesondere zur Herstellung elektronischer Bauelemente anzugeben, die insbesondere auch zur Herstellung von Elektronentransportmaterialien für organische Leuchtdioden (OLED) ausreichend niedrige Oxidationspotentiale aufweisen, ohne störende Einflüsse auf das Matrixmaterial zu haben, und eine wirksame Erhöhung der Ladungsträgeranzahl in dem Matrixmaterial bewirken und vorzugsweise vergleichsweise einfach handhabbar sind. Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung, geeignete Li-

ganden und Verfahren zur Herstellung der Dotanden bereitzustellen.

Diese Aufgaben werden durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche, insbesondere durch die Verwendung von neutralen elektronenreichen Metallkomplexen gelöst. Ferner wird die Aufgabe durch die Bereitstellung eines organischen halbleitenden Materials mit einer Verbindung eines solchen neutralen elektronenreichen Metallkomplexes als n-Dotand gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Dadurch, dass ein elektronenreicher Metallkomplex in neutraler Form als n-Dotand gegenüber dem organischen halbleitenden Matrixmaterial eingesetzt wird, liegt ein wesentlich stärkerer Donor vor, als bei bisher bekannten organischen Donorverbindungen. Ferner können durch die Bereitstellung eines neutralen elektronenreichen Metallkomplexes gegenüber anderen n-Dotanden in Form organischer Verbindung die Donor-Eigenschaften der Verbindung durch Auswahl eines geeigneten Zentralatoms und damit deren Oxidationspotential variiert werden. Die erfindungsgemäßen n-Dotanden weisen somit vorzugsweise ein sehr niedriges Oxidationspotential auf. Vorzugsweise weist der Komplex wenigstens einen organischen Liganden auf, ohne hierauf beschränkt zu sein. Insbesondere kann durch die erfindungsgemäßen n-Dotanden die Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten wesentlich erhöht und/oder der Übergang der Ladungsträger zwischen Kontakten und organischer Schicht bei Anwendungen als elektronisches Bauelement wesentlich verbessert werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Metallkomplexe stellen vorzugsweise isolierte Moleküle dar, die somit vorzugsweise in der jeweiligen halbleitenden Schicht als isolierte Moleküle vorliegen, die nicht durch chemische Bindungen untereinander und/oder an eine Matrix und/oder an eine andere Komponente fixiert sind. Vorzugsweise werden die Valenzelektronen der Metallzentralatome, abgesehen von den dem Metallatom unmittelbar zuzuordnen-

SDC EX. 1002 - 1015/1378

den Valenzelektronen des Komplexes, somit im wesentlichen oder vollständig von den Liganden des Komplexes und den Metallatomen des Komplexes, die innerhalb der durch die Liganden gebildeten vorzugsweise zumindest im wesentlichen geschlossenen Koordinationssphäre angeordnet sind, bereitgestellt. Vorzugsweise sind sämtliche Metallatome des Komplexes oder sämtliche Metallatome eines äußeren Sphäre des Metallkomplexes an nichtmetallische Liganden, vorzugsweise organische Liganden, koordiniert. Es versteht sich, dass einzelne Metallkomplexe jeweils untereinander oder mit anderen Komponenten wie dem Matrixmaterial gebunden sein können, um gegebenenfalls die Metallkomplexe zu immobilisieren. Hierzu können beispielsweise die Liganden geeignete funktionelle Gruppen aufweisen, die miteinander verbindbar sind, beispielsweise ungesättigte Gruppen, die miteinander unter Bildung eines Oligomeren oder Polymeren linear oder verzweigt reagieren können.

Das komplexierte Zentralatom kann eine formale Valenzelektronenzahl VE von 16 oder mehr aufweisen, beispielsweise 18 oder 19 oder 20 oder 21 oder mehr Valenzelektronen. Das Zentralatom kann hierbei insbesondere ein Metallatom der ersten Übergangsmetallperiode, ein Metallatom der zweiten Übergangsmetallperiode oder ein Metallatom der dritten Übergangsmetallperiode darstellen. Unabhängig hiervon oder in Kombination hiermit können die erfindungsgemäßen Komplexe zumindest zweikernige Komplexe mit zumindest einer Metall-Metall-Bindung zwischen den Zentralatomen sein, wodurch jeweils besonders elektronenreiche Metallkomplexe mit einer hohen Elektronendichte am Zentralatom des Metallkomplexes bereitgestellt werden können.

Besonders bevorzugt ist als Zentralatom des elektronenreichen Metallkomplexes ein neutrales oder geladenes Übergangsmetallatom. Das Zentralatom kann beispielsweise ein Metallatom aus der Gruppe der ersten Übergangsmetallperiode (Scandium bis Zink) sein, oder ein Metall der zweiten Übergangsmetallperiode (Yttrium bis Cadmium), z.B. Rhodium, Palladium, Silber und Cad-

SDC EX. 1002 - 1016/1378

mium sein, oder ein Metall der dritten Übergangsmetallperiode, einschließlich jeweils Lanthaniden und Actiniden. Das Zentralatom kann insbesondere ein Metall der 7. bis 10. Gruppe sein. Das Übergangsmetall des mindestens einen Zentralatoms kann auch jeweils eines der folgenden Elemente sein: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nd, Ta, Mo, W, Rh, Ir, Pd, Pt. Besonders bevorzugt ist das Übergangsmetallatom ausgewählt aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni. Ferner kann das Übergangsmetallatom ausgewählt sein aus der Gruppe Cr, Mo, W. Das Übergangsmetallatom kann auch ausgewählt sein aus der Gruppe V, Nb, Ta oder aus der Gruppe Ir, Pt, Au, Hg. Für verschiedene Anwendungszwecke sind jedoch auch Metallkomplexe mit einer geringeren formalen Valenzelektronenzahl am Metallzentralatom des Komplexes bzw. mit einer niedrigeren Elektronendichte am Metallzentralatom einsetzbar.

Das Übergangsmetallatom kann in dem erfindungsgemäß verwendeten neutralen Metallkomplex als Neutralatom vorliegen oder als geladenes Übergangsmetallatom, vorzugsweise mit einer Formalladung von 0 bis 3, beispielsweise einer Formalladung von 0, 1 oder 2, wobei das Zentralatom insbesondere ein Atom der ersten Übergangsmetallperiode darstellen kann. Die Ladung des Zentralatoms, welches ein Atom der ersten, zweiten oder dritten Übergangsmetallperiode darstellen kann, kann auch von 0 verschieden sein.

Zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche an das Zentralatom bindende Ligandenatome (Donoratom) können verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom sein, welches Bestandteil eines aromatischen 6-gliedrigen Ringes ist, in welchem das Stickstoffatom eine Doppelbindung zu einem benachbarten Atom, insbesondere einem Kohlenstoffatom, aufweist. Als derartige Liganden sind in der Komplexchemie oftmals Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin oder Pyrazin eingesetzt. Zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche an das Zentralatom bindende Ligandenatome können gegebenenfalls auch verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom

eines 5-gliedrigen Ringes sein, beispielsweise einem Pyrrol- oder Imidazolring. Der aromatische Ring des Substituenten kann in diesen Fällen jedoch ein nicht koordinierendes Stickstoffatom aufweisen oder einen Substituenten mit einem N-Atom. Insbesondere kann mindestens ein an mindestens ein Zentralatom bindendes Ligandatom vorhanden sein, welches verschieden von dem Stickstoffatom eines Pyridins, 2,2';6',2''-Terpyridins oder 2,2'-Bipyridins, insbesondere verschieden von 4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2'-bipyridin ist. Das oben gesagte kann jeweils für substituierten oder unsubstituierten Liganden gelten. Insbesondere kann das oben Gesagte für Cr- oder Ru—Komplexe gelten. Es versteht sich jedoch, dass derartige Liganden nicht generell von der Erfindung ausgeschlossen sind, gegebenenfalls können ein, zwei oder mehr oder sämtliche Donoratome die oben genannten Eigenschaft aufweisen.

Insbesondere kann auch mindestens ein Ligand zumindest zweizähnig oder dreizähnig sein und zumindest ein, zwei oder mehr an ein Zentralatom bindende Donoratome des Liganden können verschieden von Stickstoff sein.

Zumindest ein, zwei oder mehr Donoratome des zumindest einen Liganden oder 1, 2, 3 oder 4 oder mehr oder sämtliche Donoratome des Komplexes können beispielsweise ein sp^3-konfiguriertes Stickstoffatom, beispielsweise das Stickstoffatom eines substituierten oder unsubstituierten Alkylaminrestes sein, das von dem oben Gesagten nicht mit erfasst ist. Gegebenfalls sind ein, zwei oder mehr, beispielsweise 3, 4 oder sämtliche der an zumindest ein Zentralatom des neutralen Metallkomplexes bindenden Ligandenatome verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom oder generell verschieden von Stickstoff. Unabhängig hiervon oder gleichzeitig können ein, zwei, drei, vier oder mehr oder sämtliche Donoratome zumindest eines oder sämtlicher Zentralatome des Komplexes verschieden von Sauerstoff sein, ohne dass dies zwingend ist.

SDC EX. 1002 - 1018/1378

Vorzugsweise ist zumindest ein an das Zentralatom bindendes Ligandenatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te und gegebenenfalls auch O, wobei 2, 3, 4 oder mehr oder sämtliche der an das Zentralatom bindenden Ligandenatome aus dieser Gruppe ausgewählt sein können. Vorzugsweise sind zumindest 1, 2, 3 oder 4 oder mehr oder sämtliche der Donoratome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, C, Si, Ge, Sn, S, P, Se, As, Sb, Te (gegebenenfalls einschließlich N), insbesondere ausgewählt aus der Gruppe B, C, S, P, Se (gegebenenfalls einschließlich N). Es versteht sich, dass zumindest eines der Ligandenatome jeweils zusätzlich auch ausgewählt sein kann aus der Gruppe Si, Ge, Sn, As, Sb, Te.

Zumindest 1, 2, 3 oder 4 oder mehr, insbesondere auch sämtliche der an das Zentralatom bindenden Ligandenatome können eine niedrigere Elektronegativität als Stickstoff (Elektronegativität nach Allred-Rochow für N: 3,07) aufweisen.

Es versteht sich, dass die obigen Ausführungen bezüglich der an das Zentralatom bindenden Ligandenatome (Donoratome) für einkernige Metallkomplexe gelten, aber auch für mehrkernige Metallkomplexe, bei welchen das an das Zentralatom bindende Ligandenatom an nur ein Zentralatom aber auch an beispielsweise zwei oder drei Zentralatome im Falle eines mehrkernigen Komplexes binden kann. Der jeweilige Ligand kann hierbei ein einzähniger Ligand sein oder auch ein zwei-, drei- oder mehrzähniger Ligand, wobei verschiedene Ligandenatome an unterschiedliche Metallatome des erfindungsgemäßen Metallkomplexes binden und hierbei beispielsweise Brückenliganden ausbilden können. Es versteht sich ferner, dass im Fall von mehrkernigen Metallkomplexen mit vorzugsweise zwei aber auch drei oder mehr Zentralatomen, die jeweils vorzugsweise Übergangsmetallatome sind, die neutral oder geladen sein können, Metall-Metall-Bindungen zwischen zwei oder mehr Zentralatomen existieren können. Diese Metall-Metall-Bindungen können bezüglich der Valenzelektronen

SDC EX. 1002 - 1019/1378

formal einer Einfachbindung aber gegebenenfalls auch einer Metall-Metall-Mehrfachbindung entsprechen, eine Metall-Metall-Bindung kann jedoch auch bereits dann vorliegen, wenn die Elektronendichte zwischen den Metallatomen kleiner als die für eine Metall-Metall-Einfachbindung ist. Es versteht sich, dass die weiteren Metallatome eines mehrkernigen Metallkomplexes nicht als Ligandatom im Sinne der Erfindung aufzufassen sind.

Zumindest 1, gegebenenfalls auch 2, 3 oder 4 oder mehr oder sämtliche Donoratome des Metallkomplexes können Bestandteil eines heterocyclischen ungesättigten Ringes sein, wobei vorzugsweise das Heteroatom das zu dem Zentralatom des Metallkomplexes bindende Atom ist. Das Heteroatom kann insbesondere ein N, S, P oder Se-Atom sein, gegebenenfalls aber auch ein O-Atom, ohne hierauf beschränkt zu sein. Gegebenenfalls kann der heterocyclische ungesättigte Ring weitere Heteroatome aufweisen, die auch von dem ersten Heteroatom verschieden sein können. Der Metallkomplex kann 1, 2, 3, 4 oder mehr oder sämtliche Ligandenatome als Bestandteil eines derartigen heterocyclischen ungesättigten Ringes aufweisen. Der heterocyclische ungesättigte Ring kann 5, 6 oder 7 Ringatome aufweisen, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Vorzugsweise sind 1, 2, 3, 4 oder mehr oder sämtliche Donoratome des Komplexes Bestandteil eines aromatisches Ringes oder eines konjugierten, beispielsweise mesomeren, Systems des Liganden, wobei das Donoratom z.B. an ein oder zwei mehrfachgebundene Atome binden kann.

Im Folgenden seien einige vorteilhafte Verbindungsklassen näher beschrieben:

Pi-Komplexe

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform bildet zumindest ein Ligand des neutralen Metallkomplexes mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex. Der Ligand des Pi-Komplexes kann mit einer Mehr-

SDC EX. 1002 - 1020/1378

fachbindung, d. h. einer Doppelbindung oder einer Dreifachbindung an das Zentralatom koordinieren, wobei die Mehrfachbindung beispielsweise eine C-C, C-O, C-N, S-O, N-O darstellen kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Der den Pi-Komplex bildende Ligand kann ein mesomeres oder aromatisches System aufweisen, welches der Pi-Komplex mit dem Zentralmetallatom bildet. Der Pi-Komplex kann beispielsweise einen 2-Elektronendonor wie beispielsweise eine Doppel- oder Dreifachbindung, einen 3-Elektronendonor wie beispielsweise eine Allylgruppe oder eine η^3-1-3-Cyclohexinyl-Gruppe, einen 4-Elektronen-Donor wie beispielsweise eine Butadien oder Cyclobutadiengruppe, einen 5-Elektronen-Donor wie beispielsweise eine η^5-1-5-Cyclohexadienyl-Gruppe oder insbesondere eine 6-Elektronen-Donorgruppe wie beispielsweise ein Benzolkern, ein Cyclopentadienylanion, ein Cycloheptatrienylkation, Cycloheptatrienyltrianion, Cyclooktadienyldianion oder dergleichen beinhalten. Es versteht sich, dass der Komplex auch zwei oder mehr Liganden aufweisen kann, die mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex bilden. Insbesondere kann der Komplex zwei mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex bildende Liganden umfassen, die das Zentralatom insbesondere linear koordinieren können. Es versteht sich, dass der Pi-Komplex auch weitere Liganden umfassen kann, die nicht über ein Pi-Elektronensystem mit dem Zentralatom koordinieren. Derartige Liganden können beispielsweise Carbonyl, Phosphine oder dergleichen sein, ohne hierauf beschränkt zu sein. Es versteht sich ferner, dass der Pi-Komplex auch zwei oder gegebenenfalls mehr über ein Pi-Bindungssystem mit dem Zentralatom koordinierende Liganden aufweisen kann, wobei diese Liganden verschieden voneinander sind, insbesondere bezüglich der Anzahl der Elektronen des Pi-Elektronensystems und/oder bezüglich der Anzahl der koordinierenden Atome, insbesondere der Anzahl der Ringatome im Falle aromatischer Pi-Komplexe. So kann das Zentralatom beispielsweise durch einen Pi-Benzol-Liganden und/oder einen Pi-Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert sein oder durch zwei Pi-Cyclopentadienyl-Liganden oder zwei Pi-Benzolliganden wie z.B. Dibenzoleisen, die unterschiedlich substituiert sind,

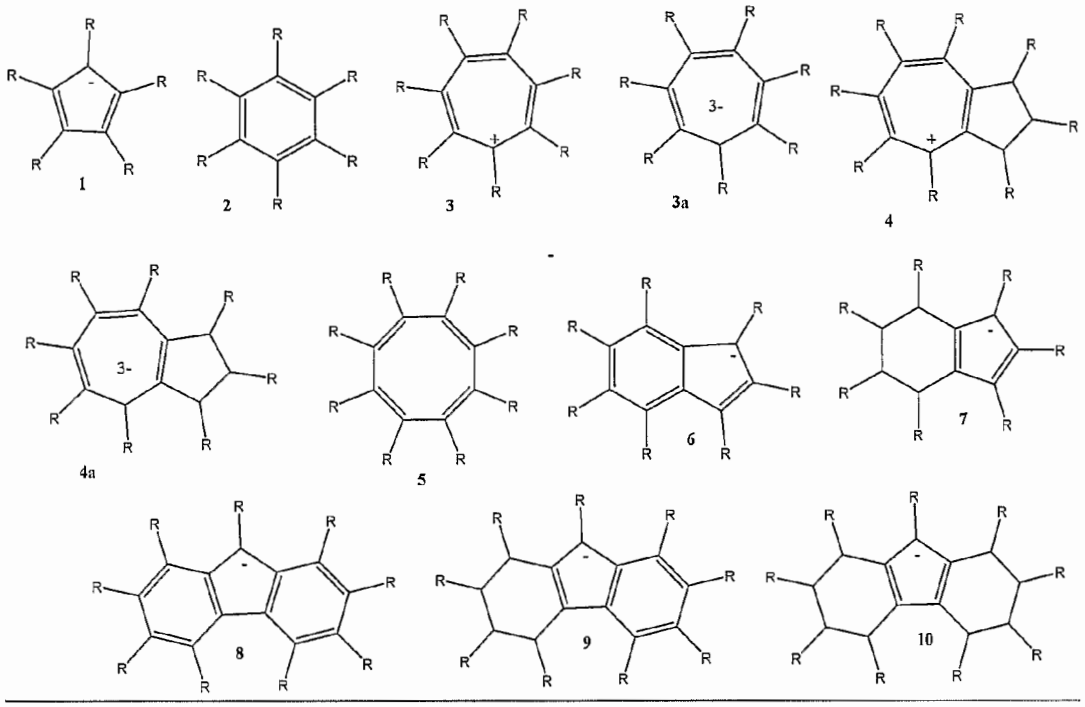
SDC EX. 1002 - 1021/1378

oder durch einen Cyclopentadienyl oder Benzo-Liganden einerseits und einen über eine Doppel- oder Dreifachbindung komplexierenden Liganden andererseits, wobei die Doppel- oder Dreifachbindung gegebenenfalls auch ein Heteroatom aufweisen kann. Die Biscyclopentadienylkomplexe können als Pi-Komplexe η^5-Komplexe sein, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Allgemein können einer, mehrere oder sämtliche Liganden des Komplexes ausgewählt sein aus der Gruppe **1-10** (mit Verbindung **5** insbesondere als einfach oder zweifach geladenes Anion oder Kation).

In den Stammverbindungen **1-10** können eine oder mehrere oder eventuell auch sämtliche C, CR, CR_2, C^-, CR^-, CR_2^- Gruppen isoelektronisch oder nicht isoelektronisch durch entsprechende gleiche oder verschiedene Heteroatome substituiert werden. Insbesondere können eine oder mehrere der Gruppen CR oder C^- ersetzt sein durch P. Gleichzeitig oder alternativ können eine oder mehrere der Gruppen CR_2 oder CR^- ersetzt sein durch S. Als Heteroatome können folgende Elemente zum Einsatz kommen: B, Al, Ga, In, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te, gegebenenfalls auch ohne O. Insbesondere können die Heteroatome ausgewählt sein aus der Gruppe B, Al, Ga. Ferner können die Heteroatome ausgewählt sein insbesondere aus der Gruppe N, P, As, Bi, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As. Ferner können die Heteroatome ausgewählt sein aus der Gruppe Si, Ge, Sn, Pb, insbesondere aus der Gruppe Si, Ge. Des Weiteren können die Heteroatome ausgewählt sein aus der Gruppe O, S, Se, Te, insbesondere aus der Gruppe O, S, Se. Insbesondere können die Heteroatome aus den genannten Gruppen auch jeweils Atome der dritten Hauptgruppenperiode (Ordnungszahlen insbesondere zwischen 13 und 16) oder der vierten Hauptgruppenperiode (Ordnungszahlen insbesondere zwischen 31 und 34) sein.

SDC EX. 1002 - 1022/1378



Die Reste R in den Stammverbindungen **1-10** können gleich oder verschieden sein, offenkettig oder Bestandteil eines Ringes oder Ringsystems sein und sind vorzugsweise ausgesucht aus: Alkyl, einschließlich Cycloalkyl, Aryl, obigen Heteroatomen. Die Alkyl- bzw. Arylgruppen können ganz oder teilweise mit einem oder mehreren, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus obiger Liste substituiert sein. Es versteht sich, dass die obigen Reste R aber auch ganz allgemein Reste gemäß der Erfindung solche mit einem +I-Effekt und/oder +M-Effekt auf einen ungesättigten oder aromatischen Ring sein können (oder P anstelle von N). Allgemein können auch die Reste R in erfindungsgemäßen Verbindungen auch ungesättigte Gruppen aufweisen, z.B. mit C=C, C=N Bindungen oder dergleichen.

Das Zentralatom der Komplexe kann jeweils ausgewählt sein aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn oder ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, besonders bevorzugt solche ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni, beispielsweise Komplexe mit Fe oder Co. Das Zentralatom kann auch ein anderes Metallatom der Gruppen 6 oder 7 bis 10 darstellen.

SDC EX. 1002 - 1023/1378

Insbesondere können jeweils 1, 2 oder sämtliche der Liganden Cyclopentadienyl oder Benzol sein oder ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 3, 4 und 5 oder ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 6, 8 und 9, insbesondere auch die Verbindung 8 sein, oder ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 7, 10, wobei die Liganden jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können.

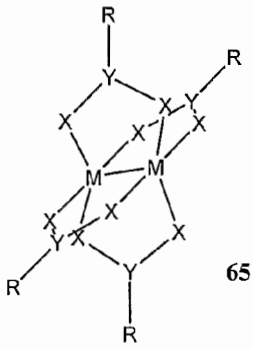
Paddlewheel-Komplexe und mehrkernige Komplexe allgemein

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Metallkomplex ein mehrkerniger Metallkomplex. Insbesondere kann der Metallkomplex ein mehrkerniger Metallkomplex mit zumindest einem, zwei, drei oder vier oder gegebenenfalls auch mehr Liganden sein, die an zumindest zwei Metallzentralatome binden. Der Metallkomplex kann hierbei auch eine, zwei oder mehr Metall-Metall-Bindungen aufweisen, die jeweils Metall-Metall-Einfachbindungen oder Metall-Metall-Mehrfachbindungen darstellen können. Der mehrkernige Komplex kann zwei, drei oder auch vier oder mehr Metallzentralatome aufweisen. Vorzugsweise enthält der Komplex nicht mehr als 20 oder nicht mehr als 10 Metallatome oder nicht mehr als 6 oder 4, insbesondere nicht mehr als 3 Metallatome. Die Metallkomplexe stellen jeweils vorzugsweise isolierte Moleküle dar. Mehrkernige Komplexe können insbesondere Carbonyl- oder Cyclopentadienyl-Komplexe sein.

Die Metallatome mehrkerniger Metallkomplexe sind vorzugsweise überwiegend oder sämtlich Übergangsmetallatome, insbesondere der 6ten oder 7ten bis 10ten Gruppe, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W.

Ein derartiger Metallkomplex kann beispielsweise ein sogenannter Paddlewheel-Komplex 65 sein, wobei zwei Metallzentralatome, insbesondere Übergangsmetallzentralatome durch 1, 2, 3, 4 oder mehr zweizähnige Liganden, die an beide Metallzentralatome jeweils ein Ligandenatom binden, überbrückt werden. Die Metall-

atome sind hierbei zumeist 4-fach oder gegebenenfalls auch 5-fach oder höher koordiniert:



65

Eines oder beide Metallzentralatome M können wahlweise auch jeweils unabhängig voneinander mit zumindest einem weiteren Liganden komplexiert sein, wie beispielsweise Carbonyl, Phosphin oder andere, die insbesondere axial (terminal) zu der M-M-Bindung angeordnet sein können.

Insbesondere können die mehrkernigen Metallkomplexe mindestens ein Atom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, insbesondere ein Atom aus der Gruppe Fe, Co, Ni oder mindestens ein Atom ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, insbesondere auch Mo, W aufweisen, wobei vorzugsweise sämtliche Zentralatome des neutralen Metallkomplexes identisch sind. Generell kann M ein beliebiges Metallatom, insbesondere ein Übergangsmetallatom sein, beispielsweise ein Übergangsmetallatom der ersten, der zweiten oder der dritten Übergangsmetallperiode oder ein Atom der 6ten oder 7ten bis 10ten Übergangsmetallgruppe. Beide Metallatome M können hierbei jeweils gleich oder verschieden voneinander sein.

Anstelle des zweizähnigen, beide Metallzentralatome miteinander überbrückenden Liganden RYX_2, können auch ein oder mehrere der Brückenliganden durch einzähnige Liganden ersetzt sein, beispielsweise durch Carbonyl, RCN, substituierte oder unsubstituierte Phosphine oder andere, wobei der Substituent R ein belie-

SDC EX. 1002 - 1025/1378

biger organischer Rest einschließlich Wasserstoff, insbesondere auch ein Kohlenwasserstoffrest oder ein substituierter oder unsubstituierter Alkylrest, im besonderen ein Alkylrest mit C1 bis C10, insbesondere C1 bis C4 oder bis C6, sein kann.

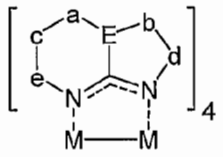
Mindestens ein, mehrere oder sämtliche der an das Metallatom bindenden Ligandatom(e) X kann(können) ausgewählt sein aus der Gruppe F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P, beispielsweise Halogen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe O, S, Se, N, P, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe S, Se, N, P, wobei mindestens ein, zwei, drei oder vier oder sämtliche Ligandatome von N verschieden sein können. X kann jedoch auch ein anderes geeignetes Atom sein. Die verschiedenen an das Metallatom bindenden Atome X können innerhalb eines Liganden oder innerhalb des Komplexes gleich oder verschieden sein. Es können somit auch unterschiedliche Liganden L, L' als zweizähnige, die beiden Metallatome überbrückende, Liganden eingesetzt werden. Das Atom Y ist vorzugsweise ein Hauptgruppenelement, insbesondere ein zwei, drei- oder vierbindiges Hauptgruppenelement. Das Atom Y ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe B, C, N, O, Si, P, S, As, Se, Sb, Te, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe O, S, Se, N, P, C, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe S, Se, N, P (gegebenenfalls auch O), ohne auf diese beschränkt zu sein.

Vorzugsweise ist zumindest ein Ligand, zwei, mehrere oder sämtliche Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine einschließlich deren Anionen, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Pyrimido[1,2-a]pyrimidine oder deren Anionen, insbesondere hpp (hpp: Anion von 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin), und Guanidinate, gegebenenfalls auch Diketonate. Die Liganden können hierbei jeweils gleich oder verschieden voneinander sein. Insbesondere ist mindestens ein Ligand ein Carboxylat, ein Formamidinat, ein Pyrimido-Pyrimidin, insbesondere hpp, oder ein Guanidin. Insbesondere sind sämtliche Liganden

des Komplexes jeweils ein Carboxylat, ein Formamidinat, ein Pyrimido-Pyrimidin, insbesondere hpp, oder ein Guanidin, wobei sämtliche Liganden des Komplexes vorzugsweise gleich sind. Besonders bevorzugt sind die Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine und Guanidinate. Die Gruppen Y aber auch X, im speziellen die Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine und Guanidinate, gegebenenfalls auch Diketonate können jeweils substituiert oder unsubstituiert sein, beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Alkylreste oder Kohlenwasserstoffreste aufweisen, beispielsweise jeweils mit C1 bis C10 oder höher, insbesondere C1 bis C6 oder C2 bis C4, oder andere Substituenten.

An dieser Stelle aber auch generell im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Begriff „Alkylrest" auch Cycloalkylreste, insbesondere Cycloheptyl-, Cyclohexyl- oder Cyclopentylreste.

Aus der oben genannten Aufzählung sind die Strukturtypen 65a, 65b, 65c und 65d bevorzugt, die im Folgenden näher beschrieben werden:



Typ 65a

wobei

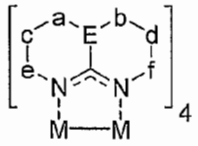
- die Strukturelemente a-e die Bedeutung: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$ und e = $-CR_9R_{10}-$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 und R_{10} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20},Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sind, vorzugsweise sind R_1, R_3, R_5, R_7, R_9 = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-

SDC EX. 1002 - 1027/1378

C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, $-NR_2$ oder $-OR$, oder

- wahlweise a oder b oder e oder d NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und d oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- bei c C durch Si ersetzt ist,
- wobei die Bindungen b-d und c-e oder b-d und a-c gleichzeitig oder unabhängig voneinander ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo;

SDC EX. 1002 - 1028/1378



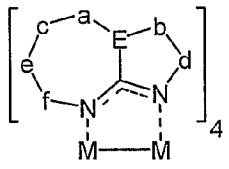
Typ 65b

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a= $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ und f = $CR_{11}R_{12}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} Wasserstoff, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sind, vorzugsweise sind R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, wobei hiervon die Struktur 65b mit R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} = H ausgenommen ist, oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder

SDC EX. 1002 - 1029/1378

- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall, vorzugsweise W oder Mo ist;



Typ 65c

wobei

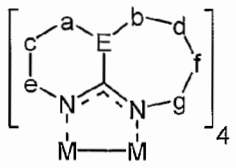
- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ und f = $CR_{11}R_{12}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder $-OR$ sein kann; vorzugsweise ist R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit

SDC EX. 1002 - 1030/1378

C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, oder

- bei c oder e C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder d oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und d oder b und f NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d, aber nicht gleichzeitig a-c, c-e und e-f und nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig c-e und e-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo; oder

SDC EX. 1002 - 1031/1378



Typ 65d

- wobei die Strukturelemente a-g die Bedeutung: a = -CR_1R_2-, b = -CR_3R_4-, c = -CR_5R_6-, d = -CR_7R_8-, e = -CR_9R_{10}-, f = $CR_{11}R_{12}$ und g = $CR_{13}R_{14}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} und R_{14} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11}, R_{13} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12}, R_{14} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, oder
- bei c, d und f, jedoch nicht d und f gleichzeitig, C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder g NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und g oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e, und nicht gleichzeitig b-d, d-f und f-g, und nicht gleichzeitig b-d und d-f, und nicht gleichzeitig d-f und f-g, ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein

SDC EX. 1002 - 1032/1378

können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder

- die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo.

Für die Reste R in den Strukturen 65a-65d sind die Definitionen für die Struktur 65, wie oben beschrieben, einsetzbar.
Erfindungsgemäß sind auch die Liganden, die zur Herstellung der Strukturen 65a-65d eingesetzt werden.

Weitere Komplexliganden

Vorzugsweise sind zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche der Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Borate, Carborane, Triazacycloalkane, Triazacycloalkene, Pyrrole, Thiophene, Pyrazole, Imidazole, Thiazole, Oxazole, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine. Insbesondere sind zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Borate, Carborane. Es können mindestens einer, mehrere oder sämtliche der Liganden ausgewählt sein aus der Gruppe der Triazacy-

SDC EX. 1002 - 1033/1378

cloalkane, Triazacycloalkene, gegebenenfalls auch andere Amine. Es können mindestens ein, zwei oder mehrere oder sämtliche Liganden ausgewählt sein aus der Gruppe der Pyrrole, Thiophene, Pyrazole, Imidazole, Thiazole und gegebenenfalls Oxazole. Zumindest ein, zwei oder mehrere oder sämtliche der Liganden können ausgewählt sein aus der Gruppe Pyrine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyradzine. Die Liganden können jeweils gleich oder verschieden sein und jeweils aus einer der genannten Gruppen oder aus mehreren der genannten Gruppen ausgewählt sein. Insbesondere kann dann, wenn ein Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe der Borate und Carborane, ein anderer Ligand ein Aren- bzw. Arenyl-Pi-Ligand wie beispielsweise ein substituiertes oder unsubstituiertes Cyclopentadienyl, Benzol oder Cycloheptatrienyl-Ion sein kann.

Das Zentralatom des jeweiligen Komplexes kann jeweils ausgewählt sein aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn oder ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni, beispielsweise Komplexe mit Fe oder Co. Das Zentralatom kann auch ein anderes Metallatom der Gruppen 6 oder 7 bis 10 darstellen.

Carborane

Bevorzugte Carborane sind solche des Typs $[R_2C_2B_4]^-$, $[R_2C_2B_9H_9]^{2-}$, $[R_2C_2B_{10}H_{10}]^{2-}$, wobei R beliebige Substituenten sein können, insbesondere Alkylsubstituenten, insbesondere niedere Alkylsubstituenten mit C_{1-6}. Die Substituenten R können jeweils gleich oder verschieden sein.

Borate

Ist der Ligand ein Borat-Anion, so weist das Borat vorzugsweise die allgemeine Struktur 15 (Tabelle 2) auf, wobei R ein beliebiger Substituent, bevorzugt H, Alkyl, insbesondere Niederalkyl mit C1-C6 oder Aryl, insbesondere Benzyl, oder allgemein ein Kohlenwasserstoffrest ist. Es versteht sich, dass der Substituent R auch Heteroatome aufweisen kann, insbesondere N, O oder

SDC EX. 1002 - 1034/1378

Halogen. R' ist ein beliebiger Substituent, bevorzugt Alkyl, insbesondere Niederalkyl mit C1 bis C6 oder Aryl, wobei R' Heteroatome wie insbesondere N, O, Halogen aufweisen kann. R' kann auch ein reiner Kohlenwasserstoff sein. Für R'' gelten die Ausführungen zu R. Die verschiedenen Substituenten R, R' oder R'' können jeweils gleich oder verschieden sein. Zwei Substituenten R'' können Teil eines Ringsystems sein, insbesondere Teil eines gleichen Ringsystems, bevorzugt Teil eines am Grundgerüst bzw. Stammkörper ankondensierten Ringsystems. Das Ringsystem kann gesättigt, ungesättigt, insbesondere aromatisch, sein. E ist ein zumindest zweibindiges Atom und kann ausgewählt sein aus der Gruppe O, S, Se, Te, gegebenenfalls ausgewählt aus der Gruppe O, S, Se oder ausgewählt aus der Gruppe S, Se und Te. Die Gruppe E der verschiedenen Ringsysteme kann jeweils gleich oder verschieden sein. X stellt einen „Spacer" dar, wobei in der Verbindung 15 gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der Gruppen X fehlen können. X kann eine verzweigte oder unverzweigte Alkylkette mit oder ohne Heteroatomsubstituenten, insbesondere eine Alkylkette mit 1 bis 6, insbesondere C_1 bis C_4 oder C_1 bis C_2 sein, ein Arylsubstituent, einschließlich eines heterosubstituierten Arylsubstituenten, ein kondensierter Arylsubstituent mit oder ohne Heteroatomen, ein Alkylarylsubstituent mit oder ohne Heteroatom oder ein Heteroatom sein. Das Heteroatom ist jeweils bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se, Ge, Sn, ohne hierauf beschränkt zu sein. Die verschiedenen Gruppen X in der Verbindung 15 können jeweils gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist X eine Alkylkette, besonders bevorzugt eine Niederalkylkette mit C1 bis C6. Y ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se, Ge, Sn, gegebenenfalls ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se oder ausgewählt aus der Gruppe P, S, Se, Ge, Sn. Die verschiedenen Donoratome Y können in der Verbindung 15 jeweils gleich oder verschieden sein. Y kann Teil eines Ringes oder eines Ringsystems sein, insbesondere eines ungesättigten Ringes oder Ringsystems, einschließlich eines aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystems. Der das donorfähige Hete-

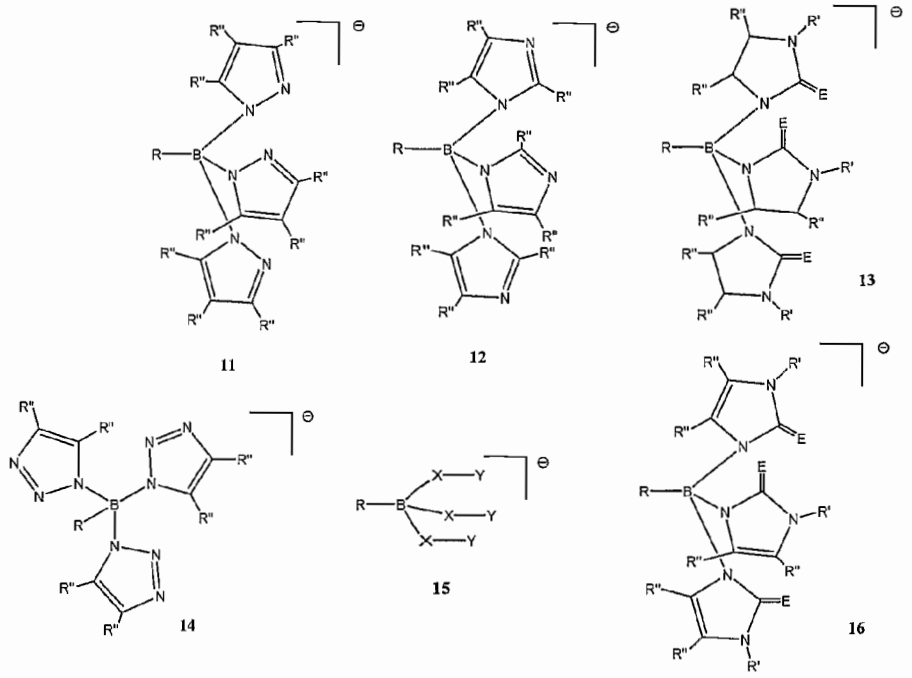
ro- oder Kohlenstoffatom Y aufweisende Ring umfasst vorzugsweise 5 bis 7 Ringatome, beispielsweise 5 oder 6. Der das Donoratom Y enthaltende Ring kann jeweils mehrere Heteroatome aufweisen, die gleich oder verschieden sein können, beispielsweise zwei oder drei. Die Heteroatome können jeweils beispielsweise N-Atome sein oder mindestens ein N-Atom aufweisen.

Insbesondere kann das Borat weniger als drei, als zwei als ein oder kein Sauerstoff-Donoratom aufweisen.

Insbesondere kann das Borat eine der Verbindungen 11, 12, 13, 14 oder 16 sein, wobei der Metallkomplex auch unterschiedliche Borat-Liganden, insbesondere unterschiedliche Borat-Liganden der genannten Gruppe der Verbindungen 11, 12, 13, 14, 16 aufweisen kann.

Das Atom Y kann hierbei, wie auch allgemein bei Boraten, insbesondere Boraten gemäß der Verbindung 15, jeweils auch Bestandteil eines Pyrrol-, Indol, Carbazol-, Furan-, Benzofuran-, Thiophen-, Benzothiophen, Pyradzol-, Imidazol-, Thiazol-, oder Oxazol-Ringes sein. Eines oder mehrere der Atome Y können auch Bestandteil eines Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin-, Acridin-, Pyridazin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Chinoxalin-, Pteridin-, oder Purin-Ringes sein, wobei das an das Zentralatom bindende Donoratom Y Bestandteil eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes sein kann. Allgemein kann Y Bestandteil eines (hetero)aromatischen Ringes sein. Die genannten Ringe können jeweils auch teilweise oder vollständig gesättigt sein. Allgemein kann Y Bestandteil eines 3- bis 8-gliedrigen, insbesondere 3, 3- bis 6-gliedrigen, insbesondere 5- oder 6-gliedrigen Ringes sein. Y kann, insbesondere als Ring, die Heteroatome O, N, P, S, Se, Ge, Sn aufweisen, insbesondere die Heteroatome O, N, P, S. C kann hierbei ein Carbanion bilden; C, Ge und Si können Carbene (C(II)), Germylene (Ge(II)) und Silylene (Si(II)) bilden. Vorzugsweise weist der Ring eine oder zwei Mehrfachbindungen auf, die mit dem Donoratom Y in Konjugation stehen.

SDC EX. 1002 - 1036/1378



Es versteht sich, dass die Reste Y in der Verbindung 15 gleich oder verschieden sein können.

Gegebenenfalls kann das Borat ausgehend von der Verbindung 15 oder von einer der Verbindungen 11, 12, 13, 14 oder 16 auch lediglich ein zweizähniger oder auch nur einzähniger Ligand sein, in dem eine oder zwei der X-Y-Gruppen durch jeweils einen Substituenten R, unabhängig voneinander, einschließlich H, ersetzt sind, wobei zwei Substituenten R auch einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können. Die dreizähnigen Boratliganden können hierbei insbesondere facial an das Zentralatom koordinieren.

Gegebenenfalls kann in der Verbindung 15 das B-Atom auch durch ein Al- oder ein Ga-Atom ersetzt sein.

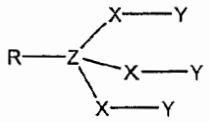
Das Zentralatom der Carboran- oder Borat-Metallkomplexe, insbesondere der Verbindungen 11, 12, 13, 14, 16, kann vorzugsweise

SDC EX. 1002 - 1037/1378

ausgewählt sein aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, insbesondere aus der Gruppe Fe, Co, Ni, das Metallatom kann auch ausgewählt sein aus der Gruppe Cr, Mo, W, beispielsweise Cr, Mo oder W sein, oder ein Metall der Übergangsmetallgruppen 7 bis 10 darstellen.

Tripod-Liganden

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform können mindestens ein, zwei oder sämtliche der Liganden des neutralen Metallkomplexes Tripod-Liganden 18 sein, die somit drei Ligandatome aufweisen,



18

die an zumindest ein Zentralmetallatom des jeweiligen Komplexes binden und über weitere Atome oder Gruppen, die die Funktion von Abstandshaltern haben, an ein Zentralatom binden. Verbindungen gemäß der Formel 15 stellen derartige Tripod-Liganden dar. Es versteht sich aber, dass beispielsweise das zentrale B-Atom der Verbindung 15 durch ein C-, Si- oder ein P- oder As-Atom ersetzt werden kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Allgemein kann der Tripod-Ligand gemäß Formel 18 ein geeignetes Zentralatom Z aufweisen, welches ein Hauptgruppenelement aber auch ein Übergangsmetallatom sein kann. Unabhängig hiervon kann Z ein Metallatom, insbesondere auch ein Hauptgruppenmetallatom sein. Z ist ein mindestens dreibindiges Atom. Bevorzugt ist Z Kohlenstoff, es kann aber insbesondere auch B oder P sein. Im Übrigen gelten bezüglich der Gruppen R, X und Y die obigen Ausführungen zu den Boraten. Insbesondere können auch die Gruppen -X-Y gemäß den Verbindungen 11, 12, 13, 14 und/oder 16 ausgebildet sein.

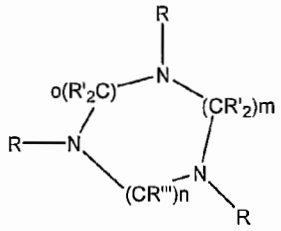
Insbesondere ist im Tripodliganden ferner Y allgemein ein donorfähiges Atom, das ein Heteroatom oder ein Kohlenstoffatom sein kann. Mindestens eines, mehrere oder sämtliche Heteroatome

SDC EX. 1002 - 1038/1378

des Tripodliganden sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se, Ge, Sn, gegebenenfalls auch Si, ohne hierauf beschränkt zu sein. Das Donoratom kann jeweils eine Ladung tragen, insbesondere eine negative Ladung, beispielsweise ein carbanionischer Kohlenstoff sein. Das Donoratom kann auch in einer niedrigeren Valenz als seiner maximalen Valenz auftreten, beispielsweise ein Carben-Kohlenstoffatom, ein Germylen-Germaniumatom, ein Silylen-Siliziumatom, ein Sn(II) oder auch ein Pb(II)-Atom sein. Vorzugsweise ist mindestens ein Donoratom des Liganden ein Carbanion-Kohlenstoffatom oder ein Atom mit niedrigerer als maximaler Valenz, insbesondere C, Ge, Si, besonders bevorzugt gilt dies für sämtliche Donoratome des Liganden. Gegebenenfalls kann Y auch Bestandteil eines Ringes oder Ringsystems sein. Vorzugsweise sind die Donoratome des Tripodliganden untereinander gleich, sie können aber auch verschieden voneinander sein.

Vorzugsweise weist der Ligand zumindestens ein oder zwei an zumindest ein Metallzentralatom bindende Donoratome als Carbanionkohlenstoffatom oder bezogen auf den Liganden ein formal zweibindiges bzw. zweiwertiges Atom ausgewählt aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen), gegebenenfalls auch Sn oder Pb, auf, die jeweils Bestandteil eines aromatischen oder nicht aromatischen, vorzugsweise ungesättigten Ringes sind, wobei die Mehrfachbindung in Konjugation mit den freien Elektronen des Donoratoms stehen kann. Vorzugsweise weist der das Donoratom aufweisende Ring zumindest ein oder zwei weitere Heteroatome auf, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, S, Se oder Te, insbesondere N, S, Se, die jeweils gleich oder verschieden sein können.

Triazacycloalkane



17

Einer, zwei, mehrere oder sämtliche der Liganden des erfindungsgemäßen Metallkomplexes können Triazacycloalkane sein, insbesondere solche der allgemeinen Formel 17, wobei m, n, o ganze Zahlen sind, vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 6, vorzugsweise von 0 bis 4, besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2. m, n und o können jeweils gleich oder verschieden voneinander sein. Substituenten R können beliebige Reste, bevorzugt Alkylreste, insbesondere Niederalkylreste mit C1 bis C6, oder Arylreste sein, einschließlich Wasserstoff. Die Alkyl- oder Arylreste können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Reste können jeweils gleich oder verschieden sein. Alle oder mehrere der Substituenten R können freie Elektronenpaare sein, wodurch der Ligand formal eine oder mehrere negative Ladungen erhält. Die Reste R' können beliebige Substituenten, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sein, wobei im Einzelnen die Ausführungen zu dem Rest R entsprechend gelten. Die verschiedenen Reste R' können gleich oder verschieden sein. Es versteht sich, dass eines oder mehrere der N-Atome der Triazacycloalkane auch durch ein Atom ausgewählt aus der Gruppe P, As, Sb ersetzt sein können. Bevorzugt sind hierbei Triphosphacycloalkane.

Ferner versteht es sich, dass für den Fall, dass m, n und/oder o ganze Zahlen von 2 oder größer sind, die genannten Gruppen zwischen den Heteroatomen des zyklischen Liganden auch ungesättigt sein können, beispielsweise unter Ausbildung von Triaza(hetero)cycloalkenen, -dialkenen, -trialkenen oder dergleichen. Die Alkyl- oder Arylreste der Substituenten R und/oder R' können jeweils auch Heteroatome aufweisen.

SDC EX. 1002 - 1040/1378

Fullerene

Bevorzugt sind weiterhin Komplexe, bei welchen mindestens ein, zwei oder sämtliche der Liganden Buckminster-Fullerene sind, die an das Zentralatom des Komplexes binden. Die Buckminster-Fullerene können insbesondere C60- und/oder C70-Fullerene sein. Derivate dieser Fullerene, insbesondere substituierte Fullerene, seien hiermit mit umfasst. Die Fullerene stellen hierbei letztlich substituierte Cyclopentadienyl-Liganden dar, da diese über den Cyclopentadienyl-Ring das Zentralmetallatom komplexieren.

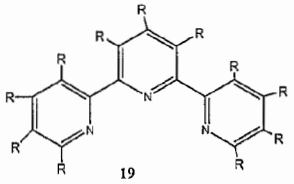
Pincer-Liganden

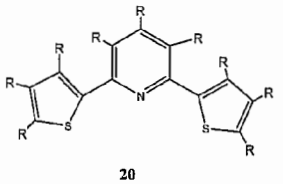
Besonders bevorzugt sind ferner sogenannte Pincer-Liganden, die gegenüber dem Zentralmetallatom des Komplexes als dreizähnige Liganden wirken. Insbesondere können derartige Pincer-Liganden meridional an das Zentralatom gebunden sein. Die Pincer-Liganden können insbesondere 6-Elektronendonatoren darstellen. Die (formal unkomplexierten) Pincer-Liganden können neutral oder geladen sein, vorzugsweise negativ geladen.

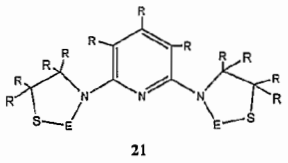
Vorzugsweise weisen ein, zwei oder sämtliche der Pincer-Liganden des Komplexes eine der allgemeinen Strukturen 27, 27a, 28 oder 28a gemäß untenstehenden Formeln auf, beispielsweise weisen ein, zwei oder sämtliche Pincer-Liganden des Komplexes eine der Strukturen 27 oder 28 bzw. 27a oder 28a auf. Insbesondere können sämtliche Liganden des Komplexes eine der Strukturen 27 oder 27a oder 28 oder 28a aufweisen. Es versteht sich, dass die Pincer-Liganden eines Komplexes gleich oder verschieden sein können. Die Pincer-Liganden weisen somit einen zentralen Ring mit einem Heteroatom Z oder C=Atom (Carbanion), welches an das Zentralmetallatom bindet, sowie zwei weitere Ligandenatome Y auf, die über Brückenatome oder verbrückende Atomgruppen X mit dem das Heteroatom Z aufweisenden Ring verbunden sind. Gegebenenfalls können auch eine oder mehrere der Gruppen X in dem Liganden gemäß den Verbindungen 27, 27a, 28 oder 28a fehlen. Die

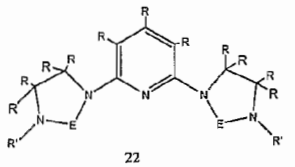
SDC EX. 1002 - 1041/1378

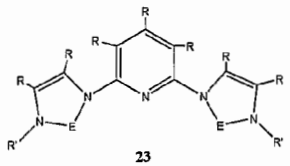
Gruppen X und/oder Y innerhalb des Liganden 27, 27a, 28 oder 28a können jeweils gleich oder verschieden sein. Insbesondere kann der das mittlere Ligandatom des Pincer-Liganden tragende Ring ein 5-gliedriger oder 6-gliedriger Ring sein, der gegebenenfalls ein oder mehr Heteroatome aufweisen kann, von denen eines ein Donoratom sein kann. Eine oder beide der X-Y-Gruppen können hierbei ebenfalls Ringe oder Bestandteile von Ringsystemen darstellen, insbesondere Bestandteile von 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die jeweils neben dem Atom Y weitere Heteroatome aufweisen können. Das Atom Y kann jeweils auch ein Kohlenstoffatom sein. Zumindest eines, zwei oder drei Donoratome Y, Y' und Z des Pincer-Liganden oder eines, zwei oder drei oder mehr der Donoratome des mindestens zwei Pincer-Liganden aufweisenden Komplexes können verschieden von Stickstoff sein. Der Pincer-Ligand kann zumindest einen oder zwei oder mehr jeweils ein Ligandatom enthaltenden Ring mit einer Anzahl von Ringatomen aufweisen, die von 6 verschieden ist, insbesondere einen 5-Ring. Dieser Ring kann der das mittlere Ligandenatom Z enthaltende Ring sein oder eine der X-Y-Gruppen bilden. Sämtliche Donatoratome können Bestandteil eines 5-gliedrigen Ringes sein, der jeweils ungesättigt oder aromatisch sein kann.

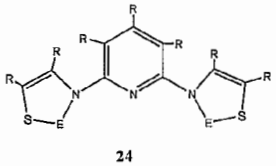

19

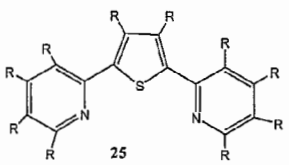

20

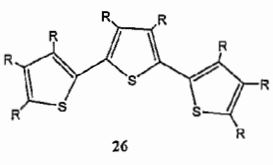

21

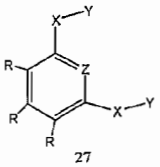

22

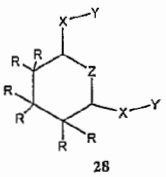

23


24

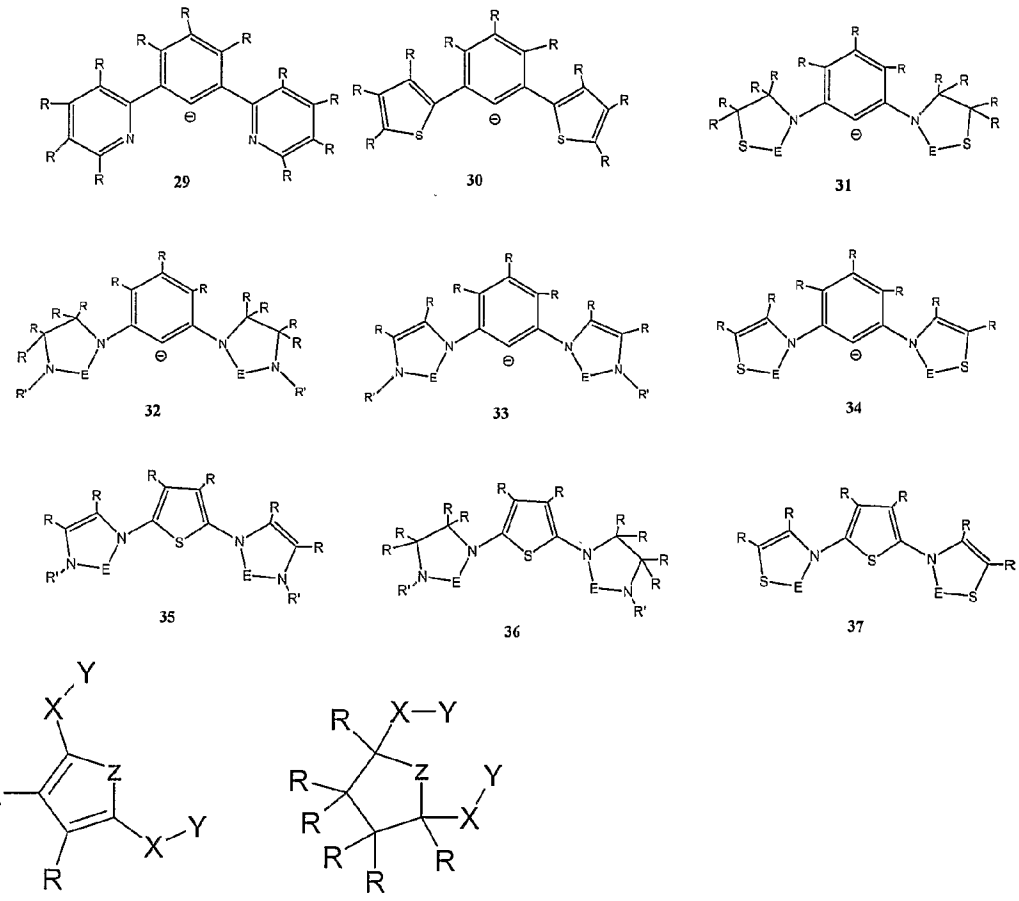

25


26


27


28

SDC EX. 1002 - 1042/1378



27a

28a

Ein, zwei oder mehr Donoratome des Liganden oder alle Donoratome des Komplexes können jeweils Bestandteil eines aromatischen Ringes oder eines konjugierten, ungesättigten Systems sein. Dies gilt insbesondere für Donoratome S, C(II)(Carben), C(Carbanion), Si(II) und/oder Ge(II). Im Falle niedervalenter Donoratome, z.B. divalenter Donoratome wie Carben, Germylen, Silylen, kann das Donoratom insbesondere auch benachbart zu einem oder zwei Heteroatomen mit freiem Elektronenpaar wie N, P, As, Ab, S, Se, Te sein, das vorzugsweise mit leeren oder nicht maximal besetzten Orbitalen des Donoratoms in Konjugation steht. Dies kann sowohl für die Pincer-Liganden als auch für die untenstehenden En- oder zweizähnigen Liganden gelten.

In den Verbindungen 27, 27a, 28, 28a ist Y ein donorfähiges He-

SDC EX. 1002 - 1043/1378

tero- oder Kohlenstoffatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, O, S, Se, Te, C, Si, Ge, Sn, Pb, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, O, S, Se, ohne hierauf beschränkt zu sein. Das Atom Y kann von N verschieden sein. Die beiden Atome Y können gleich oder verschieden sein. Y kann Teil eines Ringes oder Ringsystems sein. Insbesondere kann Y ein Kohlenstoffatom, z.B. ein Carbanion- oder Carbenkohlenstoffatom sein, oder ein Ge-Atom sein, insbesondere ein Germylen (Ge(II)), oder ein Si-Atom sein, insbesondere ein Silylen (Si(II)), oder ein Schwefelatom sein.

Z ist ein donorfähiges Heteroatom oder Kohlenstoffatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, O, S. Ist zumindest eines der Atome Y ein N-Atom, so kann Z von N verschieden sein. Insbesondere kann Z ein Kohlenstoffatom, z.B. ein Carbanion- oder Carbenkohlenstoffatom sein, oder ein Ge-Atom sein, insbesondere ein Germylen (Ge(II)), oder ein Si-Atom sein, insbesondere ein Silylen (Si(II)), oder ein Schwefelatom sein.

X stellt einen „Abstandshalter" dar und kann ein beliebiges zumindest zweibindiges Atom oder eine Atomgruppe sein. Insbesondere kann X eine verzweigte oder unverzweigte Alkylkette, insbesondere eine Niederalkylkette mit C1 bis C6, vorzugsweise C1 bis C4 oder ein oder zwei Atomen sein, wobei X keine Heteroatome oder ein oder mehrere Heteroatome aufweisen kann. Die Heteroatome können Bestandteil der Brücke sein. X kann ein Arylsubstituent, einschließlich eines kondensierten Arylsubstituenten mit oder ohne Heteroatomen sein, einschließlich ein Alkyl-Arylsubstituent mit oder ohne Heteroatom. X kann auch ein einzelnes Heteroatom, beispielsweise O, S, N, P oder dergleichen sein. R kann ein beliebiger Substituent, bevorzugt H, Alkyl, insbesondere Niederalkyl mit C1 bis C6 oder Aryl sein. Der Alkyl- oder Arylrest kann substituiert oder unsubstituiert sein und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aufweisen. Die einzelnen Substituenten R können gleich oder verschieden sein. Zwei Substituenten R können Teil eines Ringes sein, der gesät-

SDC EX. 1002 - 1044/1378

tigt, ungesättigt, einschließlich aromatisch, sein kann und bevorzugt Teil eines an dem Grundgerüst ankondensierten Ringsystems sein kann. Für R' gelten die Ausführungen zu R, wobei R' insbesondere ein von Wasserstoff verschiedenes Atom oder eine Atomgruppe ist. Die Substituenten R' können jeweils gleich oder verschieden voneinander sein.

E kann jeweils ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb sein, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, insbesondere C oder Ge sein, beispielsweise jeweils in Oxidationsstufe (II). Das Donoratom E kann einen Carben, Germylen oder Silylen-Liganden bilden, vorzugsweise bilden zwei Donoratome E jeweils einen Biscarben-, Bisgermylen- oder Bissilylen-Liganden oder gemischte Liganden mit diesen Donoratomen. Der ein E-Atom aufweisende Ring des Pincer-Liganden weist vorzugsweise, gegebenenfalls abgesehen von E, mindestens ein oder zwei weitere Heteroatome auf, die vorzugsweise jeweils Bestandteil eines Ringes sind, vorzugsweise eines ungesättigten oder aromatischen Ringes. Das/die weitere(n) Heteroatom(e) binden vorzugsweise an das Atom E, gegebenenfalls über ein ungesättigtes System wie eine Doppelbindung. Heteroatome können insbesondere N oder S sein. Der das Donoratom E (insbesondere als Carben C(II), Ge(II), Si(II)) aufweisende Ring kann zwei zusätzliche N-Atome, zwei S-Atome oder ein N- und ein S-Atom aufweisen.

Der mindestens einen, mehrere oder ausschließlich Pincer-Liganden aufweisende Komplex weist vorzugsweise zumindest ein Zentralatom ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni, gegebenenfalls einschließlich Mn, auf. Das mindestens eine Zentralatom kann ausgewählt sein aus der Gruppe Cr, Mo, W und beispielsweise Mo oder W, gegebenenfalls auch Cr sein. Das Zentralatom kann auch allgemein ein Atom der 7ten bis 10ten Übergangsmetallgruppe sein, es kann hierbei verschieden von Cr oder Ru sein, ohne dass dies zwingend ist.

Insbesondere können Verbindungen 20 bis 26 und 29 bis 37 die oben genannten Zentralatome aufweisen, die gegebenenfalls verschieden von Cr oder Ru sein können. Die Verbindungen 20 bis 26 und 29 bis 37 können aber auch ein anderes Zentralatom ausgewählt aus der Gruppe der ersten, der zweiten oder der dritten Übergangsmetallperiode aufweisen.

Der Ligand kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 20 bis 24, wobei eines oder mehrere der Atome S bzw. N der terminalen Fünfringe auch jeweils ersetzt sein können durch Se, Te oder gegebenenfalls O bzw. P, As oder Sb. Eine oder mehrere der Doppelbindungen der Fünfringe der Verbindungen 20 bis 24 können gegebenenfalls auch gesättigt sein. E kann jeweils insbesondere Carbenkohlenstoff C(II), Ge(II) (Germylen) oder Si(II) (Silylen) sein, gegebenenfalls auch O.

Der Pincer-Ligand kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 25 oder 26, wobei das S-Atom des mittleren 5-Ringes oder eines oder beide der S-Atome der terminalen 5-Ringe der Verbindung 26 ein Se oder Te-Atom, gegebenenfalls auch O, sein kann. Eine oder mehrere der Doppelbindungen des Systems können auch gesättigt sein. E kann jeweils insbesondere Carbenkohlenstoff C(II), Ge(II) oder Si(II) sein.

Beispielsweise kann der Ligand ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 29, 30, 31, wobei eines oder mehrere der Atome S ersetzt sein können durch Se oder Te, gegebenenfalls auch O, und eines oder mehrere der Atome N ersetzt sein können durch P, As oder Sb. E kann jeweils insbesondere Carbenkohlenstoff C(II), Ge(II) oder Si(II) sein.

Der Pincer-Ligand kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 32 bis 34, wobei E insbesondere ein zweibindiges C (Carben)-, Si (Silylen)- oder Ge(Germylen)- Atom sein kann. Eines oder mehrere der Atome N können ersetzt sein durch P, As

SDC EX. 1002 - 1046/1378

oder Sb. Eines oder mehrere der Atome S können ersetzt sein durch Se oder Te, oder gegebenenfalls O.

Der Pincer-Ligand kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 35, 36 oder 37, wobei E vorzugsweise ein zweibindiges Kohlenstoffatom (Carben), Si(II) oder Ge(II) ist. Mindestens eines der Atome N kann ersetzt sein durch P, As oder Sb. Mindestens eines der Atome S kann ersetzt sein durch Se oder Te, oder gegebenenfalls O.

Weist der Ligand aus der Gruppe der Verbindungen 19 bis 26 und 29 bis 37, insbesondere der Verbindungen 20 bis 26 und 29 bis 37, ein zweibindiges Ligandenatom E ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge auf, so ist das Zentralatom des Komplexes vorzugsweise Cobalt, insbesondere Co (II) oder Ru, insbesondere Ru(0).

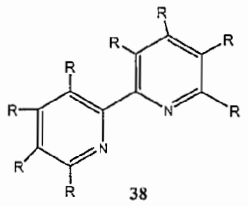
Ferner kann der Ligand ein zweizähniger Ligand der allgemeinen Struktur 45, 45a, 46, 46a sein. Die X-Y-Gruppe kann insbesondere einen heterocyclischen Ring mit Y als Heterodonoratom bilden, wobei der Ring vorzugsweise ein 5- oder 6-Ring ist. Bezüglich der Atome oder Atomgruppen Z, X und Y sowie der Substituenten R und R' sei auf die obigen Ausführungen zu den Pincer-Liganden verwiesen.

Insbesondere können ein, zwei oder sämtliche Liganden des Komplexes ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 45, 45a, 46, 46a, beipielsweise eine Verbindung 45 oder 45a oder 46 oder 46a, wobei für die Gruppen Z, X, Y die obigen Ausführungen zu den Pincerliganden gelten.

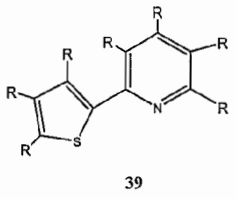
Insbesondere können ein, zwei oder sämtliche der Liganden des Komplexes ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 38 bis 44 und 47 bis 56, insbesondere aus der Gruppe der Verbindungen 39 bis 44 und 47 bis 56, wobei für die Gruppen R und E die obigen Ausführungen zu den Pincer-Liganden entsprechend

SDC EX. 1002 - 1047/1378

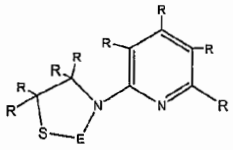
gelten. Insbesondere kann auch hier der Ligand einen Ring mit einem zweibindigen Donoratom S, C, Si, Ge, Sn, Pb aufweisen, insbesondere ein Donoratom C, Si, Ge, so dass entsprechende Carbanionen, Carbene, Silylene oder Germylene vorliegen.



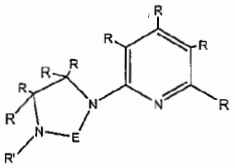
38



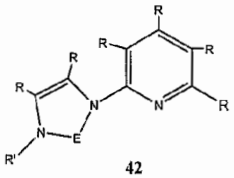
39



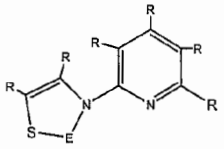
40



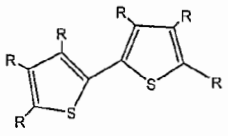
41



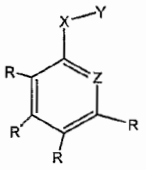
42



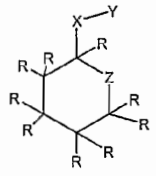
43



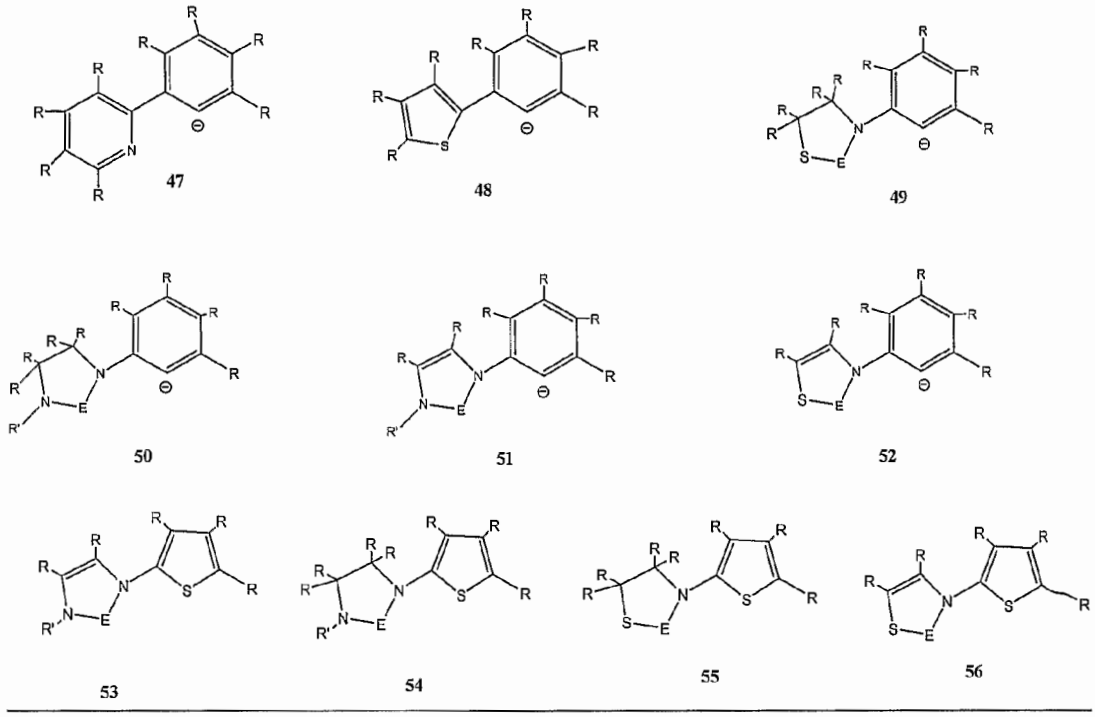
44

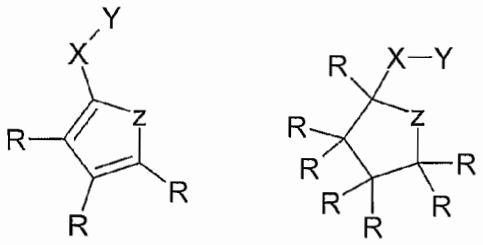


45



46





45a 46a

Insbesondere kann ein Ligand mit einer der allgemeinen Strukturen 27, 27a, 28, 28a, 45, 45a, 46, 46a ein Atom Z mit C^- (Carbanion) oder C(II)(Carben) aufweisen. Insbesondere können dann eines oder beide der Ligandatome Y ein Atom E ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge sein, wobei E (innerhalb des Liganden) zweibindig ist.

Insbesondere kann das Donoratom Y einer der Verbindungen 27, 27a, 28, 28a, 45, 45a, 46, 46a das Schwefelatom eines Thiophenringes sein, dass gegebenenfalls auch durch Se oder Te ersetzt sein kann, gegebenenfalls auch durch O.

Ferner kann der Ligand ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 40, 41, 42, 43, wobei jeweils N auch ersetzt sein kann durch P, As oder Sb und S jeweils ersetzt sein kann durch Se, Te, gegebenenfalls auch O.

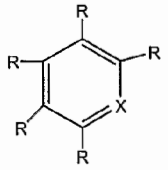
Ferner kann der Ligand ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 47, 48, 49, 50, 51, 52, insbesondere auch aus der Gruppe der Verbindungen 49, 50, 51, 52, wobei jeweils S ersetzt sein kann durch Se oder Te oder gegebenenfalls auch O und N ersetzt sein kann durch P, As, Sb.

Der Ligand kann auch ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 53, 54, 55 und 56, wobei S ersetzt sein kann durch Se, Te oder gegebenenfalls O und N ersetzt sein kann durch P, As oder Sb, wobei E vorzugsweise ist C(II)(Carben), Si(II)(Silylen) oder Ge(II) (Germylen).

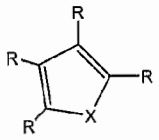
Ferner können zumindest ein, mehrere oder sämtliche der Liganden ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 57 bis 64, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen 59 bis 64, wobei für E und R, R´ die Ausführungen zu den Pincer-Liganden entsprechend gelten. Für X als Kohlenstoff- oder Heterodonoratom gelten die Ausführungen zu Y oder zu Z bezüglich der Pincer-Liganden. Insbesondere kann die Verbindung 58 ein, gegebenenfalls substituiertes, Cyclopentadienylanion, Thiophen, Pyrrol, Selenophen, Phosphen oder Furan sein. E ist vorzugsweise ein zweibindiges bzw. divalentes Atom aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen), Sn, Pb, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge. E kann insbesondere auch C^- (Carbanion) sein. Gegebenenfalls können auch eine oder mehrere Doppelbindungen der Verbindungen 57 bis 64 gesättigt sein.

In Verbindungen des Typs 27, 27a und 28, 28a und im speziellen in den Verbindungen 19 bis 26 und 29 bis 37, insbesondere 20 bis 26 und 29 bis 37, sowie in den Verbindungen 45, 45a, 46,

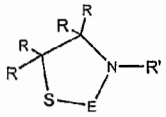
46a, im speziellen in den Verbindungen 38 bis 44 und 47 bis 56, 39 bis 44 und 47 bis 56, sowie in den Verbindungen 57 bis 64, insbesondere in den Verbindungen 59 bis 64, weist jeweils vorzugsweise zumindest einer, mehrere oder sämtliche der ein Donoratom aufweisenden Ringe eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1, 2 oder 3 oder mehr, vorzugsweise 4 oder mehr Kohlenstoffatomen auf, vorzugsweise eine nicht substituierte Alkylgruppe oder auch eine substituierte Alkylgruppe. Die Anzahl der C-Atome der Gruppe ist vorzugsweise von jeweils einschließlich 4 bis 20 oder 4 bis 10, beispielsweise 4 bis 6. Vorzugsweise ist zumindest einer, zwei oder jeder der Ringe mit zumindest einem Substituenten, der gegenüber Wasserstoff oder einer Methylgruppe einen stärkeren +I Effekt und/oder einen +M-Effekt aufweist, substituiert. Vorzugsweise ist zumindest einem, zwei oder jedem Donoratom ein mit diesem in Konjugation stehender +M Substituent zugeordnet. Vorzugsweise ist einer, zwei oder mehr oder jeder Ring mit zumindest einer Alkylgruppe substituiert oder einer Gruppe mit gleich oder stärkerem +I-Effekt. Es versteht sich, dass zumindest einer, mehrere oder sämtliche Ringe auch +M Substituenten aufweisen können, beispielsweise N-Alkyl- oder N-Dialkyl-Substituenten (oder P anstelle von N), wobei für Alkyl das oben Gesagte gilt.



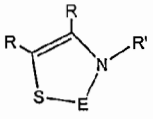
57



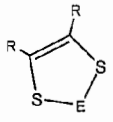
58



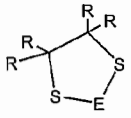
59



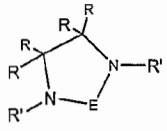
60



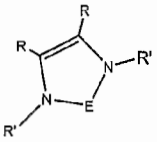
61



62



63



64

Es versteht sich, dass für den Fall, dass zumindest eines oder

sämtliche Zentralatome mehrere Substituenten aufweisen, zwei oder sämtliche Substituenten dem jeweils gleichen Substituententyp zugehören oder gleich sein können.

Ionisationspotential/Oxidationspotential

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Metallkomplex ein Ionisationspotential in der Gasphase von ≤ 6,4 eV, vorzugsweise von ≤ 6 eV, insbesondere ≤ 5,5 eV auf. Insbesondere kann das Ionisationspotential des Komplexes in der Gasphase ≤ 5,0 eV oder ≤ 4,5 eV sein.

Das Gasphasenionisationspotential Ipg der erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen kann beispielsweise gegenüber Tetrathiafulvalen (TTF) bestimmt werden, welches beträgt: Ipg = 6,4 eV (siehe R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan, J P. Ferraris, J. Electr. Spec. Rel. Phenom. 2, 207 (1973)).

Das Oxidationspotential von TTF ist E1/2(ox) = -0,09 V gegenüber Fe/Fe+ (Ferrocen/Ferrocenium) (M. Iyoda, T. Takano, N. Otani, K. Ugawa, M. Yoshida, H. Matsuyama, Y. Kuwatani, Chem. Lett., 1310 (2001)). Ausgehend von diesem Referenzpunkt kann somit das Redoxpotential der erfindungsgemäßen n-Dotanden gegenüber Ferrocen/Ferrocenium ≤ -0,09 V, vorzugsweise ≤ -0,6 V, besonders bevorzugt ≤ -1,1 V betragen, beispielsweise ≤ -1,6 V oder ≤ -2,1 V betragen, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Das Oxidationspotential gegenüber Ferrocen/Ferrocenium kann beispielsweise cyclovoltammetrisch bestimmt werden. Das Potential ist hierbei weitgehend unabhängig von dem gewählten Elektrolytsystem und kann gemäß IUPAC Empfehlung (Gritzner, G.; Kuta, J. Pure Appl. Chem. 1984, 56, 461-466) bestimmt werden. Das Elektrolytsystem muss ein ausreichend großes elektrochemisches Fenster und eine ausreichende Löslichkeit der Donorverbindung aufweisen. Als Elektrolytsystem ist beispielsweise geeignet Acetronitril / 1M $LiClO_4$/Pt Elektroden, wobei auch andere geeignete Elektrolytsysteme einsetzbar sind.

SDC EX. 1002 - 1052/1378

Dampdfruck

Der Dampfdruck des erfindungsgemäß eingesetzten Komplexes kann insbesondere bei 30°C < 10^{-3} Pa sein, beispielsweise ≤ 5 x 10^{-4} Pa oder ≤ 1 x 10^{-4} Pa.

Die jeweils verwendeten erfindungsgemäßen n-Dotanden und/oder die jeweils verwendeten Komplexe können luftstabil sein, gegebenenfalls können die jeweils verwendeten erfindungsgemäßen n-Dotanden und/oder Komplexe jeweils auch luftinstabil sein.

Synthese der erfindungsgemäßen n-Dotandenkomplexe und deren Liganden

Allgemeines

Die Synthese der erfindungsgemäßen n-Dotanden Metallkomplexe kann beispielsweise durch unmittelbare Synthese der Verbindungen oder durch Reduktion von Salzen erfolgen, wobei der resultierende neutrale Metallkomplex in dem Salz als Kation vorliegt. Das Anion kann jedes beliebige geeignete Anion darstellen, beispielsweise Halogen, Perchlorat, Sulfat oder dergleichen. Die Reduktion kann beispielsweise elektrochemisch oder chemisch erfolgen, ohne hierauf beschränkt zu sein. Die Reduktion kann beispielsweise durch Elektrokristallisation erfolgen, wobei das hierdurch gewonnene Produkt, welches an der Arbeitselektrode geerntet werden kann, nachfolgend gereinigt werden kann. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexe kann insbesondere aber auch ohne Anwendung eines derartigen Elektrokristallisationsschrittes erfolgen.

Syntheseverfahren

Die erfindungsgemäßen Komplexe lassen sich nach bekannten Verfahren synthetisieren, teilweise sind sie auch kommerziell erhältlich. Die Synthese der Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe und der Komplexe selber sind beispielsweise in folgenden Literaturstellen beschrieben, die hiermit jeweils vollumfäng-

SDC EX. 1002 - 1053/1378

lich als Referenz von der Anmeldung mit eingeschlossen sind. Es versteht sich, dass die genannten Literaturstellen nur beispielhaft angegeben sind und die Liganden und Komplexe meist auch durch andere geeignete Verfahren synthetisierbar sind.

Paddlewheel-Komplexe

Die Paddlewheel-Komplexe können entweder durch Ligandensubstitution aus anderen Paddlewheel-Komplexen (F. A. Cotton, J. G. Norman Jr., J. Coord. Chem. 1 (1970) 161-72; F. A. Cotton, D. J. Timmons, Polyhedron 17 (1998) 179-84), durch Salzmetathese aus dem Metallhalogenid und einem anionischen Liganden (F. A. Cotton, D. J. Timmons, Polyhedron 17 (1998) 179-84), durch Reduktion eines kationischen Paddlewheel-Komplexes (F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, X. Wang, Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 121-6) oder in einer Redoxreaktion aus einer Metallverbindung und dem Liganden (T. A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1964) 2538-41) dargestellt werden.

Darüber hinaus wurde ein neues Verfahren entwickelt, nach dem sich die Paddlewheel Komplexe vom Typ 65a-d effizient in einer Einstufensynthese darstellen lassen. Dazu wird ein entsprechendes anorganisches Metallsalz mit freien Basen der in 65 a-d angegebenen Liganden und einem geeigneten starken Reduktionsmittel in einem geeigneten organischen Lösungsmittel zum Rückfluß erhitzt, bis die Umsetzung vollständig abgelaufen ist. Als geeignete Lösungsmittel werden vorzugsweise solche eingesetzt, in denen die gebildeten Komplexe eine hinreichende Stabilität aufweisen, vorzugsweise jedoch Dialkylether, cyclische Ether, cyclische und offenkettige Polyether wie 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan, etc., Aromaten und Mischungen derselben.
Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise unedle Metalle, bevorzugt Alkalimetalle wie Natrium, Kalium und Cäsium.
Die Komplexe werden nach Abtrennen der anorganischen Nebenprodukte durch Kristallisation, Fällen oder Sublimation isoliert.

Durch die neuartige Einstufensynthese wird ein zeit und resour-

SDC EX. 1002 - 1054/1378

censparender Zugang zu Komplexen des Typs W_2L_4 eröffnet.

Im Weiteren folgen Ausführungsbeispiele:

Synthese der Liganden und ihrer Vorstufen

Beispiel 1:

1. Imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat

Die Herstellung erfolgte nach einer in der Literatur beschriebenen Methode (M. Künstlinger, E. Breitmaier, Synthesis 1983 (2), 161-162). Davon abweichend wurde das Produkt durch Zugabe von Perchlorsäure als Imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat isoliert.

Fp. 195 °C
^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3CN) [ppm]:
8,99-8,96 (m, 2H); 7,98 (d, 1H); 7,93 (d, 1H); 7,58 (dd, 1H)
MS: m/z = 119 $[M]^+$

2. 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidin

4,2 g Imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat wurden in essigsaurer Lösung mit Palladium auf Aktivkohle 8 h unter H_2-Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroacetat als farblose Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 3,21 g
Fp. 65°C
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
6,97 (d, 1H); 6,91 (d, 1H); 3,90 (t, 2H); 3,25 (t, 2H); 1,98 (quint., 2H)

SDC EX. 1002 - 1055/1378

Die Freisetzung des 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

Ausbeute: 3,08 g
Fp. 110°C
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
6,51 (d, 1H); 6,36 (d, 1H); 6,09 (s, 1H); 3,80 (t, 2H); 3,16 (t, 2H); 1,90 (quint., 2H)
MS: m/z = 123 $[M]^+$

Beispiel 2:

1. 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

1 g 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin wurden im salzsauren Milieu (2 M HCl) mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator für 14 h unter H_2-Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration, Entfernung des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin Hydrochlorid, das aus i-Propanol/Diethylether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,03 g
Fp. 129°C
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
8,14 (s, 2H); 6,81 (s, 2H); 3,48 (m, 2H); 1,98 (d, 1H); 1,14 (d, 6H); 1,10 (d, 1H)

Die Freisetzung des 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
3,46 (m, 2H); 1,98 (m, 1H); 1,13 (d, 6H); 1,10 (d, 1H)

SDC EX. 1002 - 1056/1378

2. 2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat

0,66 g 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin wurden in methanolischer Lösung unter Zugabe von Perchlorsäure mit einer äquimolaren Menge von 1,1,3,3-Tetramethoxypropan unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Entfernung des Lösungsmittel und Überschichten des Rückstandes mit Diethylether lieferte das 2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,46 g
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
9,86 (s, 1H); 8,75 (dd, 1H); 8,55 (dd, 1H); 6,99 (dd, 1H); 4,43 (m, 1H); 3,76 (m, 1H); 2,29 (m, 1H); 1,69 (quar, 1H); 1,57 (d, 3H); 1,27 (d, 3H)

3. 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-a]pyrimidin

0,5 g 2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat wurden in essigsaurer Lösung mit Palladium auf Aktivkohle 8 h unter H_2-Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroacetat als farblose Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 0,37 g
Fp. 101 °C
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
7,47 (s, 1H); 7,09 (s, 1H); 3,50-3,55 (m, 1H); 3,43-3,39 (m, 1H); 3,35-3,21 (m, 3H); 3,05-3,03 (m, 1H); 2,11 (m, 1H); 1,95-1,91 (m, 1H); 1,78-1,71 (m, 1H); 1,37-1,30 (quar, 1H); 1,24 (d, 3H); 1,14 (d, 3H)

SDC EX. 1002 - 1057/1378

Die Freisetzung des 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-a]pyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

Ausbeute: 0,1 g
Fp. 133 °C
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
3,24-3,16 (m, 3H); 3,16-3,14 (m, 1H); 3,09-2,93 (m, 1H); 2,86-2,83 (m, 1H); 1,89-1,85 (m, 1H); 1,77-1,73 (m, 1H); 1,65-1,58 (m, 1H); 1,17-1,10 (m, 4H); 0,97 (d, 3H)
MS: m/z = 167 $[M]^+$

Beispiel 3:

1. Benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat

Die Herstellung erfolgte nach einer in der Literatur beschriebenen Methode (M. Künstlinger, E. Breitmaier, Synthesis 1983 (2), 161-162). Davon abweichend wurde das Produkt durch Zugabe von Perchlorsäure als Benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat isoliert.

Fp. 245 °C
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:
9,98 (dd, 1H); 9,26 (dd, 1H); 8,60 (d, 1H); 7,95 (d, 1H); 7,86-7,81 (m, 2H); 7,73 (t, 1H)

2. 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidin

0,602 g Benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat wurden in salzsaurer Lösung (2 M HCl) mit Palladium auf Aktivkohle 9 h unter H_2-Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydrochlorid als farblose Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert wurden.

SDC EX. 1002 - 1058/1378

Ausbeute: 0,18 g

Fp. 212 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

12,62 (s, 1H); 9,18 (s, 1H); 7,47 (m, 1H); 7,38 (m, 1H); 7,27 (m, 1H); 4,08 (t, 2H); 3,48 (m, 2H); 2,14 (quint., 2H)

MS: m/z = 174 $[M]^+$

Die Freisetzung des 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

Fp. 190°C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) [ppm]:

7,13-7,07 (m, 3H); 6,92 (m, 1H); 6,85 (m, 1H); 3,96 (t, 2H); 3,31 (t, 2H); 2,03 (quint., 2H)

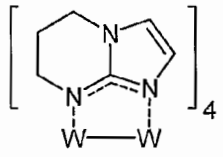
MS: m/z = 173 $[M]^+$

Allgemeine Synthese der Komplexe des Typs M_2L_4

MCl_4 (WCl_4, 1,00 g, 3,07 mmol), mindestens 2 Äquivalente des jeweiligen Liganden (9,21 mmol) und Kalium im Überschuss (ca. 1 g) werden in 50 mL THF zum Rückfluss erhitzt. Danach lässt man abkühlen und filtriert die Mutterlauge ab. Das Filtrat wird zur Trockene eingeengt und mit Toluol extrahiert. Das Produkt wird mit Hexan als brauner Feststoff gefällt, durch Filtration isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten um 30%.

Beispiel 4:

Tetrakis[tetrahydro-imidazo[1,2-*a*]pyrimidinato]diwolfram-II



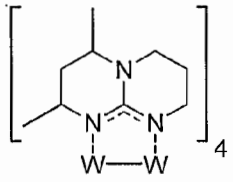
Synthese wie oben beschrieben mit 1,13g des Liganden 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-*a*]pyrimidin.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6) [ppm]:

6,7-6,2 (br, 2H); 3,8-3,3 (br, 4H); 1,9-1,3 (br, 2H).

Beispiel 5:

Tetrakis[dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido-1,2-*a*]pyrimidinato]diwolfram-II



Synthese wie oben beschrieben mit 1,54g des Liganden 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido-[1,2-*a*]pyrimidin.

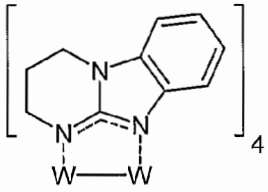
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6) [ppm]:

3,5-2,6 (br, 4H); 2,0-1,3 (br, 4H); 1,3-0,9 (br, 6H).

ESI-MS: m/z = 184 [M^+ + 3 OH].

Beispiel 6:

Tetrakis[tetrahydro-benzo[4,5]imidazo[1,2]*a*]pyrimidinato]diwolfram-II



Synthese wie oben beschrieben mit 1,54g des Liganden 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidin.

In Abwandlung der allgemeinen Synthesevorschrift wird dieses Produkt aus der Mutterlauge mit Hexan gefällt. Der isolierte Feststoff ist nicht in Toluol löslich.

^{1}H-NMR (500 MHz, THF-d8) [ppm]:

6,60 (m, br, 1H); 6,55 (m, br, 1H); 6,40 (m, br, 1H); 6,34 (m, br, 1H); 3,72 (br, 2H); 3,42 (br, 2H); 1.77 (br, 2H).

SDC EX. 1002 - 1060/1378

Carbene

Für die Synthese der N-heterocyclischen Carbene NHC gibt es mehrere Literatur bekannte Standardverfahren, das Imidazolverfahren, Thioketonverfahren und das Silberoxidverfahren (Metalltransferverfahren). Siehe hierzu: W. A. Herrmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 41 (2002) 1290-1309; W. A. Herrmann, C. Kocher, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 36 (1997) 2162-87; A. H. Cowley, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 105-9; T. Westkamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 600 (2000) 12-22.

Das Thioketonverfahren basiert im wesentlichen auf dem Prinzip, das auch für die Silylene und Germylene angewendet wird. Allerdings wird anstelle des $GeCl_2$ bzw $SiCl_4$ Thiophosgen verwendet und anschließend mit Kalium, Natriumamalgam oder KC_8 reduziert (N. Kuhn, T. Kratz, Synthesis (1993) 561; F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, Chem. Eur. J. 5 (1999) 1931-5). Im Imidazolverfahren wird zunächst der N-substituierte Imidazolgrundkörper dargestellt. Das zweite Stickstoffatom wird dann gewöhnlich mit einem Alkylhalogenid quarternisiert und im letzten Schritt wird das Imidazoliumsalz mit einer geeigneten Base ($KOBu^t$, Cs_2CO_3, BuLi etc) zum Carben umgesetzt (siehe beispielsweise: A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 361-3; M. R. Grimmet, Adv. Heterocyclic Chemistry 12 (1970) 105 und 134).

Das Silberoxidverfahren ist eine Variante des Imidazolverfahrens. Hier wird als Base Silberoxid verwendet. Es entsteht ein Silberkomplex des Carbens. Dieser kann das Carben auf ein anderes Metall übertragen (Metalltransfer)(Q.-X. Liu, F.-B. Xu, Q.-S. Li, X.-S. Zeng, X.-B. Leng, Y. L. Chou, Z.-Z. Zhang, Organometallics 22 (2003) 309-14; T. Ramnial, C. D. Abernethy, M. D. Spicer, I. D. McKenzie, I. D. Gay, J. A. C. Clyburne, Inorg. Chem. 42 (2003) 1391-3).

Silylene

SDC EX. 1002 - 1061/1378

Die Synthese der N-heterocyclischen Silylene geschieht analog der entsprechenden Germylene. Allerdings wird das Silicium(IV)chlorid verwendet, weshalb anschließend noch reduziert werden muß (siehe beispielsweise M. Denk, R. Lennon, R. Hayshi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2691-2; B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 209-23).

Germylene

Die heterocyclischen Germylene (N, S) können zumeist durch Metallierung entsprechender Diimine, Diamine, Aminothiole oder Dithiole und anschließender Umsetzung mit Germanium(II)chlorid nach bekannten Methoden dargestellt werden (J. Pfeiffer, M. Noltemeyer, A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. 572 (1989) 145-50; A. Meller, C.-P. Gräbe, Chem. Ber. 118 (1985) 2020-9; J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, Chem. Ber. 122 (1989) 245-52; O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, Polyhedron 20 (2001) 2215-22).

Die Synthese der Metallkomplexe ist beispielsweise beschrieben in: O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, Inorg. Chem. 42 (2003) 2836-8; W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1485.

Pi-Perimeter

Bei den Pi-Perimeter Liganden und ihren Metallverbindungen gibt es eine Vielzahl von Verbindungen und daher viele verschiedene Synthesewege. Beispielhaft seien genannt:

Cyclopentadienyl: C. Janiak, H. Schumann, Adv. Organomet. Chem. 33 (1991) 331; J. Okuda, Top. Curr. Chem. 160 (1991) 99; N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, Coord. Chem. Rev. 116 (1992) 1; R. L. Halterman, Chem. Rev. 92 (1992) 965; M. L. Hays, T. P. Hanusa, Adv. Organomet. Chem. 40 (1996) 117; S. Brydges, L. E. Harrington, M. J. McGlinchey, Coord. Chem. Rev. 233-4 (2002)

SDC EX. 1002 - 1062/1378

75; T. Cuenca, P. Royo, Coord. Chem. Rev. 193-5 (1999) 447-98.

Arene: A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev. 233-4 (2002) 177; A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev. 203 (2000) 219; R. D. Pike, D. A. Sweigart, Coord. Chem. Rev. 187 (1999) 183.

Cycloheptatrienyl: M. L. H. Green, D. P. K. Ng, Chem. Rev. 95 (1995) 439; M. Tamm, B. Dreßel, R. Fröhlich, J. Org. Chem. 65 (2000) 6795; M. Tamm, T. Bannenberg, R. Dreßel, R. Fröhlich, D. Kunz, Organometallics 20 (2001) 900; M. Tamm, T. Bannenberg, R. Fröhlich, S. Grimme, M. Gerenkamp, Dalton Trans. (2004) 482-91; M. Tamm, B. Dreßel, T. Lügger, R. Fröhlich, S. Grimme, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 1088.

Cyclooctatetraendiyl: F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, Chem. Rev. 102 (2002) 1851; P. W. Roesky, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 1653.

ArenFeCp: Der Aufbau erfolgt entweder aus dem Ferrocen durch Arensubstitution und anschließender Reduktion oder durch Umsetzung von $Cp^RFe(CO)_2Br$ mit dem Aren und anschließender Reduktion: J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 758-66. Entsprechend sind auch andere ArenÜbergangsmetallMetallCp-Komplexe darstellbar, beispielsweise mit den Metallatomen Mn, Co, Ni, Cu, Zn oder auch Cr, Mo, W.

Borate

Insbesondere Borate gemäß den Verbindungen 11 bis 14 und 16 sind beispielsweise durch folgende Synthesewege herstellbar, wobei jeweils auch andere geeignete Synthesewege möglich sein können. Es versteht sich, dass gegebenenfalls auch andere Tripodliganden durch ähnliche Synthesewege erhalten werden können:

Aufbau des Pyrazols:

Die Synthese erfolgt im Allgemeinen durch Umsetzung eines ß-Diketons mit Hydrazin: M. B. Smith, J. March, March's Advanced

Organic Chemistry, Wiley, New York, 5. Auflage, 1193

Aufbau des Chelatliganden:
Nach einer ersten Variante kann die Synthese durch Umsetzung des Pyrazols mit KBH_4 erfolgen, wie beispielsweise beschrieben durch S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3170

Alternativ kann in einer Mehrstufensynthese durch Umsetzung von Borsäuretrimethylester und einer Grignardverbindung zur Isoboronsäure und anschließender Reaktion mit dem Pyrazol und Pyrazolat der Chelatligand erhalten werden: F. R. Bean, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 4415; E. Khotinsky, M. Melamed, Chem. Ber. 42 (1909) 3090; H. R. Snyder, J. A. Kuck, J. R. Johnson, J. Am Chem. Soc. 60 (1938) 105; D. L. Reger, M. E. Tarquini, Inorg. Chem. 21 (1982) 840..

Der Aufbau des erfindungsgemäß verwendeten Metallkomplexes wird beispielsweise beschrieben in: S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1842; C. A. Kilner, E. J. L. McInnes, M. A. Leech, G. S. Beddard, J. A. K. Howard, F. E. Mabbs, D. Collison, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow, Dalton Trans. (2004) 236-43; S. Trofimenko: Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands, Imperial College Press, London 1999; S. Trofimenko, Chem. Rev. 93 (1993) 943; S. Trofimenko, Chem. Rev. 72 (1972) 497; S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3170; S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 6288; A. Paulo, J. D. G. Correia, M. P. C. Campello, I. Santos, Polyhedron 23 (2004) 331-60; S. Trofimenko, Polyhedron 23 (2004) 197-203.

Entsprechende Liganden mit einem Kohlenstoffbrückenatom statt Bor sind erhältlich gemäß C. Pettinari, A. Cingolani, G. G. Lobbia, F. Marchetti, D. Martini, M. Pellei, R. Pettinari, C. Santini, Polyhedron 23 (2004) 451-69.

Liganden und Komplexe auf Basis des 2-Imidazolidinthions können

SDC EX. 1002 - 1064/1378

erhalten werden gemäß J. K. Voo, C. D. Incarvito, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, Polyhedron 23 (2004) 405-12; H. M. Alvarez, J. M. Tanski, D. Rabinovich, Polyhedron 23 (2004) 395-403; C. A. Dodds, M. Jagoda, J. Reglinski, M. D. Spicer, Polyhedron 23 (2004) 445-50.

Carborane

Der Aufbau des Carboransystems erfordert im Allgemeinen spezielle Bedingungen. Einige Vertreter sind kommerziell erhältlich.

Entsprechende Synthesen sind beispielsweise beschrieben durch R. A. Wiersboeck, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1642-3; J. A. Dupont, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1643; L. J. Todd, A. R. Burke, A. R. Garber, H. T. Silverstein, B. N. Storhoff, Inorg. Chem. 9 (1970) 2175-9.

Die Synthese der korrespondierenden Metallkomplexe wurden beispielsweise beschrieben durch J. Bould, John D. Kennedy, G. Ferguson, F. T. Deeney, G. M. O'Riordan, T. R. Spalding, Dalton Trans. (2003) 4557-64.

Triazacycloalkane

Die Substituenten am Stickstoffatom können durch Alkylierung oder Arylierung aus dem Trisammoniumbromid des Stammkörpers dargestellt werden. Anschließend erfolgt eine Umsetzung mit Metallprecursoren. Siehe beisielsweise: R. Zhou, C. Wang, Y. Hu, T. C. Flood, Organometallics 16 (1997) 434; L. Wang, C. Wang, R. Bau, T. C. Flood, Organometallics 15 (1996) 491; L. Wang. J. R. Sowa Jr., C. Wang, R. S. Lu, P.G. Gasman, T. C. Flood, Organometallics 15 (1996) 4240; S. M. Yang, M. C. W. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, S. M. Peng, Organometallics 16 (1997) 2819; S. M. Yang, W. C. Cheng, S. M. Peng, K. K. Cheung, C. M. Che, Dalton Trans (1995) 2955; A. L. Gott, P. C. McGowan, T. J. Podesta, C. W. Tate, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 689-98.

Tripod-Liganden

Auch die Verbindungsklasse der Tripodliganden zeichnet sich durch große Vielfalt aus. Einige Synthesewege bezüglich erfindungsgemäß einzusetzender Verbindungen wurden beschrieben durch:

Liganden auf Carbenbasis, insbesondere mit Carbendonoratom: H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, Chem. Comm. (2003) 24-5; X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 12237-45; U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 35 (1996) 310-2;

Liganden auf Stickstoffbasis, insbesondere mit N-Donoratom: T. Rüther, N. Braussaud, K. J. Cavell, Organometallics 20 (2001) 1247-50; L. Peters, N. Burzlaff, Polyhedron 23 (2004) 245-51; V. V. Karambelkar, R. C. diTargiani, C. D. Incarvito, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, C. L. Stern, D. P. Goldberg, Polyhedron 23 (2004) 471-80; D. L. Reger, J. R. Gardiner, M. D. Smith, Polyhedron 23 (2004) 291-9; M. Scarpellini, J. C. Toledo Jr., A. Neves, J. Ellena, E. E. Castellano, D. W. Franco, Inorg. Chim Acta 357 (2004) 707-15;

Liganden auf Phosphorbasis, insbesondere mit P-Donoratom: H. A. Mayer, W. C. Kaska, Chem. Rev. 94 (1994) 1239; B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, Chem. Ber. 127 (1994) 501; H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, Chem. Ber. 128 (1995) 293; S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, Chem. Ber. 129 (1996) 745; J. C. Thomas, J. C. Peters, Polyhedron 23 (2004) 489-97.

Liganden auf Schwefelbasis, insbesondere mit S-Donoratom: H. M. Alvarez, J. M. Tanski, D. Rabinovich, Polyhedron 23 (2004) 395-403.

Die Herstellung von erfindungsgemäß einsetzbaren Metallatriphosliganden wurde beschrieben durch: O. Kühl, S. Blaurock, J. Sieler E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* 20 (2001) 2171-7; G. S.

SDC EX. 1002 - 1066/1378

Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. C. Zonneville, Organometallics 7 (1988) 1967; S. M. Baxter, G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 4231.

Fullerene

Im Allgemeinen kann ähnlich wie beim Cyclopentadienyl-Liganden vorgegangen werden, ohne hierauf beschränkt zu sein. Hierzu kann die metallierte Spezies mit einem Metallprecursor umgesetzt werden. Siehe beispielsweise: L.A. Rivera-Rivera, G. Crespo-Roman, D. Acevedo-Acevedo, Y. Ocasio-Delgado, J. E. Cortes-Figueroa, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 881-7.

Pincer-Liganden

Zur Synthese von Pincer-Liganden, die in erfindungsgemäßem Metallkomplexen einsetzbar sind, siehe beipielsweise: A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 546-60.

Pincer-Liganden auf Carbenbasis: Die Synthese des Ligandensystems kann durch Hochtemperatursynthese aus 2,6-Dibrompyridin und N-substituiertem Imidazol erfolgen: R. S. Simons, P. Custer, C. A. Tessier, W. J. Youngs, Organometallics 22 (2003) 1979-82; J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, Organometallics 21 (2002) 700; M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, Organometallics 22 (2003) 1110-4; A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, Dalton Trans (2000) 4499; A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, Dalton Trans (2003) 1009-15.

Pincer-Liganden auf Phosphorbasis, insbesondere mit einem P-Donoratom, können aus einem alpha,alpha'-Xylol- oder Lutidindihalogenid durch Salzmetathese mit einem sekundären Phosphanid dargestellt werden, beispielsweise gemäß W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, J. Chem. Soc (A) (1971) 2184; L. Barloy, S. Y. Ku, J.

A. Osborn, A. DeCian, J. Fisher, Polyhedron 16 (1997) 291; B. D. Steffey, A. Miedamer, M. L. Maciejewski-Farmer, P. R. Bernatis, A. M. Herring, V. S. Allured, V. Caperos, D. L. DuBois, Organometallics 13 (!994) 4844; C. Hahn, A. Vitagliano, F. Giordano, R. Taube, Organometallics 17 (1998) 2060; G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Sacco, J. Organomet. Chem. 296 (1985) 435-41; G. Jin, H. M. Lee, I. D. William, J. Organomet. Chem. 534 (1997) 173; G. Jin, H. M. Lee, H. P. Xin, I. D. William, Organometallics 15 (1996) 5453; T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel, G. Van Koten, Organometallics 15 (1996) 5687;

Zweizähnige Liganden

Erfindungsgemäß einsetzbare Biscarbene mit Carben-Donoratomen können bereitgestellt werden gemäß M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, Inorg. Chem. 42 (2003) 2572-6. Die Synthese folgt den bereits oben beschriebenen Literaturzitaten.

Einzähnige Liganden

Die Synthese kann den bereits oben beschriebenen Literaturzitaten folgen. Derartige Liganden sind teilweise auch kommerziell verfügbar.

Matrixmaterialien

In der vorliegenden Erfindung werden geeignete n-Dotanden für organische halbleitende Materialien wie Elektronentransportmaterialien beschrieben, wie sie üblicherweise in elektronischen Bauelementen, einschließlich optoelektronischen Bauelementen, wie beispielsweise OLEDs, Feldeffekttransistoren oder organischen Solarzellen, verwendet werden. Die halbleitenden Materialien sind vorzugsweise intrinsisch elektronenleitend.

Das Matrixmaterial kann teilweise (> 10 oder > 25 Gew.-%) oder im Wesentlichen (> 50 Gew.-% oder > 75 Gew.-%)) oder vollständig bestehen aus einem Metallphthalocyanin-Komplex, einem Buckminster-Fulleren, gegebenenfalls auch einem Porphyrin-Komplex,

SDC EX. 1002 - 1068/1378

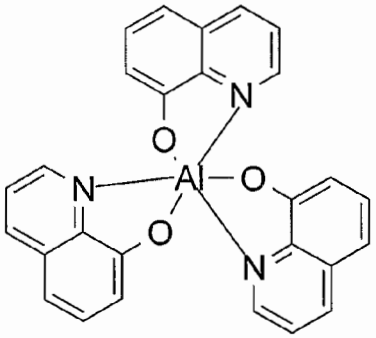
insbesondere Metallporphyrinkomplex, einer Oligothiophen-, Oligophenyl-, Oligophenylenvinylen- oder Oligofluoren-Verbindung, wobei das Oligomere vorzugsweise 2-500 oder mehr, vorzugsweise 2-100 oder 2-50 oder 2-10 monomere Einheiten umfasst. Gegebenenfalls kann das Oligomer auch > 4, > 6 oder > 10 oder mehr monomere Einheiten umfassen, insbesondere auch für die oben angegebenen Bereiche, also beispielsweise 4 oder 6-10 monomere Einheiten, 6 oder 10-100 monomere Einheiten oder 10-500 monomere Einheiten. Die Monomere bzw. Oligomere können substituiert oder unsubstituiert sein, wobei auch Block- oder Mischpolymerisate aus den genannten Oligomeren vorliegen können. Die Matrix kann auch eine Mischung von Oligomeren mit verschiedenen Kettenlängen sein, wie es für gewöhnliche Polymerschichten der Fall ist.

Das Matrixmaterial kann auch eine Verbindung mit einer Triarylamin-Einheit oder eine Spiro-Bifluoren-Verbindung sein. Die genannten Matrixmaterialien können auch in Kombination miteinander vorliegen, gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen Matrixmaterialien. Die Matrixmaterialien können elektronenschiebende Substituenten wie Alkyl- oder Alkoxy-Reste aufweisen, die eine verminderte Ionisierungsenergie aufweisen oder die Ionisierungsenergie des Matrixmaterials vermindern.

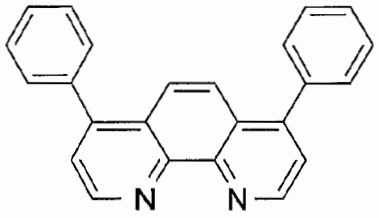
Die als Matrixmaterial eingesetzten Metallphthalocyaninkomplexe oder Porphyrinkomplexe können ein Hauptgruppenmetallatom oder Nebengruppenmetallatom aufweisen. Das Metallatom Me kann jeweils 4-, 5- oder 6-fach koordiniert sein, beispielsweise in Form von Oxo- (Me=O), Dioxo- (O=Me=O), Imin-, Diimin-, Hydroxo-, Dihydroxo-, Amino- oder Diaminokomplexen, ohne hierauf beschränkt zu sein. Der Phthalocyaninkomplex oder Porphyrinkomplex kann jeweils teilweise hydriert sein, wobei jedoch vorzugsweise das mesomere Ringsystem nicht gestört wird. Die Phthalocyaninkomplexe können als Zentralatom beispielsweise Magnesium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Kupfer oder Vanadyl (= VO) enthalten. Die gleichen oder andere Metallatome

bzw. Oxometallatome können im Falle von Porphyrinkomplexen vorliegen.

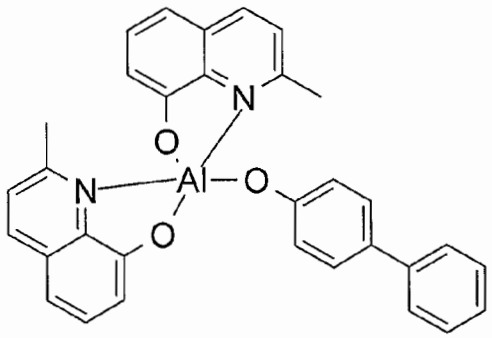
Als n-dotierbare Matrixmaterialen können auch eingesetzt werden Quinolinatokomplexe, beispielsweise des Aluminiums oder anderer Hauptgruppenmetalle, wobei die der Quinolinatoligand auch substituiert sein kann. Insbesondere kann das Matrixmaterial Tris(8-hydroxy-quinolinato)-aluminium sein. Auch andere Aluminiumkomplexe mit O und/oder N Donoratomen können gegebenenfalls eingesetzt werden.



tris (8-hdroxy-quinolinato)-aluminium



BPhen= bathophenanthroline
(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline)
C24H16N2



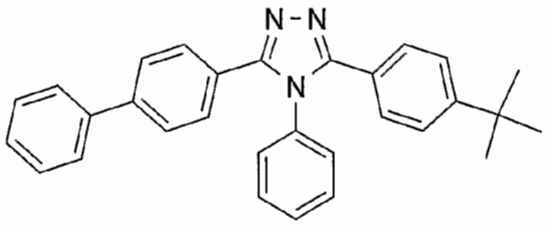
Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenyl-phenolato)-aluminium-(III)

Die Quinolinatokomplexe können beispielsweise einen, zwei oder drei Quinolinatoliganden enthalten, wobei die anderen Liganden vorzugsweise mit O und/oder N-Donoratomen an das Zentralatom

komplexieren, wie beispielsweise obenstehender Al-Komplex.

Als Matrixmaterial können auch Phenanthroline eingesetzt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Insbesondere kann Bphen als Matrixmaterial eingesetzt werden.

Als Matrixmaterial können auch Heteroaromaten wie insbesondere Triazole eingesetzt werden, gegebenenfalls auch Pyrrole, Imidazole, Triazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine und dergleichen. Die Heteroaromaten sind vorzugsweise substituiert, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Insbesondere kann untenstehendes Triazol als Matrixmaterial eingesetzt werden.



3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole

C30H27N3

Vorzugsweise besteht das verwendete Matrixmaterial vollständig aus einem Metallphthalocyanin-Komplex, insbesondere ZnPc, einem Porphyrin-Komplex, oder einem Buckminster-Fulleren, insbesondere Fulleren C60.

Es versteht sich, dass die genannten Matrixmaterialien auch untereinander oder mit anderen Materialien gemischt im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind. Es versteht sich, dass auch geeignete andere organische Matrixmaterialien verwendet werden können,

die halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Dotierungskonzentration

Die Erfindung betrifft ferner ein organisches halbleitendes Material enthaltend einen erfindungsgemäßen Metallkomplex als n-Dotanden. Vorzugsweise liegt der Dotand in einer Dotierungskonzentration von ≤ 1:1 zu dem Matrixmolekül bzw. der monomeren Einheit eines polymeren Matrixmoleküls vor, vorzugsweise in einer Dotierungskonzentration von 1:2 oder kleiner, besonders bevorzugt von 1:5 oder kleiner oder 1:10 oder kleiner. Die Dotierungskonzentration kann in dem Bereich von 1:1 bis 1:100.000 oder kleiner, insbesondere in dem Bereich von 1:5 bis 10.000 oder 1:10 bis 1.000 liegen, beispielsweise in dem Bereich von 1:10 bis 1:100 oder 1:25 bis 1:50, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Durchführung der Dotierung

Die Dotierung des jeweiligen Matrixmaterials mit den erfindungsgemäß zu verwendenden n-Dotanden kann durch eines oder eine Kombination der folgenden Verfahren hergestellt wird:

a) Mischverdampfung im Vakuum mit einer Quelle für das Matrixmaterial und einer für den Dotanden.
b) Sequentielles Deponieren des Matrixmaterials und des n-Dotanden auf einem Substrat mit anschliessender Eindiffusion des Dotanden, insbesondere durch thermische Behandlung
c) Dotierung einer Matrixschicht durch eine Lösung von n-Dotanden mit anschliessendem Verdampfen des Lösungsmittels, insbesondere durch thermische Behandlung
d) Oberflächendotierung einer Matrixmaterialschicht durch eine oberflächlich aufgebrachte Schicht von Dotanden
e) Herstellung einer Lösung von Matrixmolekülen und Dotanden und anschließende Herstellung einer Schicht aus dieser Lösung mittels konventioneller Methoden wie beispielsweise Verdampfen des Lösungsmittels oder Aufschleudern

Die Dotierung kann gegebenenfalls auch derart erfolgen, dass der Dotand aus einer Precursor-Verbindung heraus verdampft wird, die beim Erhitzen und/oder Bestrahlung den Dotanden freisetzt. Als Precursor-Verbindung kann beispielsweise jeweils eine Carbonylverbindung, Distickstoffverbindung oder dergleichen eingesetzt werden, die bei der Freisetzung des Dotanden CO, Stickstoff oder dergleichen abspalten, wobei auch andere geeignete Precursor einsetzbar sind, wie beispielsweise Salze, z.B. Halogenide, oder dergleichen. Die Bestrahlung kann mittels elektromagnetischer Strahlung, insbesondere sichtbarem Licht, UV-Licht oder IR-Licht erfolgen, beispielsweise jeweils Laserlicht, oder auch durch andere Strahlungsarten. Durch die Bestrahlung kann im wesentlichen die zur Verdampfung notwendige Wärme bereitgestellt werden, es kann auch gezielt in bestimmte Banden der zu verdampfenden Verbindungen bzw. Precursor oder Verbindungskomplexe wie Charge-Transfer-Komplexe eingestrahlt werden, um beispielsweise durch Überführung in angeregte Zustände die Verdampfung der Verbindungen durch Dissoziation der Komplexe zu erleichtern. Der Komplex kann aber insbesondere auch ausreichend stabil sein, um unter den gegebenen Bedingungen undissoziiert zu verdampfen oder auf das Substrat aufgebracht zu werden. Es versteht sich, dass auch andere geeignete Verfahren zur Durchführung der Dotierung eingesetzt werden können.

Auf diese Weise können somit erfindungsgemäß n-dotierte Schichten von organischen Halbleitern hergestellt werden, die vielfältig einsetzbar sind.

Halbleitende Schicht

Mittels der erfindungsgemäß verwendeten Metallkomplexe können halbleitende Schichten erzeugt werden, die gegebenenfalls aber auch linienförmig ausgebildet sind, wie z.B. als Leitfähigkeitspfade, Kontakte oder dergleichen. Die Metallkomplexe können hierbei als n-Dotanden zusammen mit einer anderen Verbin-

SDC EX. 1002 - 1073/1378

dung, die als Matrixmaterial fungieren kann, eingesetzt werden, wobei das Dotierungsverhältns 1 : 1 oder kleiner sein kann. Der erfindungsgemäß verwendete Metallkomplexe kann zu der jeweils anderen Verbindung bzw. Komponente aber auch in höheren Anteilen vorliegen, so dass das Verhältnis Metallkomplex : Verbindung im Verhältnis > 1 : 1 liegen kann, beispielsweise im Verhältnis ≥ 2 : 1, ≥ 5 : 1, ≥ 10 : 1 oder ≥ 20 : 1 oder höher. Die jeweils andere Komponente kann eine solche sein, wie sie als Matrixmaterial im Falle der Herstellung dotierter Schichten eingesetzt werden kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäß verwendete Metallkomplex auch im wesentlich in reiner Form vorliegen, beispielsweise als reine Schicht.

Der einen erfindungsgemäßen Metallkomplex enthaltende oder im wesentlichen oder vollständig aus diesem bestehende Bereich kann insbesondere mit einem organischen halbleitenden Material und/oder einem anorganischen halbleitenden Material elektrisch stromleitend kontaktiert sein, beispielsweise auf einem derartigen Substrat angeordnet sein.

Vorzugsweise werden die genannten Metallkomplexe erfindungsgemäß als n-Dotanden eingesetzt, z.B. in einem Verhältnis ≤ 1 : 1 oder ≤ 1 : 2, oder wie weiter oben näher ausgeführt. Mittels der erfindungsgemäß als n-Dotanden eingesetzten Metallkomplexen können beispielsweise bei der Verwendung von Fulleren C_{60} als Matrix halbleitende Schichten mit Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur in dem Bereich von 10^{-5} S/cm oder höher erzielt werden, beispielsweise von 10^{-3} S/cm oder höher, beispielsweise von 10^{-1} S/cm. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von höher 10^{-8} S/cm erzielt, beispielsweise 10^{-6} S/cm. Bisher war es nicht möglich, diese Matrix mit organischen Donoren zu dotieren, da das Reduktionspotential der Matrix zu gering ist. Die Leitfähigkeit von undotiertem Phthalocyanin Zink beträgt hingegen maximal 10^{-10} S/cm.

Es versteht sich, dass die Schicht oder das Gebilde mit erfin-

SDC EX. 1002 - 1074/1378

dungsgemäßem Metallkomplex jeweils einen oder mehrere verschiedene derartige Komplexe enthalten kann.

Elektronisches Bauelement

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen organischen Verbindungen zur Herstellung n-dotierter organischer halbleitender Materialien, die insbesondere in Form von Schichten oder elektrischen Leitungspfaden angeordnet sein können, können eine Vielzahl elektronischer Bauelemente oder diese enthaltende Einrichtungen mit einer n-dotierten organischen Halbleiterschicht hergestellt sein, die somit von der Erfindung mit umfasst werden. Im Sinne der Erfindung werden von dem Begriff „elektronische Bauelemente" auch optoelektronische Bauelemente mit umfasst. Durch die erfindungsgemäßen Verbindungen können die elektronischen Eigenschaften eines elektronisch funktionell wirksamen Bereichs des Bauelementes wie dessen elektrische Leitfähigkeit, lichtemittierende Eigenschaften oder dergleichen vorteilhaft verändert werden. So kann durch die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als n-Dotanden die Leitfähigkeit der dotierten Schichten und/oder die Verbesserung der Ladungsträgerinjektion von Kontakten in die dotierte Schicht verbessert werden.

Die Erfindung umfasst insbesondere organische lichtemittierende Dioden (OLED), organische Solarzellen, organische Dioden, insbesondere solche mit hohem Gleichrichtungsverhältnis wie 10^3-10^7, vorzugsweise 10^4-10^7 oder 10^5-10^7, und organischen Feldeffekttransistoren, die mittels der neutralen Metallkomplexe nach der Erfindung hergestellt sind.

In dem elektronischen Bauelement kann eine erfindungsgemäß n-dotierte Schicht auf Basis eines organischen Matrixmaterials beispielsweise in folgenden Schichtstrukturen vorliegen, wobei vorzugsweise die Basismaterialien oder Matrixmaterialien der einzelnen Schichten jeweils organisch sind:

M-i-n: Metall-Isolator-n-dotierter Halbleiter, wobei die

SDC EX. 1002 - 1075/1378

Schicht M den Metallgrundkontakt bildet und beispielsweise ITO, Au, Ag, Al usw. sein kann. Der Deckkontakt bildet mit der n-dotierten Schicht einen ohmschen Kontakt und kann beispielsweise aus Al bestehen. Die Schicht „i" steht für eine undotierte Schicht.

n-i-M: es gelten die Ausführungen zur M-i-n Struktur, im Unterschied hierzu ist jedoch der ohmsche Kontakt auf dem Substrat vorgesehen.

p-i-n: p-dotierter Halbleiter-Isolator-n-dotierter Halbleiter,
n-i-p: n-dotierter Halbleiter-Isolator-p-dotierter Halbleiter,
„i" ist wiederum eine undotierte Schicht, „p" ist eine p-dotierte Schicht. Die Kontaktmaterialien sind hier löcherinjizierend, wobei p-seitig beispielsweise eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO oder Au vorgesehen sein kann, oder elektroneninjizierend, wobei n-seitig eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO, Al oder Ag vorgesehen sein kann.

In obigen Strukturen kann im Bedarfsfall auch die i-Schicht ausgelassen werden, wodurch Schichtenabfolgen mit p-n oder n-p-Übergängen erhalten werden können.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Dotanden ist jedoch auf die oben genannten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt, insbesondere können die Schichtstrukturen durch Einführung zusätzlicher geeigneter Schichten ergänzt bzw. modifiziert werden. Insbesondere können jeweils OLEDs mit derartigen Schichtabfolgen, insbesondere mit pin- oder mit einer dazu inversen Struktur, mit erfindungsgemäßen n-Dotanden aufgebaut werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen n-Dotanden können insbesondere organische Dioden vom Typ Metall-Isolator-n-dotierte Halbleiter (min) oder auch gegebenenfalls vom pin-Typ hergestellt werden, beispielsweise auf der Basis von Phthalocyanin-Zink. Diese Dioden zeigen ein Rektifizierungsverhältnis von 10^5 und höher.

Ferner können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dotanden elektronische Bauelemente mit p-n-Übergängen erzeugt werden, wobei für die p- und die n-dotierte Seite jeweils dasselbe Halbleitermaterial verwendet wird (Homo-p-n-Übergang) und wobei für das n-dotierte Halbleitermaterial ein erfindungsgemäßer Metallkomplex eingesetzt wird. Derartige Bauteile sind von der Erfindung somit mit umfasst.

Die Metallkomplexe können erfindungsgemäß in den elektronischen Bauelementen aber auch in Schichten, Leitfähigkeitspfaden, Punktkontakten oder dergleichen eingesetzt werden, wenn diese gegenüber einer anderen Komponente überwiegen, beispielsweise als Injektionsschicht in reiner oder im wesentlichen reiner Form.

Anwendungsbeispiele

Es wird ein erfindungsgemäßer elektronenreicher neutraler Metallkomplex bereitgestellt, wobei der Metallkomplex jeweils beispielsweise sein kann:

M-bis-(terpyridin) mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; M_2hpp_4 mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(AlkylCOO)_4$ F mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W und mit jeweils Alkyl, untereinander gleich oder verschieden, mit C1 bis C10; $M_2(Guanidinat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Formamidinat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Carboxylat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Halogenid)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; Bis(η^5-cyclopentadienyl)-M mit M gleich Cr, Mn, Fe, CO, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W;, Benzol-M-(η^5-cyclopentadienyl) mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $Fe(Ligand)_2$, wobei der Ligand eine der Verbindungen 20 bis 37 mit E = -C- oder -Ge- oder -Si- sein kann, wobei zumindest ein R, einige oder sämtliche R vorzugsweise jeweils Wasserstoff oder Methyl oder Ethyl ist. Anstelle von Fe kann das Zentralatom insbesondere auch jeweils Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder Mo oder W

SDC EX. 1002 - 1077/1378

sein. Ferner können insbesondere die Verbindungen 21, 22, 23, 24 eingesetzt werden, wobei R Wasserstoff oder Methyl ist. E kann hierbei insbesondere -C- oder -Ge- sein, wodurch die entsprechenden Biscarbenliganden oder Bisgermylenliganden vorliegen. Es versteht sich, dass gegebenenfalls eines oder mehrere der Wasserstoffatome der Liganden durch andere Reste einschließlich Alkylresten ersetzt sein können.

Es kann auch beispielsweise ein Metallkomplex gemäß einer der Verbindungen 11 bis 14, 16 bereitgestellt werden, wobei R und R'' jeweils Methyl und E jeweils S ist. Das Zentralatom ist Fe. Alternativ ist das Zentralatom jeweils Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn oder Mo oder W.

Der vorgelegte Metallkomplex wird gleichzeitig mit dem Matrixmaterial verdampft. Gemäß dem Ausführungsbeispiel ist das Matrixmaterial jeweils Phthalocyanin-Zink oder Fulleren C_{60}. Der N-Dotand und Matrixmaterial können derart verdampft werden, dass die auf einem Substrat in einer Vakuumverdampfungsanlage niedergeschlagene Schicht ein Dotierungsverhältnis von n-Dotand zu Matrixmaterial von 1:10 aufweist.

Die jeweils mit dem erfindungsgemäßen n-Dotanden dotierte Schicht des organischen Halbleitermaterials ist auf einer ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) aufgebracht, welche auf einem Glassubstrat angeordnet ist. Nach Aufbringung der erfindungsgemäßen n-dotierten organischen Halbleiterschicht wird eine Metallkathode aufgebracht, beispielsweise durch Aufdampfung eines geeigneten Metalls, um eine organische Leuchtdiode herzustellen. Es versteht sich, dass die organische Leuchtdiode auch einen sogenannten invertierten Schichtaufbau haben kann, wobei die Schichtenabfolge ist: Glassubstrat - Metallkathode -n-dotierte organische Schicht - transparente leitende Deckschicht (beispielsweise ITO). Es versteht sich, dass je nach Anwendungsfall zwischen den einzelnen genannten Schichten weitere Schichten vorgesehen sein können.

Beispiel 1:

Der neutrale Kobalt-Komplex Kobalt-bis(phenylen-1-yl-2,6 dipyridyl) (Ligand: Verbindung 29) wurde durch konventionelle Verfahren hergestellt.

Der neutrale Komplex wurde unter Schutzgas in Ampullen verschweißt. Unter Sauerstoffausschluß wurde dann mit diesem Material eine Verdampferquelle befüllt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit ZnPc als Matrixmaterial hergestellt. In Dünnschicht-Feldeffekttransistoren mit einer solcherart dotierten ZnPc-Schicht wurde eine Erhöhung des Source-Drain-Stromes für positive Gate-Spannung gefunden. Dies belegt die Anwesenheit von Elektronen als Majoritätsladungsträger in der ZnPc-Schicht. Dadurch wurde gezeigt, dass es sich tatsächlich um ein n-dotiertes Halbleitermaterial handelt.

Entsprechendes kann für den Ruthenium-Komplex Ru-bis-(pyridin-2,6-di-(1H2H-N-imidazolyl-)) (Ligand: Verbindung 23 mit E = -C-) gelten.

Beispiel 2:

Eine Schicht aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) wurde mit dem Metallkomplex [Cr2(hpp)4] dotiert. Die dotierte Schicht wurde durch Mischverdampfung der ZnPc-Matrix und des Dotanden Cr2(hpp)4 im Hochvakuum hergestellt. Die Konzentration des Dotanden in der Matrix betrug 1.9 mol%. Die Sublimationstemperatur des Dotanden betrug 160°C. Die dotierte Schicht zeigte eine hohe Leitfähigkeit von 4*10^-6 S/cm. Durch Ausheizen der Schicht bei 70°C ließ sich die Leitfähigkeit auf 6*10^-5 S/cm steigern. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit betrug 0.27 eV.

Beispiel 3:

SDC EX. 1002 - 1079/1378

Eine Schicht aus Fulleren C60 wurde mit dem Metallkomplex Cobaltocen dotiert. Zunächst wurde eine reine Schicht des Fullerens durch Sublimation im Hochvakuum hergestellt. Diese Schicht wies eine niedrige Leitfähigkeit von 1*10^-7 S/cm auf. Die dotierte Schicht wurde dann in einen Behälter gebracht, in dem sich ein mit Cobaltocene gefüllter Verdampfer befand. Der Behälter wurde mit Stickstoff gefüllt. Das Cobaltocene wurde in diesem Behälter thermisch sublimiert. Das auf der Oberfläche der Fulleren-Schicht abgeschiedene Cobaltocene führte dort zur Ausbildung einer dünnen hochdotierten Schicht. Der in der Schicht gemessene Querstrom erhöhte sich dabei um 3 Größenordnungen. Die Leitfähigkeit der hochdotierten Schicht betrug daher mindestens $1*10^{-4}$ S/cm. Die derart dotierte Fullereneschicht wurde nachfolgend zurück in die Vakuumkammer transferiert. Dort wurden weiterhin hohe Leitfähigkeiten von mindestens $2*10^{-5}$ S/cm gemessen. Dadurch wurde nachgewiesen, dass die beobachtete Leitfähigkeitserhöhung tatsächlich auf die Dotierung des Fullerens zurückgeht, da möglicherweise gebildete Schichten von reinem, neutralen Cobaltocen aufgrund ihres Dampfdruckes im Hochvakuum nicht stabil sind.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Metallkomplexes als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften desselben, wobei der Metallkomplex bezüglich des Matrixmaterials einen n-Dotanden darstellt, oder Verwendung eines Metallkomplexes zur Herstellung eines elektronischen Bauelementes mit einem den Metallkomplex enthaltenden, elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein neutraler elektronenreicher Metallkomplex ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zentralatom ein neutrales oder geladenes Übergangsmetallatom ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Zentralatom des Komplexes eine formale Valenzelektronenzahl von 16 oder mehr aufweist und/oder dass der Komplex mehrkernig ist und zumindest eine Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Metallzentralatomen des Komplexes aufweist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein an das Zentralatom bindendes Donoratom des Liganden verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom als Bestandteil eines 6-gliedrigen Ringes ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein, mehrere oder sämtliche an das Zentralatom bindende Donoratome ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te.

SDC EX. 1002 - 1081/1378

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Ligand mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex bildet.

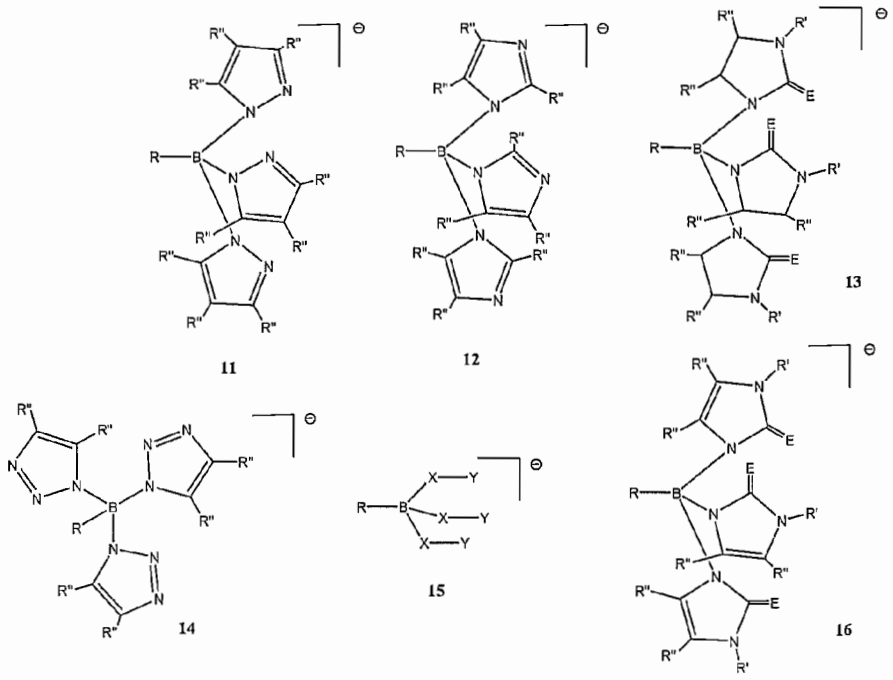
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein mehrkerniger Metallkomplex ist, bei dem zumindest ein, mehrere oder sämtliche Liganden jeweils an zumindest zwei Metallzentralatome koordinieren.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer oder sämtliche der Liganden des Komplexes ausgewählt sind aus der Gruppe Halogenide, Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine, hpp und Guanidinate.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Ligand der Verbindungsklasse der Borate, Carborane, Triazacycloalkane, Triazacycloalkene, Pyrrole, Thiophene, Pyrazole, Imidazole, Thiazole, Oxazole oder Fullerene zugehört.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Borat-Ligand eine der folgenden Verbindungen 11, 12, 13, 14, 16 ist, wobei R, R´ und R´´ unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent einschließlich Wasserstoff ist und jeweils R, R´ und R´´ gleich oder verschieden sein können, und E ist ein zumindest zweibindiges Atom oder Atomgruppe:

SDC EX. 1002 - 1082/1378



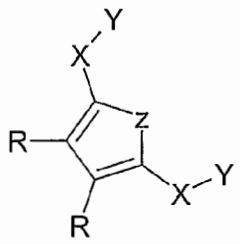
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein an das zumindest eine Metallzentralatom bindende Donoratom ein Carbanionkohlenstoffatom oder bezogen auf den Liganden ein formal divalentes Atom ausgewählt aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen), Sn, Pb ist.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand zumindest ein oder zwei an das zumindest ein Metallzentralatom bindende Donoratom als Carbanionkohlenstoffatom oder bezogen auf den Liganden ein formal divalentes Atom ausgewählt aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen) aufweist, die jeweils Bestandteil eines aromatischen oder nicht aromatischen Ringes sind und dass der das Donoratom aufweisende Ring ein weiteres Heteroatom aufweist, das N, P, As, S, Se oder Te ist.

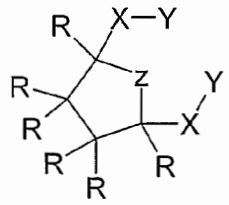
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine

SDC EX. 1002 - 1083/1378

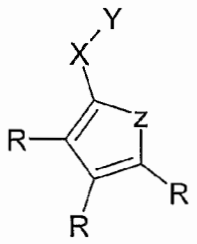
Verbindung der Formel 27, 27a, 28, 28a, 45, 45a, 46 oder 46a ist



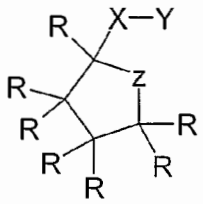
27a



28a



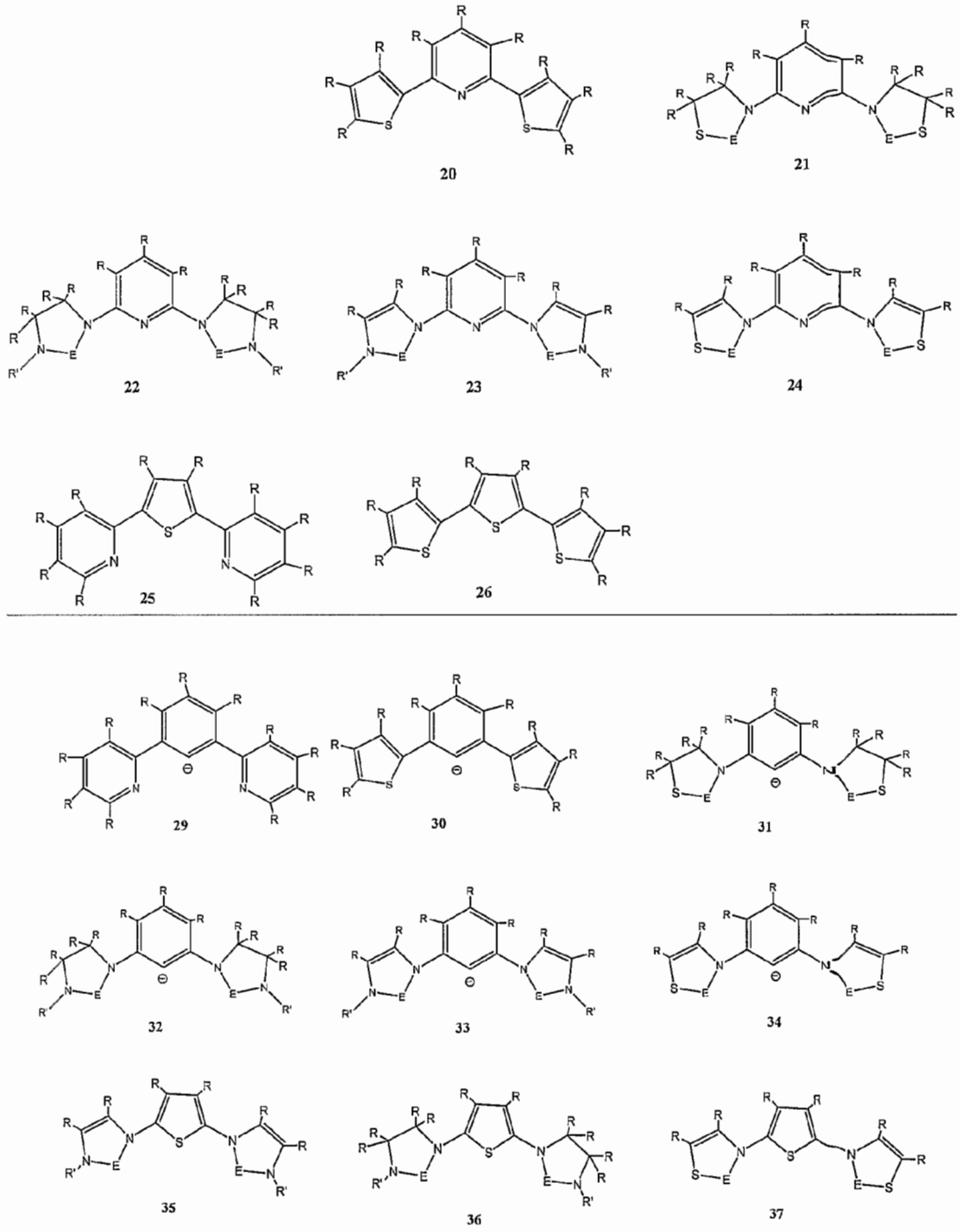
45a



46a

wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist; X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, X ist ein zumindest zweibindiges Atom oder Atomgruppe, wobei ein oder zwei X gegebenenfalls auch fehlen können, und Z und Y ist jeweils ein donorfähiges Kohlenstoff- oder Heteroatom, wobei Z und Y sowie zwei Atome Y untereinander jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine der folgenden Verbindungen 20-26, 29-37 ist, wobei R,

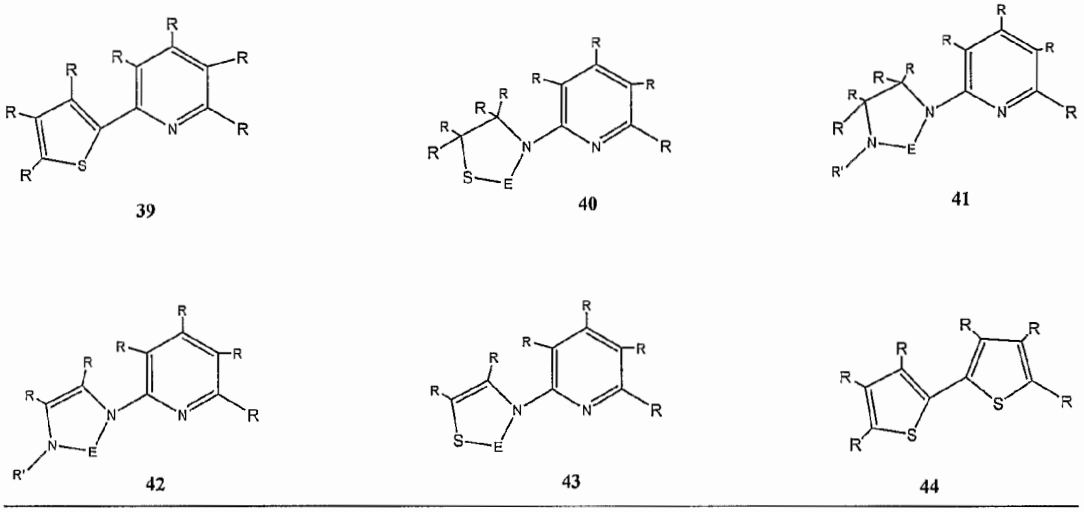


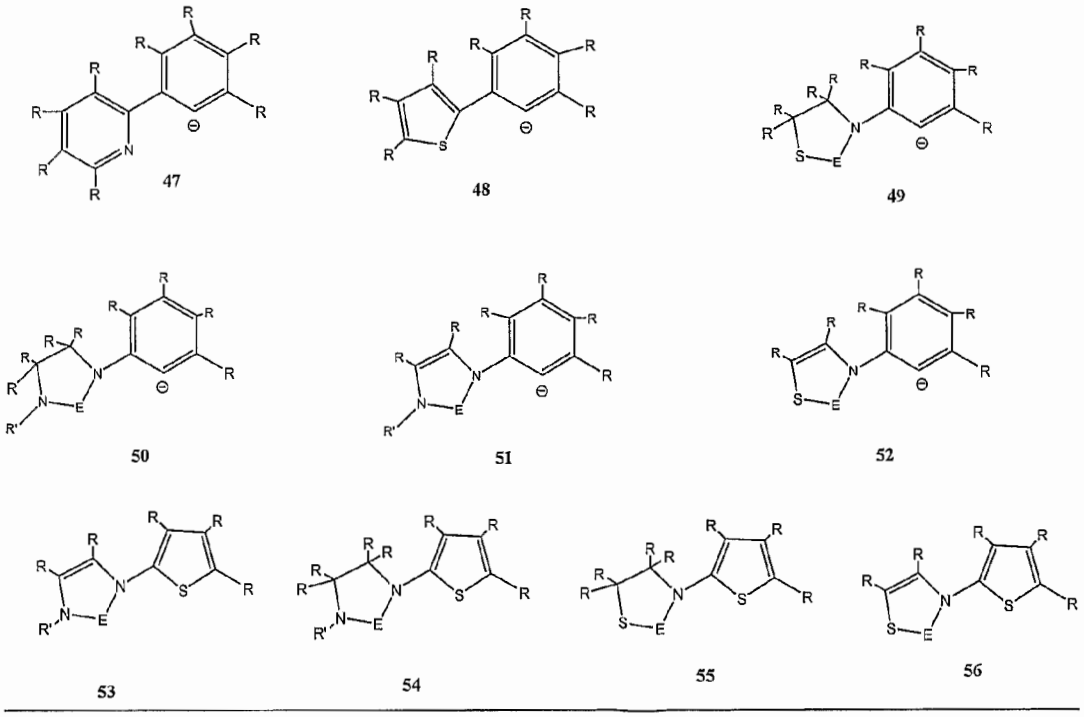
jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist, E ist ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb, und jeweils unabhängig voneinander kann P, As oder Sb anstelle von N vorliegen und Se oder Te können jeweils unabhängig voneinander an-

SDC EX. 1002 - 1085/1378

stelle von S vorliegen.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine der folgenden Verbindungen 39-44, 47-56 ist





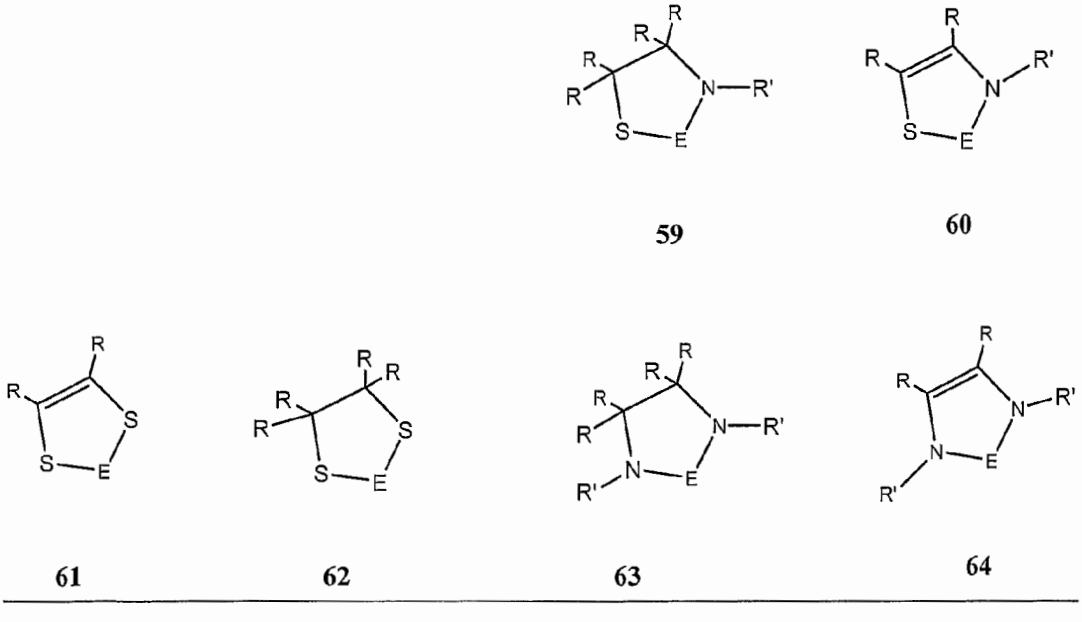
wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist und R und R´

SDC EX. 1002 - 1086/1378

gleich oder verschieden sein können, E ist ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb und X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, und jeweils unabhängig voneinander kann P, As oder Sb anstelle von N vorliegen und Se oder Te können jeweils unabhängig voneinander anstelle von S vorliegen.

16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass E ausgewählt ist aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen).

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine der folgenden Verbindungen 59-64 ist



wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist, E ist ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb und X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom und jeweils unabhängig voneinander kann jeweils P, As oder Sb anstelle

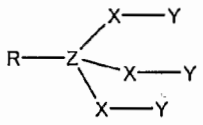
SDC EX. 1002 - 1087/1378

von N vorliegen und Se oder Te können jeweils unabhängig voneinander anstelle von S vorliegen.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine der obigen Verbindungen 19, 38, 57 oder 58 ist, wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist, X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom und jeweils unabhängig voneinander kann jeweils P, As oder Sb anstelle von N verwendet werden.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein, mehrere oder sämtliche der ein Donoratom tragenden Ringe mindestens einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Alkylsubstituenten mit C2-20 aufweisen.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand ein Tripodligand der allgemeinen Struktur ist:



18

wobei R ein beliebiger Substituent, einschließlich H, ist, wobei R mit der Struktursequenz -X-Y identisch sein kann, X stellt ein zumindest zweibindiges Atom oder eine Atomgruppe mit oder ohne Heteroatomen dar, wobei X jeweils gleich oder verschieden sein kann, Y ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, wobei Y gleich oder verschieden sein und Teil eines Ringes sein kann und wobei Z als Zentralatom des Tripodliganden jedes Atom, einschließ-

SDC EX. 1002 - 1088/1378

lich Metallatom, ist.

21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Atom aus der Gruppe C, N, P, S, Se, Ge, Sn ist.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex ist: M_2hpp_4 mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(AlkylCOO)_4$ F mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W und mit jeweils Alkyl, untereinander gleich oder verschieden, mit C1 bis C10; M_2(Guanidinat)$_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; M_2(Formamidinat)$_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; M_2(Carboxylat)$_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; M_2(Halogenid)$_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; Bis(η^5-cyclopentadienyl)M mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W;, Benzol-M-(η^5-cyclopentadienyl) mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; wobei gegebenenfalls eines oder mehrere der Wasserstoffatome der Liganden durch andere Reste einschließlich Alkylresten ersetzt sein können.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein Ionisationspotential in der Gasphase von kleiner als 6 eV aufweist oder dass der Metallkomplex ein Oxidationspotential E(1/2)ox gegenüber Ferrocen/Ferrocenium (Fe/Fe+) von ≤ -0,09 V aufweist.

24. Halbleitendes Material hergestellt unter Verwendung eines Metallkomplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 23 in Form einer elektrisch kontaktierbaren Schicht oder einem auf einem Substrat angeordnetem elektrischen Leitungspfad.

SDC EX. 1002 - 1089/1378

25. Organisches halbleitendes Material enthaltend zumindest eine organische Matrixverbindung und einen n-Dotanden, dadurch gekennzeichnet, dass als n-Dotand ein oder mehrere neutrale Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet ist.

26. Organisches halbleitendes Material nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Dotierungsverhältnis von Dotand zu Matrixmolekül bzw. das Dotierungsverhältnis von Dotand zu monomeren Einheiten eines polymeren Matrixmoleküls zwischen 1:1 und 1:100.000 beträgt.

27. Verfahren zur Herstellung eines organischen halbleitenden Materials enthaltend ein organisches Matrixmolekül und einen n-Dotanden, dadurch gekennzeichnet, dass als n-Dotand zumindest eine oder mehrere neutrale Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet werden.

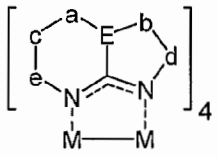
28. Elektronisches Bauelement mit einem elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass der elektronisch wirksame Bereich unter Verwendung zumindest eines oder mehrerer der neutralen Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 hergestellt ist.

29. Elektronisches nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der elektronisch wirksame Bereich ein organisches halbleitendes Matrixmaterial aufweist, welches mit zumindest einem n-Dotanden zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften des halbleitenden Matrixmaterials unter Verwendung zumindest eines oder mehrerer der neutralen Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 dotiert ist.

SDC EX. 1002 - 1090/1378

30. Elektronisches Bauelement nach Anspruch 29 oder 30 in Form einer organischen lichtemitierenden Diode (OLED), einer photovoltaischen Zelle, einer organischen Solarzelle, einer organischen Diode oder eines organisches Feldeffekttransistors, bei dem das mit zumindest einem oder mehreren neutralen Metallkomplexen nach einem der Ansprüche 1 bis 23 dotierte halbleitende organische Material einen elektronisch funktionell wirksamen Teil des elektronischen Bauelementes darstellt.

31. Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, der eine Struktur aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe von:



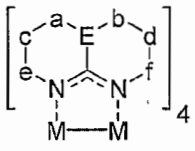
Typ 65a

wobei

- die Strukturelemente a-e die Bedeutung: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$ und e = $-CR_9R_{10}-$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 und R_{10} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20},Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sind, vorzugsweise sind R_1, R_3, R_5, R_7, R_9 = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, $-NR_2$ oder -OR, oder
- wahlweise a oder b oder e oder d NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- bei c C durch Si ersetzt ist,

SDC EX. 1002 - 1091/1378

- wobei die Bindungen b-d und c-e oder b-d und a-c gleichzeitig oder unabhängig voneinander ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo;

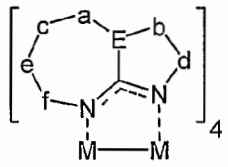


Typ 65b

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a= $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ und f = $CR_{11}R_{12}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} Wasserstoff, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sind, vorzugsweise sind R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, wobei hiervon die Struktur 65b mit R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} = H ausgenommen ist, oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,

- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall, vorzugsweise W oder Mo ist;



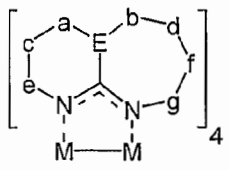
Typ 65c

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ und f = $CR_{11}R_{12}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, oder
- bei c oder e C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder d oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder

SDC EX. 1002 - 1094/1378

- wahlweise a und d oder b und f NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d, aber nicht gleichzeitig a-c, c-e und e-f und nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig c-e und e-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo; oder



Typ 65d

- wobei die Strukturelemente a-g die Bedeutung: a = -CR_1R_2-, b = -CR_3R_4-, c = -CR_5R_6-, d = -CR_7R_8-, e = -CR_9R_{10}-, f = $CR_{11}R_{12}$ und g = $CR_{13}R_{14}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} und R_{14} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11}, R_{13} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12}, R_{14} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, oder
- bei c, d und f, jedoch nicht d und f gleichzeitig, C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder g NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und g oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e, und nicht gleichzeitig b-d, d-f und f-g, und nicht gleichzeitig b-d und d-f, und nicht gleichzeitig d-f und f-g, ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,

- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo.

32. Verfahren zur Herstellung eines Dotanden nach Anspruch 31, welches die Schritte umfaßt:

(a) Umsetzen eines anorganischen Metallsalzes des Zentralatoms M mit einer freien Base eines in Anspruch 38 definierten Liganden in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Reduktionsmittels und Erhitzen zum Rückfluß,
(b) Isolierung des erhaltenen Dotanden-Produkts nach der Umsetzung und Trocknung.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Ether, ein aromatisches Lösungsmittel oder eine Mischung derselben ist.

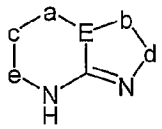
34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß der Ether Dialkylether, cyclischer Ether, cyclischer und/oder offenkettiger Polyether ist.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ein unedles Metall ist.

36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß das unedle Metall Natrium, Kalium und/oder Cäsium ist.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierung durch Kristallisation, Ausfällen und/oder Sublimation erfolgt.

38. Ligand für einen Metallkomplex, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

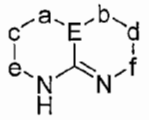


Typ 65a`

wobei

- die Strukturelemente a-e die Bedeutung: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$ und e = $-CR_9R_{10}-$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 und R_{10} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20},Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sind, vorzugsweise sind R_1, R_3, R_5, R_7, R_9 = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, $-NR_2$ oder -OR, wobei hiervon die Struktur 65a` mit $R_1$ bis $R_{10}$ = H ausgenommen ist, wobei hiervon die Struktur 65a` mit R_1 und R_2 = Aryl ausgenommen ist, wobei in der Struktur 65a` R_1 und R_{10} stets H sind, oder
- wahlweise a oder b oder e oder d NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder

- wahlweise a und d oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- bei c C durch Si ersetzt ist,
- wobei die Bindungen b-d und c-e oder b-d und a-c gleichzeitig oder unabhängig voneinander ungesättigt sein können, wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, wobei hiervon der Ligand mit c-e = cyclohexyl und cylcohexenyl ausgenommen ist, oder
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, wobei hiervon der Ligand bei dem b-d, a-c und c-e Bestandteil von Benzen sind ausgenommen ist,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo;



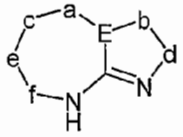
Typ 65b`

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a= $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ und f = $CR_{11}R_{12}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} Wasserstoff, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sind, vorzugsweise sind R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, wobei hiervon die Struktur 65b mit R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} = H ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit R_9, R_{10}, R_{11}, und R_{12} = Phenyl, Methyl, Allyl, $RSCH_2$- und $ROCH_2$- ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit R_9 = Phenyl, R_{10} = H, R_{11} = Phenyl, R_{12} = H ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit R_1 = Phenyl ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit R_5, R_6, R_7, R_8 = Phenoxy ausgenommen ist oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kön-

nen, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder

- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, wobei hiervon der Ligand bei dem a-c, b-d, c-e und d-f Bestandteil von Benzen sind ausgenommen ist,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit a-E-b = Bestandteil von cyclopentyl sowie pyranyl mit R_9 bis R_{12} = alkyl, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall, vorzugsweise W oder Mo ist;



Typ 65c`

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$ und f = $CR_{11}R_{12}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12} = Al-

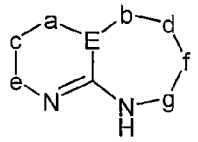
SDC EX. 1002 - 1101/1378

kyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, wobei hiervon der Ligand mit R_1 bis R_{12} = H ausgenommen ist, oder

- bei c oder e C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder d oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und d oder b und f NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d, aber nicht gleichzeitig a-c, c-e und e-f und nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig c-e und e-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit E=N und gleichzeitig e-f und/oder b-d Teil von Benzen oder Naphthalen, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit E= N und gleichzeitig R_7 = R_8 = Phenyl, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit E=N und R_3 = Phenyl, Benzyl
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein, wobei hiervon der Ligand mit E=N und gleichzeitig dem Siebenring mit mehr als einer ungesättigten Bindung ausgenommen ist
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein

kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder

- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo; oder



Typ 65d`

wobei

- die Strukturelemente a-g die Bedeutung: a = $-CR_1R_2-$, b = $-CR_3R_4-$, c = $-CR_5R_6-$, d = $-CR_7R_8-$, e = $-CR_9R_{10}-$, f = $CR_{11}R_{12}$ und g = $CR_{13}R_{14}$ haben können, wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} und R_{14} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R_1, R_3, R_5, R_7, R_9, R_{11}, R_{13} = H und R_2, R_4, R_6, R_8, R_{10}, R_{12}, R_{14} = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, - NR_2 oder -OR, oder
- bei c, d und f, jedoch nicht d und f gleichzeitig, C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder g NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und g oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C_1-C_{20}, Cycloalkyl mit C_1-C_{20}, Alkenyl mit C_1-C_{20}, Alkinyl mit C_1-C_{20}, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e, und nicht gleichzeitig b-d, d-f und f-g, und nicht gleichzeitig b-d und d-f, und nicht gleichzeitig d-f und f-g, ungesättigt

sein können, ausgenommen ist der Ligand, bei dem b-d und f-g gleichzeitig ungesättigt sind,

- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, ausgenommen ist der Ligand, bei dem c-e und f-g gleichzeitig Teil eines Benzenringes sind
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe B, C, N, O, Si, P, S, As, Se, Sb, Te, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe S, Se, N, P, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo.

39. Verwendung eines Liganden nach Anspruch 38 in einem Verfahren zur Herstellung eines Dotanden nach einem der Ansprüche 32-37.

SDC EX. 1002 - 1104/1378

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	13121090
Filing Date:	08-Sep-2011
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Filer:	Thomas Langer/Sheri Michals/ Alphonso A. Collins
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Miscellaneous:				
Submission- Information Disclosure Stmt	1806	1	180	180
		Total in USD ($)		**180**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	15902221
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/Sheri Michals/ Alphonso A. Collins
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	30-MAY-2013
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	10:07:46
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$180
RAM confirmation Number	8682
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)

SDC EX. 1002 - 1107/1378

1	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	ids.PDF	120724 14c0ff5e8125cb6a2018d0b234dfe74ff6eeb2f1	no	3
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied IDS fillable form					
2	Non Patent Literature	03_05_2013_CNOA.pdf	259148 2802c8534584d2f80e33a9db5a2d256094a291f4	no	5
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	CN_1261760_with_Abstract.pdf	2285885 b5a608507c9dbcb073c141091d6d00dd92848ff9	no	19
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	CN_1700829_with_Abstract_.pdf	7325440 eff277f753769e53680fcb7e466be68e8ba485e1	no	52
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	CN_1914747_with_Abstract.pdf	10697283 35b5ba223ba8d6fe4df6e0cf844233c54c4dae99	no	78
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	WO_2005_086251.pdf	11973276 377d05ac013e09f13f8dd26e217a5fd9860f3ee4	no	94
Warnings:					
Information:					
7	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30267 7ef64775e360d31939bf3ececb95ec0860b5d091	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	32692023		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Attorney Docket # 5367-667PUS - 299911.000

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of Guenter SCHMID et al. Serial No.: 13/121,090 Filed: September 8, 2011 For: Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof	Examiner: SOWARD, Ida M. Group Art: 2822 Confirmation # 5407

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

AMENDMENT AFTER FINAL REJECTION

SIR:

RESPONSE

This is in response to the Final Office Action dated March 19, 2013 setting a shortened statutory period for response expiring June 19, 2013. Please amend the above-identified application as follows:

Amendments to the Claims are reflected in the listing of claims which begins on page 2 of this paper.

Remarks/Arguments begin on page 11 of this paper.

SDC EX. 1002 - 1110/1378

Listing of Claims:

1. (Previously presented) An organic electronic component, comprising:

a substrate,

a first electrode,

a second electrode,

an electron-conducting layer which is arranged in such a way that it is electrically conductively connected to at least one of the electrodes,

wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond.

2. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound coordinates to the metal complex due to the joint vaporization.

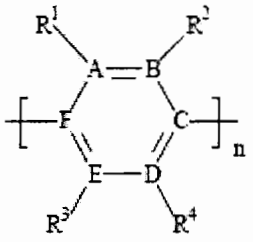
3. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the metal complex comprises more than one central metal atom.

4. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the central metal atom or central metal atoms is/are selected from Cr, Mo or W.

5. (Cancelled)

6. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound has the general formula:

SDC EX. 1002 - 1111/1378



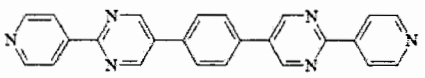
wherein

the ring members A to F independently of each other represent C or one or two ring members can be N,

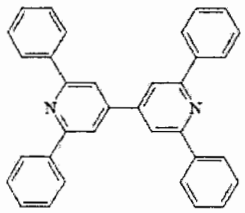
n is 2 to 8, wherein the free valences of the ends can be in each case independently of each other saturated by H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl,

R^1 to R^4 can be in each case independently of each other H, methyl, phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl and/or R^1 and R^2 or R^3 and R^4 can be connected together by butadiene or azabutadiene units, and can be connected between the nth and (n+1)th ring by ethylene or azomethine units, whereupon phenanthrene or aza-phenanthrene units are formed.

7. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound is selected from:

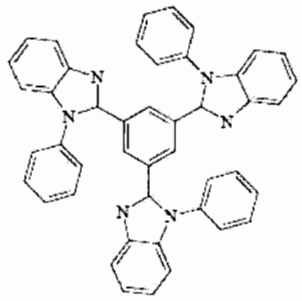


I

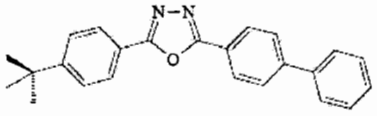


II

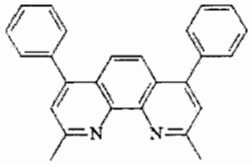
SDC EX. 1002 - 1112/1378



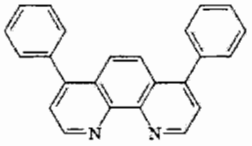
III



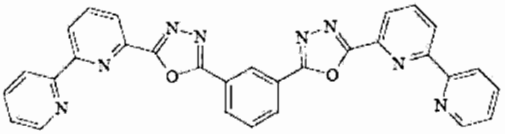
IV



V

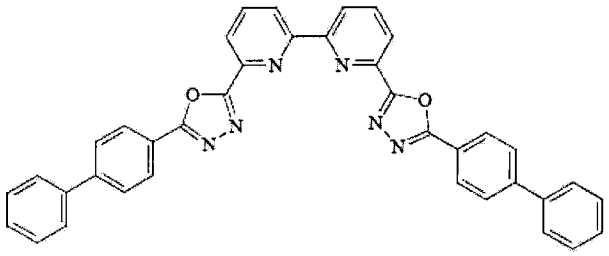


VI

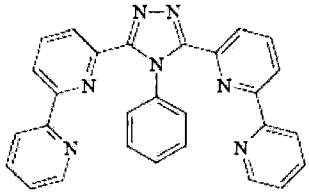


VII

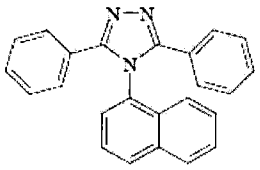
SDC EX. 1002 - 1113/1378



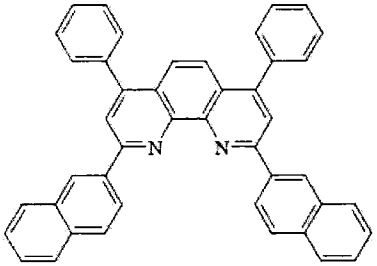
VIII



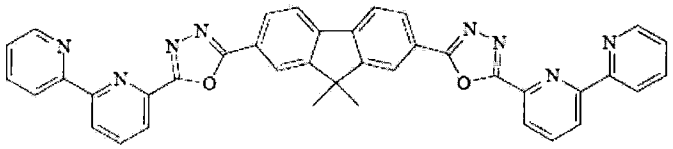
IX



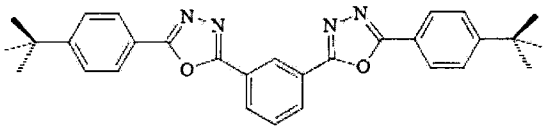
X



XI



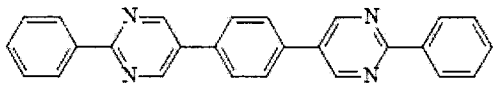
XII



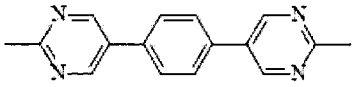
XIII

SDC EX. 1002 - 1114/1378

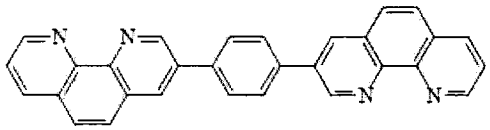
8. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, wherein the organic compound is selected from:



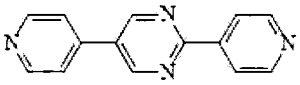
XIV



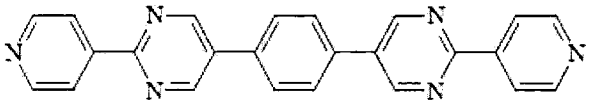
XV



XVI

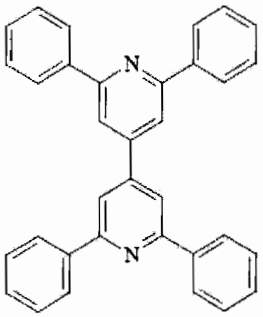


XVII

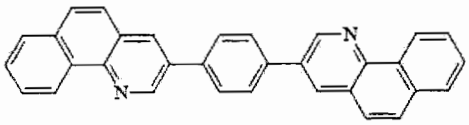


I

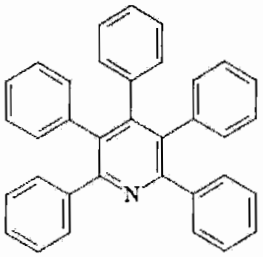
SDC EX. 1002 - 1115/1378



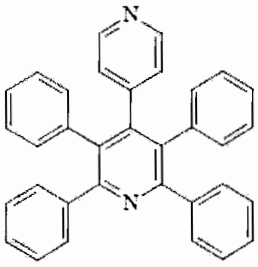
II



XVIII

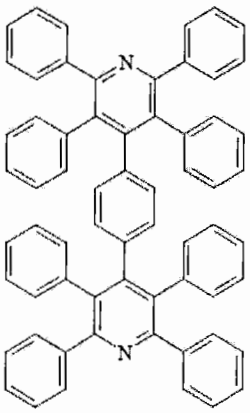


XIX

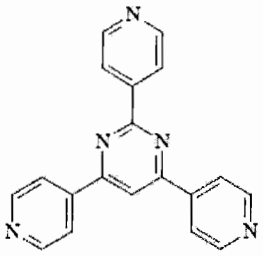


XX

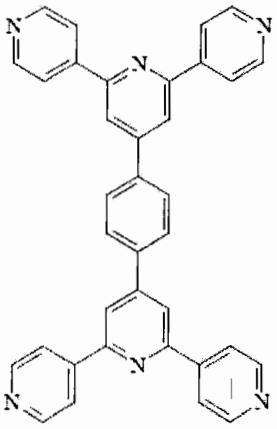
SDC EX. 1002 - 1116/1378



XXI



XXII



XXIII

9. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1,

wherein at least parts of the organic compounds bridge two metal complexes together, so that a chain-like structure of the metal complexes is formed and/or at least parts of the organic compounds bridge more than two metal complexes together, so that a network-like structure of the metal complexes is formed.

SDC EX. 1002 - 1117/1378

10. (Previously Presented) The organic electronic component according to claim 1, which is formed as an organic LED (OLED) which additionally comprises an organic emitting layer.

11. (Previously presented) A method for manufacturing an organic electronic component, comprising the method steps of:

A) providing a substrate,

B) applying a first electrode,

C) depositing an electron-conducting layer on the substrate,

D) applying a second electrode,

wherein the electron-conducting layer is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond.

12. (Previously Presented) The method according to claim 11, wherein during the simultaneous vaporization the organic compound coordinates in the gas phase to the metal complex.

13. (Previously Presented) The method according to claim 11, wherein the electron-conducting layer is deposited as a chain-like or network-like structure.

14. (Previously Presented) The method according to claim 13, wherein the degree of cross-linking of the electron-conducting layer is controlled by the ratio between the metal complex and the organic compound during vaporization.

SDC EX. 1002 - 1118/1378

15. (Previously Presented) The method according to claim 11, wherein the organic compound does not coordinate to the metal complex prior to vaporization.

16. (Cancelled)

17. (Cancelled)

SDC EX. 1002 - 1119/1378

REMARKS/ARGUMENTS

Claims 1-4 and 6-17 are pending in the present application. Claims 1-4 and 6-15 have been allowed.

Claims 16 and 17 have been rejected over prior art. These claims have been canceled, without prejudice, in order to advance prosecution of the present application. Thus, this rejection is moot.

The present application is now in proper condition for allowance. Prompt and favorable action to this effect is respectfully solicited.

It is believed that no fees or charges are required at this time in connection with the present application. However, if any fees or charges are required at this time, they may be charged to our Patent and Trademark Office Deposit Account No. 503111.

Respectfully submitted,
COZEN O'CONNOR

By /Thomas Langer/
Thomas Langer
Reg. No. 27,264
277 Park Avenue
New York, New York 10172
(212) 883-4900

Dated: May 30, 2013

SDC EX. 1002 - 1120/1378

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	15910003
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/yolanda usher
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	30-MAY-2013
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	16:56:46
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Amendment After Final	5367-667PUS-AmendmentafterFinal.PDF	201413 3fdb46b669800874d39885acea39f1268b347d15	no	11

Warnings:	
Information:	

Total Files Size (in bytes):	201413

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 13/121,090	Filing Date 09/08/2011	☐ To be Mailed

ENTITY: ☒ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED – PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	RATE ($)	FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*	X $ =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*	X $ =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).			
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))				
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED – PART II

AMENDMENT **05/30/2013**

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
Total (37 CFR 1.16(i))	* 14	Minus	** 20	= 0	X $80 =	0
Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	***3	= 0	X $420 =	0
☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))						
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))						
					TOTAL ADD'L FEE	0

AMENDMENT

	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	X $ =	
Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	X $ =	
☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))						
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))						
					TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

LIE
/MELINDA L. OLIVER/

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PLUS Search Results for S/N 13121090, Searched Wed Jun 05 09:18:36 EDT 2013

The Patent Linguistics Utility System (PLUS) is a USPTO automated search system for U.S. Patents from 1971 to the present PLUS is a query-by-example search system which produces a list of patents that are most closely related linguistically to the application searched. This search was prepared by the staff of the Scientific and Technical Information Center, SIRA.

4243601 99	5498736 97	4243785 96
4588671 99	5530122 97	4256828 96
4326049 98	5534312 97	4258214 96
4439538 98	5556705 97	4258161 96
4450242 98	5610006 97	4260677 96
4526883 98	5627164 97	4261880 96
5259915 98	5639624 97	4263382 96
4336360 97	5727410 97	4278745 96
4382019 97	5747432 97	4282112 96
4383897 97	5759444 97	4307509 96
4427511 97	5807695 97	4310648 96
4448647 97	5811833 97	4312785 96
4909911 97	5821453 97	4313021 96
5185102 97	5834894 97	4315982 96
5529853 97	5837041 97	4318766 96
5593464 97	5858564 97	4318784 96
6001939 97	5861219 97	4323665 96
4291145 97	5886474 97	4325836 96
4293675 97	5922396 97	4329404 96
4312782 97	5969185 97	4333996 96
4330570 97	5986121 97	4335015 96
4376063 97	6001543 97	4336231 96
4397922 97	6027710 97	4336241 96
4399021 97	6051319 97	4348507 96
4415713 97	6056792 97	4349350 96
4452674 97	6106906 97	4349606 96
4471065 97	6150042 97	4352672 96
4471064 97	6245449 97	4354024 96
4529538 97	6415865 97	4356111 96
4577042 97	3627655 96	4356295 96
4601588 97	3915701 96	4357452 96
4758682 97	3905814 96	4359818 96
4775605 97	3852094 96	4361685 96
4840912 97	3811879 96	4363859 96
4859606 97	4017526 96	4366080 96
4886717 97	4025541 96	4374048 96
4954125 97	4029704 96	4376065 96
4999441 97	4048187 96	4381383 96
5009920 97	4048415 96	4381382 96
5009958 97	4135045 96	4384025 96
5185208 97	4156063 96	4385439 96
5206394 97	4157332 96	4390671 96
5236980 97	4076526 96	4394403 96
5283299 97	4106934 96	4395483 96
5312913 97	4107414 96	4397921 96
5370825 97	4120820 96	4399056 96
5439863 97	4120882 96	4399053 96
5444030 97	4243732 96	4442224 96
5484922 97	4243827 96	4446246 96

4451544 96
4469638 96
4496523 96
4499194 96
4501867 96
4503195 96
4511703 96
4526776 96
4535317 96
4535069 96
4546092 96
4550074 96
4552928 96
4554231 96
4556719 96
4567154 96
4575538 96
4581342 96
4607082 96
4610811 96
4613580 96
4628077 96
4631325 96
4632800 96
4758348 96
4758381 96
4774300 96
4780790 96
4803011 96
4818898 96
4820786 96
4822594 96
4835331 96
4840871 96
4857612 96
4865940 96
4867910 96
4870039 96
4870040 96
4871680 96
4886624 96
4898983 96
4909941 96
4931312 96
4942104 96
4954406 96
4960886 96
4990634 96
4990699 96
4992381 96
5009812 96
5011924 96
5023356 96
5024821 96
5026929 96
5053075 96
5030387 96
5176999 96
5177221 96
5182393 96
5183838 96
5188999 96
5204303 96
5209994 96
5212210 96
5216661 96
5225569 96
5240515 96
5245060 96
5250378 96
5250672 96
5256854 96
5266192 96
5281712 96
5284952 96
5290936 96
5298560 96
5311566 96
5324698 96
5324879 96
5336577 96
5338874 96
5345008 96
5347024 96
5366864 96
5376409 96
5391272 96
5401622 96
5405724 96
5413860 96
5422084 96
5432014 96
5432379 96
5447662 96
5449582 96
5453351 96
5454147 96
5456988 96
5457862 96
5463158 96
5466392 96
5472524 96
5480918 96
5494943 96
5498676 96
5501934 96
5503987 96
5504183 96
5505879 96
5507973 96
5512263 96
5519280 96
5534124 96
5536949 96
5547829 96
5552236 96
5554446 96
5567206 96
5578188 96
5579150 96
5583083 96
5589311 96
5602390 96
5608058 96
5616427 96
5616728 96
5646420 96
5648400 96
5677256 96
5677104 96
5681659 96
5686184 96
5696384 96
5700622 96
5705269 96
5705689 96
5710273 96
5712331 96
5714280 96
5728839 96
5731255 96
5736293 96
5746778 96
5747405 96
5763669 96
5786496 96
5789585 96
5792863 96
5817452 96
5837390 96
5856063 96
5869738 96
5876786 96

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

27799 7590 06/12/2013

Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

EXAMINER
SOWARD, IDA M

ART UNIT	PAPER NUMBER
2822	

DATE MAILED: 06/12/2013

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407

TITLE OF INVENTION: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$1780	$300	$0	$2080	09/12/2013

THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.

THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE DOES NOT REFLECT A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE IN THIS APPLICATION. IF AN ISSUE FEE HAS PREVIOUSLY BEEN PAID IN THIS APPLICATION (AS SHOWN ABOVE), THE RETURN OF PART B OF THIS FORM WILL BE CONSIDERED A REQUEST TO REAPPLY THE PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE TOWARD THE ISSUE FEE NOW DUE.

HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:

I. Review the ENTITY STATUS shown above. If the ENTITY STATUS is shown as SMALL or MICRO, verify whether entitlement to that entity status still applies.

If the ENTITY STATUS is the same as shown above, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

If the ENTITY STATUS is changed from that shown above, on PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, complete section number 5 titled "Change in Entity Status (from status indicated above)".

For purposes of this notice, small entity fees are 1/2 the amount of undiscounted fees, and micro entity fees are 1/2 the amount of small entity fees.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, or its equivalent, must be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed and an extra copy of the form should be submitted. If an equivalent of Part B is filed, a request to reapply a previously paid issue fee must be clearly made, and delays in processing may occur due to the difficulty in recognizing the paper as an equivalent of Part B.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

IMPORTANT REMINDER: Utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980 may require payment of maintenance fees. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due.

SDC EX. 1002 - 1126/1378

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: Mail **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

27799 7590 06/12/2013
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (571) 273-2885, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407

TITLE OF INVENTION: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$1780	$300	$0	$2080	09/12/2013

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
SOWARD, IDA M	2822	257-040000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.

❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list

(1) the names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,

(2) the name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1 _____

2 _____

3 _____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ❑ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. The following fee(s) are submitted:

❑ Issue Fee

❑ Publication Fee (No small entity discount permitted)

❑ Advance Order - # of Copies _____

4b. Payment of Fee(s): **(Please first reapply any previously paid issue fee shown above)**

❑ A check is enclosed.

❑ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.

❑ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment, to Deposit Account Number _____ (enclose an extra copy of this form).

SDC EX. 1002 - 1127/1378

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

❑ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29	NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see form PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.
❑ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27	NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.
❑ Applicant changing to regular undiscounted fee status.	NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: The Issue Fee and Publication Fee (if required) will not be accepted from anyone other than the applicant; a registered attorney or agent; or the assignee or other party in interest as shown by the records of the United States Patent and Trademark Office.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____

This collection of information is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

SDC EX. 1002 - 1128/1378

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407

27799 7590 06/12/2013

Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

EXAMINER	
SOWARD, IDA M	

ART UNIT	PAPER NUMBER
2822	

DATE MAILED: 06/12/2013

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment to date is 0 day(s). If the issue fee is paid on the date that is three months after the mailing date of this notice and the patent issues on the Tuesday before the date that is 28 weeks (six and a half months) after the mailing date of this notice, the Patent Term Adjustment will be 0 day(s).

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at 1-(888)-786-0101 or (571)-272-4200.

SDC EX. 1002 - 1129/1378

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Notice of Allowability	Application No. 13/121,090	Applicant(s) SCHMID ET AL.	
	Examiner IDA M. SOWARD	Art Unit 2822	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to *the Applicant's amendment filed May 301, 2013*.
   ☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on_____.
2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.
3. ☒ The allowed claim(s) is/are *1-4 and 6-15*. As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov .
4. ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

   Certified copies:

   a) ☒ All b) ☐ Some *c) ☐ None of the:
   1. ☒ Certified copies of the priority documents have been received.
   2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
   3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____.

   Interim copies:

   a) ☐ All b) ☐ Some c) ☐ None of the: Interim copies of the priority documents have been received.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).
6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☒ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☒ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date 05/30/2013
3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material
4. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____ .
5. ☐ Examiner's Amendment/Comment
6. ☒ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
7. ☐ Other _____.

/IDA M SOWARD/
Primary Examiner, Art Unit 2822

DETAILED ACTION

This Office Action is in response to the Applicant's amendment filed May 301, 2013.

Allowable Subject Matter

Claims 1-4 and 6-15 are allowed.

The following is a statement of reasons for the indication of allowable subject matter: The prior art of record does not disclose, make obvious, or otherwise suggest the structure of the applicant's together with the other limitations of the independent claims, such as:

In claim 1, "wherein the electron-conducting layer is obtained by joint vaporization of a metal complex, which comprises a central metal atom, with an organic compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond"; and

In claim 11, "wherein the electron-conducting layer is deposited by means of simultaneous vaporization of a metal complex and an organic compound, wherein the organic compound comprises a heteroaromatic compound which is conjugated with an aromatic compound via a C-C bond".

The dependent claims being further limiting and definite are also allowable.

Conclusion

The prior art made of record and not relied upon is considered pertinent to applicant's disclosure.

The following patents are cited to further show the state of the art with respect to organic electronic components:

Pohl et al. (4,398,803) Sano et al. (5,432,014)

Yenugonda et al. (US 2011/0269178 A1).

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to IDA M. SOWARD whose telephone number is (571)272-1845. The examiner can normally be reached on Monday - Thursday 6:00am to 4:30pm.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Zandra V. Smith can be reached on 571-272-2429. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

IMS
June 5, 2013
/IDA M SOWARD/
Primary Examiner, Art Unit 2822