

(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

26. Juni 2014 (26.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/094952 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP20 13/003482

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. November 2013 (19. 11.2013)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12008383.7 17. Dezember 2012 (17. 12.2012) EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: PAN, Junyou; Hansaallee 130, 60320 Frankfurt
am Main (DE). KLYSZCZ, Andreas; Kleiststrasse 7,
6429 1 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
V

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

(54) Title: INORGANIC BARRIER LAYERS

(54) Bezeichnung : ANORGANISCHE SPERRSCHICHTEN

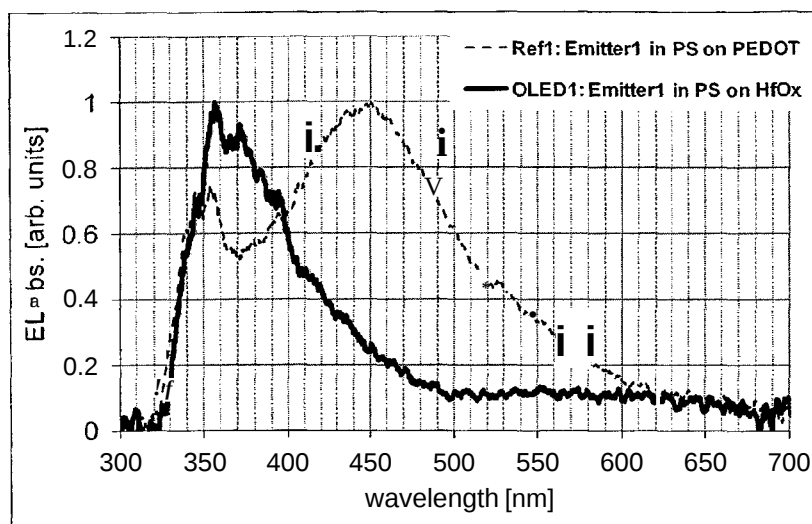


Abbildung 1

AA

AA Figure 1

(57) Abstract: The present invention relates to electroluminescent devices containing materials having a wide band gap and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Materialien mit einer großen Bandlücke sowie deren Verwendung.

- 1 -

Anorganische Sperrschichten

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend anorganische Sperrschichten sowie deren Verwendung.

5

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (z.B. organische lichtemittierende Dioden - OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

10

Als emittierende Materialien werden hierbei neben fluoreszierenden Emittern zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es sowohl bei OLEDs, die Singulettmission zeigen, wie auch bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, also grün und insbesondere blau, emittieren. Man kann durch Verwendung einer Sperrschicht, insbesondere einer Exzitonensperrschicht, die Effizienz von OLEDs deutlich erhöhen. Üblicherweise wird hier ein organisches Exzitonensperrmaterial eingesetzt. Weil organische Verbindungen eine große Austauschenergie (exchange energy) von (ca. 0.7-1.0 eV aufweisen, ist die energetische Lücke (gap) zwischen Singulett und Triplett Zustand bei organischen Verbindungen groß und liegt bei etwa 0.5 eV oder mehr (Köhler & Bässler, Materials Science and Engineering R 66 (2009) 71-109). Die organischen Sperrmaterialien können allerdings nur bedingt in OLEDs eingesetzt werden, die Triplett-Emitter enthalten, insbesondere wenn das OLED blaues Licht emittiert. Ursächlich hierfür sind die Anforderungen, die an Exzitonensperrmaterialien in blau emittierenden Triplett OLEDs gestellt werden. Die Sperrmaterialien müssen in diesem Fall eine sehr große Bandlücke haben, die mindestens 0.5 eV größer sind als die entsprechenden Sperrmaterialien in Singulett OLEDs. Bisher ist die Auswahl an Exzitonensperrmaterialien insbesondere für Triplett blau

35

- 2 -

OLEDs sehr begrenzt. Es besteht daher nachwievor ein großer Bedarf solche Materialien zur Verwendung in OLEDs zur Verfügung zu stellen.

Die Verwendung solcher Materialien in blau elektrolumineszierenden, phosphoreszierenden Vorrichtungen würde zu deutlichen Effizienzsteigerungen führen.

Weiterhin gibt es viele Anwendungen, die Licht bzw. Strahlung mit noch kürzeren Wellenlängen erfordern, zum Beispiel im Bereich Life Science und der Medizin sind 280 bis 400 nm für Cell Imaging oder für Biosensoren erforderlich. Weiterhin werden in der Elektronikindustrie 300 bis 400 nm für Solid-State Lighting und 300 bis 365 nm für die Aushärtung von Polymeren und Druck-Tinte, etc. benötigt. Von großer Bedeutung sind auch phototherapeutische Anwendungen im medizinischen oder kosmetischen Bereich. Mittels Phototherapie können viele unerwünschte Hautveränderungen und Hautkrankheiten behandelt werden. Oftmals werden hierfür Wellenlängen im Bereich der ultravioletten (UV) Strahlung benötigt. Ein Beispiel hierfür ist die phototherapeutische Behandlung der Haut psoriatischer Patienten, wofür typischerweise eine Strahlungsquelle eingesetzt wird, die UV-Strahlung einer Wellenlänge von 311 nm emittiert.

Quecksilber-, Deuterium-, Excimer- und Xenon-Lampen sind typische, konventionelle UV-Strahlungsquellen. Allerdings sind sie sperrig und einige enthalten giftige Stoffe, die Verschmutzungen verursachen und Gesundheitsgefährdungen darstellen können. Die konventionellen Lampen haben daher Nachteile in bezug auf Sicherheit, Anwendbarkeit, Handhabbarkeit und Portabilität, was wiederum zu begrenzten Anwendungsgebieten führt. Daneben sind auch UV-LEDs kommerziell erhältlich, aber praktische LED-Arrays unter 365 nm sind sehr beschränkt. LEDs haben zudem den Nachteil, dass es sich um Punktstrahler handelt, die relativ dicke und steife Vorrichtungen erfordern. Eine andere Klasse von Strahlungsquellen bzw. Lichtquellen sind die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (z.B. OLED-organische lichtemittierende Dioden oder OLEC-organische lichtemittierende elektrochemische Zelle). Es handelt sich hierbei um Flächenstrahler, die auch die Herstellung flexibler Vorrichtungen erlauben. Diese Vorrichtungen sind auch wegen ihrer Effizienz und des einfachen

- 3 -

und platzsparenden Aufbaus für viele Anwendungen besonders gut geeignet.

5 Allerdings besteht weiterhin großer Bedarf organische elektrolumineszierende Vorrichtungen, insbesondere auch solche, die Strahlung im UV Bereich emittieren, hinsichtlich Effizienz, Lebensdauer, und Strahlungsintensität zu verbessern.

10 Chao et al., berichtet (Adv.Mater. 17[8], 992-996. 2005.) von UV OLEDs basierend auf Fluoren Polymere mit einer Elektrolumineszenz-Emissionswellenlänge größer als 360 nm;

15 Wong et al., berichtet (Org.Lett. 7[23], 5131-5134. 2005) von UV OLEDs basierend auf Spiro-Bifluoren Polymer mit Elektrolumineszenz-Emissionswellenlänge um oder größer als 360 nm;

20 Zhou et al., berichtet (Macromolecules 2007, 40 (9), 3015-3020) von UV OLEDs mit emittierenden Polymeren basierend auf Fluoren und Tetraphenylsilan Derivaten mit Elektrolumineszenz-einer Emissionswellenlänge bei 350 nm;

Shinar et al., berichtet (Applied Surface Science 2007, 254 (3), 749-756) von UV OLEDs unter Verwendung von Bu-PBD als Emitter mit einer Elektrolumineszenz-Emissionswellenlänge von 350 nm;

25 Burrows berichtet (Applied Physics Letters 2006, 88 (18), 183503) von einer OLED enthaltend 4,4'-Bis (diphenylphosphinoxid) biphenyl als Emitter; Die Vorrichtung emittiert bei 337 nm.

30 Sharma et al., berichtet (Applied Physics Letters 2006, 88 (14), 14351 1-143513) von einer UV-OLED, die bei 357 nm emittiert. Der verwendete Emitter basiert auf Polysilan.

35 Allerdings ist die Effizienz der genannten Vorrichtungen, die UV Strahlung im UV-Bereich emittieren nachwievor unzufrieden stellend. Es besteht daher Bedarf effiziente organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bzw.

- 4 -

neuen Device Strukturen zu entwickeln, die Strahlung im UV Bereich, insbesondere im unteren UV-A Bereich (315 bis 380 nm) sowie im UV-B Bereich (280 bis 315 nm) emittieren.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Beseitigung der genannten Nachteile des Standes der Technik durch Bereitstellung organischer elektrolumineszierender Vorrichtungen, die effizient insbesondere im blauen Bereich des sichtbaren Spektrum sowie im UV-Bereich Licht bzw. Strahlung emittieren.
- 10 Überraschend wurde gefunden, dass der Einsatz anorganischer Materialien mit einer großen Bandlücke, welche üblicherweise als Isolatoren oder dielektrische Materialien verwendet werden, in einer Exzitonensperrschicht in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu
- 15 signifikanten Verbesserungen der Vorrichtungen führen. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten sowie Verfahren zur Herstellung der Vorrichtungen sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
- 20 Die vorliegende Erfindung betrifft eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend eine Anode, eine Kathode, wenigstens eine Emissionsschicht und zwischen einer Emissionsschicht und Anode wenigstens eine Exzitonensperrschicht (ExBL), dadurch charakterisiert, dass die Exzitonensperrschicht ein anorganisches Material enthält.
- 25 Das anorganische Material ist verantwortlich für die Blockierung der Exzitonen. Eine ExBL bezieht sich auf eine Schicht, die unmittelbar an einer benachbarten Schicht, welche Exzitonen enthält oder erzeugt (typischerweise eine emittierende Schicht in einer mehrschichtigen OLED), aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass die ExBL das Diffundieren
- 30 von der Schicht, welche die Exzitonen enthält durch die Sperrschicht in die nächste Schicht verhindert. Mit anderen Worten, es ist möglich Exzitonen in einer bestimmten Schicht zu halten, beispielsweise in der Emissionsschicht. Somit kann die Effizienz von elektrolumineszierenden Vorrichtungen gesteigert werden.
- 35

- 5 -

Normalerweise hat die ExBL eine höhere Energie von der gleichen Art von Exzitonen im Vergleich zu der emittierenden Schicht. Für eine Triplett OLED bedeutet das, dass die ExBL ein höheres Triplett Niveau hat, als die Emissionsschicht. Für eine Singulett OLED bedeutet das, dass das Singulett Niveau der ExBL höher ist, als das der Emissionsschicht.

5

Anorganischen Materialien haben eine hohe Dielektrizitätskonstante und Bandstruktur. Die Austauschenergie (exchange energy) von anorganischen Materialien ist Null (Köhler & Bässler, Materials Science and Engineering R 66 (2009) 71-109). Es gibt hier keinen Unterschied zwischen Singlett und Triplett angeregten Zuständen und die Energie der ersten angeregten Zustände wird von der Bandlücke (gap) zwischen Leitungsband und Valenzband (im Folgenden Bandlücke genannt) bestimmt.

10

15

Die Bandlücke anorganischer Materialien lässt sich durch sowohl spektroskopische Verfahren, durch Messung der Leitfähigkeit oder mittels anderer dem Fachmann gut bekannte Methoden bestimmen. Sie kann, beispielsweise, auch aus Absorptions- und Reflexionsspektren (Aleshin et al., Sov. Phys. - Solid State, 10, 2282 (1969)), aus Photoleitfähigkeits Messungen (Ali et al., Phys. Status Solidi, 28, 193 (1968)) und aus Messungen der thermischen Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit (Altpert et al., Solid State Commun., 5, 391 (1967)) bestimmt werden. Am häufigsten werden in diesem Zusammenhang die Messung der Absorptionskante verwendet. Weiterhin existieren umfassende Übersichten, in denen Bandlücken anorganischer Materialien angegeben werden (Strehlow et al., in J. Phys. Chem. Ref. Data Vol2, p163 (1973), und Pelatt et al., in J. Am. Chem. Soc. Vol133, p16852 (2011). Sofern nichts anderes angegeben wird, wurden die in der vorliegenden Offenbarung verwendeten Bandlücken der zitierten Literatur entnommen.

20

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das anorganische Material in der Exzitonenperrschicht eine Bandlücke von mindestens 3.5 eV, bevorzugt mindestens 3.8 eV, ganz bevorzugt mindestens 4 eV und ganz besonders bevorzugt mindestens 4.2 eV auf.

35

- 6 -

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn das anorganische Material in der Sperrschicht der Vorrichtung ein Metall Chalkogenid ist.

5 Unter Metall-Chalkogeniden sollen hierbei chemische Verbindungen verstanden werden, die aus einem oder mehreren Chalkogen-Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur) als formale Anionen mit Metallen oder stärker elektropositiveren Elementen (wie Arsen, Germanium, Phosphor, Antimon, Blei, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Titan oder Natrium) als formale Kationen gebildet werden. Bevorzugte Metall-Chalkogenide sind die Metalloxide und Metallsulfide, ganz bevorzugt sind
10 die Metalloxide.

Ganz bevorzugt ist, wenn das anorganische Material der Sperrschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen BaO, MgO, Al₂O₃, SrO, HfO₂, ZrO₂, GeO₂, Ga₂O₃, Ta₂O₅ oder eine Mischung
15 aus den genannten Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt sind hierbei die Verbindungen HfO₂, ZrO₂

In einer Ausführungsform, enthält die Sperrschicht eine organische Verbindungen und eine anorganischen Verbindung, wobei die Sperrschicht
20 15 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 100 Gew.-%, ganz bevorzugt 40 Gew.-% bis 100 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 60 Gew.-% bis 100 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Sperrschicht) der anorganischen Verbindung enthält.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die die Sperrschicht ausschließlich aus dem anorganischen Material mit großer Bandlücke oder aus einer Mischung dieser anorganischen Materialien. Ganz besonders bevorzugt besteht die
30 Sperrschicht aus einem der Materialien BaO, MgO, Al₂O₃, SrO, HfO₂, ZrO₂, GeO₂, Ga₂O₃, Ta₂O₅ oder aus einer Mischung der genannten Materialien besteht, bevorzugt besteht sie aus HfO₂ oder ZrO₂, ganz bevorzugt aus HfO₂.

35

- 7 -

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann in einem weiten Wellenlängenbereich emittieren. Vorzugsweise emittiert die erfindungsgemäße Vorrichtung Strahlung im Bereich von 280 bis 380 nm und bevorzugt im Bereich von 280 bis 360 nm.

5 Es ist bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn die wenigstens eine Emissionsschicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung wenigstens einen Emittent enthält, der Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 380 nm und bevorzugt im Bereich von 280 bis 360 nm emittiert.

10 Der Fachmann kann hierbei aus einer Vielzahl von Emittenten auswählen, die im aus dem Stand der Technik bekannt sind. Exemplarisch sind im Folgenden einige Emittent angegeben, die für den genannten Zweck eingesetzt werden können.

15 Es ist insbesondere bevorzugt, wenn die wenigstens eine Emissionsschicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) als Emittent oder als Host enthält.



Formel (1)

25 und wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

Ar^1 , Ar^2 und Ar^3

30 sind gleich oder verschieden fünf- oder sechsgliedrige aromatische und/oder heteroaromatische Ringe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 , die unabhängig voneinander sein können, substituiert sein können;

n

ist 0 oder 1;

35

- 8 -

X

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N;

Q

5

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $X=X$, NR^1 , O, S, Se, bevorzugt, $X=X$, NR^1 und S und ganz bevorzugt $X=X$ und NR^1 .

 R^1

10

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, $N(R^2)_2$, CN, $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $P(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen, die nicht direkt an Ar^1 , Ar^2 oder Ar^3 in Formel (1) gebunden ist, durch $R^2C=CR^2$, $C=C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18

aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen, dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

20

25

 R^2

30

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, $N(R^3)_2$, CN, $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert

35

- 9 -

sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3$, CEC , $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^3)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S oder CONR^3 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^2 miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

 R^3

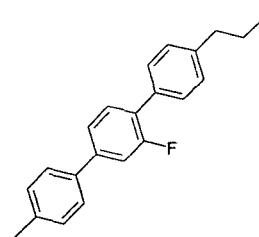
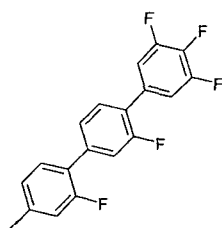
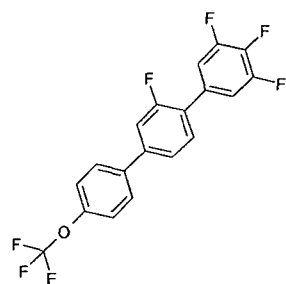
ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H , D , F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^3 auch miteinander ein nicht aromatisches mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine kondensierten aromatischen oder kondensierten heteroaromatischen Ringsysteme enthält, und die Zahl der Elektronen in einer vollständig konjugierten Teilstruktur nicht mehr als 18 ist.

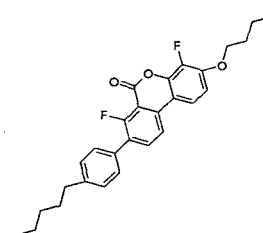
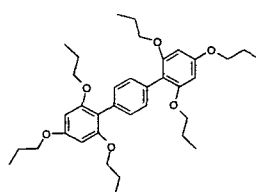
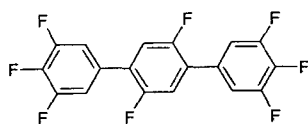
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sowie deren Herstellung sind, beispielsweise, in EP12007076.8 offenbart. Die dort offenbarten bevorzugten Ausführungsformen stellen auch bevorzugte Emittler für die vorliegende Erfindung dar, die in der Emissionsschicht als UV-Emitter eingesetzt werden. Einige ausgewählte Beispiele insbesondere bevorzugter UV-Emitter sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

- 10 -

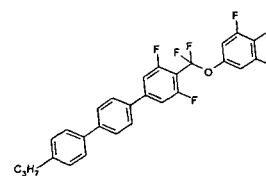
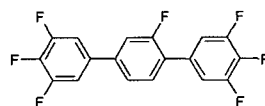
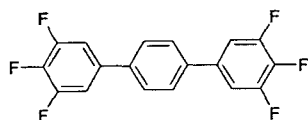
5



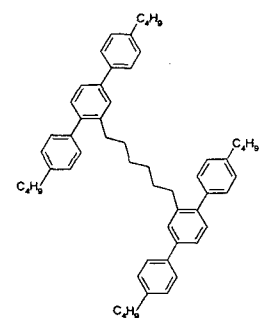
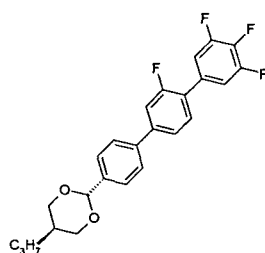
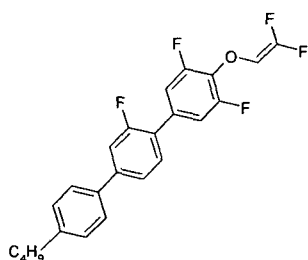
10



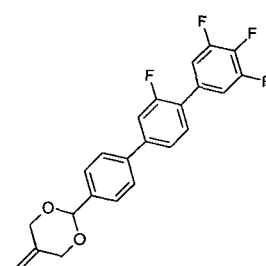
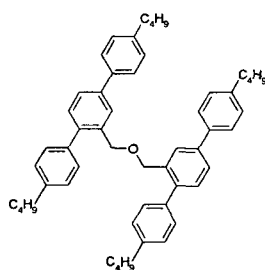
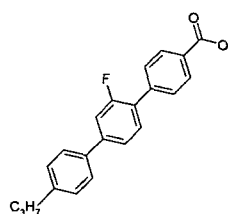
15



20



25

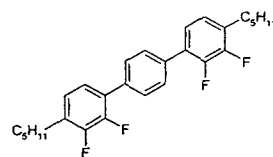
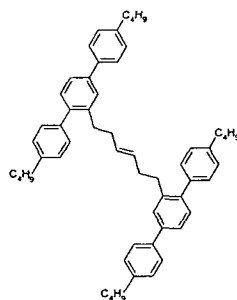
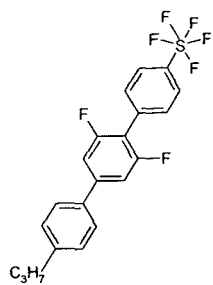


30

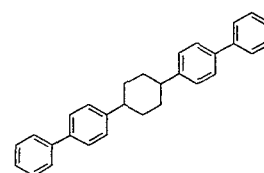
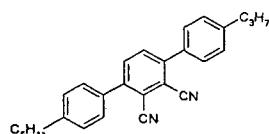
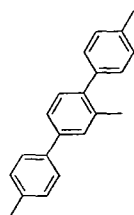
35

- 11 -

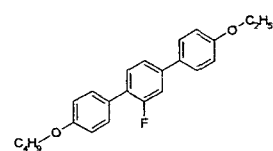
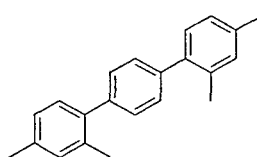
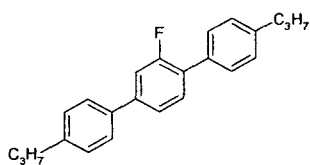
5



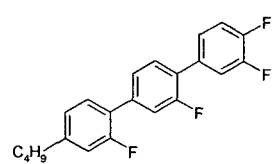
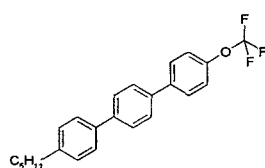
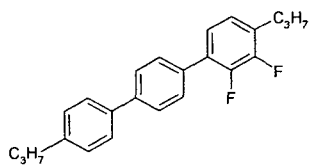
10



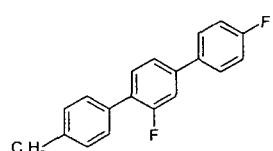
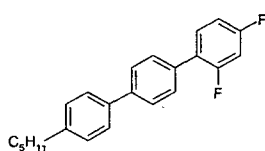
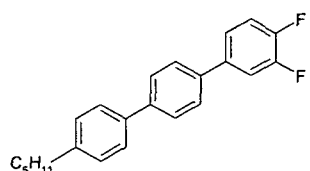
15



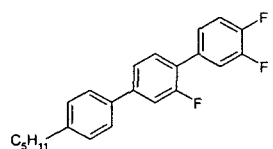
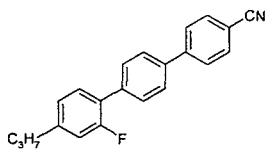
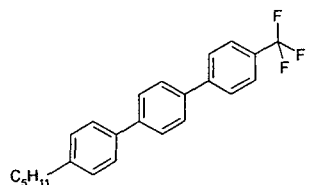
20



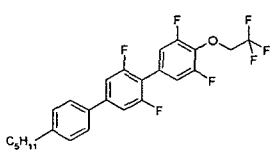
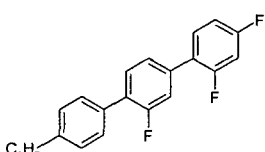
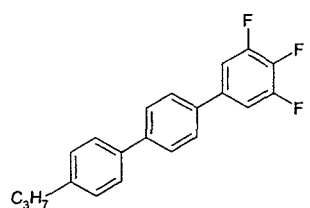
25



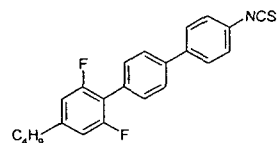
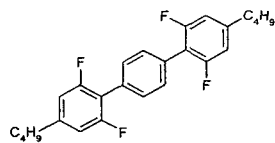
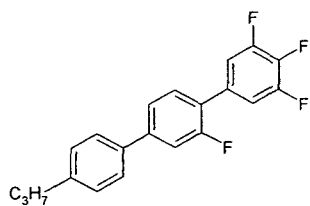
30



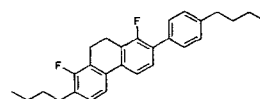
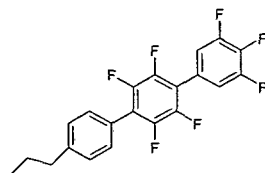
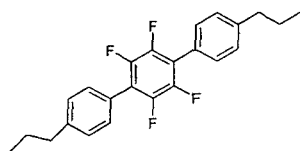
35



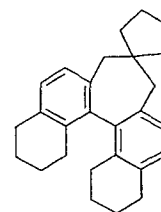
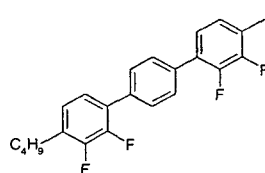
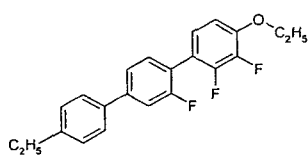
- 12 -



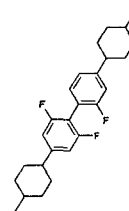
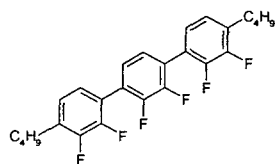
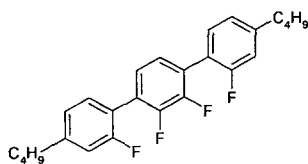
5



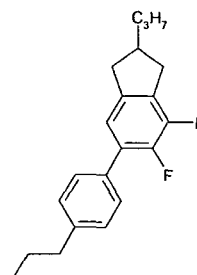
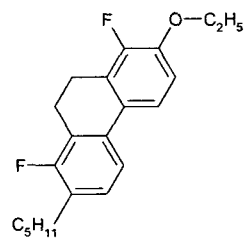
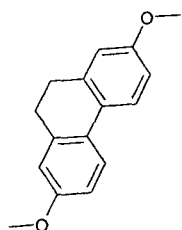
10



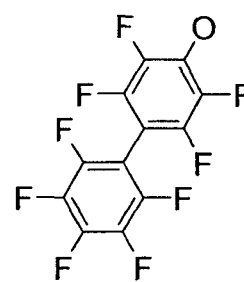
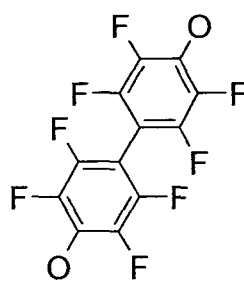
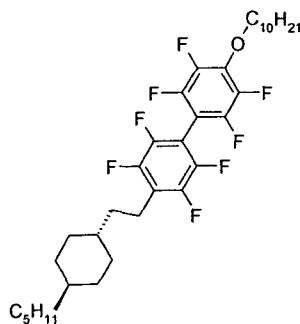
15



20



25

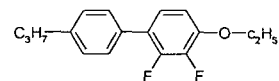
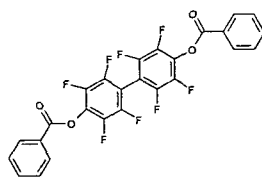
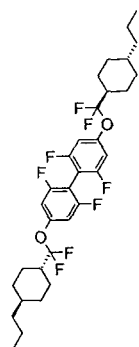


30

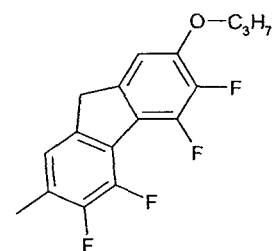
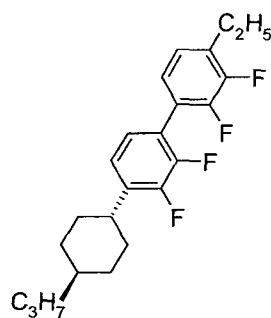
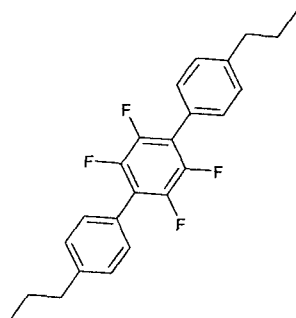
35

- 13 -

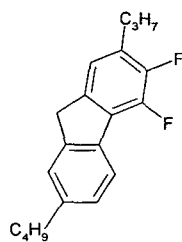
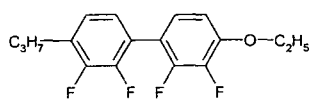
5



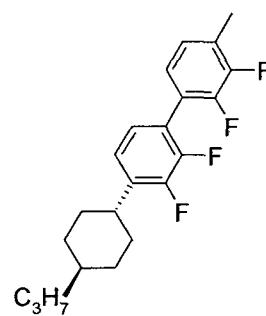
10



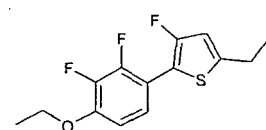
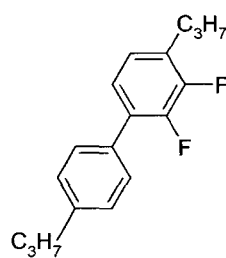
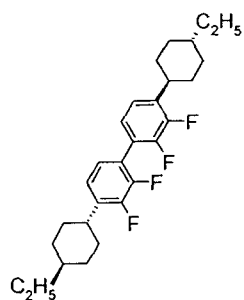
15



20



25

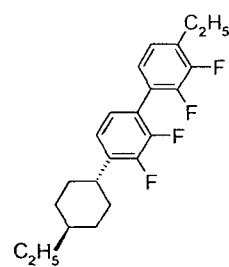
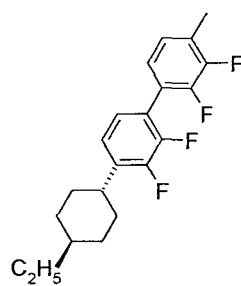
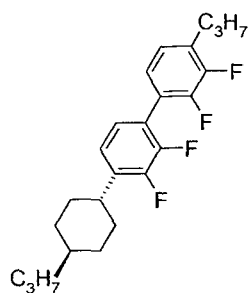


30

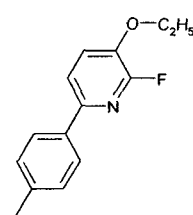
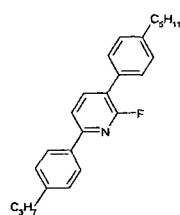
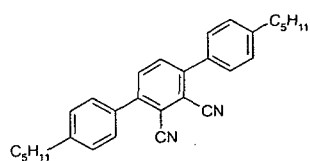
35

- 14 -

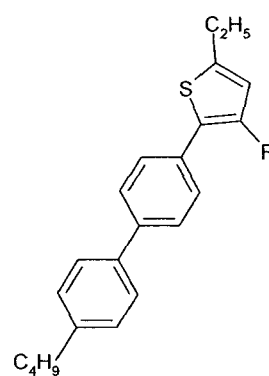
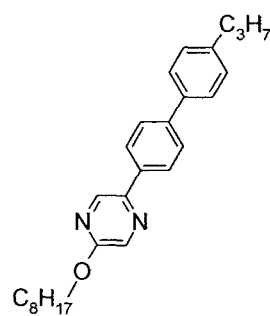
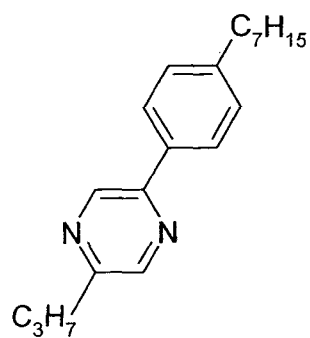
5



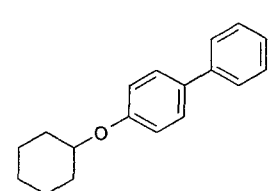
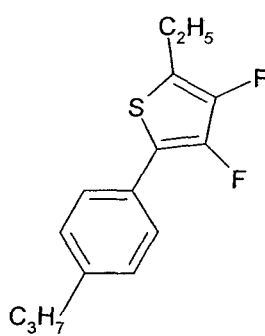
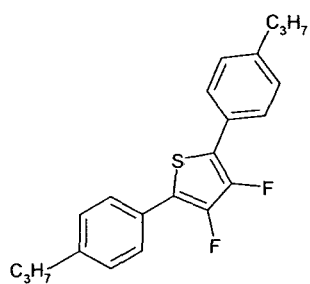
10



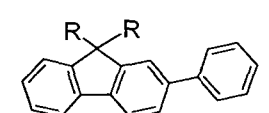
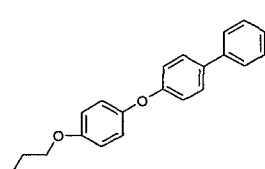
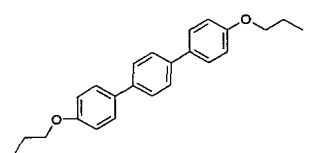
15



20



25



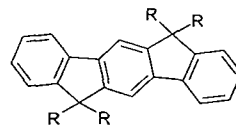
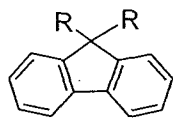
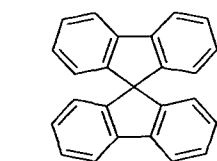
30



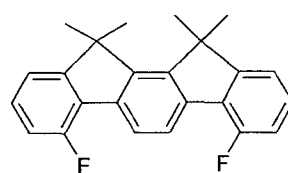
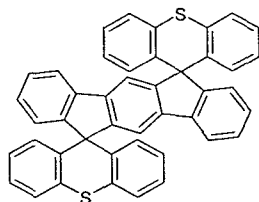
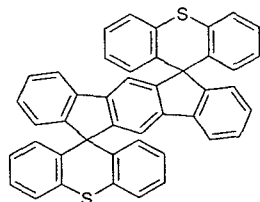
35

- 15 -

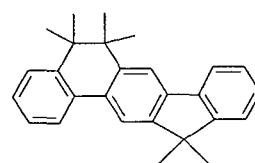
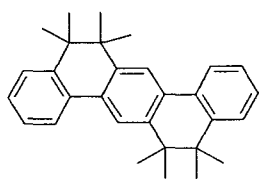
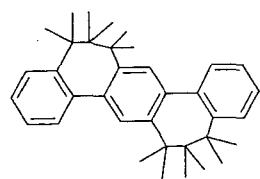
5



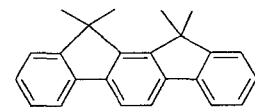
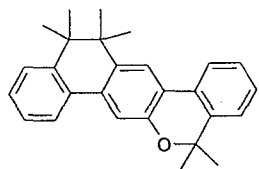
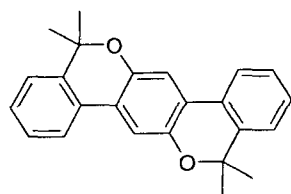
10



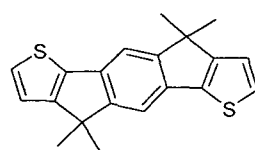
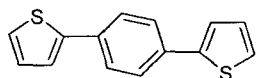
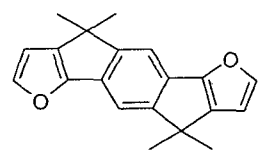
15



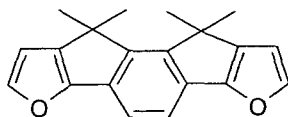
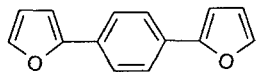
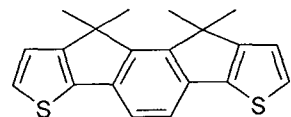
20



25

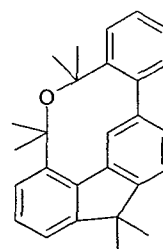
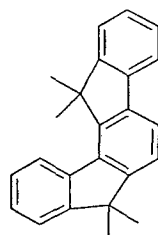
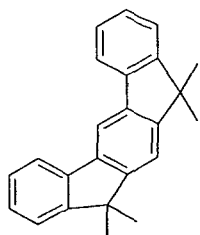


30

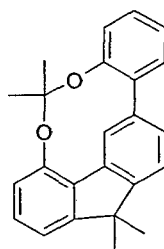
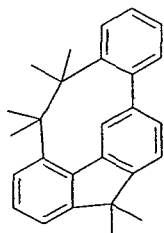


35

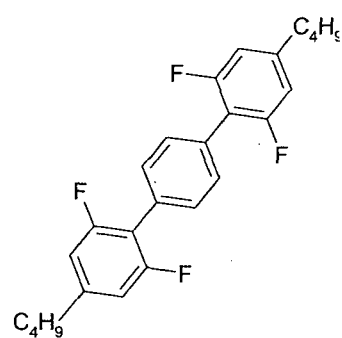
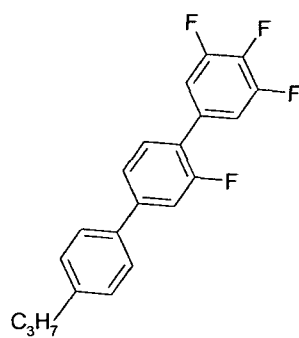
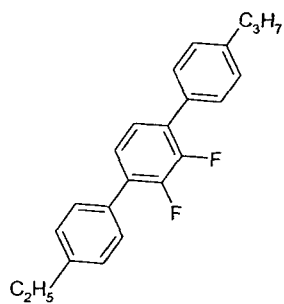
- 16 -



5

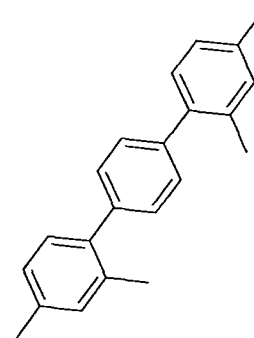
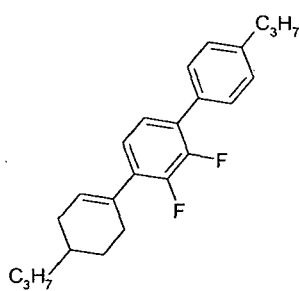
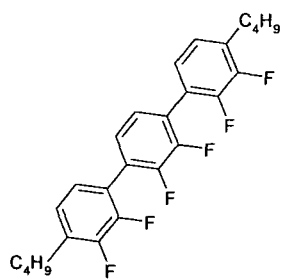


10



15

20



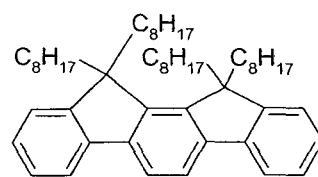
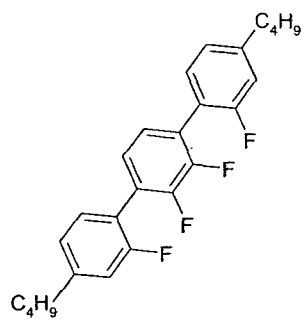
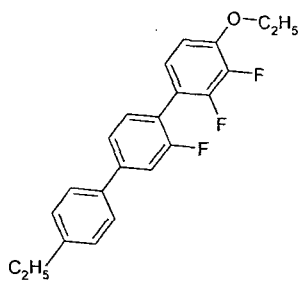
25

30

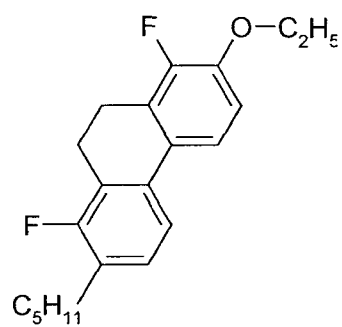
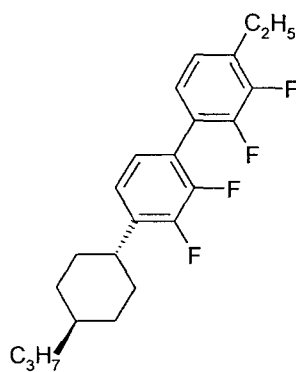
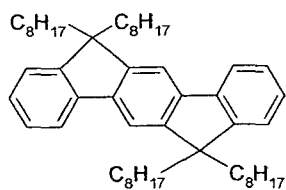
35

- 17 -

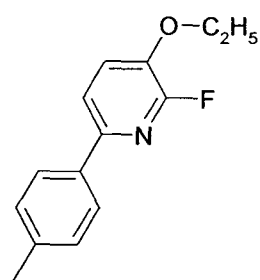
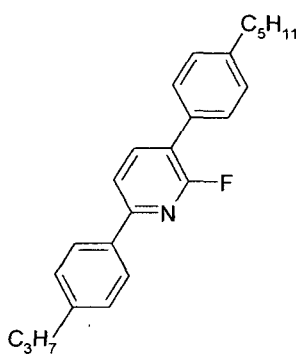
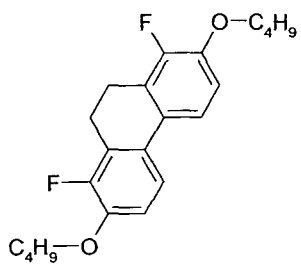
5



10

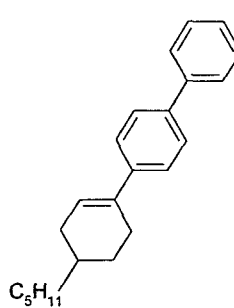
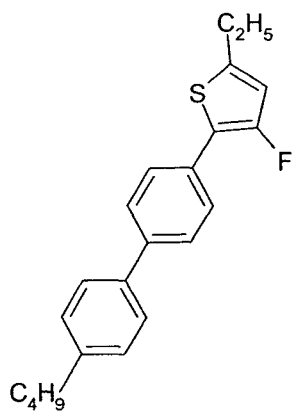


15



20

25

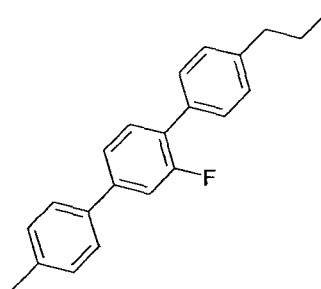
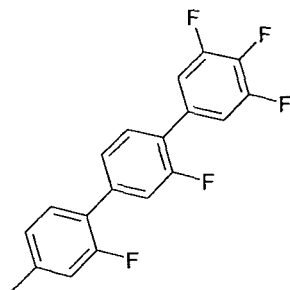
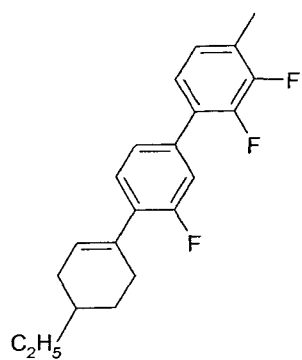


30

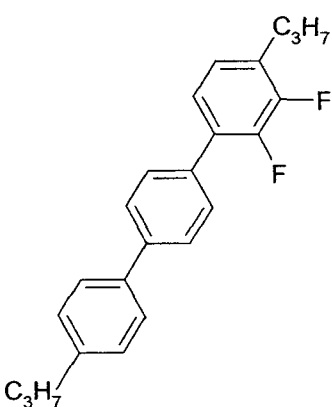
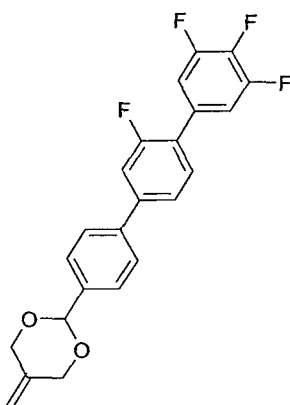
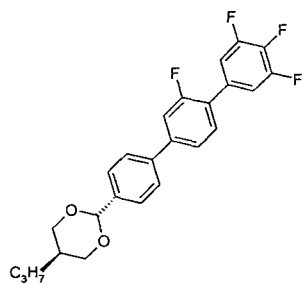
35

- 18 -

5

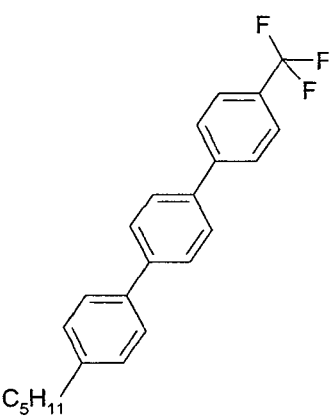
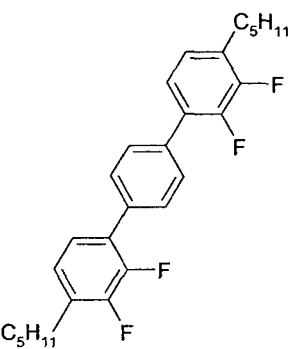
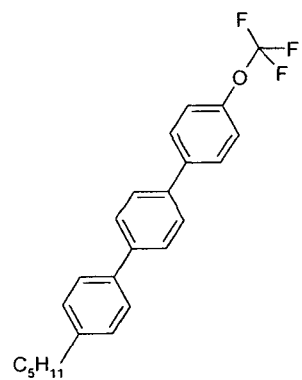


10



15

20

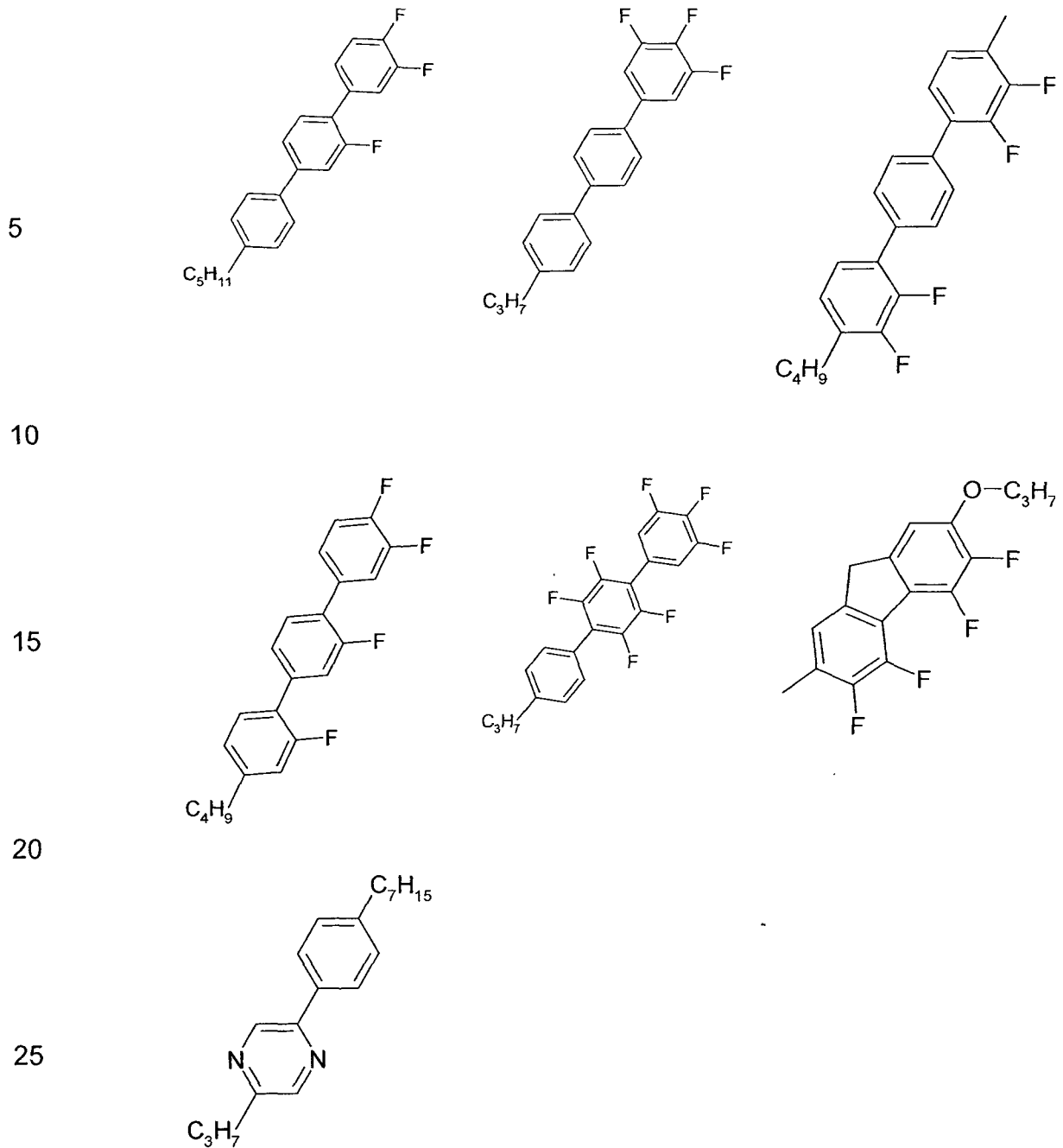


25

30

35

- 19 -



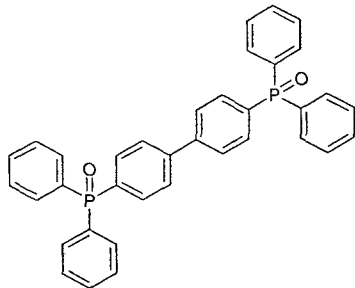
Weitere Beispiele bevorzugter Emmitter, die in der Emissionsschicht verwendet werden können, sind in EP 13000011.0 und in EP12008416.5 offenbart

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn die Emissionsschicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung in der Emissionsschicht (EML) wenigstens einen

- 20 -

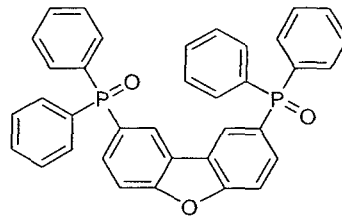
Emitter der folgenden Formeln (mit Literaturquelle) oder denen Derivate enthält:

5



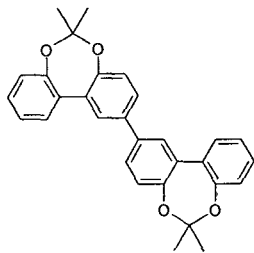
Burrows et al., Appl. Phys. Lett. 88,
183503 (2006);

10



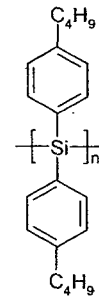
Vecchi et al., Organic Letters 8,
4211 (2006)

15



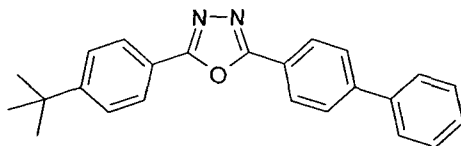
Zhang et al., J. Phys. Chem. B 108,
9571 (2004)

20

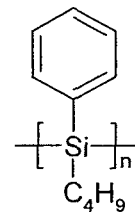


Hoshino et al., J. Appl. Phys. 88
2892 (2000)

25

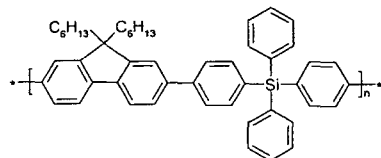


Zou et al., Appl. Phys. Lett. 79, 2282
(2001)

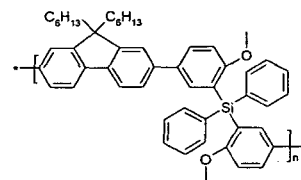


Sharma et al., Appl. Phys. Lett. 88
14351 1 (2006)

30



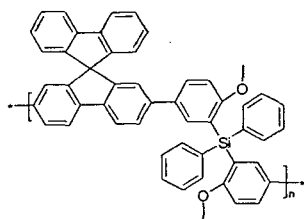
Zhou et al., Macromolecules 40 3015
(2007)



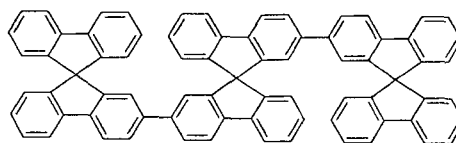
Zhou et al., Macromolecules 40
3015 (2007)

35

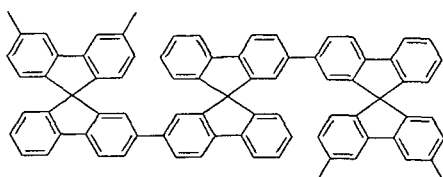
- 21 -



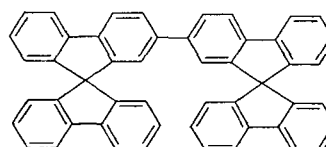
5 Zhou et al., Macromolecules 40 3015
(2007)



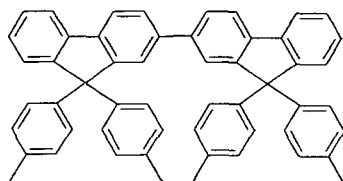
Wong et al., Organic Letters 7
5131 (2005)



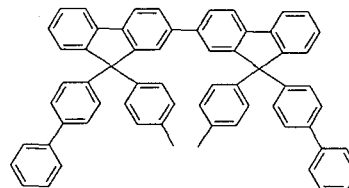
10 Wong et al., Organic Letters 7 5131
(2005)



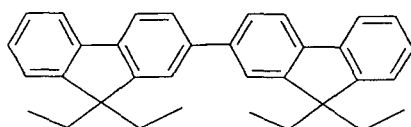
Chao et al., Adv. Mater. 17 992
(2005)



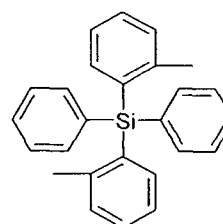
15 Chao et al., Adv. Mater. 17 992
(2005)



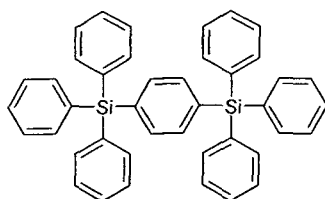
Chao et al., Adv. Mater. 17 992
(2005)



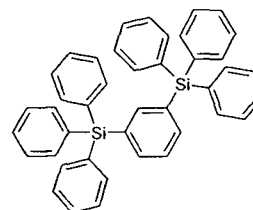
20 Chao et al., Adv. Mater. 17 992
(2005)



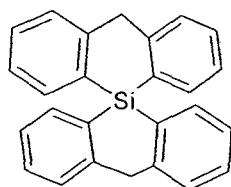
Ren et al., Chem. Mater. 16 4743
(2004)



30 Ren et al., Chem. Mater. 16 4743
(2004)

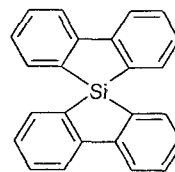


35 Ren et al., Chem. Mater. 16 4743
(2004)

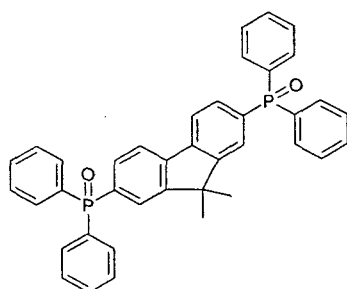


5

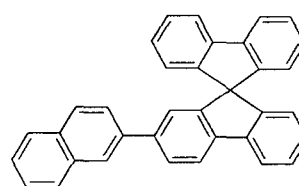
Ren et al., Chem. Mater. 16 4743
(2004)



Ren et al., Chem. Mater. 16 4743
(2004)



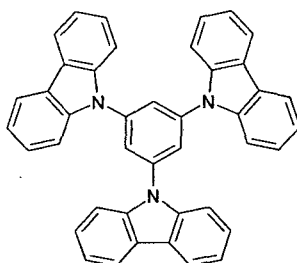
10



15

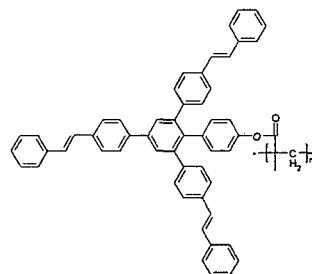
Padmaperuma et al., Chem. Mater.
18 2389 (2006)

Etori et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46,
5071 (2007)

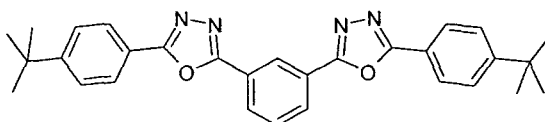


20

Etori et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46,
5071 (2007)

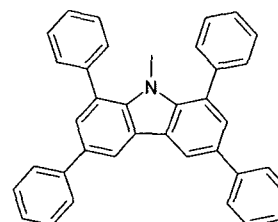


Spiliopoulos et al., *Macromolecules*
35 7254 (2002)



30

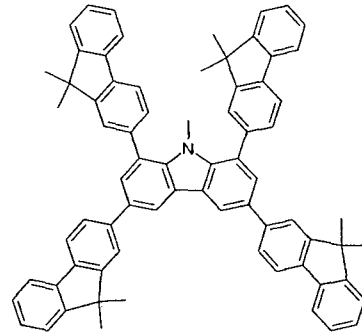
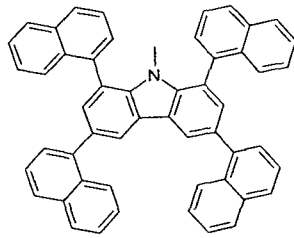
Ichikawa et al., Thin Solid Films 515
3932 (2007)



Niu et al., RSC Adv. 1 415 (201 1)

35

- 23 -



Niu et al., RSC Adv. 1 415 (201 1)

Niu et al., RSC Adv. 1 415 (201 1)

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann neben den bereits genannten Schichten weitere Schichten enthalten. Hierbei kommt jede Schicht in Frage, die der Fachmann auf dem Gebiet in Erwägung ziehen würde. Besonders bevorzugte Schichten, die in der erfindungsgemäßen Vorrichtung vorkommen können sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Exzitonenblockierschicht (ExBL), Elektronentransportschicht (ETL), Elektroneninjektionsschicht (EIL), Elektronenblockierschicht (EBL), Lochtransportschicht (HTL), Lochinjektionsschicht (HIL), Lochblockierschicht (HBL), und eine weitere Emissionsschicht (EML).

Bevorzugte organische elektrolumineszierende Vorrichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind organische lichtemittierende Dioden (OLED), polymere lichtemittierende Dioden (PLED), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLEC, LEC oder LEEC).

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung um eine OLED, oder OLEC oder PLED.

Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip von OLEDs ist dem Fachmann bekannt und unter anderem offenbart in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

- 24 -

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei
5 einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem
10 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren,
15 bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie
20 z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, Ink-Jet Druck, Tiefdruck, dip coating, letter-press printing, doctor blade coating, roller printing, reverse-roller printing, web printing, spray coating, brush
25 coating or pad printing, slot-die coating, besonders bevorzugt aber Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Tiefdruck, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Eine hohe oder verbesserte Löslichkeit der aufzutragenden Verbindungen lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

30 Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.
35

- 25 -

In einer weiterhin insbesondere bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung um eine OLEC (auch LEC oder LEEC genannt).

5 Organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs) enthalten zwei Elektroden, und eine Mischung oder ein Blend von Elektrolyten und eine organischen lichtemittierende Spezies dazwischen, wie zunächst durch Per & Heeger in Science (95), 269, pp1 086-1088 offenbart. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist daher eine OLEC, wobei sich
10 mindestens eine Sperrschicht, wie hierin beschrieben, zwischen einer der Elektroden und der Emissionschicht (EML) befindet.

Die erfindungsgemäße Exzitonensperrschicht kann mit verschiedenen Methoden aufgebracht werden, typischerweise mit Hilfe „Physical Vapor Deposition“ (PVD), oder „Chemical Vapor Deposition“ (CVD) oder aus
15 Lösung.

Physical Vapor Deposition (PVD) umfasst eine Vielzahl von Vakuumabscheidungen und ist ein genereller Begriff zur Beschreibung verschiedener Methoden, um dünne Filme durch Kondensation einer verdampften Form des gewünschten Materials als Film auf einem Substrat
20 abzuscheiden. Varianten der PVD sind beispielsweise e-Beam, thermal vacuum evaporation, pulsed laser deposition und Sputtering. Ganz bevorzugte ist die e-Beam Methode.

25 In einem typischen CVD-Verfahren wird das Substrat einem oder mehreren flüchtigen Precursen ausgesetzt, die auf der Substratoberfläche reagieren und / oder sich zersetzen, um die gewünschte Verbindung zu erhalten. Eine Reihe von CVD Verfahren wurde in der Halbleiter Industrie entwickelt, wie zum Beispiele Plasma-Enhanced CVD, Atomic layer Deposition,
30 Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), Vapor phase epitaxy (VPE) und Direct liquid injection CVD (DLICVD).

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Sperrschicht aus Lösung (nasschemische Verfahren) aufgebracht. Gemäß
35

- 26 -

Stand der Technik sind typischerweise zwei nasschemische Verfahren zum Aufbringen anorganischer dünner Schichten auf Substrate nötig:

1) durch Dispersion anorganischer Nanoteilchen. Ein Nachteil dabei ist, dass es sehr schwierig ist, sehr dichte Schichten zu erhalten.

5

2) durch „Spray Pyrolysis“ (Reyna-Garcia, et al., J. Mater. Sci. 15, 439 (2004).) oder Sol-Gel Verfahren eines Precursors einer entsprechenden anorganischen Verbindung, insbesondere Metall-Oxide. Nachteilig sind die oftmals hohen Temperaturen, die benötigt werden sowie der Bedarf an Wasser.

10

Dies hat gegenüber dem Verfahren aus dem Stand der Technik, d.h. dem Aufdampfen von Nanoteilchen, den Vorteil, dass die Sperrschicht weiter verdichtet wird, was zu einer zuverlässigen organischen lichtemittierenden Vorrichtung mit höherer Effizienz führt. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die Exzitonensperrschicht aus Lösung enthaltend einen Precursor eines anorganischen Sperrmaterials aufgebracht wird.

15

20

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Auftragen der Exzitonensperrschicht, bei dem die Exzitonensperrschicht aus Lösung durch Dip-Coating, Spin-Coating, Inkjet-Drucken oder Flexo/Tiefdruck, Siebdruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, letter-press printing, doctor blade coating, roller printing, reverse-roller printing, web printing, spray coating, brush coating or pad printing, slot-die coating aufgebracht wird.

25

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zum Auftragen der Exzitonensperrschicht, dadurch charakterisiert, dass

30

- a. das anorganische Material der Exzitonensperrschicht als Precursor-Lösung durch Dipcoating, Spincoating oder Inkjet-Drucken bzw. Flexo/Tiefdruck aufgebracht wird und

35

- 27 -

- b. anschließende Precursor Zersetzung durch Tempern der aufgetragenen Precursor-Schicht und/oder mit Hilfe von UV Strahlung, was zu der anorganischen Exzitonensperrschicht führt.

5 Das Tempern erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 100°C oder höher, bevorzugt 150°C oder höher, ganz bevorzugt 250°C oder höher

Das Tempern oder Trocknen kann auch durch Bestrahlung mit UV-Strahlung der Wellenlänge < 400 nm erfolgen.

10 Als Precursor können verschiedene Materialien eingesetzt werden. Beispiele für die Verwendung eines Precursormaterials für MgO werden z.B. in Stryckmans et al. Thin Solid Films 1996, 283, 17 (aus Magnesium-acetylacetonat oberhalb 260°C) oder Raj et al. Crystal Research and
15 Technology 2007, 42, 867 (aus Magnesiumacetat ab 300°C in mehreren Stufen) beschrieben. Ein Beispiel für die Verwendung eines löslichen ZrO_2 -Precursormaterials wird in Ismail et al. Powder Technology 1995, 85, 253 (aus Zirkoniumacetylacetonat über mehrere Stufen zwischen 200 bis 600
20 °C) beschrieben. Ein Beispiel für die Verwendung eines löslichen HfO_2 ist z.B. aus Zherikova et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2008, 92, 729 (aus Hafniumacetylacetonat über mehrere Stunden zwischen $T = 150$ und 500°C) bekannt. Beta-Diketonate, wie die Acetyl-
25 acetate von Zirkonium und Hafnium, werden in Schichtabscheidungen aus der Gasphase mittels Chemical Vapour Deposition (CVD) eingesetzt.

Es ist bevorzugt, wenn der Precursor neben einem Metall mindestens einen Liganden aus der Klasse der Oximate enthält. Erfindungsgemäß
30 besonders bevorzugt ist es, wenn die Liganden des Metalls ein 2-(Methoxyimino)alkanoat, 2-(Ethoxyimino)alkanoat oder 2-(Hydroxyimino)alkanoat sind. Die Liganden werden durch Kondensation von alpha-Ketosäuren bzw. Oxocarbonsäuren mit Hydroxylaminen oder Alkylhydroxylaminen in Gegenwart von Basen in wässriger oder
35 methanolischer Lösung synthetisiert.

Die Precursoren, beispielsweise Hafnium- oder Zirkoniumkomplexe, bilden sich bei Raumtemperatur durch Umsetzung einer Oxocarbonsäure mit mindestens einem Hydroxyl- oder Alkylhydroxylamin in Gegenwart einer Base, wie z.B. Tetraethylammoniumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat und anschließender Zugabe eines anorganischen Salzes (beispielsweise Hafnium- oder Zirkoniumsalz), wie z.B. Zirkoniumoxochlorid-Octahydrat und/oder Hafniumoxochlorid-Octahydrat.

Alternativ dazu kann eine Oxocarbonsäure in Gegenwart von mindestens einem Hydroxyl- oder Alkylhydroxylamin mit einem Hydroxocarbonat des Metalls (z. B. Hafnium oder Zirkonium) umgesetzt werden.

Als Oxocarbonsäure können alle Vertreter dieser Verbindungsklasse eingesetzt werden. Bevorzugt werden aber Oxoessigsäure, Oxopropionsäure oder Oxobuttersäure eingesetzt.

Die thermische Umwandlung des Precursors in die funktionellen Oxidschichten, wie beispielsweise Hafniumoxid- oder Zirkoniumoxidschicht, erfolgt bei einer Temperatur $\geq 100^{\circ}\text{C}$. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen 150 und 200°C .

Weitere Details und bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens können der Offenbarung von WO 2010/078907 entnommen werden.

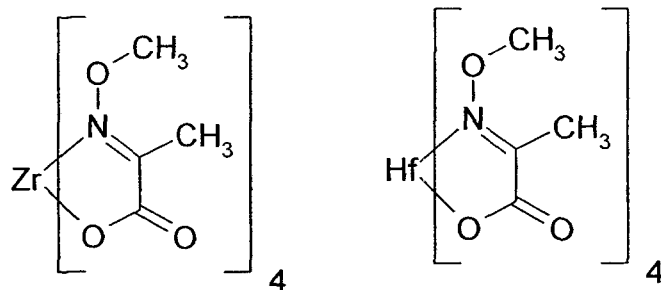
Bevorzugt ist, wenn in dem genannten Verfahren metallorganische Oximate als Precursor-Materialien eingesetzt werden.

Insbesondere bevorzugt ist, wenn die Exzitonensperrschicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung HfO_2 oder ZrO_2 enthält oder aus einem der beiden Materialien besteht.

In einer weiterhin ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen der

- 29 -

Exzitonensperrschicht, wobei die verwendeten Precursormaterialien die folgende Struktur haben



Organische elektrolumineszierende Vorrichtungen, die blaues Licht und/oder UV-Strahlung emittieren sind vielseitig einsetzbar. Anwendungen, die Licht bzw. Strahlung mit sehr kurzen Wellenlängen erfordern und somit Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Vorrichtungen darstellen findet man, zum Beispiel, im Bereich Life Sciences und Medizin (z.B. für Cell Imaging) oder im Bereich der Biosensoren. Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Vorrichtungen in der Elektronikindustrie, dem Solid-State Lighting und für die Aushärtung von Polymeren und Druck-Tinte Anwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen in den genannten Bereichen.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können auch zur Lichttherapie (Phototherapie) beim Menschen und/oder Tier eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur Behandlung, Prophylaxe und Diagnose von Erkrankungen mittel Phototherapie. Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung, der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur Behandlung und Prophylaxe kosmetischen Umstände mittel Phototherapie.

Phototherapie oder Lichttherapie findet in vielen medizinischen und/oder kosmetischen Bereichen Anwendung. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können daher zur Therapie und/oder Prophylaxe und/oder Diagnose von allen Erkrankungen und/oder in kosmetischen

- 30 -

Anwendungen eingesetzt werden, für die der Fachmann die Anwendung von Phototherapie in Betracht zieht. Der Begriff Phototherapie beinhaltet dabei neben der Bestrahlung auch die photodynamischen Therapie (PDT) sowie das Konservieren, Desinfizieren und Sterilisieren im Allgemeinen. Behandelt werden können mittels Phototherapie oder Lichttherapie nicht nur Menschen oder Tiere, sondern auch jegliche andere Art lebender oder unbelebter Materie. Hierzu gehören, bspw., Pilze, Bakterien, Mikroben, Viren, Eukaryonten, Prokaryonten, Nahrungsmittel, Getränke, Wasser, Trinkwasser, Bestecke, medizinische/chirurgische Bestecke und Geräte sowie andere Vorrichtungen.

Der Begriff Phototherapie beinhaltet auch jede Art der Kombination von Lichttherapie und anderen Therapiearten, wie bspw. die Behandlung mit Wirkstoffen. Viele Lichttherapien haben zum Ziel, äußere Partien belebter oder unbelebter Materie zu bestrahlen oder zu behandeln, so wie die Haut von Menschen und Tieren, Wunden, Schleimhäute, Auge, Haare, Nägel, das Nagelbett, Zahnfleisch und die Zunge. Die erfindungsgemäße Behandlung oder Bestrahlung kann daneben auch innerhalb eines Objektes durchgeführt werden, um bspw. innere Organe (Herz, Lunge etc.) oder Blutgefäße oder die Brust zu behandeln.

Die erfindungsgemäßen therapeutischen und/oder kosmetischen Anwendungsgebiete sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Hauterkrankungen und Haut-assoziierten Erkrankungen oder Veränderungen bzw. Umstände wie bspw. Psoriasis, Hautalterung, Hautfaltenbildung, Hautverjüngung, vergrößerte Hautporen, Cellulite, ölige/fettige Haut, Follikulitis, aktinische Keratose, precancerose aktinische Keratose, Hautläsionen, sonnengeschädigte und sonnengestresste Haut, Krähenfüße, Haut Ulkus, Akne, Akne rosacea, Narben durch Akne, Akne Bakterien, Photomodulierung fettiger/öliger Talgdrüsen sowie deren umgebende Gewebe, Ikterus, Neugeborenenikterus, Vitiligo, Hautkrebs, Hauttumore, Crigler Najjar, Dermatitis, atopische Dermatitis, diabetische Hautgeschwüre sowie Desensibilisierung der Haut.

- 31 -

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von Psoriasis, Akne, Cellulite, Hautfaltenbildung, Hautalterung, Ikterus und Vitiligo.

5 Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Vorrichtungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Entzündungs-erkrankungen, rheumatoide Arthritis, Schmerztherapie, Behandlung von Wunden, neurologische Erkrankungen und Umstände, Ödeme, Paget's Erkrankung, primäre und metastasierende Tumoren, Bindegewebserkrankungen bzw. -
10 Veränderungen des Kollagens, Fibroblasten und von Fibroblasten stammende Zellspiegel in Geweben von Säugetieren, Bestrahlung der Retina, neovasculare und hypertrophe Erkrankungen, allergische Reaktionen, Bestrahlung der Atemwege, Schwitzen, okulare neovaskuläre Erkrankungen, virale Infektionen besonders Infektionen durch Herpes Simplex oder HPV (Humane Papillomviren) zur Behandlung von Warzen
15 und Genitalwarzen.

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von rheumatoider Arthritis, viraler Infektionen, und Schmerzen.
20

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Vorrichtungen sind ausgewählt aus der Winterdepression, Schlafkrankheit, Bestrahlung zur Verbesserung der Stimmung, Linderung von Schmerzen besonders Muskelschmerzen durch bspw. Verspannungen oder Gelenkschmerzen,
25 Beseitigung der Steifheit von Gelenken und das Aufhellen der Zähne (Bleaching).

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Vorrichtungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Desinfektionen. Mit den erfindungs-
30 gemäßen Vorrichtungen können jegliche Art von Objekten (unbelebte Materie) oder Subjekten (lebende Materie wie bspw. Mensch und Tier) zum Zweck der Desinfektion, Sterilisation oder Konservierung behandelt werden. Hierzu zählt, zum Beispiel, die Desinfektion von Wunden, die Reduktion von Bakterien, das Desinfizieren chirurgischer Instrumente oder
35 anderer Gegenstände, das Desinfizieren oder Konservieren von Nahrungs-

- 32 -

und Lebensmitteln, von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Trinkwasser und andere Getränke, das Desinfizieren von Schleimhäuten und Zahnfleisch und Zähnen. Unter Desinfektion wird hierbei die Reduktion lebender mikrobiologischer Verursacher unerwünschter Effekte, wie Bakterien und Keime, verstanden.

5

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen emittieren, sofern geeignete Emitter verwendet werden, auch im UV- und Blau-Bereich des Spektrums. Die genaue Wellenlänge zu größeren Wellenlängen hin kann in Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung ohne Schwierigkeiten von dem Fachmann eingestellt werden.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Vorrichtung eine organische lichtemittierende Diode (OLED) oder eine organische lichtemittierende elektrochemische Zelle (OLEC), die zum Zwecke der Phototherapie eingesetzt werden. Sowohl die OLED als auch die OLEC können dabei einen planaren oder Fiber- bzw. Faser-artigen Aufbau mit beliebigem Querschnitt (z.B. rund, oval, polygonal, quadratisch) mit einem ein- oder mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Diese OLECs und/oder OLEDs können in andere Vorrichtungen eingebaut werden, die weitere mechanische, adhäsive und/oder elektronische Bausteine (z.B. Batterie und/oder Steuerungseinheit zur Einstellung der Bestrahlungszeiten, -Intensitäten und -wellenlängen) enthalten. Diese Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen OLECs und/oder OLEDs sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Pflaster, Pads, Tapes, Bandagen, Manschetten, Decken, Hauben, Schlafsäcken, Textilien und Stents.

15

20

25

Die Verwendung von den genannten Vorrichtungen zu dem genannten therapeutischen und/oder kosmetischen Zweck ist besonders vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, da mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtungen unter Verwendung der OLEDs und/oder OLECs homogene Bestrahlungen im energiereichen Blaubereich und/oder im UV Bereich geringerer Bestrahlungsintensitäten an nahezu jedem Ort und zu jeder Tageszeit möglich sind. Die Bestrahlungen können stationär, ambulant und/oder selbst, d.h., ohne Ein- und/oder Anleitung durch medizinisches

30

35

- 33 -

oder kosmetisches Fachpersonal durchgeführt werden. So können, bspw., Pflaster unter der Kleidung getragen werden, so dass eine Bestrahlung auch während der Arbeitszeit, in der Freizeit oder während des Schlafes möglich ist. Auf aufwendige stationäre/ambulante Behandlungen kann in vielen Fällen verzichtet bzw. deren Häufigkeit reduziert werden. Die

5 erfindungsgemäßen Vorrichtungen können zum Widergebrauch gedacht sein oder Wegwerfartikel darstellen, die nach ein-, zwei oder mehrmaligen Gebrauch entsorgt werden können.

Weitere Vorteile gegenüber dem Stand der Technik sind bspw. eine

10 geringere Wärmeentwicklung und emotionale Aspekte. So werden Neugeborene, die aufgrund einer Gelbsucht (Ikterus) therapiert werden müssen typischerweise mit verbundenen Augen in einem Brutkasten, ohne körperlichen Kontakt zur den Eltern bestrahlt, was eine emotionale Stresssituation für Eltern und Neugeborene darstellt. Mit Hilfe einer erfindungs-

15 gemäßen Decke enthaltend die erfindungsgemäßen OLEDs und/oder OLECs kann der emotionale Stress signifikant vermindert werden. Zudem ist eine bessere Temperierung des Kindes durch eine verringerte Wärme-

20 produktion der erfindungsgemäßen Vorrichtungen gegenüber herkömmlicher Bestrahlungsgeräte möglich.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher insbesondere auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung in der Medizin zur Phototherapie.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung der Haut mittels Phototherapie.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Psoriasis mittels Phototherapie.

30 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Ikterus mittels Phototherapie.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Neugeborenenikterus mittels

35 Phototherapie.

- 34 -

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Akne mittels Phototherapie.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Entzündungen mittels Phototherapie.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von atopischen Ekzemen mittels Phototherapie.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Hautalterung mittels Phototherapie

15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen in der Kosmetik zur Phototherapie.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur phototherapeutischen Reduktion und/oder zur phototherapeutischen Verhinderung der Bildung von Hautfalten sowie der Hautalterung.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Methode zur kosmetischen Behandlung der Haut durch Phototherapie unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

25

Beispiele für kosmetische Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäße Phototherapie sind Akne, Hautalterung, Krähenfüße, Hautfaltenbildung und Cellulitis, um nur einige zu nennen.

30 Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen sowie das erfindungsgemäße Verfahren zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

35 1. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen weisen verbesserte Effizienzen, höhere Strahlungsintensitäten auf.

- 35 -

2. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen sind leicht herzustellen und eignen sich für einen wirtschaftlichen Massenproduktionsprozess.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte sich gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichmaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

- 36 -

Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und Zeichnungen näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

5

Kurzbeschreibung der Abbildungen:

Abbildung 1 zeigt die Elektrolumineszenzspektren von OLED1 und OLED-Ref1.

10

Abbildung 2 zeigt die Elektrolumineszenzspektren von OLED2, OLED3 und OLED-Ref2.

15

20

25

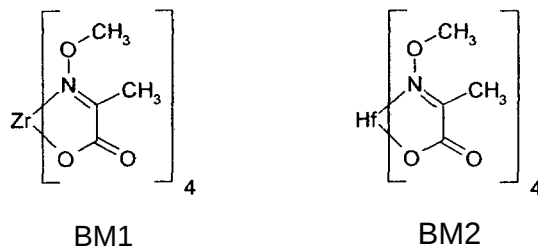
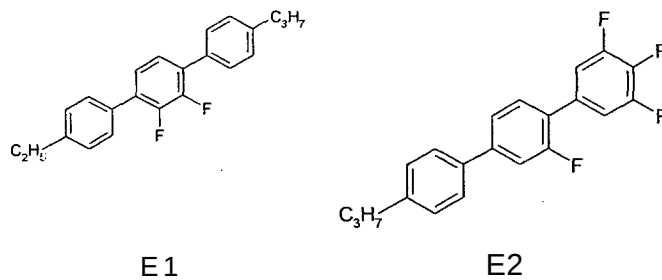
30

35

- 37 -

Beispiele**Beispiel 1****Materialien**

5 Es werden die beiden folgenden Emitter E1 und E2 verwendet.



20 Die Synthese von E1 ist in EP 329752 offenbart, die von E2 in EP 440082.

Als Host wird Polystyrol (PS) von Fluka (81414, Mw 500000, Mn 490000)) verwendet. BM1 und BM2 sind Precursormaterialien für ZrO_x bzw. HfO_x ($x < 2$). Die Synthese der Precursor erfolgt nach WO 2010/078907.

25

Beispiel 2**Lösungen und Zusammensetzungen enthaltend Matrixmaterialien und Emitter**

30 Lösungen, wie sie in Tabelle 1 zusammengefasst sind, werden wie folgt hergestellt: Zunächst werden die Mischungen von Host und Emitter in 10 mL Toluol gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird unter Verwendung eines Filters Millipore Millex LS, Hydrophobie PTFE 5.0 μm filtriert.

35

- 38 -

Tabelle 1:

	Zusammen- setzung	Verhältnis (bezogen auf Gewicht)	Konzentration
Lösung 1	PS:E1	70% : 30%	16 mg/ml
Lösung 2	PS:E2	70% : 30%	16 mg/ml

5

Die Lösungen werden zur Herstellung der emittierenden Schicht von OLEDs verwendet. Die entsprechende Feststoffzusammensetzung kann erhalten werden, indem das Lösemittel der Lösungen verdampft wird. Diese kann für die Herstellung weiterer Formulierungen verwendet werden.

10

Beispiel 3**Herstellung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen**

Die OLEDs Ref1 und Ref2 weisen die folgende Struktur auf:

15

ITO/PEDOT/EML/Kathode. Beide OLEDs dienen als Referenz-Beispiele. Sie werden unter Verwendung der entsprechenden Lösungen aus Tabelle 1 gemäß der folgenden Vorschrift hergestellt:

20

1. Auftragung von 80 nm PEDOT (Clevios™ PVP Al4083) auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat durch Spin-Coating. Anschließendes Ausheizen für 10 min. bei 120°C in einem Reinraum.
2. Auftragung einer 100 nm emittierenden Schicht durch Spin-Coating einer Lösung gemäß Tabelle 1 in einer Ar-Glovebox.
3. Ausheizen der Vorrichtung bei 180°C für 10 min.
4. Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm+150 nm)
5. Verkapselung der Vorrichtung

25

30

Bei OLED1-OLED3 handelt es sich um erfindungsgemäße Vorrichtungen mit der folgenden Struktur: ITO/BL/EMI/Kathode, wobei BL für die Exzitonensperrschicht steht. Sie werden, werden unter Verwendung der Lösungen aus Tabelle 1 nach dem für OLED-Ref1 und OLED-Ref2 beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei Schritt 1 durch die folgende Beschichtungsvorschrift ausgetauscht wird.

35

- 39 -

1. Beschickung von weniger als 5 nm BL auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat durch

- a. Spin-Coating einer 2.6 wt% Lösung von BM1 oder BM2 in 2-ethoxyethanol in einem Reinraum;
- b. anschließend Ausheizen für 10 min. bei 450°C in einem Reinraum;
- c. anschließender Behandlung mit UV-Ozon bei 5 min..

Die OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Device	BL	EML
Ref1	PEDOT	PS(70%) : E1(30%)
Ref2	PEDOT	PS(70%) : E2(30%)
OLED1	HfO _x (aus BM2)	PS(70%) : E1(30%)
OLED2	ZrO _x (aus BM1)	PS(70%) : E2(30%)
OLED3	HfO _x (aus BM2)	PS(70%) : E2(30%)

Beispiel 4

Charakterisierung der OLEDs

Von den so erhaltenen OLEDs werden zunächst Elektrolumineszenzspektren (EL) gemessen. Die EL-Spektren wurden mittels Ocean Optics UBS2000 bei 30 V gemessen.

Die EL-Spektren der Vorrichtungen mit E1 sind in Abbildung 1 zusammengefasst. OLED1, mit HfO_x als BL, zeigt signifikant höhere Intensitäten bei kurzen Wellenlängen, d.h. im UV Bereich des Spektrums, als Ref1. Weitrehin ist das UV-Spektrum von OLED1 wesentlich reiner als das von Ref1. Das EL-Spektrum von OLED1 weist auch einen Blauanteil auf, was möglicherweise auf einen Grenzflächeneffekt zwischen PEDOT und der emittierenden Schicht zurückgeführt werden kann.

Die EL-Spektren mit Emitter2 sind in Abbildung 2 zusammengefasst. OLED2 und OLED3, mit ZrO_x und HfO_x als BL, zeigen verbesserte UV Spektren als Ref2.

- 40 -

Auf Grundlage der vorliegenden erfindungsgemäßen technischen Lehre können weitere Optimierungen mittels unterschiedlicher Möglichkeiten realisiert. Der Fachmann kann hierzu eine Reihe von Routineexperimenten durchführen und ohne erfinderisches Zutun zu diesen Verbesserungen gelangen. So wird, beispielsweise, die Verwendung einer Co-Matrix oder
5 die Verwendung eines Substrats, das eine höhere UV-Transparenz zeigt, zu Verbesserungen der Leistungsdaten der erfindungsgemäßen Vorrichtungen führen.

10

15

20

25

30

35

- 41 -

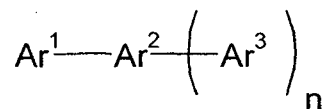
Patentansprüche

1. Organische Elektroiumineszenzvorrichtung enthaltend eine Anode, eine Kathode, eine Emissionsschicht und zwischen Emissionsschicht und Anode wenigstens eine Exzitonensperrschicht, dadurch
5 charakterisiert, dass die Exzitonensperrschicht ein anorganisches Material enthält
2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch charakterisiert, dass das
10 anorganische Material in der Exzitonensperrschicht eine Bandlücke von mindestens 3.5 eV, bevorzugt mindestens 3.8 eV, ganz bevorzugt mindestens 4 eV und ganz besonders bevorzugt mindestens 4.2 eV aufweist.
3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch charakterisiert, dass
15 das anorganische Material aus einem Metal Chalkogenid ausgewählt ist.
4. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
20 dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht eine Metall-Oxid wie BaO, MgO, SrO, HfO₂, ZrO₂, GeO₂, Ga₂O₃, Ta₂O₅ oder eine Mischung aus den genannten Materialien enthält.
5. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht aus BaO, MgO, SrO, HfO₂, ZrO₂, GeO₂, Ga₂O₃, Ta₂O₅ oder aus einer Mischung der genannten Materialien besteht, bevorzugt besteht sie aus HfO₂ oder ZrO₂, ganz bevorzugt aus HfO₂.
6. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
30 dadurch charakterisiert, dass die Vorrichtung Strahlung im Bereich von 200 bis 380 nm und bevorzugt im Bereich von 280 bis 360 nm emittiert.
7. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
35 dadurch charakterisiert, dass die Emissionsschicht wenigstens einen

- 42 -

Emitter enthält, der eine Wellenlänge im Bereich von 200 bis 380 nm und bevorzugt im Bereich von 280 bis 360 nm emittiert.

8. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht als Emitter oder Host wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) enthält.



Formel (1)

und wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

Ar^1 , Ar^2 und Ar^3

sind gleich oder verschieden fünf- oder sechsgliedrige aromatische und/oder heteroaromatische Ringe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 , die unabhängig voneinander sein können, substituiert sein können;

n

ist 0 oder 1;

X

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N ;

Q

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $\text{X}=\text{X}$, NR^1 , O , S , Se , bevorzugt $\text{X}=\text{X}$, NR^1 und S und ganz bevorzugt $\text{X}=\text{X}$ und NR^1 .

R^1

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H , D , F , Cl , $\text{N}(\text{R}^2)_2$, CN , $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$, $\text{P}(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die

- 43 -

jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen, die nicht direkt an Ring nach Formel (1) gebunden ist, durch $R^2C=CR^2$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen, dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

 R^2

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, $N(R^3)_2$, CN, $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C=C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S oder $CONR^3$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^2 miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

- 44 -

 R^3

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^3 auch miteinander ein nicht aromatisches mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme enthält, und die Zahl der -Elektron in ein durchkonjugierte Teilstruktur nicht mehr als 18 ist.

9. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung weitere Schichten enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Exzitonenblockierschicht (ExBL), Elektronentransportschicht (ETL), Elektroneninjektionsschicht (EIL) und eine weitere Emissionschicht (EML).

10. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische lichtemittierende Diode (OLED), polymere lichtemittierende Diode (PLED), oder organische lichtemittierende elektrochemische Zelle (OLEC, LEC oder LEEC) handelt

11. Verfahren zur Herstellung der elektrolumineszierenden Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Exzitonensperrschicht mit Hilfe einer physikalischen Aufdampftechnik oder aus Lösung aufgebracht wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch charakterisiert, dass anorganische Material der Exzitonensperrschicht aus Lösung durch Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, Ink-Jet Druck, Tiefdruck, dip coating, letter-press printing, doctor blade coating,

- 45 -

roller printing, reverse-roller printing, web printing, spray coating, brush coating or päd printing, slot-die coating aufgebracht wird.

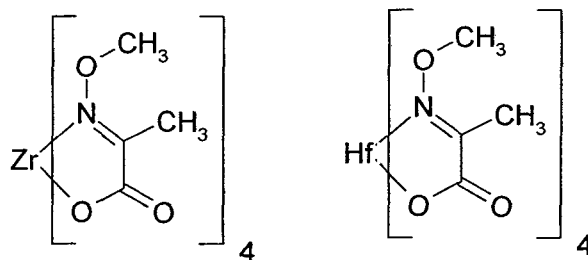
13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch charakterisiert, dass

- 5 c. das anorganische Material der Exzitonensperrschicht als Precursor-Lösung durch Dipcoating, Spincoating oder Inkjet-Drucken bzw. Flexo/Tiefdruck aufgebracht wird und
 d. anschließendes Tempern oder Trocknen der aufgetragenen Precursor-Schicht zu der anorganischen Exzitonensperrschicht
 10 führt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch charakterisiert, dass als Precursor-Material metallorganische Oximate eingesetzt werden.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch charakterisiert, dass das anorganische Material der Exzitonensperrschicht HfO_x oder ZrO_x ist, wobei $x \leq 2$ ist.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch charakterisiert, dass das eingesetzte Precursormaterial eine der folgenden Strukturen hat



17. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Verwendung zur in der Medizin mittels Phototherapie.

18. Vorrichtung gemäß Anspruch 17 zur Verwendung zur Behandlung der Haut mittels Phototherapie.

- 46 -

19. Vorrichtung gemäß Anspruch 17 oder 18 zur Verwendung zur Behandlung von Psoriasis.

5

10

15

20

25

30

35

- 1/1 -

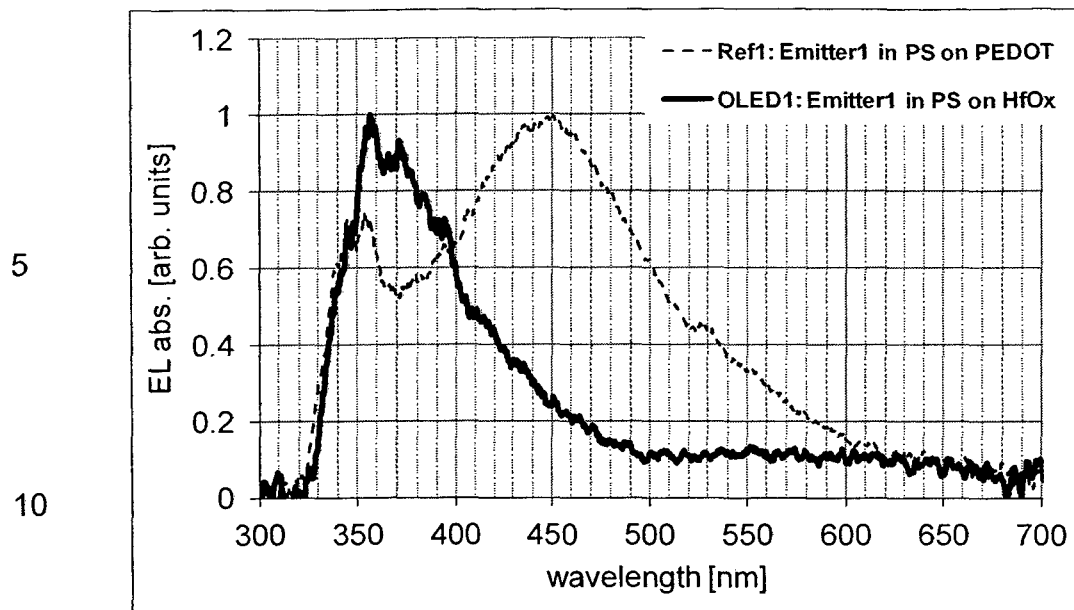


Abbildung 1

15

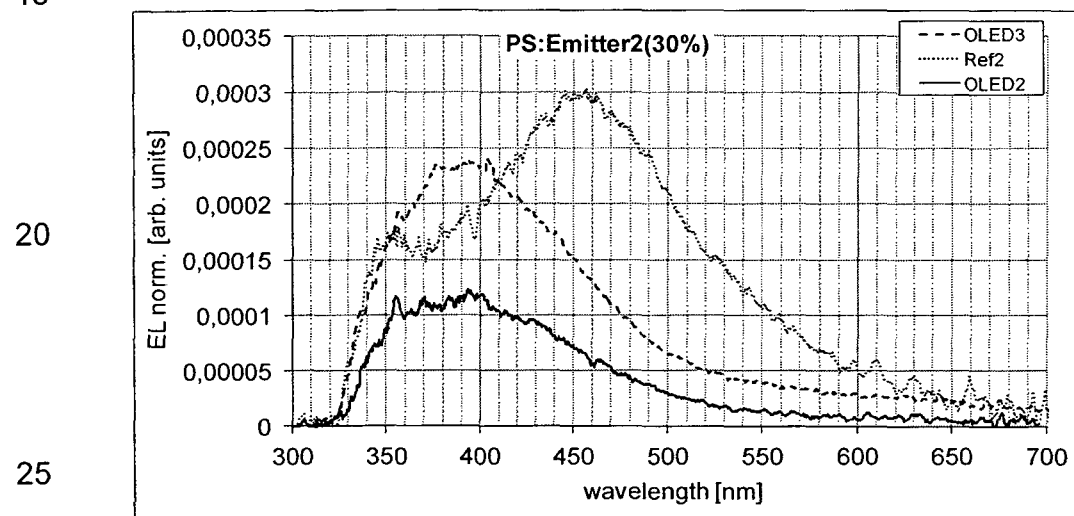


Abbildung 2

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/003482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50 H01L51/52
ADD.

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	JIN WOO PARK ET AL: "Energy Barrier Reduction and Exciton Confinement Using an Intermediate Blocking Layer in Organic Light-Emitting Diodes", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, JAPAN SOCIETY OF APPLIED PHYSICS, JP, vol. 49, no. 11, 1 November 2010 (2010-11-01) , pages 110204-1, XP001560471, ISSN: 0021-4922, DOI: 10.1143/JJAP.49.110204	1,9-11
Y	the whole document ----- -/-	6-8, 17-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent 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

2 May 2014

Date of mailing of the international search report

14/05/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Wel ter, Steve

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/003482

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	wo 2008/020696 AI (INKTEC CO LTD [KR] ; CHO HYUN-NAM [KR] ; YOO JI-HOON [KR] ; CHUNG KWANG-C) 21 February 2008 (2008-02-21)	1-5 , 9-12 , 15
Y	page 4, line 22 - page 11, line 14 exampl e 1	6-8, 13 , 14, 16-19
Y	----- ICHI KAWA ET AL: "Intense and effi cient ultravi olet electrol umi nescence from organi c light-emi tti ng devi ces with fluori nated copper phthal ocyani ne as hol e injecti on layer" , THIN SOLID FI LMS, ELSEVI ER-SEQU0IA S.A. LAUSANNE, CH, vol . 515 , no. 7-8, 15 February 2007 (2007-02-15) , pages 3932-3935 , XP005890816, ISSN: 0040-6090, DOI : 10.1016/J .TSF. 2006. 11.012 the whol e document	6-8
Y	----- SHARMA ASHA ET AL: "Polysi lane based organi c light emitti ng diodes : Simul taneous ultravi olet and visible emi ssi on" , JOURNAL OF APPLI ED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVI LLE, NY 11747 , vol . 102 , no. 8 , 24 October 2007 (2007-10-24) , pages 84506-84506, XP012102154, ISSN: 0021-8979 , DOI : 10.1063/1 .2800173 the whol e document	6,7
Y	----- wo 2010/078907 AI (MERCK PATENT GMBH [DE] ; KUEGLER RALF [US] ; KLYSZCZ ANDREAS [DE] ; RENKE) 15 July 2010 (2010-07-15) cited in the appl icati on page 15, lines 5-24 exampl es 4-7	13 , 14, 16
Y	----- EP 1 782 857 A2 (UNIV ST ANDREWS [GB] ; TAYSIDE HEALTH BOARD [GB]) 9 May 2007 (2007-05-09) paragraphs [0009] , [0045] -----	17-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003482

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008020696	AI	21-02-2008	NONE

WO 2010078907	AI	15-07-2010	CN 102272094 A 07-12-2011
		DE 102009004491 AI 15-07-2010	
		EP 2376434 AI 19-10-2011	
		JP 2012514611 A 28-06-2012	
		KR 20110102509 A 16-09-2011	
		TW 201035018 A 01-10-2010	
		US 2011272691 AI 10-11-2011	
		WO 2010078907 AI 15-07-2010	

EP 1782857	A2	09-05-2007	AT 411834 T 15-11-2008
		AU 2002343022 AI 10-06-2003	
		CA 2464316 AI 30-05-2003	
		CN 1585662 A 23-02-2005	
		DK 1444008 T3 23-02-2009	
		EP 1444008 A2 11-08-2004	
		EP 1782857 A2 09-05-2007	
		ES 2316629 T3 16-04-2009	
		GB 2382991 A 18-06-2003	
		GB 2393912 A 14-04-2004	
		JP 4651281 B2 16-03-2011	
		JP 2005520583 A 14-07-2005	
		KR 20050044509 A 12-05-2005	
		NZ 532832 A 30-11-2006	
		NZ 549901 A 31-07-2008	
		US 2005070976 AI 31-03-2005	
		US 2011034972 AI 10-02-2011	
		WO 03043697 A2 30-05-2003	
		ZA 200403692 A 22-02-2006	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/50 H01L51/52
ADD.

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 , WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JIN WOO PARK ET AL: "Energy Barrier Reduction and Excitation Confinement Using an Intermediate Blocking Layer in Organic Light-Emitting Diodes", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, JAPAN SOCIETY OF APPLIED PHYSICS, JP, Bd. 49, Nr. 11, 1. November 2010 (2010-11-01) , Seiten 110204-1, XP001560471, ISSN: 0021-4922, DOI: 10.1143/JJAP.49.110204	1,9-11
Y	das ganze Dokument ----- -/-	6-8, 17-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

2. Mai 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/05/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wel ter, Steve

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	wo 2008/020696 AI (INKTEC CO LTD [KR] ; CHO HYUN-NAM [KR] ; YOO JI-HOON [KR] ; CHUNG KWANG-C) 21. Februar 2008 (2008-02-21)	1-5 , 9-12 , 15
Y	Seite 4, Zeile 22 - Seite 11, Zeile 14 Beispiel 1	6-8, 13 , 14, 16-19
Y	----- ICHI KAWA ET AL: "Intense and efficient ultraviolet electroluminescence from organic light-emitting devices with fluorinated copper phthalocyanine as hole injection layer" , THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 515 , Nr. 7-8, 15. Februar 2007 (2007-02-15) , Seiten 3932-3935 , XP005890816, ISSN: 0040-6090, DOI : 10.1016/J.TSF.2006.11.012 das ganze Dokument	6-8
Y	----- SHARMA ASHA ET AL: "Polysilane based organic light emitting diodes : Simultaneous ultraviolet and visible emission" , JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747 , Bd. 102 , Nr. 8 , 24. Oktober 2007 (2007-10-24) , Seiten 84506-84506, XP012102154, ISSN: 0021-8979 , DOI : 10.1063/1.2800173 das ganze Dokument	6,7
Y	----- wo 2010/078907 AI (MERCK PATENT GMBH [DE] ; KUEGLER RALF [US] ; KLYSZCZ ANDREAS [DE] ; RENKE) 15. Juli 2010 (2010-07-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 15, Zeilen 5-24 Beispiele 4-7	13 , 14, 16
Y	----- EP 1 782 857 A2 (UNIV ST ANDREWS [GB] ; TAYSIDE HEALTH BOARD [GB]) 9. Mai 2007 (2007-05-09) Absätze [0009] , [0045] -----	17-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003482

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008020696	AI	21-02-2008	KEINE

WO 2010078907	AI	15-07-2010	CN 102272094 A 07-12-2011
		DE 102009004491 AI 15-07-2010	
		EP 2376434 AI 19-10-2011	
		JP 2012514611 A 28-06-2012	
		KR 20110102509 A 16-09-2011	
		TW 201035018 A 01-10-2010	
		US 2011272691 AI 10-11-2011	
		WO 2010078907 AI 15-07-2010	

EP 1782857	A2	09-05-2007	AT 411834 T 15-11-2008
		AU 2002343022 AI 10-06-2003	
		CA 2464316 AI 30-05-2003	
		CN 1585662 A 23-02-2005	
		DK 1444008 T3 23-02-2009	
		EP 1444008 A2 11-08-2004	
		EP 1782857 A2 09-05-2007	
		ES 2316629 T3 16-04-2009	
		GB 2382991 A 18-06-2003	
		GB 2393912 A 14-04-2004	
		JP 4651281 B2 16-03-2011	
		JP 2005520583 A 14-07-2005	
		KR 20050044509 A 12-05-2005	
		NZ 532832 A 30-11-2006	
		NZ 549901 A 31-07-2008	
		US 2005070976 AI 31-03-2005	
		US 2011034972 AI 10-02-2011	
		WO 03043697 A2 30-05-2003	
		ZA 200403692 A 22-02-2006	

专利名称(译)	无机屏障层		
公开(公告)号	EP2932538A1	公开(公告)日	2015-10-21
申请号	EP2013798933	申请日	2013-11-19
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	PAN JUNYOU KLYSZCZ ANDREAS		
发明人	PAN, JUNYOU KLYSZCZ, ANDREAS		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5096 A61N5/0616 A61N2005/0653 A61N2005/0661 H01L51/0035 H01L51/005 H01L51/5012 H01L51/504 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/52 H01L51/5206 H01L51/5221 H01L51/56 H01L2251/303		
优先权	2012008383 2012-12-17 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含具有宽带隙的材料电致发光器件及其用途。