

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. April 2009 (09.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/043683 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/44 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/061739

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. September 2008 (05.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 046 444.6
28. September 2007 (28.09.2007) DE

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

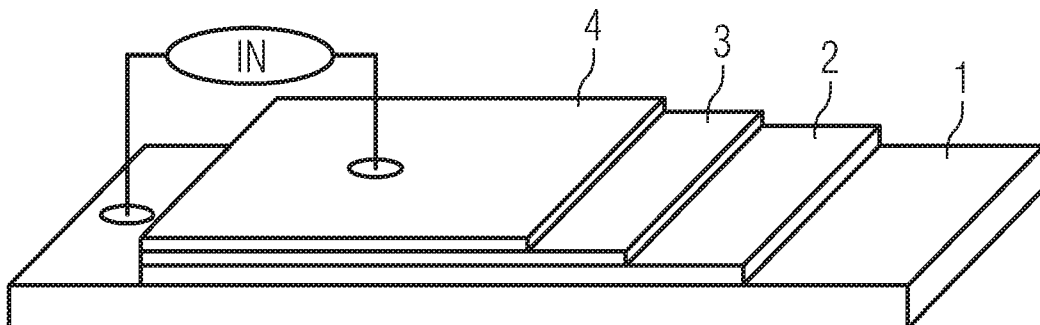
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FÜRST, Jens [DE/DE]; Zum Sportplatz 19, 91093 Hessdorf (DE). HAYDEN, Oliver [AT/DE]; Dachsweg 4 a, 91074 Herzogenaurach (DE). SCHMID, Günter [DE/DE]; Lange Strasse 13, 91334 Hemhofen (DE).

(54) Title: ORGANIC PHOTODETECTOR HAVING A REDUCED DARK CURRENT

(54) Bezeichnung: ORGANISCHER PHOTODETEKTOR MIT REDUZIERTEM DUNKELSTROM

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to an organic photodetector having a reduced dark current by incorporating an electron blocking layer or barrier layer between the lower electrode and the organic photoactive layer. The invention proposes a SAM layer as the material for the barrier layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen organischen Photodetektor mit reduziertem Dunkelstrom durch Einbringen einer Elektronenblockierschicht oder Barrierschicht zwischen der unteren Elektrode und der organischen photoaktiven Schicht. Als Material für die Barrierschicht wird eine SAM-Schicht vorgeschlagen.

WO 2009/043683 A1

Beschreibung

Organischer Photodetektor mit reduziertem Dunkelstrom

- 5 Die Erfindung betrifft einen organischen Photodetektor mit reduziertem Dunkelstrom durch Einbringen einer Elektronenblockierschicht oder Barrierschicht zwischen der unteren Elektrode und der organischen photoaktiven Schicht.
- 10 Organische Photodetektoren auf der Basis von organischen Halbleitermaterialien bieten die Möglichkeit, pixelierte Flachdetektoren mit hohen Quanteneffizienzen (50 bis 85%) im sichtbaren Bereich des Spektrums herzustellen. Die hierbei eingesetzten dünnen organischen Schichtsysteme können
- 15 mit bekannten Herstellungsverfahren wie Spin-Coating, Raskeln oder Druckverfahren kostengünstig hergestellt werden und ermöglichen so einen Preisvorteil, vor allem für großflächige Devices. Vielversprechende Anwendungen solcher organischer Detektorarrays finden sich z.B. in der medizinischen
- 20 nischen Bilderkennung als Röntgen-Flachdetektoren, da hier das Licht einer Szintillatorschicht typischerweise auf relativ großen Flächen von mindestens einigen Zentimetern detektiert wird.
- 25 Die organischen Photodioden bestehen z.B. aus einem vertikalen Schichtsystem: Au-Elektrode / P3HT-PCBMBlend / Ca-Ag-Elektrode. Der Blend aus den beiden Komponenten P3HT (Absorber- und Lochtransportkomponente) und PCBM (Elektronenakzeptor und -transportkomponente) wirkt hierbei als so
- 30 genannte „Bulk Heterojunction“, d.h. die Trennung der Ladungsträger erfolgt an den Grenzflächen der beiden Materialien, die sich innerhalb des gesamten Schichtvolumens ausbilden.
- 35 Ein Nachteil solcher Detektor-Arrays mit großflächigen, unstrukturierten organischen Halbleiterschichten besteht darin, dass der Dunkelstrom vor allem bei Verwendung polymerer Materialien (wie z.B. P3HT-PCBM-Blend) deutlich höher ist

als z.B. bei anorganischen Flachdetektoren. Typische Dunkelströme der organischen Photodioden bei einer Biasspannung von -5V liegen im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} mA/cm², typische Ströme für Detektoren auf Basis von amorphem Silizium liegen dagegen unterhalb von 10^{-5} mA/cm².

Ein niedriger Dunkelstrom ist insbesondere dann wichtig, wenn wie z.B. bei Röntgendetektoren ein hoher Dynamikbereich abgedeckt werden muss, d.h. wenn auch sehr geringe Lichtintensitäten über dem Rauschlevel detektiert werden müssen. Ein Dunkelstrombeitrag kann zwar grundsätzlich vom Signal subtrahiert werden, führt aber immer zu einem Rauschbeitrag, der bei Messungen mit niedrigen Röntgendosen den Dynamikbereich limitiert. Bisher werden daher kommerziell anorganische Röntgen-Flachdetektoren auf der Basis von amorphem Silizium eingesetzt, die einen sehr geringen Dunkelstrom von weniger als 10^{-5} mA/cm² aufweisen.

Stand der Technik für effiziente organische Photodioden sind entweder Einschichtsysteme mit einem Bulk Heterojunction Blend zwischen einer Anode (ITO, Gold, Palladium, Platin, Silber etc.) und einer Kathode (z.B. Ca, Ba, Mg, LIF, ITO etc. mit anschließender Deckschicht aus Ag oder Al) oder Zweischichtsysteme, bei denen zwischen dem Blend und der Anode noch eine zusätzliche Lochtransporterschicht oder Elektronenblockierschicht (typischerweise Pedot:PSS; Pani:PSS oder einem Polyfluorenderivat) aufgebracht ist. Die Lochtransporterschicht bzw. Blockierschicht wird normalerweise als „Buffer“ Schicht mit elektrischen Eigenschaften verwendet um Kurzschlüsse durch mögliche „spikes“ in der unteren Elektrode zu vermeiden. Die elektrischen Eigenschaften bestehen aus einer Elektron blockierende Funktion in Sperrichtung und gleichzeitig einer nicht verminderter Löcherextraktion von der unteren Elektrode.

Als Substrat kann Glas, eine Polymerfolie, Metall oder ähnliches eingesetzt werden. Schließlich ist meistens noch ei-

ne Passivierungsschicht oder eine Verkapselung mit einer transparenten Folie oder Glassubstrat vorgesehen.

Die organischen Materialien werden üblicherweise mittels
5 Spin Coating oder Rakeln aufgebracht. Bei diesen Verfahren besteht bei der Herstellung von Mehrschichtsystemen die Problematik, dass beim Aufbringen einer organischen Schicht auf eine bereits vorhandene organische Schicht, das Lösungsmittel des aufzubringenden Materials die vorhandene
10 Schicht an- oder auflöst mit der Folge einer Durchmischung der Materialien. Bisher sind in der Literatur keine polymerbasierten Photodetektor-Systeme mit ausreichend niedrigen Dunkelstrom-Niveaus bekannt.

15 Zur Reduzierung des Dunkelstroms in Sperrrichtung wurden bereits Lösungen in der DE 10 2005 037 421, der DE 10 2006 046 210 und der DE 10 2005 037 421 vorgeschlagen. Diese beruhen auf dem Ansatz, die Schicht zwischen Anode und photoaktiver Schicht entsprechend so zu modifizieren, dass
20 die Ladungsträger, die den Dunkelstrom verursachen, blockiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Photodetektor auf organischer Basis zur Verfügung zu stellen, dessen
25 Dunkelstrom reduziert ist.

1. Gegenstand der Erfindung ist daher ein organischer Photodetektor, eine obere und eine untere Elektrode mit dazwischen
30 zumindest einer photoaktiven Schicht umfassend, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der photoaktiven Schicht und der Anode eine Elektronenblockierschicht angeordnet ist, die zumindest eine selbstorganisiert SAM-Schicht umfasst. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung einer selbstorganisierenden SAM-Schicht zwischen Anode und photoaktiver
35 Schicht eines organischen Photodetektors, zumindest eine Monolage zumindest einer selbst organisierenden Molekülart enthaltend, wobei die Moleküle jeweils zumindest eine Kopf und

eine Ankergruppe sowie ein dazwischen angeordnetes Gerüst enthalten.

Selbstorganisierte Schichten im Folgenden auch SAM (Self Assembled Monolayers)-Schichten genannt, wie sie gemäß der vor-
5 liegenden Erfindung anwendbar sind, sind bereits aus den Dokumenten DE 10328 811 A1, DE 10328810 A1, DE 10 2004 025 423 A1, DE 10 2004 022 603 A1, US 02005 01 89536 A1 bekannt.

10 Die Eignung der SAM-Schichten als Elektronenblockierschicht in Photodetektoren ist insofern überraschend, als die dort beschriebenen selbstorganisierten Schichten zwar als Dielektrika eingesetzt wurden, jedoch durch ihre spezifische, zweidimensionale Anordnung, als sehr dichte Schichten bekannt
15 waren, so dass bislang nicht vermutet wurde, die SAM-Schichten würden sich als lochleitende und aufgrund ihrer geringen Dicke vollständig transparente Schichten, wie es zwischen unterer Elektrode und photoaktiver Schicht im Photodetektor gefordert ist, einsetzen lassen.

20

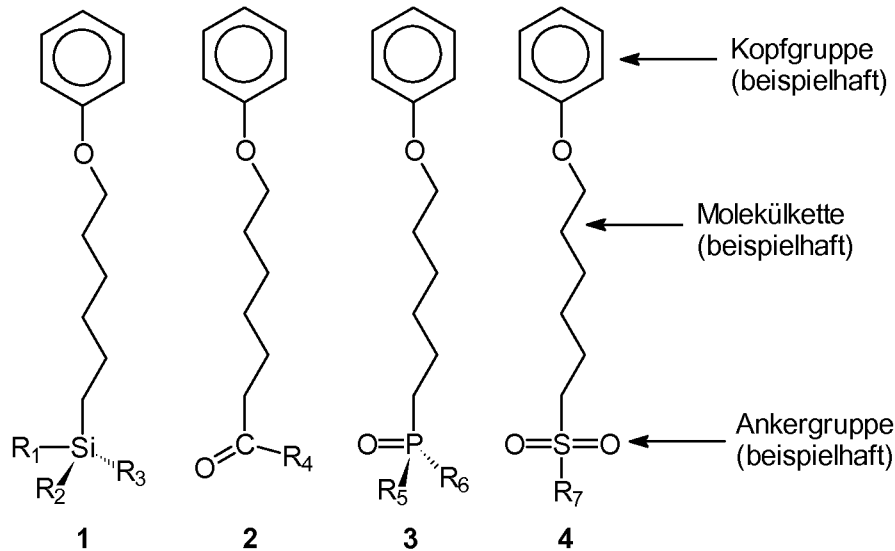
Die vorliegende Erfindung löst das Problem der hohen Dunkelströme durch Einfügen einer zusätzlichen Elektronen-Blockierschicht oder Barrierschicht, die den durch negative Ladungsträger verursachten Dunkelstrom effizient reduziert.

25 Dabei wird diese Schicht durch SAMs realisiert. Die Monolagen werden kovalent auf der Elektrodenoberfläche aus der Gas- oder Flüssigphase gebunden. Im Falle von Thiolmonolagen werden dadurch Barrierehöhen von 4-5 eV erreicht (Ackermann et al, PNAS, 104, 11161 (2007)). Zusätzlich wurde am Beispiel
30 von alkylsubstituierten Oligothiophenen gezeigt, wie die Injektionseigenschaften in einem organischen Halbleiter von der Länge der Alkylkette abhängen (M. Halik et. al. Adv. Mater. 15, 917 (2003)). Die hier diskutierten Verbindungen sind durch eine kovalente Bindung an das Substrat „geheftet“, und
35 besitzen dadurch im Gegensatz zu den Thiolen viel höhere Bindungsenergien.

Damit kann die Barrierehöhe der Sperrschicht durch Längenvariation der Alkylkette in SAMs beeinflusst werden. Über SAMs mit leitfähigem aromatischem Gerüst lassen sich die Kennlinien in Durchlassrichtung bzw. Sperr-Richtung beeinflussen, je nachdem, ob die Aromatenfunktion elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten enthält.

Die Abscheidung einer selbstorganisierenden Monolage auf Metallen erfolgt beispielsweise über eine chemische Reaktion, die zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen der Ankergruppe des SAM-Moleküls und der Metallschicht führt. Deswegen ist die Haftung der SAM-Schicht auf der Elektrodenoberfläche exzellent. Die SAM Moleküle sind lineare Moleküle, die an einem Ende mit einer substratspezifischen Ankergruppe versehen sind. Sie bilden auf Oberflächen dünne, monomolekulare Schichten aus. Die Schichtdicke liegt im Bereich einer Moleküllänge und damit zwischen 0.5 - 5 nm. Die SAMs bilden chemisch und thermisch äußerst widerstandsfähige Schichten aus, sofern Ankergruppe und Oberfläche optimal angepasst sind, siehe dazu auch [1] Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U., Schmid, G.; Dehm, C., Schütz, M.; Maisch, S.; Effenberger, F.; Brunnbauer, M.; Stellacci, F.; "Low-voltage organic transistors with an amorphous molecular gate dielectric", *Nature* 431 (2004) 963-966 und [2] Xia, Y.; Whitesides G. M.; "Softlithography", *Angew. Chem.* 110 (1998) 568-594.

Beispielhafte Strukturen für SAM Moleküle sind unten gezeigt. Die Kopfgruppe kann auch aus der Menge der Ankergruppen ausgewählt sein.



Folgende Reste für die gezeigten Strukturen **1, 2, 3** und **4** seien beispielhaft und bevorzugt genannt:

5 In **1** können unabhängig voneinander $R_1, R_2, R_3 = H, Cl, Br, J, OH, O\text{-Alkyl}$, wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, sowie deren verzweigte und/oder unverzweigte höhere Homologen sein. Im Sinne der Erfindung sind auch Gruppen wie Benzyl, oder ungesättigte Alkenylgruppen. Einschränkend ist beispielsweise wenigstens ein
 10 R_1, R_2 und R_3 nicht H.

In **2** können unabhängig voneinander $R_4 = H, Cl, Br, J, OH, O\text{-Si}R_1R_2R_3; O\text{-Alkyl}$, wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, sowie deren verzweigte und/oder unverzweigte höhere Homologen sein. Im Sinne der Erfindung sind auch Gruppen wie Benzyl, oder ungesättigte Alkenylgruppen. R_1, R_2, R_3 analog in **1**. Für den Fall $O\text{-Si}R_1R_2R_3$ sollte R_1, R_2, R_3 nur Alkyl oder H sein
 15

20 In **3** können unabhängig voneinander $R_5, R_6 = H, Cl, Br, J, OH, O\text{-Alkyl}$, wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, sowie deren verzweigte und/oder unverzweigte höhere Homologen sein. Im Sinne der Erfindung sind auch Gruppen wie Benzyl, oder ungesättigte Alkenylgruppen. Der Phosphonsäureanker stellt die besonders bevorzugte Variante dar.
 25

In **4** können unabhängig voneinander $R_7 = \text{Cl, Br, J, OH;}$
O-Alkyl, wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl,
n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, sowie deren verzweigte
5 und/oder unverzweigte höhere Homologen sein. Im Sinne der Er-
findung sind auch Gruppen wie Benzyl, oder ungesättigte Alke-
nylgruppen.

Im Sinne der Erfindung sind aber auch komplexere Ankersysteme,
10 me, wie beispielsweise Hydroxamsäure- [2, 3] , Oxim- [2],
Iso-Nitril- und Phosphin-basierte [2] Ankergruppen (siehe
Folkers J. P.; Gorman C. B.; Laibinis, P. E.; Buchholz, S;
Whitesides G. M.; Nuzzo R. G.; "Self-Assembled Monolayers of
Long-Chain Hydroxamic Acids on the Native Oxide of Metals";
15 *Langmuir* 11 (1995) 813 - 824).

Die Molekülkette bestimmt die elektrischen Eigenschaften der
selbstorganisierenden Monolage. Insbesondere der Einsatz als
Dielektrikum wurde intensiv untersucht DE 10328 811 A1, DE
20 10328810 A1, DE 10 2004 025 423 A1, DE 10 2004 022 603 A1, US
02005 01 89536 A1.

In den oben zitierten Druckschriften sind die selbstorgani-
sierenden Schichten offenbart, die gemäß der vorliegenden Er-
25 findung bevorzugt eingesetzt werden.

Beispiele für Molekülketten

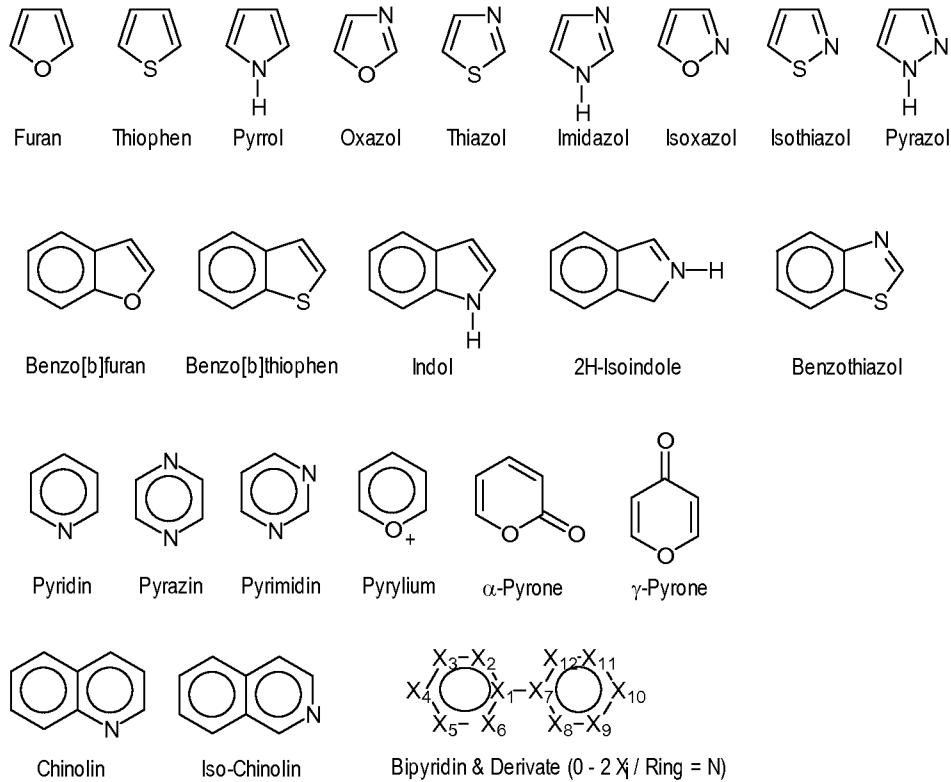
- a. Alkylketten mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen in der Kette,
30 besonders bevorzugt 10 - 18.
- b. Fluorierte Alkylketten mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen in
der Kette, besonders bevorzugt 10 -18.
- c. Alkylketten mit 2 - 20 Kohlenstoffverbindungen und
Arylgruppen als Kopfgruppen analog (DE 103 28 811A1, und DE
35 103 28 810 A1). Besonders bevorzugt 10 - 18. Die Arylgruppen
wirken sich besonders vorteilhaft durch die Ausbildung von π -
 π -Wechselwirkungen auf die Stabilität der SAM auf der Me-
talloberfläche aus. Die Arylgruppen können substituiert oder

unsubstituiert sein. Als Substituenten kommen wiederum Alkylgruppen (fluoriert, ungesättigt, Halogene, S, N, P haltig).

- d. Anstelle einer Alkylkette kann auch eine Polyethylenglykol oder Polyethylendiaminkette Verwendung finden.
- e. Gemischte Varianten aus a - e.

Durch die Mischung verschiedener Moleküle in der SAM-Schicht können die physikalischen Eigenschaften der SAM-Schicht wie Leitfähigkeit, Barrierewirkung, Lage der HOMO/LUMO-Levels, Transparenz etc. gezielt eingestellt werden.

Die Varianten der Alkylketten und der fluorierten Alkylketten tragen als Kopfgruppe eine Methyl-, oder fluorierte Alkylkette. Folgende, die SAM stabilisierende aromatischen Kopfgruppen sind Ausführungsbeispiele im Sinne der Erfindung. Besonders bevorzugt ist die Phenoxy-Gruppe. Die Aromaten können entweder direkt oder über O, S, N, P, C=C, C≡C, an die Molekülkette angebunden sein. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Kopfgruppen zusätzlich ankergruppenhaltige Substituenten tragen, die die nachfolgende Metallschicht wieder kovalent in den Stack einbinden können.



Für den Aufbau des Multilagensystems ist die Möglichkeit der
 Abscheidung aus der Gasphase besonders vorteilhaft. Zur Ab-
 scheidung aus der Gasphase wird das Substrat in einem Vakuum-
 5 rezipienten den verdünnten bzw. unverdünnten Dämpfen der ent-
 sprechenden Verbindung für 0.1 - 10 min ausgesetzt. Der be-
 vorzugte Druck liegt zwischen 10^{-8} - 1000 mbar. Zur Verdün-
 nung dienen Edelgase wie He, Ne, Ar, Kr oder Xe bzw. inerte
 10 Gase wie N_2 . Die bevorzugte Temperatur liegt unterhalb $200^\circ C$.
 Die Silane können im Allgemeinen direkt verdampft werden. Im
 Falle der Phosphonsäure, Carbonsäure und Sulfonsäureanker
 sind deren Ester oder reaktiven Derivate besonders bevorzugt,
 da sich diese leichter verdampfen lassen. Im Anschluss an die
 15 Abscheidung wird überschüssiges Material durch Abpumpen bzw.
 Heizen des Substrates und ggf. durch nachträgliches Spülen
 entfernt. Die Abscheidung der nächsten Metallschicht kann
 dann im gleichen Vakuumrezipienten erfolgen.

20 Alternativ kann die SAM-Verbindung auch aus Lösung aufge-
 bracht werden. Im Anschluss an die Deposition wird optional
 ein Temperaturschritt und/oder Belichtungsschritt eingefügt,

um die chemische Reaktion zu vervollständigen. Anschließend wird das beschichtete Substrat mit Lösungsmittel gespült um ggf. überschüssiges und nicht an die Oberfläche gebundene SAM-Materialien abzuspielen.

5

Die SAM-Verbindung wird zur Abscheidung aus Lösung in einer Konzentration von 0.01 - 1000 mMol in einem Lösungsmittel bzw. Mischungen aus diesen gelöst.

- 10 a. Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan etc., Benzol, Toluol, Xylol, Cresol, Tetralin, Decalin etc.
- b. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, Chlorbenzol, Dichlorbenzol etc.
- 15 c. Alkohole wie Methanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanol etc.
- d. Ether und cyclische Ether wie Diethylether, Diphenylether, Tetrahydrofuran, Dioxan
- e. Ester wie Essigsäureethylester
- 20 f. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidinon, γ -Butyrolacton, Cyclohexanon etc.

Die Ablagerung der SAM auf der Oberfläche erfolgt praktisch spontan.

25

Die Reduktion des Dunkelstroms von organischen Photodetektoren, speziell bei Polung in Sperrrichtung ist eine wichtige Notwendigkeit, um organischen Photodetektoren in industrielle Anwendungen zu bringen. Selbstorganisierende Schichten (Self Assembled Monolayers - SAM) scheinen dabei eine sehr gute Möglichkeit zu sein, dies zu erreichen.

30

Figur 1 zeigt ein Standard-Schichtsystem eines organischen Photodetektors. Auf einem Substrat 1 liegt die untere Elektrode 2, die beispielsweise die Anode bildet und aus Gold ist. Darauf bei dem hier als Einschichtsystem gezeigten Photodetektor liegt die organische photoaktive Schicht 3, beispielsweise aus einem Blend von zwei Materialien, Polymer und Ful-

35

leren. Den Abschluss bildet die obere Elektrode 4, beispielsweise die Kathode aus Calcium mit einer Aluminium-Deckschicht.

5 In Figur 2 ist das dazugehörige Potentialniveau-Diagramm nach dem Stand der Technik für den Aufbau aus Figur 1 skizziert. Dies gilt für den Fall einer negativen Bias-Spannung. Da die aktive Schicht aus einem Blend von zwei Materialien besteht, sind die HOMO- und LUMO-Niveaus der beiden Komponenten paral-
10 lel gezeichnet.

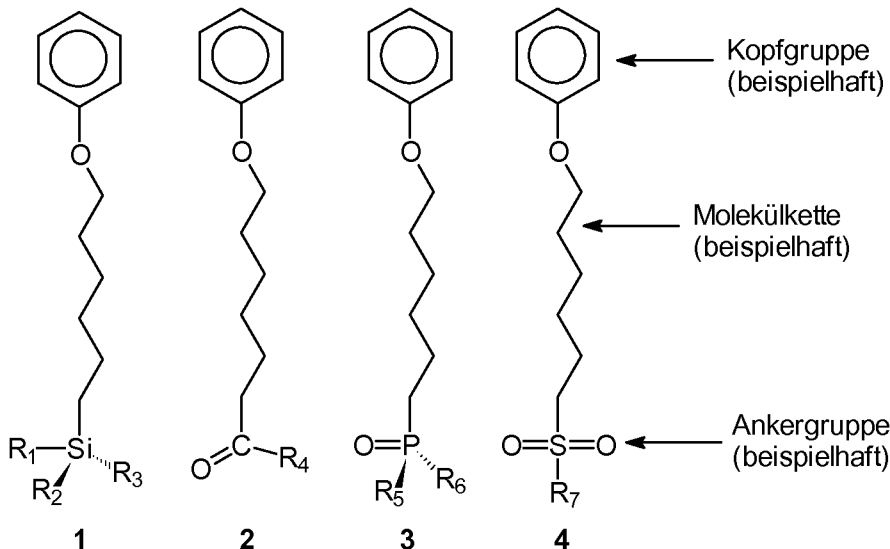
Figur 3 zeigt schließlich ein Potentialniveau-Diagramm für den erfindungsgemäßen Device-Aufbau mit einer zusätzlichen Elektronenblockier-Schicht, beispielsweise zwischen der unteren Elektrode und der Lochtransportschicht oder der organi-
15 schen photoaktiven Schicht. Der HOMO-Level der Elektronenblockierschicht liegt dabei nahe dem HOMO-Level der Lochtransport-Komponente und gleichzeitig nahe dem Energieniveau des Anodenmaterials, so dass möglichst keine zusätzliche Barriere zur Loch-Extraktion entsteht. Der HOMO-LUMO-Abstand ist
20 gleichzeitig so hoch (> 2.5 eV), dass das LUMO-Niveau eine Barriere für die negativen Ladungsträger darstellt. Mit Pfeilen gezeigt sind die beiden unerwünschten Prozesse, Elektroneninjektion an der Anode und Lochinjektion an der Kathode,
25 die beide zum Dunkelstrom beitragen können und von denen der erste durch die zusätzliche Elektronenblockierschicht oder Barrierschicht wesentlich reduziert wird.

Der organische Photodetektor kann auch invers aufgebaut sein,
30 so dass die SAM-Schicht, wenn sie auf der unteren Elektrode angebracht ist, an die Kathode anschließt. Ebenso gut kann eine SAM-Schicht, beispielsweise auch zusätzlich, zwischen photoaktiver Schicht und oberen Elektrode angeordnet sein.

35 Die Erfindung zeigt erstmals die Anwendbarkeit von SAM-Schichten in organischen Photodetektoren.

Patentansprüche

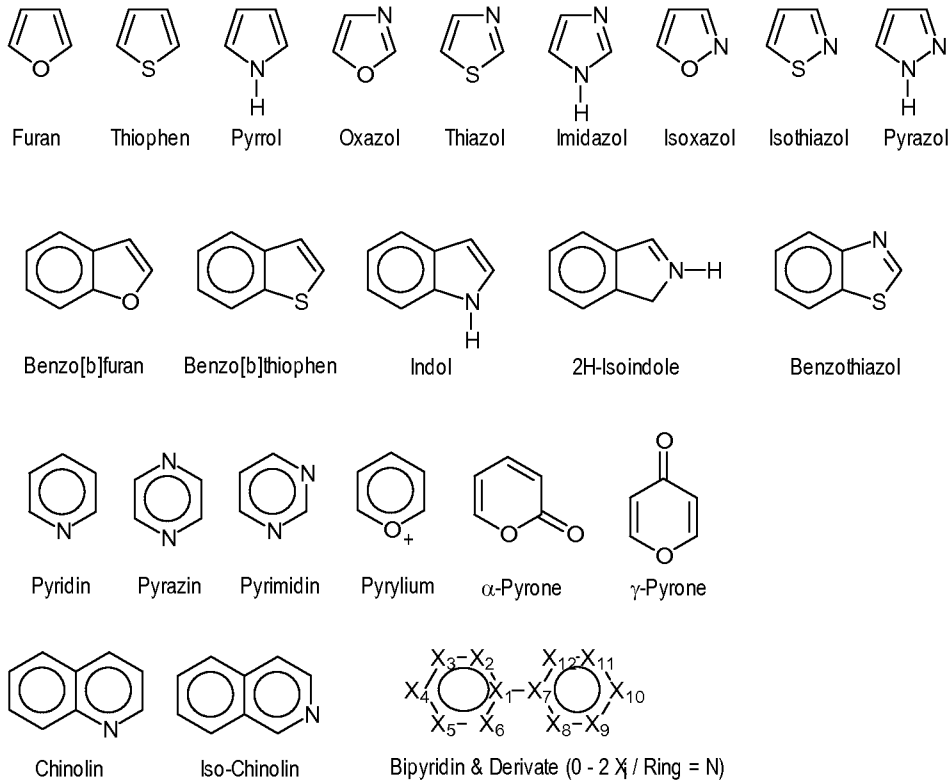
1. Organischer Photodetektor, eine obere (4) und eine untere Elektrode (2) mit dazwischen zumindest einer photoaktiven Schicht (3) umfassend, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der photoaktiven Schicht (3) und der unteren Elektrode (2), eine Elektronenblockierschicht angeordnet ist, die zumindest eine selbstorganisierte SAM-Schicht umfasst.
- 5
- 10 2. Photodetektor nach Anspruch 1, wobei die SAM-Schicht Moleküle enthält, die jeweils eine Kopf-Gruppe mit pi-pi-Wechselwirkung, eine Ankergruppe sowie dazwischen eine Molekülkette haben.
- 15 3. Photodetektor nach Anspruch 1, wobei die SAM-Schicht Moleküle enthält, die jeweils eine Kopf-Gruppe ohne Wechselwirkung, eine Ankergruppe sowie dazwischen eine Molekülkette haben.
- 20 4. Photodetektor nach einem der vorstehenden Ansprüche mit inversem Aufbau, wobei die Kathode die untere Elektrode bildet, auf der die zumindest eine SAM-Schicht angeordnet ist.
- 25 5. Photodetektor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Photodetektor Moleküle enthält, deren Ankergruppen ausgewählt sind aus der Gruppe folgender Verbindungen:



mit folgenden Resten: $R_1, R_2, R_3 = H, Cl, Br, J, OH, O\text{-Alkyl}$,
wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl,
sec-Butyl, tert-Butyl, $R_4 = H, Cl, Br, J, OH, O\text{-SiR}_1R_2R_3$;
5 O-Alkyl, wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl,
n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, $R_5, R_6 = H, Cl, Br, J, OH,$
O-Alkyl, wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl,
n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, $R_7 = Cl, Br, J, OH$; O-Alkyl,
wobei Alkyl = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl,
10 sec-Butyl, tert-Butyl sowie deren verzweigte und/oder unver-
zweigte höhere Homologe.

6. Photodetektor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
die SAM-Schicht Molekülen enthält, deren Molekülkette ausge-
15 wählt ist aus der Gruppe folgender Molekülketten: -Alkylkette
mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen in der Kette; - fluorierte Al-
kylkette mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen in der Kette;
Alkylkette mit 2 - 20 Kohlenstoffverbindungen und/oder
Arylgruppen als Kopfgruppen und/oder
20 Polyethylenglykol oder eine Polyethylendiaminkette oder eine
beliebige Mischung aus diesen Molekülketten.

7. Photodetektor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
die SAM-Schicht Moleküle enthält, deren Kopfgruppe ausgewählt
25 ist aus der Gruppe folgender Gruppen:
Methyl-, fluorierte Alkyl-kette; Phenoxy-Gruppe und/oder



wobei die Aromaten entweder direkt oder über O, S, N, P, C=C, C≡C, an die Molekülkette angebunden sind und beliebige Substituenten tragen können.

5

8. Photodetektor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die SAM-Schicht erhältlich ist durch Abscheidung aus der Gasphase oder durch Aufbringung aus der Lösung.

10

9. Verwendung einer selbstorganisierenden SAM-Schicht zwischen Anode und photoaktiver Schicht eines organischen Photodetektors, zumindest eine Monolage zumindest einer selbstorganisierenden Molekularart enthaltend, wobei die Moleküle jeweils zumindest eine Kopf und eine Ankergruppe sowie ein dazwischen angeordnetes Gerüst enthalten.

15

10. Verwendung einer selbstorganisierenden SAM-Schicht zwischen Anode und photoaktiver Schicht eines organischen Photodetektors, wobei die SAM-Schicht ausgewählt ist aus den in den Ansprüchen 3 bis 6 beanspruchten SAM-Schichten.

20

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei die SAM-Schicht eine Mischung von Molekülen enthält, so dass sie in ihrer Barrierewirkung dem Dunkelstrom und von der Lage ihrer HOMO-LUMO Niveau den Potentialniveau der sie umgebenden Schichten optimal angepasst ist.

FIG 1

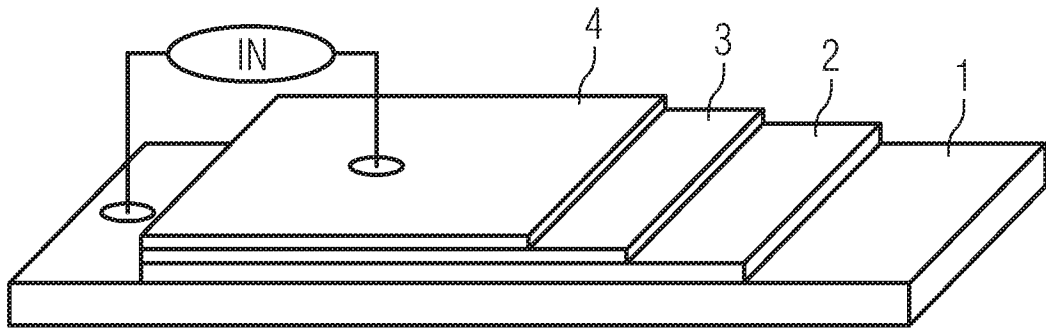


FIG 2

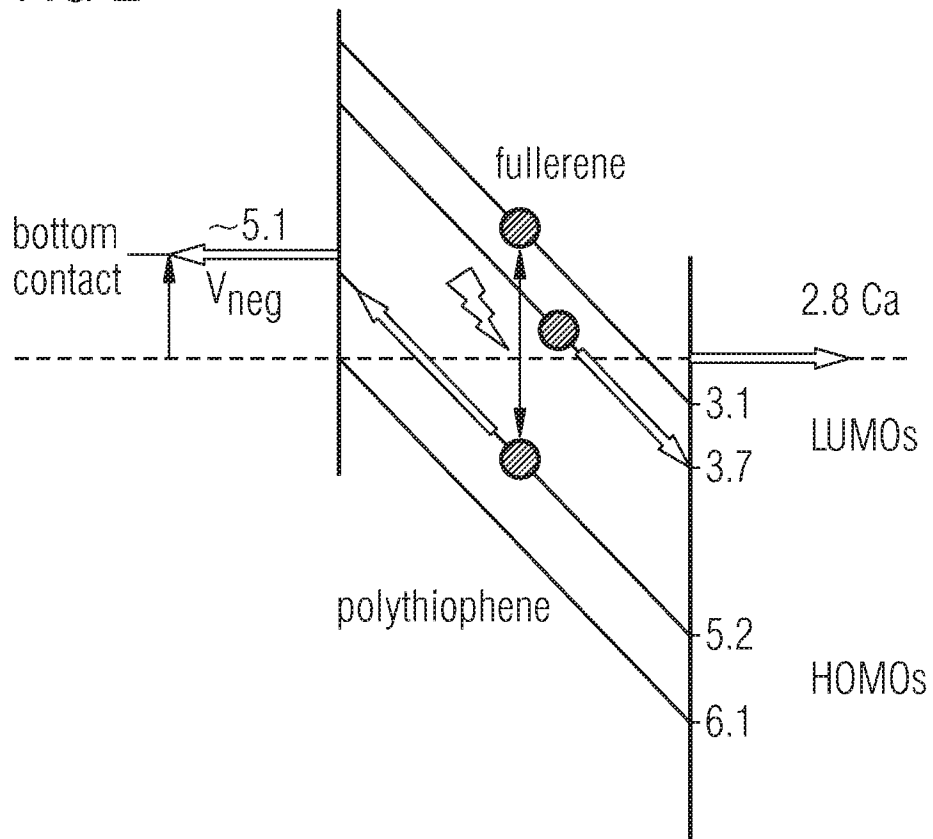
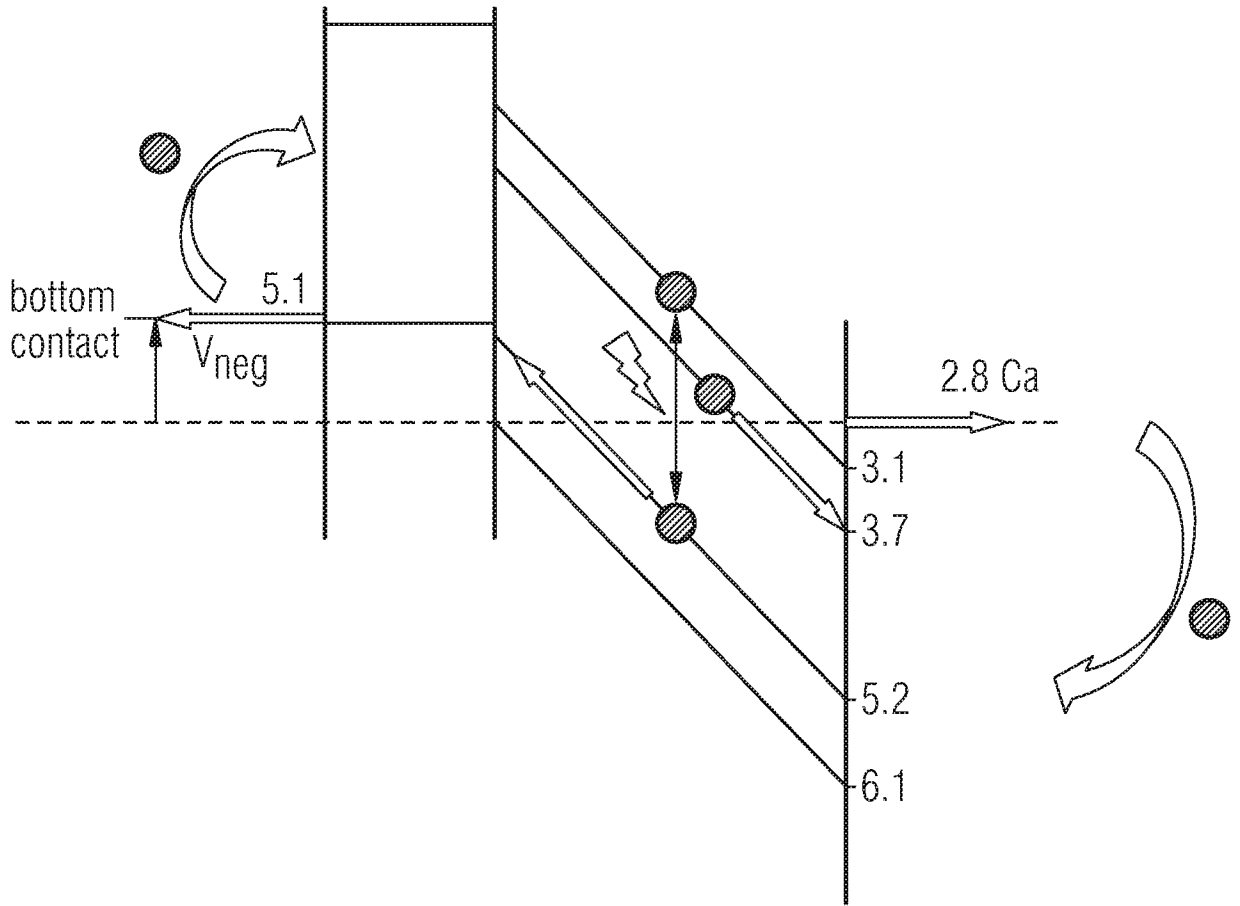


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/061739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/44
ADD. H01L51/42

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/015503 A (ADEKA CORP [JP]; UNIV HOKKAIDO NAT UNIV CORP [JP]; MUSHI KIOSHI [JP];) 8 February 2007 (2007-02-08) paragraph [0060] - paragraph [0063]; examples 3-5; table 5	1,9
X	US 2005/280604 A1 (CABALLERO GABRIEL J [US]) 22 December 2005 (2005-12-22) paragraph [0092] - paragraph [0095]	1-4,7, 9-11
X	WO 01/01502 A (THIN FILM ELECTRONICS ASA [NO]; WANG JIANGA [US]; JACKSON THOMAS [US]) 4 January 2001 (2001-01-04) the whole document.	1,9
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

27 November 2008

Date of mailing of the international search report

04/12/2008

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

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/061739

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 335 539 B1 (DIMITRAKOPOULOS CHRISTOS DIMIT [US] ET AL) 1 January 2002 (2002-01-01) column 4, line 11 - line 37; figure 1 -----	1
X	WO 2007/082584 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; OGIER SIMON DOMINIC [GB]; VERES JANOS [GB]; ZE) 26 July 2007 (2007-07-26) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/061739

Patent document cited in search report	A	Publication date	EP	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007015503	A	08-02-2007	EP	1912267 A1	16-04-2008
US 2005280604	A1	22-12-2005	NONE		
WO 0101502	A	04-01-2001	AU	6030200 A	31-01-2001
			NO	993266 A	02-01-2001
			US	2006088875 A1	27-04-2006
US 6335539	B1	01-01-2002	US	2002045289 A1	18-04-2002
WO 2007082584	A	26-07-2007	EP	1974401 A1	01-10-2008
			GB	2449023 A	05-11-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/061739

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/44

ADD. H01L51/42

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L

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

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

EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/015503 A (ADEKA CORP [JP]; UNIV HOKKAIDO NAT UNIV CORP [JP]; MUSHI KIOSHI [JP];) 8. Februar 2007 (2007-02-08) Absatz [0060] - Absatz [0063]; Beispiele 3-5; Tabelle 5	1,9
X	US 2005/280604 A1 (CABALLERO GABRIEL J [US]) 22. Dezember 2005 (2005-12-22) Absatz [0092] - Absatz [0095]	1-4,7, 9-11
X	WO 01/01502 A (THIN FILM ELECTRONICS ASA [NO]; WANG JIANNAN [US]; JACKSON THOMAS [US]) 4. Januar 2001 (2001-01-04) das ganze Dokument	1,9
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. November 2008	04/12/2008

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 Königstein, C
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 335 539 B1 (DIMITRAKOPOULOS CHRISTOS DIMIT [US] ET AL) 1. Januar 2002 (2002-01-01) Spalte 4, Zeile 11 - Zeile 37; Abbildung 1 -----	1
X	WO 2007/082584 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; OGIER SIMON DOMINIC [GB]; VERES JANOS [GB]; ZE) 26. Juli 2007 (2007-07-26) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/061739

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007015503 A	08-02-2007	EP 1912267 A1	16-04-2008
US 2005280604 A1	22-12-2005	KEINE	
WO 0101502 A	04-01-2001	AU 6030200 A NO 993266 A US 2006088875 A1	31-01-2001 02-01-2001 27-04-2006
US 6335539 B1	01-01-2002	US 2002045289 A1	18-04-2002
WO 2007082584 A	26-07-2007	EP 1974401 A1 GB 2449023 A	01-10-2008 05-11-2008