(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
3. September 2009 (03.09.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/106068 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
*H01L 51/50* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/000280

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2009 (25.02.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 011 185.6
27. Februar 2008 (27.02.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GÖÖTZ, Britta** [DE/DE]; Steyrerweg 3, 93049 Regensburg (DE). **DOBBERTIN, Thomas** [DE/DE]; Karl-Stieler-Straße 84, 93051 Regensburg (DE). **DIEKMANN, Karsten** [DE/DE]; Fasanenstrasse 13, 94371 Rattenberg (DE). **KANITZ, Andreas** [DE/DE]; Nackendorf 27, 91315 Höchstadt (DE). **SCHMID, Günter** [DE/DE]; Lange Strasse 13, 91334 Hemhofen (DE). **HUNZE, Arvid** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Straße 32, Appartment 62, 91056 Erlangen (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

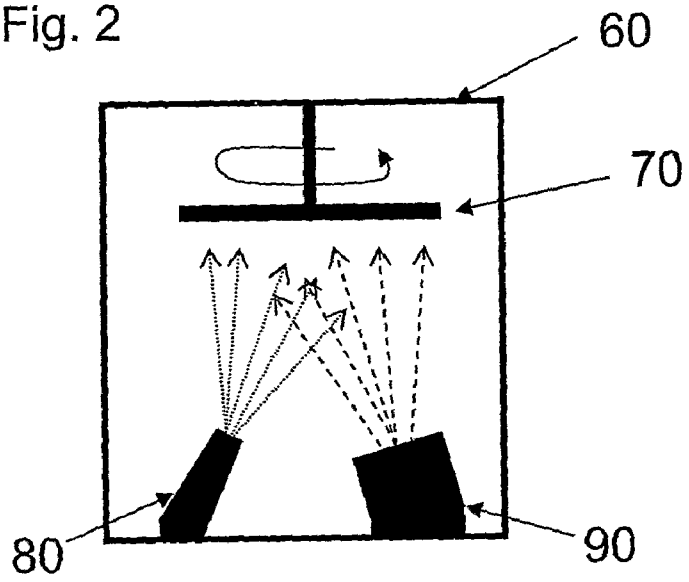
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, 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).

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING A DOPED ORGANIC SEMICONDUCTING LAYER

(54) **Bezeichnung**: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER DOTIERTEN ORGANISCHEN HALBLEITENDEN SCHICHT

Fig. 2




(57) **Abstract**: A method is provided for producing a doped organic semiconducting layer, comprising the following steps: A) providing a matrix material, B) providing a doping agent complex, and C) simultaneous vapor depositing of the matrix material and the doping agent complex onto a substrate, wherein the doping agent complex is decomposed in step C) and the pure doping agent is embedded in the matrix material.

(57) **Zusammenfassung**: Es wird ein Verfahren bereitgestellt zur Herstellung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht mit den Verfahrensschritten A) Bereitstellen eines Matrixmaterials, B) Bereitstellen eines Dotierstoffkomplexes, und C) gleichzeitiges Aufdampfen des Matrixmaterials und des Dotierstoffkomplexes auf ein Substrat, wobei der Dotierstoffkomplex im Verfahrensschritt C) zersetzt und der reine Dotierstoff in das Matrixmaterial eingelagert wird.

WO 2009/106068 A1

**Veröffentlicht**:

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

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dotierung einer organischen halbleitenden Schicht und ein Verfahren zur Herstellung einer optoelektronischen Vorrichtung, die eine Ladungstransportschicht aufweist.

Diese Patentanmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldung 10 2008 011 185.6, deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird.

Eine Dotierung von organischen halbleitenden Schichten kann beispielsweise in optoelektronischen Vorrichtungen wie organischen Leuchtdioden sinnvoll sein, um die Ladungsträgerinjektion oder den Ladungsträgertransport in den Schichten zu verbessern. Herkömmliche Verfahren zur Dotierung einer organischen halbleitenden Schicht führen zu Dotierungen, die innerhalb der Schicht inhomogen sind und/oder diffundieren und sich somit sowohl negativ auf die Lebensdauer der optoelektronischen Vorrichtungen als auch auf die Verlässlichkeit der Ladungsträgerinjektion auswirkt. Weiterhin sind bisherige Methoden aufwendig und kostenintensiv.

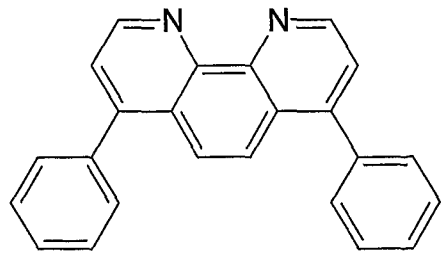
Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht bereitzustellen, das kostengünstig ist und in dem handhabbare Materialien verwendet werden. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß dem Anspruch 1 gelöst. Ein Verfahren zur Herstellung einer optoelektronischen Vorrichtung, die eine Ladungstransportschicht aufweist, die mit dem Verfahren zur Herstel-

lung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht hergestellt wird, ist in Anspruch 12 angegeben. Weitere Ausführungsformen der Verfahren sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht angegeben, das die Verfahrensschritte A) Bereitstellen eines Matrixmaterials, B) Bereitstellen eines Dotierstoffkomplexes, und C) gleichzeitiges Aufdampfen des Matrixmaterials und des Dotierstoffkomplexes auf ein Substrat aufweist. Dabei wird im Verfahrensschritt C) der Dotierstoffkomplex zersetzt und der reine Dotierstoff in das Matrixmaterial eingelagert. Es wird dabei ein gut handhabbarer, insbesondere ein leicht flüchtiger und gut verdampfbarer Dotierstoffkomplex ausgewählt, der bei Zersetzung den reinen Dotierstoff freisetzt, der dann direkt in das Matrixmaterial eingelagert wird.

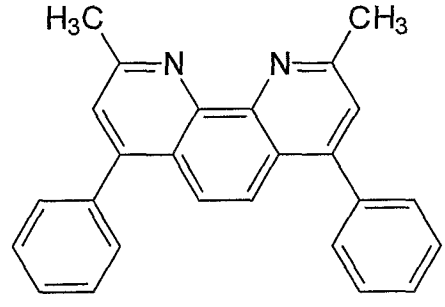
Im Verfahrensschritt A) kann ein Matrixmaterial aus einer Gruppe ausgewählt werden, die Phenanthrolinderivate, Imidazolderivate, Triazolderivate, Oxadiazolderivate, phenylhaltige Verbindungen, Verbindungen mit kondensierten Aromaten, carbazolhaltige Verbindungen, Fluorenderivate, Spirofluorenderivate und pyridinhaltige Verbindungen umfasst.

Im Folgenden werden Beispiele für Matrixmaterialien angegeben, die in dem Verfahrensschritt A) bereitgestellt werden können. Ein Phenanthrolinderivat kann beispielsweise Bphen (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin, Formel 1)



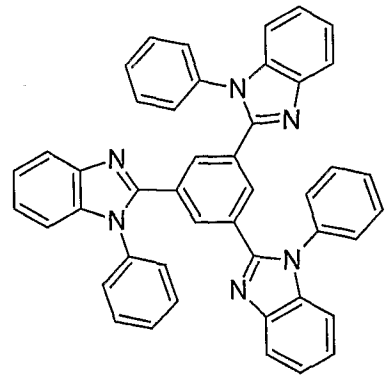
Formel 1

oder BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin, Formel 2) sein.



Formel 2

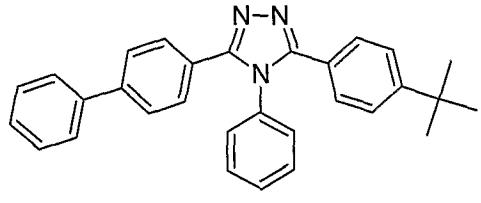
Beispiele für Imidazolderivate sind TPBi (1,3,5-Tris-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)-benzol, Formel 3)



Formel 3

und dem TPBi ähnliche Verbindungen.

Ein Beispiel für ein Triazolderivat ist TAZ (3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazol, Formel 4).




Formel 4

Oxazolderivate sind beispielsweise Bu-PBD ((2-4-Biphenylyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol).

Phenylhaltige Verbindungen und Verbindungen mit kondensierten Aromaten sind beispielsweise DPVBi (4,4'-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-diphenyl), Rubren, α-NPD (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidin), 1-TNATA (4,4',4''-Tris(N-(naphth-1-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin).

Carbazolhaltige Verbindungen können BCzVBi (4,4'-Bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)1,1'-biphenyl) sein, aber auch kleinere Carbazolderivate wie zum Beispiel CBP(4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl), das vorwiegend über das π-System Komplexe ausbilden kann.

Weiterhin können als Matrixmaterial auch Bipyridyl-, Terpyridyl- oder Tripyridylhaltige Verbindungen eingesetzt werden,

sowie stark Elektronen-ziehende Substanzen, wie zum Beispiel $F_4TCNQ$ (Tetrafluortetracyanoquinodimethan).

Weiterhin kann in dem Verfahren in dem Verfahrensschritt C) der Dotierstoffkomplex in einen Dotierstoff und zumindest einen Liganden zersetzt werden. Für das Verfahren geeignet sind verdampfbare und dabei zersetzbare Dotierstoffkomplexe, beispielsweise Komplexe mit gasförmigen oder leicht flüchtigen Liganden.

Als Dotierstoff können weiterhin Metalle und/oder Metallcluster ausgewählt werden. Die Metalle können dabei aus einer Gruppe ausgewählt sein, die Übergangsmetalle, Lanthanoide und Metalle der Hauptgruppen umfasst. Es können also beispielsweise Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Bi, Sn, Pb, Fe, Cr, Co, Os, Ru, Rh, Ir, Ni, Cu, Mn, Re, W, Mo, Nb, Zr, As, Sb, V, Ta, Ti, Sc, und als Lanthanoide beispielsweise Ce, Er, Gd, Hf, La, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb eingesetzt werden.

Als Ligand kann in dem Verfahren ein Ligand aus einer Gruppe ausgewählt werden, die Carbonyl-, Phosphin-, Cyclopentadienyl- und Aren-Liganden umfasst. Diese Liganden sind leicht flüchtig und können in der Gasphase unter Energieeinfluss von dem Dotierstoff abgespalten werden, so dass der Dotierstoff, beispielsweise die Metallatome und/oder Metallcluster in reiner Form erhalten wird. Tabelle 1 gibt Beispiele für Dotierstoffkomplexe mit beispielhaften Übergangsmetallen an.

| Metalle/Metallcluster | Beispiel für Dotierstoffkomplex |
|---|---|
| 3. Nebengruppe | $Cp_3Sc$ |
| 4. Nebengruppe | $Cp_2Ti(CO)_2$, $Cp_2Ti$(Acetylen-Derivate), $Cp_2Zr$(Acetylen-Derivate), $Cp_2Hf$(Acetylen-Derivate) |

| | |
|---|---|
| 5. Nebengruppe | $V(CO)_6$, $V(Cp)_2$, $NbCp_4$, $TaCp_4$ |
| 6. Nebengruppe | $Cr(CO)_6$, Dibenzolchrom, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ |
| 7. Nebengruppe | $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$ |
| 8a. Nebengruppe | $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$, Ferrocen, $Ru(CO)_5$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru_6(CO)_{18}$, $Os(CO)_5$, $Os_3(CO)_{12}$ |
| 8b. Nebengruppe | $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$, $Co_6(CO)_{16}$, $Rh_2(CO)_8$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Ir_4(CO)_{12}$, $Ir_6(CO)_{16}$ |
| 8c. Nebengruppe | $Ni(CO)_4$ |
| 1b. Nebengruppe | Cyclopentadienyl(triethylphosphin)Kupfer(I) |

Tabelle 1

Es können weiterhin über die Reaktion von Carbonylmetallatanionen und Carbonylmetallhalogeniden gemischte Metallcarbonyle bereitgestellt werden, wie beispielsweise $(OC)_4Co\text{-}Pt(py)_2\text{-}Co(CO)_4$, $H_3ReOs_3(CO)_{12}$ und $HCoRu_2(CO)_{13}$. Die CO-Liganden können auch teilweise oder ganz durch Phophinliganden ersetzt sein. Damit wird die Auswahl an Metallen, die in dem Verfahren als Dotierstoff eingesetzt werden können, in der Übergangsmetallreihe erweitert. Die Cyclopentadienyl- oder Arenliganden können auch substituiert werden, um damit die Verdampfungs- und Zersetzungseigenschaften der Dotierstoffkomplexe einzustellen.

Zn kann beispielweise als $Cp^*_2Zn$ oder $Zn(alkyl)_2$ mit Alkyl = Methyl oder Ethyl als Dotierstoffkomplex eingesetzt werden.

Hauptgruppenelemente wie Mg, Ca, Sr und Ba können als $Cp_2Mg$, $Cp^*_2Mg$, $Cp_2Ca$, $Cp_2Sr$ und $Cp_2Ba$ komplexiert sein.

Al, Ga, In, Tl und Bi-Einzelatome können über ihre Alkylverbindungen wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-

methylgallium, Triethylgallium, Trimethylindium, Triethylthallium, Triphenylbismut als Dotierstoffkomplexe in dem Verfahren eingesetzt werden. Thallium kann auch als Cyclopentadienylthallium komplexiert sein.

Dotierstoffkomplexe mit Sn oder Pb sind beispielsweise $SnCp_2$ und $PbCp_2$ beziehungsweise deren permethylierte beziehungsweise perphenylierte Derivate wie $Pb(alkyl, aryl)_4$, $Sn(alkyl, aryl)_4$ mit beispielsweise Alkyl = Ethyl, und Aryl = Phenyl.

Dotierstoffkomplexe mit As, Sb, und Bi können As(III), Sb(III), Bi(III) mit Alkyl- oder Aryl-Liganden und gemischte Alkyl-Wasserstoffverbindungen wie Arsin, Stibin oder Bismutin sein.

Dotierstoffkomplexe mit Lanthanoiden wie beispielsweise Ce, Er, Gd, Hf, La, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm und Yb sind beispielsweise Cyclopentadienylverbindungen und deren Derivate wie Tris(cyclopentadienyl)cerium, Tris(cyclopentadienyl)erbium, Tris(cyclopentadienyl)gadolinium, Bis(cyclopentadienyl)dimethylhafnium, Tris(cyclopentadienyl)lanthanum, Tris(cyclopentadienyl)neodymium, Tris(cyclopentadienyl)Praesodymium, Tris(cyclopentadienyl)samarium, Tris(i-propylcyclopentadienyl)terbium, Tris(cyclopentadienyl)thulium und Tris(cyclopentadienyl)ytterbium.

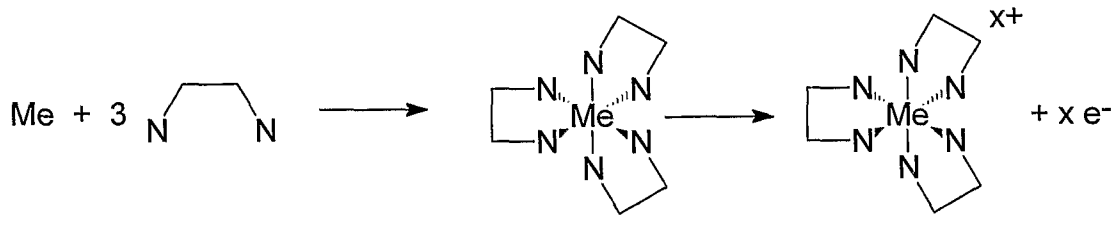
In dem Verfahren kann weiterhin im Verfahrensschritt C) der Dotierstoffkomplex kontinuierlich verdampft und zersetzt werden. Die Zersetzung des Dotierstoffkomplexes kann mit einer Methode durchgeführt werden, die ausgewählt ist aus thermisches Heizen mit beispielsweise Düsen und/oder Drähten, e-

lektromagnetische Bestrahlung beispielsweise mit Lasern, UV oder IR, die abgestimmt ist auf die Absorptionsspektren der eingesetzten Dotierstoffkomplexe, Bestrahlung mit Radiofrequenzen oder Mikrowellenbestrahlung beispielsweise Plasmen mit Hilfe von Trägergasen. Die Zersetzung des Dotierstoffkomplexes kann weiterhin in der Gasphase stattfinden.

Somit können Dotierstoffe wie Metalle, die häufig sehr hohe Schmelzpunkte haben und daher schwer verdampfbar sind, durch die Verwendung eines zersetzbaren Komplexes der Metalle mit einer leicht flüchtigen Verbindung, wie den oben genannten Liganden, eingesetzt werden. Der Dotierstoffkomplex dient als Vorläufer zur gezielten Bereitstellung des Dotierstoffs, beispielsweise Einzelmetallatomen oder Metallclustern. Nach der Abspaltung der Liganden, die in der Gasphase stattfinden kann, liegen die Einzelmetallatome oder die gezielt hergestellten Metallcluster vor. Die Metallatome und/oder -cluster koagulieren nicht, da unter den Herstellungsbedingungen, beispielsweise durch das Anlegen eines Vakuums mit einem Druck < $10^{-4}$ mbar, die mittlere freie Weglänge größer als die Apparateabmessungen ist. Somit können die reinen Metalle und/oder Metallcluster in die Matrixmaterialien eingelagert werden, bevor es zur Kollision und damit zur Clusterbildung mit weiteren Metallatomen kommt.

Weiterhin kann in dem Verfahren im Verfahrensschritt C) ein Dotierstoff verwendet werden, der bei der Einlagerung in das Matrixmaterial mit dem Matrixmaterial Komplexe bildet. Der Dotierstoff kann das Matrixmaterial damit p- oder n-dotieren. Wird also beispielsweise ein Matrixmaterial und Metallatome und/oder -cluster gleichzeitig auf ein Substrat aufgedampft, können die Metallatome und/oder -cluster, nachdem die Liganden abgespalten wurden, von der Matrix komplexiert werden.

Dabei können thermodynamisch stabile Komplexe der jeweiligen Metallatome und/oder -cluster entstehen. Beispielsweise kann im Falle des Fe als Dotierstoff ein oktaedrischer Komplex mit einer Wechselwirkung zu drei Matrixmolekülen entstehen (Schema 1):




Schema 1

Schema 1 zeigt schematisch ein symbolisches Matrixmaterial mit zwei Stickstoffatomen, die an ein Metall Me koordinieren können. Beispielsweise können als Matrixmaterial Bphen oder BCP, als Metall Me Fe oder Cr eingesetzt werden, wobei drei Matrixmoleküle das Metall über ihre Stickstoffatome komplexieren. Durch die Komplexbildung sind die Metalle fest in das Matrixmaterial eingebunden und können in dem Matrixmaterial nicht mehr diffundieren.

Soll eine organische halbleitende Schicht mit einem Dotierstoff n-dotiert werden, kann beispielhaft bestimmt werden, ob nach dem Einbringen des Dotierstoffs in das Matrixmaterial freie Elektronen für eine n-Leitung zur Verfügung stehen. Dazu werden die Elektronen am jeweiligen Metallatom gezählt, bei Fe sind es beispielsweise acht Außenelektronen. Die drei im Schema 1 gezeigten beispielhaften Liganden haben 3 x 4 = 12 Elektronen zur Verfügung. In dem Matrixmaterial befindet sich nun das Fe-Atom in einer Umgebung von zwanzig Elektronen. Eine elektronenstabile Konfiguration besteht jedoch aus achtzehn Elektronen. Die beiden Überschußelektronen stehen

nunmehr als Ladungsträger für eine Elektronenleitung zur Verfügung. Damit ist das Matrixmaterial n-dotiert.

Eine analoge Rechnung für Cr ergäbe keine Überschußelektronen für den Ladungstransport. Allerdings liegt das Metall Cr in der elektrochemischen Spannungsreihe so tief (- 0,56 V), dass zumindest ein partieller Ladungsübergang in die Matrix zu erwarten ist. Analoge Rechnungen gelten auch für Metalle wie beispielsweise Ru. Ein Komplex von Ru mit beispielsweise einer Bipyridylmatrix würde ebenfalls zwei Elektronen für die n-Dotierung zur Verfügung stellen.

Allgemein ist die Zähnigkeit der Matrix nicht auf zwei beschränkt. Höhere Zähnigkeiten erhöhen die Komplexstabilität. Weiterhin ist diese Berechnung modellhaft zu verstehen.

Es ist lediglich wichtig, dass eine Nettoladung für die Elektronenleitung zur Verfügung steht. Beispielsweise können Fe- oder Cr-Atome auch über zwei Arenliganden eine π-Bindung eingehen.

Je nach Matrixmaterial und Dotierstoff kann die Umgebung des Dotierstoffs, beispielsweise eines Metallatoms variieren.

Es können also lineare, tetraedrische, oktaedrische oder trigonalbipyramidale Komplexe mit dem Matrixmaterial zustande kommen. So komplexiert Kupfer mit Phenanthrolin beispielsweise in tetraedrischer Anordnung. Die gleichen Betrachtungen gelten auch für gezielt hergestellte Metallcluster bestehend aus zwei, drei oder mehr Metallatomen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer optoelektronischen Vorrichtung. Die Vorrichtung

weist ein Substrat, eine erste Elektrode auf dem Substrat, die im Betrieb Ladungsträger einer ersten Ladung abgibt, eine erste Ladungstransportschicht, die Ladungsträger der ersten Ladung transportiert, zumindest eine Emissionsschicht auf der ersten Ladungstransportschicht, und eine zweite Elektrode auf der zumindest einen Emissionsschicht, die im Betrieb Ladungsträger einer zweiten Ladung abgibt, auf. In dem Verfahren ist die erste Ladungstransportschicht mit einem Verfahren gemäß den oben genannten Ausführungen hergestellt.

Somit kann eine optoelektronische Vorrichtung, beispielsweise eine organische Leuchtdiode, hergestellt werden, die zumindest eine Ladungstransportschicht aufweist, die aufgrund der Dotierung eine erhöhte Ladungsträgerinjektion aufweist. Die Dotierung kann beispielsweise eine n-Dotierung sein. Dann ist die erste Elektrode eine Elektronen injizierende Kathode und die Ladungstransportschicht eine Elektronentransportschicht. Durch das oben beschriebene Verfahren kann eine homogene Dotierung der Ladungstransportschicht erreicht werden, was eine erhöhte Lebensdauer der Vorrichtung bewirkt.

Anhand der Figuren soll die Erfindung näher erläutert werden:

Figur 1 zeigt die schematische Seitenansicht einer organischen Leuchtdiode.

Figur 2 zeigt schematisch eine beispielhafte Vorrichtung zur Herstellung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht.

Figur 1 zeigt die schematische Seitenansicht einer organischen Leuchtdiode mit einem Substrat 10, einer ersten Elektrode 20, einer ersten Ladungstransportschicht 30, einer Emis-

sionsschicht 40, und einer zweiten Elektrode 50. Die Ladungstransportschicht 30 weist eine Dotierung des Matrixmaterials auf, und ist nach einem der oben beschriebenen Verfahren mit den dort erwähnten Matrixmaterialien und Dotierstoffen hergestellt. Eine solche Schicht ist je nach Bedarf auch für andere Bauelemente einsetzbar. Eine organische Leuchtdiode kann weiterhin eine zweite Ladungstransportschicht und/oder mehrere Emissionsschichten aufweisen (hier nicht gezeigt).

Figur 2 zeigt schematisch eine beispielhafte Vorrichtung zur Herstellung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht. In einem Vakuumrezipienten 60 befindet sich ein rotierender Substratteller 70, auf den aus einer elektrisch beheizten Keramikdüse 80 ein Dotierstoffkomplex auf den Substratteller aufgedampft wird (durch gepunktete Pfeile angedeutet). Weiterhin wird aus einem strombeheizten Molybdänboot 90 Matrixmaterial auf den Substratteller aufgedampft (durch gestrichelte Pfeile angedeutet). Dadurch kann auf dem Substratteller 70 eine organische halbleitende Schicht, die ein Matrixmaterial mit homogen eingelagertem Dotierstoff aufweist, hergestellt werden.

In einem Ausführungsbeispiel wird gemäß Figur 2 in einem zuvor evakuierten Druckbehälter $Fe(CO)_5$ auf 110°C erhitzt. Der Innendruck steigt auf etwa 1 bar an. Der verdampfte Dotierstoffkomplex wird mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von ca. 20 sccm durch eine elektrisch beheizte weiß glühende Keramikdüse 80 in den Vakuumrezipienten 60 geleitet. Die Düse zeigt schräg auf das rotierende Substrat 70. Ein ähnlich angebrachtes strombeheiztes Molybdänboot 90 dient zur Abscheidung eines Matrixmaterials, beispielsweise BCP. Der Strom durch das Molybdänboot wird so eingestellt, dass sich eine Aufwachsrate

von 0,1 nm/s eingestellt. Auf diese Weise werden innerhalb von circa fünf Minuten 30 nm eisendotiertes BCP dargestellt.

Wird zum Beispiel anstelle von $Fe(CO)_5$ $Ni(CO)_4$ verwendet, wird der Druckbehälter nur auf 40°C erhitzt. Man erhält hierbei eine nickeldotierte Schicht.

Es kann weiterhin anstatt von $Fe(CO)_5$ Triethylaluminium verwendet werden. Der Druckbehälter wird dann auf 80°C erhitzt.

Das $Fe(CO)_5$ kann auch durch eine kalte Düse geleitet werden. Ein Zentimeter über dem Einlass ist dann eine Laserquelle fokussiert, die auf die Absorptionsdruckfrequenz von 2200 bis 1700 $cm^{-1}$ der IR-Carbonylbanden des $Fe(CO)_5$ abgestimmt wird und so den Dotierstoffkomplex zersetzen kann (die Laserquelle ist in Figur 2 nicht gezeigt).

Es kann weiterhin festes $Cr(CO)_6$ in eine stromgesteuerte Quelle eingefüllt und analog den oben genannten Beispielen zersetzt werden.

Anstelle von $Cr(CO)_6$ kann auch Dibenzolchrom verwendet werden. Zur Abspaltung der Arenliganden kann ein ausreichend starker roter Laser verwendet werden.

Die in Figuren 1 und 2 gezeigten Ausführungsformen und die Ausführungsbeispiele können beliebig variiert werden. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass sich die Erfindung nicht auf die Beispiele beschränkt, sondern weitere hier nicht aufgeführte Ausgestaltungen zulässt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer dotierten organischen halbleitenden Schicht mit den Verfahrensschritten
A) Bereitstellen eines Matrixmaterials,
B) Bereitstellen eines Dotierstoffkomplexes, und
C) Gleichzeitiges Aufdampfen des Matrixmaterials und des Dotierstoffkomplexes auf ein Substrat,
wobei im Verfahrensschritt C) der Dotierstoffkomplex zersetzt und der reine Dotierstoff in das Matrixmaterial eingelagert wird.

2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei im Verfahrensschritt A) ein Matrixmaterial bereitgestellt wird, das aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Phenanthrolinderivate, Imidazolderivate, Triazolderivate, Oxadiazolderivate, phenylhaltige Verbindungen, Verbindungen mit kondensierten Aromaten, carbazolhaltige Verbindungen, Fluorenderivate, Spirofluorenderivate, und pyridinhaltige Verbindungen umfasst.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Verfahrensschritt C) der Dotierstoffkomplex in einen Dotierstoff und zumindest einen Liganden zersetzt wird.

4. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei der Dotierstoff Metalle und/oder Metallcluster umfasst.

5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die Metalle und/oder Metallcluster aus einer Gruppe ausgewählt sind, die Übergangsmetalle, Lanthanoide und Metalle der Hauptgruppen umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der zumindest eine Ligand aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Carbonyl-, Phosphin-, Cyclopentadienyl- und Arenliganden umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Verfahrensschritt C) der Dotierstoffkomplex kontinuierlich verdampft und zersetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Verfahrensschritt C) der Dotierstoffkomplex mit einer Methode zersetzt wird, die ausgewählt ist aus thermisches Heizen, elektromagnetische Bestrahlung, Bestrahlung mit Radiofrequenzen und Mikrowellenbestrahlung.

9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die Zersetzung des Dotierstoffkomplexes in der Gasphase stattfindet.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Verfahrensschritt C) der reine Dotierstoff bei der Einlagerung in das Matrixmaterial mit dem Matrixmaterial Komplexe bildet.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Dotierstoff das Matrixmaterial n-dotiert.

12. Verfahren zur Herstellung einer optoelektronischen Vorrichtung, die aufweist
- ein Substrat,
- eine erste Elektrode auf dem Substrat, die im Betrieb Ladungsträger einer ersten Ladung abgibt,
- eine erste Ladungstransportschicht, die Ladungsträger der ersten Ladung transportiert,
- zumindest eine Emissionsschicht auf der ersten Ladungstransportschicht, und
- eine zweite Elektrode auf der zumindest einen Emissionsschicht, die im Betrieb Ladungsträger einer zweiten Ladung abgibt,
wobei die erste Ladungstransportschicht mit einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 hergestellt ist.

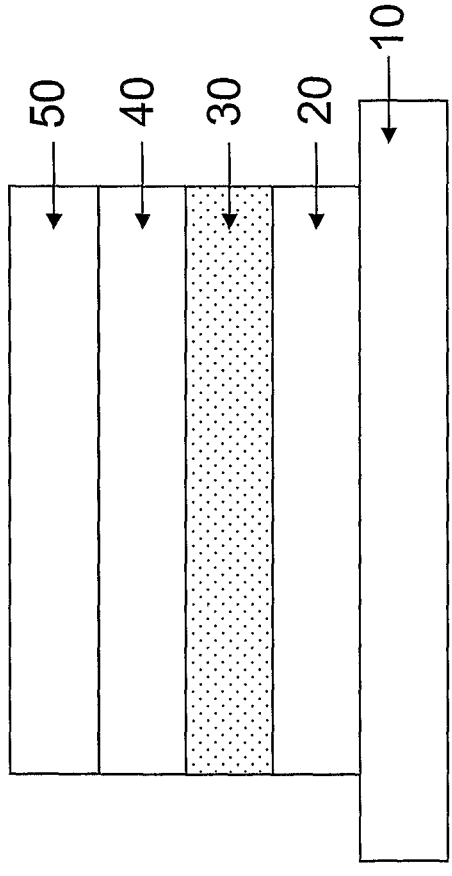



Fig. 1

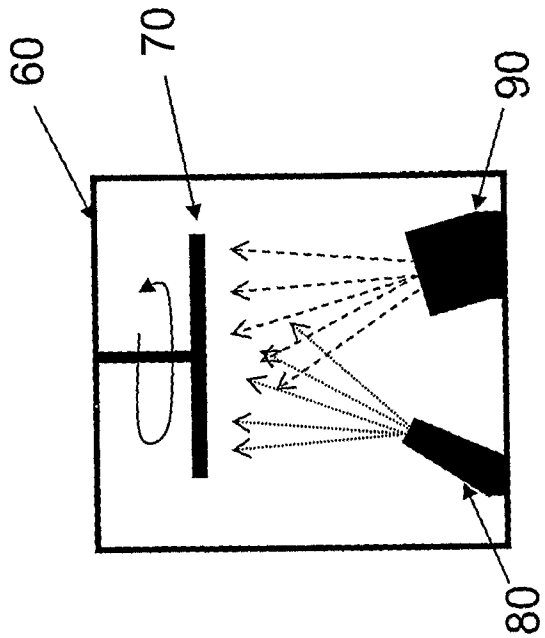



Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/000280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | DE 101 16 876 A1 (INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE]) 17 October 2002 (2002-10-17) paragraphs [0011] - [0027], [0058] | 1-12 |
| Y | EP 1 837 927 A (NOVALED AG [DE]) 26 September 2007 (2007-09-26) paragraphs [0002], [0006], [0018] - [0027], [0032] - [0036], [0042] | 1-12 |
| A | EP 1 860 709 A (NOVALED AG [DE]) 28 November 2007 (2007-11-28) the whole document | 1-12 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 Mai 2009 | 26/05/2009 |

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

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

**Continuation of Box II.2**

**Claims 1-12**

**The notion of "vapor depositing" in claim 1 relates to a physical deposition method in which a substance is heated until it evaporates and is then deposited on a substrate. In claim 1, the "simultaneous vapor depositing of the matrix material and the doping agent complex onto a substrate" therefore means heating until evaporation of both the matrix material and the doping agent complex and a deposition of both materials. A deposition of the doping agent complex is also stated in the description on page 12, middle of the page: "…a doping agent complex is vapor deposited onto the substrate plate from an electrically heated ceramic nozzle 80".**
**According to claim 1, the doping agent complex is also decomposed and the pure doping agent is embedded in the matrix material. It is not stated how the doping agent complex which is vapor deposited onto the substrate is decomposed and how the pure doping agent is then embedded in the matrix material.**

**The embodiment on page 13, middle of the page, "a laser source is focused one centimeter above the inlet, said laser source … can decompose the doping agent complex", is vague because an "inlet" was not defined, and figure 2 shows neither a laser nor an inlet. Despite this text passage in the description, it does not follow therefrom how the decomposition of the doping agent complex that is vapor deposited onto the substrate is carried out.**
**Since the decomposition of the vapor deposited doping agent complex is essential, but is only insufficiently described, this feature could not be searched in an adequate manner. The search is therefore incomplete.**

**The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/DE2009/000280

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.: **1-12**
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1-12**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

**see supplemental sheet PCT/ISA/210**

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2009/000280

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| DE 10116876 A1 | 17-10-2002 | WO 02082560 A1 | 17-10-2002 |
| | | GB 2379085 A | 26-02-2003 |
| | | JP 4001821 B2 | 31-10-2007 |
| | | JP 2004527122 T | 02-09-2004 |
| | | TW 550843 B | 01-09-2003 |
| | | US 2005042548 A1 | 24-02-2005 |
| EP 1837927 A | 26-09-2007 | EP 2002492 A1 | 17-12-2008 |
| | | WO 2007107306 A1 | 27-09-2007 |
| | | KR 20090006111 A | 14-01-2009 |
| EP 1860709 A | 28-11-2007 | WO 2007134873 A1 | 29-11-2007 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/000280

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/50

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| Y | DE 101 16 876 A1 (INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE]) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Absätze [0011] - [0027], [0058] | 1-12 |
| Y | EP 1 837 927 A (NOVALED AG [DE]) 26. September 2007 (2007-09-26) Absätze [0002], [0006], [0018] - [0027], [0032] - [0036], [0042] | 1-12 |
| A | EP 1 860 709 A (NOVALED AG [DE]) 28. November 2007 (2007-11-28) das ganze Dokument | 1-12 |

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

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

| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 13. Mai 2009 | 26/05/2009 |

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

**WEITERE ANGABEN** **PCT/ISA/** 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-12

Der Begriff "Aufdampfen" in Anspruch 1 bezeichnet ein physikalisches Abscheideverfahren, bei dem ein Stoff bis zum Verdampfen erhitzt und dann auf einem Substrat abgeschieden wird. In Anspruch 1 beansprucht "gleichzeitiges Aufdampfen des Matrixmaterials und des Dotierstoffkomplexes auf ein Substrat" somit ein Erhitzen bis zum Verdampfen sowohl des Matrixmaterials als auch des Dotierstoffkomplexes und ein Abscheiden beider Materialien. Ein Abscheiden des Dotierstoffkomplexes zeigt auch die Beschreibung auf Seite 12 Mitte "... aus einer elektrisch beheizten Keramikdüse 80 ein Dotierstoffkomplex auf den Substratteller aufgedampft wird".
Gemäss Anspruch 1 wird der Dotierstoffkomplex aber auch zersetzt und der reine Dotierstoff in das Matrixmaterial eingelagert. Wie der auf das Substrat aufgedampfte Dotierstoffkomplex zersetzt wird und dann reiner Dotierstoff in das Matrixmaterial eingelagert wird, ist nicht angegeben.

Das Ausführungsbeispiel auf Seite 13 Mitte "Ein Zentimeter über dem Einlass ist dann eine Laserquelle fokussiert, die ... den Dotierstoffkomplex zersetzen kann" ist vage, da ein "Einlass" nicht definiert wurde, und Fig. 2 weder einen Laser noch einen Einlass zeigt. Wie das Zersetzen des auf das Substrat aufgedampften Dotierstoffkomplexes erfolgt, bleibt daher trotz dieser Beschreibungsstelle unklar.
Da das Zersetzen des aufgedampften Dotierstoffmaterials wesentlich ist, aber unzureichend beschrieben ist, konnte dieses Merkmal nicht ausreichend rechechiert werden. Die Recherche ist daher unvollständig.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT).In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt.Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/000280

**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. 1-12
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

X

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-12
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

**Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2009/000280

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| DE 10116876 A1 | 17-10-2002 | WO 02082560 A1 | 17-10-2002 |
| | | GB 2379085 A | 26-02-2003 |
| | | JP 4001821 B2 | 31-10-2007 |
| | | JP 2004527122 T | 02-09-2004 |
| | | TW 550843 B | 01-09-2003 |
| | | US 2005042548 A1 | 24-02-2005 |
| EP 1837927 A | 26-09-2007 | EP 2002492 A1 | 17-12-2008 |
| | | WO 2007107306 A1 | 27-09-2007 |
| | | KR 20090006111 A | 14-01-2009 |
| EP 1860709 A | 28-11-2007 | WO 2007134873 A1 | 29-11-2007 |