

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. November 2007 (29.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/134873 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/00 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004638

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2007 (24.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06010719.0 24. Mai 2006 (24.05.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): NOVALED AG [DE/DE]; Tatzberg 49, 01307 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZEIKA, Olaf [DE/DE]; Bayreutherstrasse 13, 01187 Dresden (DE). DATHE, Rene [DE/DE]; Augsburger Strasse 54, 09126 Chemnitz (DE). WILLMANN, Steffen [DE/DE]; Wittenberger Strasse 110, 01277 Dresden (DE). WERNER, Ansgar [DE/DE]; Altenberger Strasse 20, 01277 Dresden (DE).

(74) Anwälte: BITTNER, Thomas, L. usw.; Boehmert & Boehmert, Hollerallee 32, 28209 Bremen (DE).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2007/134873 A1

(54) Title: USE OF SQUARE PLANAR TRANSITION METAL COMPLEXES AS DOPANTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON QUADRATISCH PLANAREN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN ALS DOT-AND

(57) Abstract: The present invention relates to the use of a square planar transition metal complex as a dopant, charge injection layer, electrode material, or memory material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexes als Dotand, Ladungsinjektionsschicht, Elektrodenmaterial oder Speichermaterial.

Verwendung von quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexen als Dotand

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexes als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektionsschicht, als Elektrodenmaterial und als Speichermaterial in elektronischen
5 oder optoelektronischen Bauelementen.

Es ist bekannt, organische Halbleiter durch Dotierung hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften, insbesondere ihrer elektrischen Leitfähigkeit, zu verändern, wie dies auch bei anorganischen Halbleitern, wie Siliciumhalbleitern, der Fall ist. Hierbei wird durch Erzeugung von Ladungsträgern im Matrixmaterial eine Erhöhung der zunächst recht niedrigen Leitfähigkeit sowie je nach Art des verwendeten Dotanden eine Veränderung im Fermi-Niveau des Halbleiters erreicht. Eine Dotierung führt hierbei zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten, wodurch ohmsche Verluste verringert werden, und zu einem verbesserten Übergang der Ladungsträger zwischen Kontakten und organischer Schicht.
10

Anorganische Dotanden wie Alkalimetalle (z.B. Cäsium) oder Lewis-Säuren (z.B. FeCl_3) sind bei organischen Matrixmaterialien aufgrund ihrer hohen Diffusionskoeffizienten meist nachteilig, da die Funktion und Stabilität der elektronischen Bauelemente beeinträchtigt wird. Weiterhin sind diese Materialen leicht flüchtig und führen so zu einer zunehmenden Verunreinigung der Verdampfungsapparatur. Ferner ist es bekannt, Dotanden über chemische Reaktionen in dem halbleitenden Matrixmaterial freizusetzen, um Dotanden bereitzustellen. Das
15 Reduktionspotential der derart freigesetzten Dotanden ist jedoch für verschiedene Anwendungsfälle, wie insbesonders für organische Leuchtdioden (OLED), oftmals nicht ausreichend. Ferner werden bei Freisetzung der Dotanden auch weitere Verbindungen und/oder Atome, beispielsweise atomarer Wasserstoff, erzeugt, wodurch die Eigenschaften der dotierten Schicht bzw. des korrespondierenden elektronischen Bauelementes beeinträchtigt werden.
20

25 Das akzeptorartige Material kann auch als Löcherinjektionsschicht eingesetzt werden. So kann beispielsweise eine Schichtstruktur Anode/ Akzeptor/ Löchertransporter hergestellt werden. Dabei kann der Löchertransporter eine reine Schicht oder eine Mischschicht sein. Insbe-

sondere kann der Löchertransporter ebenfalls mit einem Akzeptor dotiert sein. Die Anode kann beispielsweise ITO sein. Die Akzeptorschicht kann beispielsweise 0.5-100nm dick sein.

Quadratisch planare Übergangsmetallkomplexe sind beispielsweise aus der WO 2005/123754

- 5 A2 bekannt, die in einer großen Vielzahl von elektronischen Anwendungen verwendet werden können, beispielsweise in aktiven elektronischen Komponenten, passiven elektronischen Komponenten, in Elektrolumineszenzvorrichtungen (z.B. organischen lichtemittierenden Dioden), Photovoltaikzellen, lichtemittierenden Dioden, Feldeffekttransistoren, Phototransistoren, etc.. Der Einsatz der beschriebenen quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexe
- 10 wird als Ladungstransportmaterial angegeben.

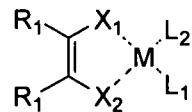
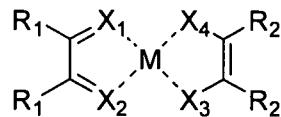
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte organische halbleitende Matrixmaterialien, Ladungsinjektionsschichten, Elektrodenmaterialien und Speichermaterialien, insbesondere in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, bereitzustellen.

- 15 Insbesondere für dotierte organische halbleitende Matrixmaterialien sollen die als Dotand eingesetzten Verbindungen zu ausreichend hohen Reduktionspotentialen ohne störende Einflüsse für das Matrixmaterial selbst führen und eine wirksame Erhöhung der Ladungsträgeranzahl im Matrixmaterial bereitstellen und vergleichsweise einfach handhabbar sein.

Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung liegen in der Bereitstellung von organischen halbleitenden Materialien und von elektronischen Bauelementen oder optoelektronischen

- 20 Bauelementen.

Die erste Aufgabe wird dadurch gelöst, daß der quadratisch planare Übergangsmetallkomplex eine der folgenden Strukturen (I) oder (II) aufweist:



wobei M ein Übergangsmetall ist, das ausgewählt wird aus den Gruppen 8 bis 11 des Periodensystems der Elemente,

- 5 X_1, X_2, X_3 und X_4 unabhängig ausgewählt werden aus S, NR_5 und PR_5 , wobei R_5 ausgewählt wird aus, substituiert oder unsubstituiert, linearem oder verzweigtem Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, kondensierten aromatischen Ringen, Donorgruppen und Akzeptorgruppen,

10 R_1 und R_2 unabhängig ausgewählt werden aus, substituiert oder unsubstituiert, Aromaten, Heteroaromaten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und Nitril,

L_1 und L_2 unabhängig ausgewählt werden aus aromatischem Amin, aromatischem Phosphin, Halogen, Pseudohalogen, NCS, SCN und CN.

Bevorzugt wird M ausgewählt aus Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Eisen, Ruthenium und Osmium, vorzugsweise Nickel, Kobalt und Eisen.

- 15 Auch ist vorgesehen, daß R_1 und R_2 ausgewählt werden aus substituiertem Phenyl, vorzugsweise Trifluormethylphenyl, Anisyl, Toly1, 2-Pyridyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl unhd Trichlormethyl.

Die weiteren Aufgaben werden durch ein organisches halbleitendes Material gemäß Anspruch 4 sowie ein elektronisches oder optoelektronisches Bauelement gemäß Anspruch 6 gelöst. Weiter bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei erfindungsgemäßer Verwendung der offenbarten Übergangsmetallkomplexe ein wesentlich stärkerer und/oder stabilerer Dotand als bei bisher bekannten Akzeptorverbindungen vorliegt, wobei die quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexe hier in neutraler Form als ein p-Dotand gegenüber einem organischen halbleitenden Matrixmaterial eingesetzt werden. Insbesondere wird die Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten bei erfindungsgemäßer Verwendung wesentlich erhöht und/oder der Übergang der Ladungsträger zwischen den Kontakten und organischer Schicht bei Anwendungen als elektronisches Bauelement wesentlich verbessert. Ohne durch diese Vorstellung eingeschränkt zu sein, wird davon ausgegangen, dass bei erfindungsgemäßer Verwendung der offebarten Übergangsmetallkomplexe in einer dotierten Schicht CT-Komplexe gebildet werden, insbesondere durch den Transfer von mindestens einem Elektron vom jeweiligen umgebenden Matrixmaterial. Ebenso werden dabei Kationen des Matrixmaterials gebildet, die auf dem Matrixmaterial bewegliche Löcher aufweisen. Auf diese Weise gewinnt das Matrixmaterial eine Leitfähigkeit, die gegenüber der Leitfähigkeit des undotierten Matrixmaterials erhöht ist. Leitfähigkeiten von undotierten Matrixmaterialien betragen in der Regel $< 10^{-8}$ S/cm, insbesondere häufig $< 10^{-10}$ S/cm. Es ist dabei darauf zu achten, dass die Matrixmaterialien eine genügend hohe Reinheit aufweisen. Solche Reinheiten sind mit herkömmlichen Methoden, zum Beispiel Gradientensublimation, zu erreichen. Durch Dotierung lässt sich die Leitfähigkeit solcher Matrixmaterialien auf größer 10^{-8} S/cm, häufig $> 10^{-5}$ S/cm erhöhen. Dies gilt insbesondere für Matrixmaterialien, die ein Oxidationspotential von größer als -0,5 V vs. Fc/Fc⁺, bevorzugt größer 0 V vs. Fc/Fc⁺, insbesondere größer +0.2 V vs. Fc/Fc⁺ aufweisen.

Die Angabe Fc/Fc⁺ bezieht sich auf das Redoxpaar Ferrocen/ Ferrocenium, das als Referenz in einer elektrochemischen Potentialbestimmung, zum Beispiel Zyklovoltammetrie, eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß wurde ferner festgestellt, daß die beschriebenen quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexe als Injektionsschicht in elektronischen Bauteilen, vorzugsweise zwischen einer Elektrode und einer Halbleiterschicht, die auch dotiert sein kann, in elektronischen Bauelementen eingesetzt werden können. Die beschriebenen quadratisch planaren

Übergangsmetallkomplexe können erfindungsgemäß auch als Teil einer Ladungsträgergenerationsschicht verwendet werden, beispielsweise durch Verwendung in einer Schicht, an die eine weitere p- oder n-dotierte Schicht angrenzt. Bei erfindungsgemäßer Verwendung stellen die beschriebenen planaren Übergangsverbindungen vorzugsweise isolierte Moleküle dar, die

5 somit bevorzugt in der jeweiligen halbleitenden Schicht als isolierte Moleküle vorliegen, die nicht durch chemische Bindungen untereinander und/oder an eine Matrix oder an eine andere Komponente fixiert sind. Die Komplexe weisen eine überraschend hohe Stabilität in Bezug auf ihre Reaktivität mit der Atmosphäre auf.

Syntheseverfahren

10 Quadratisch planare Übergangsmetallkomplexe, wie sie hierin beschrieben werden, lassen sich nach bekannten Verfahren synthetisieren, teilweise sind sie auch kommerziell erhältlich. Die Synthese solcher Verbindungen ist beispielsweise in folgenden Literaturstellen beschrieben, die hiermit jeweils vollumfänglich als Referenz in der Anmeldung mit eingeschlossen sind. Es versteht sich, dass die genannten Literaturstellen nur beispielhaft angegeben sind.

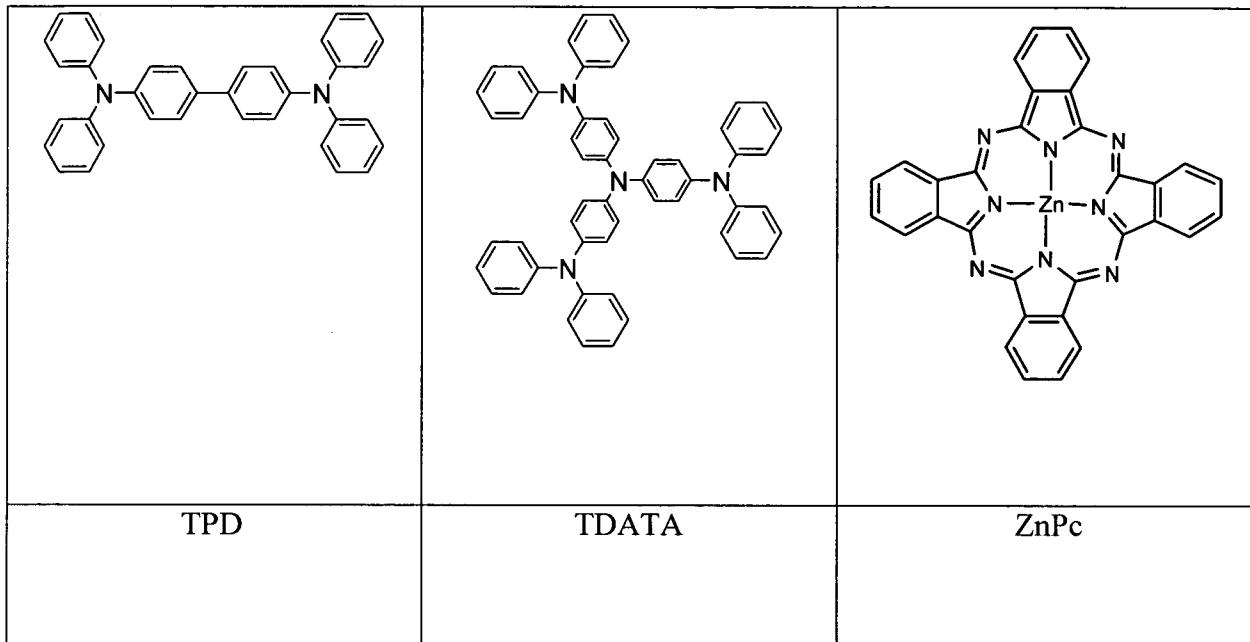
15 Nach Schrauzer et al. lassen sich solche Übergangsmetallkomplexe aus 1,2-Diketonen oder 2-Hydroxyketonen, Phosphorpentasulfid und einem geeigneten Übergangsmetallsalz herstellen, J. Am. Chem. Soc. (1965) 87/7 1483-9. Die Umsetzung von Übergangsmetall-Carbonylen mit Schwefel und Acetylenen führt ebenfalls zu den erfindungsgemäßen Komplexen, A. Davison et al. Inorg. Chem. (1964) 3/6 814. Anstatt der Übergangsmetall-Carbonyle können

20 auch andere formal 0-wertige Übergangsmetallverbindungen, wie zum Beispiel entsprechenden Cyclooctadienyle, Phosphine, usw., aber auch reine Übergangsmetalle eingesetzt werden, G.N.Schrauzer et al. Z. Naturforschg. (1964) 19b, 192-8.

Dotierung

Als p-dotierbare Matrixmaterialen können unter anderem Phthalocyaninkomplexe, beispielsweise des Zn (ZnPc), Cu (CuPc), Ni (NiPc) oder anderer Metalle, wobei der Phthalocyaninligand auch substituiert sein kann, eingesetzt werden. Auch andere Metallkomplexe von Naphthocyaninen und Porphyrinen können gegebenenfalls eingesetzt werden. Weiterhin können als Matrixmaterial auch arylierte oder heteroarylierte Amine bzw. Benzidinderivate eingesetzt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können, insbesondere auch Spiro-verknüpfte,

beispielsweise TPD, α -NPD, TDATA, Spiro-TTB. Vorzugsweise kann NPD als Matrixmaterial verwendet werden.



Als Matrixmaterial können neben polyaromatischen Kohlenwasserstoffen auch Heteroaromat-

5 ten, wie insbesondere Imidazol-, Thiophen-, Thiazolderivate, Heterotriphenylene, aber auch andere eingesetzt werden, gegebenenfalls auch dimere, oligomere bzw. polymere Heteroaromat-

maten. Die Heteroaromatnen sind vorzugsweise substituiert, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Sie können auch als Spiroverbindungen vorliegen.

10 Es versteht sich, dass die genannten Matrixmaterialien auch untereinander oder mit anderen Materialien gemischt im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind. Es versteht sich, dass auch geeignete andere organische Matrixmaterialien verwendet werden können, die halbleitende, insbesondere löcherleitende Eigenschaften aufweisen.

Dotierungskonzentration

Vorzugsweise liegt der Dotand in einer Dotierungskonzentration von $\leq 1:1$ zu dem Matrixmolekül bzw. der monomeren Einheit eines polymeren Matrixmoleküls vor, wie in einer Dotierungskonzentration von 1:2 oder kleiner, besonders bevorzugt von 1:5 oder kleiner oder 1:10

5 oder kleiner. Die Dotierungskonzentration kann in dem Bereich von 20:1 bis 1:100.000, insbesondere in dem Bereich von 10:1 bis 1:1.000 liegen, bevorzugt in dem Bereich von 1:1 bis 1:100, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Durchführung der Dotierung

Die Dotierung des jeweiligen Matrixmaterials mit den erfindungsgemäß zu verwendenden

10 Verbindungen kann durch eines oder eine Kombination der folgenden Verfahren erfolgen:

a) Mischverdampfung im Vakuum mit einer Quelle für das Matrixmaterial und einer für den Dotanden.

b) Sequentielles Deponieren des Matrixmaterials und des p-Dotanden auf einem Substrat mit anschließender Eindiffusion des Dotanden, insbesondere durch thermische Behandlung.

c) Dotierung einer Matrixschicht durch eine Lösung von p-Dotanden mit anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels, insbesondere durch thermische Behandlung.

d) Oberflächendotierung einer Matrixmaterialschicht durch eine oberflächlich aufgebrachte Schicht von Dotanden .

20 e) Herstellung einer Lösung von Matrixmolekülen und Dotanden und anschließende Herstellung einer Schicht aus dieser Lösung mittels konventioneller Methoden wie beispielsweise Verdampfen des Lösungsmittels oder Aufschleudern.

Auf diese Weise können somit p-dotierte Schichten von organischen Halbleitern hergestellt werden, die vielfältig einsetzbar sind.

Halbleitende Schicht

Mittels der erfindungsgemäß verwendeten elektronenarmen Übergangsmetallkomplexverbin-

- 5 dungen können halbleitende Schichten erzeugt werden, die gegebenenfalls eher linienförmig ausgebildet sind, wie z.B. als Leitfähigkeitspfade, Kontakte oder dergleichen.

Mittels der erfindungsgemäß als p-Dotanden eingesetzten elektronenarmen Verbindungen

können beispielsweise bei der Verwendung von Spiro-TTB oder ZnPc als Matrix halbleitende Schichten mit Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur in dem Bereich von 10^{-5} S/cm oder höher

- 10 erzielt werden, beispielsweise von 10^{-3} S/cm oder höher. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von höher 10^{-8} S/cm erzielt, beispielsweise 10^{-6} S/cm. Bisher war es nicht möglich, diese Matrix mit organischen Akzeptoren zu dotieren, da das Oxidationspotential der Matrix zu gering war. Die Leitfähigkeit von undotiertem Phthalocyanin-Zink beträgt hingegen maximal 10^{-10} S/cm.

- 15 Es versteht sich, dass die Schicht oder das Gebilde mit den Dotanden jeweils ein oder mehrere verschiedene derartige elektronenarme Übergangsmetallkomplexverbindungen enthalten kann.

Elektronisches Bauelement

Unter Verwendung der beschriebenen Verbindungen zur Herstellung p-dotierter organischer

- 20 halbleitender Materialien, die insbesondere in Form von Schichten oder elektrischen Leitungspfaden angeordnet sein können, können eine Vielzahl elektronischer Bauelemente oder diese enthaltende Einrichtungen mit einer p-dotierten organischen Halbleiterschicht hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung werden von dem Begriff „elektronische Bauelemente“ auch optoelektronische Bauelemente mit umfasst. Durch die beschriebenen Verbindungen
25 können die elektronischen Eigenschaften eines elektronisch funktionell wirksamen Bereichs

des Bauelementes, wie dessen elektrische Leitfähigkeit, lichtemittierende Eigenschaften oder dergleichen, vorteilhaft verändert werden. So kann die Leitfähigkeit der dotierten Schichten verbessert und/oder die Verbesserung der Ladungsträgerinjektion von Kontakten in die dotierte Schicht erreicht werden.

- 5 Die Erfindung umfasst insbesondere organische lichtemittierende Dioden (OLED), organische Solarzellen, Feldeffekt-Transistoren, organische Dioden, insbesondere solche mit hohem Gleichrichtungsverhältnis wie $10^3\text{-}10^7$, vorzugsweise $10^4\text{-}10^7$ oder $10^5\text{-}10^7$, und organische Feldeffekttransistoren, die mittels der elektronenarmen Übergangsmetallkomplexverbindungen hergestellt sind.
- 10 In dem elektronischen Bauelement kann eine p-dotierte Schicht auf Basis eines organischen Matrixmaterials beispielsweise in folgenden Schichtstrukturen vorliegen, wobei vorzugsweise die Basismaterialien oder Matrixmaterialien der einzelnen Schichten jeweils organisch sind:

p-i-M: p-dotierter Halbleiter-Isolator-Metall

M-i-p: Metall-Isolator-p-dotierter Halbleiter

- 15 p-i-n: p-dotierter Halbleiter-Isolator-n-dotierter Halbleiter,

n-i-p: n-dotierter Halbleiter-Isolator-p-dotierter Halbleiter.

- „i“ ist wiederum eine undotierte Schicht, „p“ ist eine p-dotierte Schicht. Die Kontaktmaterialien sind hier löcherinjizierend, wobei p-seitig beispielsweise eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO oder Au vorgesehen sein kann, oder elektroneninjizierend, wobei n-seitig eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO, Al oder Ag vorgesehen sein kann.

In obigen Strukturen kann im Bedarfsfall auch die i-Schicht ausgelassen werden, wodurch Schichtenabfolgen mit p-n oder n-p-Übergängen erhalten werden können.

Die Verwendung der beschriebenen Verbindungen ist jedoch auf die oben genannten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt, insbesondere können die Schichtstrukturen durch Einführung zusätzlicher geeigneter Schichten ergänzt bzw. modifiziert werden. Insbesondere können jeweils OLEDs mit derartigen Schichtabfolgen, insbesondere mit pin- oder mit einer dazu inversen Struktur, mit den beschriebenen Verbindungen aufgebaut werden.

Mit Hilfe der beschriebenen p-Dotanden können insbesondere organische Dioden vom Typ Metall-Isolator-p-dotierte Halbleiter (mip) oder auch gegebenenfalls vom pin-Typ hergestellt werden, beispielsweise auf der Basis von Phthalozyaninzink. Diese Dioden zeigen ein Rektifizierungsverhältnis von 10^5 und höher. Ferner können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dotanden elektronische Bauelemente mit p-n-Übergängen erzeugt werden, wobei insbesondere für die p- und die n-dotierte Seite jeweils dasselbe Halbleitermaterial verwendet werden kann (Homo-p-n-Übergang), und wobei für das n-dotierte Halbleitermaterial eine beschriebene elektronenarme Übergangsmetallkomplexverbindung eingesetzt wird.

Die elektronenarmen Übergangsmetallkomplexverbindungen können erfindungsgemäß in den elektronischen Bauelementen aber auch in Schichten, Leitfähigkeitspfaden, Punktkontakten oder dergleichen eingesetzt werden, wenn diese gegenüber einer anderen Komponente überwiegen, beispielsweise als Injektionsschicht in reiner oder im wesentlichen reiner Form.

Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nun anschaulich anhand der folgenden Beispiele beschrieben, die lediglich veranschaulichend und nicht als den Umfang der Erfindung begrenzend zu betrachten sind.

Anwendungsbeispiele

Es wird eine äußerst elektronenarme Übergangsmetallkomplexverbindung in hoher Reinheit bereitgestellt.

Die vorgelegte elektronenarme Übergangsmetallkomplexverbindung wird gleichzeitig mit dem Matrixmaterial verdampft. Gemäß dem Ausführungsbeispiel kann das Matrixmaterial

z.B. Spiro-TTB oder α -NPD sein. Der p-Dotand und das Matrixmaterial können derart verdampft werden, dass die auf einem Substrat in einer Vakuumverdampfungsanlage niedergeschlagene Schicht ein Dotierungsverhältnis von p-Dotand zu Matrixmaterial von 1:10 aufweist.

- 5 Die jeweils mit dem p-Dotanden dotierte Schicht des organischen Halbleitermaterials ist auf einer ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) aufgebracht, welche auf einem Glassubstrat angeordnet ist. Nach Aufbringung der p-dotierten organischen Halbleiterschicht wird eine Metallkathode aufgebracht, beispielsweise durch Aufdampfung eines geeigneten Metalls, um eine organische Leuchtdiode herzustellen. Es versteht sich, dass die organische Leuchtdiode auch einen
10 sogenannten invertierten Schichtaufbau haben kann, wobei die Schichtenabfolge ist: Glassubstrat – Metallkathode -p-dotierte organische Schicht – transparente leitende Deckschicht (beispielsweise ITO). Es versteht sich, dass je nach Anwendungsfall zwischen den einzelnen genannten Schichten weitere Schichten vorgesehen sein können.

Beispiel 1:

- 15 Der neutrale Nickelkomplex Bis(*cis*-1,2-bis[trifluormethyl]ethylen-1,2-dithiolato)nickel wurde zur Dotierung von Spiro-TTB als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit Spiro-TTB hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug 2×10^{-4} S/cm.

Beispiel 2:

- 20 Der neutrale Nickelkomplex Bis(*cis*-1,2-bis[trifluormethyl]ethylen-1,2-dithiolato)nickel wurde zur Dotierung von α -NPD als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit α -NPD hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug 2×10^{-7} S/cm.

Beispiel 3:

Der neutrale Cobaltkomplex Bis(*cis*-1,2-bis[trifluormethyl]ethylen-1,2-dithiolato)cobalt wurde zur Dotierung von ZnPc als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von
5 Matrix und Dotand mit ZnPc hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug 2×10^{-4} S/cm.

Beispiel 4:

Der neutrale Eisenkomplex Bis(*cis*-1,2-bis[trifluormethyl]ethylen-1,2-dithiolato)eisen wurde zur Dotierung von ZnPc als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von
10 Matrix und Dotand mit ZnPc hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug 3×10^{-3} S/cm.

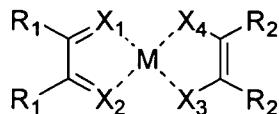
Beispiel 5:

Der neutrale Nickelkomplex Bis(*cis*-1,2-bis[2,2'-pyridyl]ethylen-1,2-dithiolato)nickel wurde zur Dotierung von ZnPc als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von
15 Matrix und Dotand mit ZnPc hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug 4×10^{-5} S/cm.

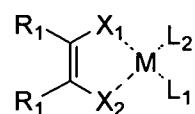
Die in der vorstehenden Beschreibung und in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Verwendung eines quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexes als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektions-
 5 schicht, als Elektrodenmaterial oder als Speichermaterial in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, dadurch gekennzeichnet, daß der quadratisch planare Übergangsmetallkomplex eine der folgenden Strukturen (I) oder (II) aufweist:



(I)



(II)

10 wobei M ein Übergangsmetall ist, das ausgewählt wird aus den Gruppen 8 bis 11 des Periodensystems der Elemente,

15 X_1 , X_2 , X_3 und X_4 unabhängig ausgewählt werden aus S, NR_5 und PR_5 , wobei R_5 ausgewählt wird aus substituiert oder unsubstituiert, linearem oder verzweigtem Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, kondensierten aromatischen Ringen, Donorgruppen und Akzeptorgruppen,

R_1 und R_2 unabhängig ausgewählt werden aus, substituiert oder unsubstituiert, Aromaten, Heteroaromaten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und Nitril,

L₁ und L₂ unabhängig ausgewählt werden aus aromatischem Amin, aromatischem Phosphin, Halogen, Pseudohalogen, NCS, SCN und CN.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ausgewählt wird aus Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, Eisen, Kobalt, Ruthenium und Osmium, vorzugsweise Nickel, Palladium, Platin und Eisen.
5
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂ ausgewählt werden aus substituiertem Phenyl, vorzugsweise Trifluormethylphenyl, Anisyl, Tollyl, 2-Pyridyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und Trichlormethyl.
- 10 4. Organisches halbleitendes Material enthaltend zumindest eine organische Matrixverbindung und einen Dotanden, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotand zumindest eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 ist.
- 15 5. Organisches halbleitendes Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Dotierungsverhältnis von Dotand zu Matrixmolekül bzw. das Dotierungsverhältnis von Dotand zu monomeren Einheiten eines polymeren Matrixmoleküls zwischen 20:1 und 1:100.000, bevorzugt 10:1 und 1:1.000, besonders bevorzugt 1:1 und 1:100 beträgt.
- 20 6. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement mit einem elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronisch wirksame Bereich zumindest eine Verbindung der Ansprüche 1 bis 3 umfaßt.
- 25 7. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronisch wirksame Bereich ein organisches halbleitendes Matrixmaterial aufweist, welches mit zumindest einem Dotanden zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften des halbleitenden Matrixmaterials dotiert ist und der Dotand eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 ist.

8. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 6 oder 7 in Form einer organischen lichtemittierenden Diode, einer photovoltaischen Zelle, einer organischen Solarzelle, einer organischen Diode oder eines organischen Feldeffekttransistors.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/004638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/00

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03 208689 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 11 September 1991 (1991-09-11) abstract -----	1-4,6,7
Y	TAGUCHI ET AL: "Comparison of p-type and n-type organic field-effect transistors using nickel coordination compounds" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 421, no. 4-6, 15 April 2006 (2006-04-15), pages 395-398, XP005410175 ISSN: 0009-2614 the whole document ----- -/-	1-8

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
---	--

11 July 2007

23/07/2007

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
---	--------------------

KOENIGSTEIN, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/004638

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/086251 A2 (NOVALED GMBH [DE]; WERNER ANSGAR [DE]; KUEHL OLAF [DE]; GESSLER SIMON) 15 September 2005 (2005-09-15) page 67 - page 68 -----	1-8
X	PEREIRA R P ET AL: "Electrosynthesis and characterisation of polypyrrole doped with [Bi(dmit)2]<->" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 150, no. 1, 20 April 2005 (2005-04-20), pages 21-26, XP004891750 ISSN: 0379-6779 the whole document -----	1, 4
A	US 2004/241492 A1 (TOKUDA ATSUSHI [JP] ET AL) 2 December 2004 (2004-12-02) paragraph [0037]; compound (9) -----	1, 2, 4, 6-8
A	WO 2005/123754 A (GEORGIA TECH RES INST [US]; MARDER SETH [US]; CHO JIAN-YANG [US]; BARL) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/004638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 3208689	A	11-09-1991	NONE	
WO 2005086251	A2	15-09-2005	CA 2549309 A1 CN 1914747 A DE 102004010954 A1 EP 1721347 A2 KR 20060110269 A	15-09-2005 14-02-2007 06-10-2005 15-11-2006 24-10-2006
US 2004241492	A1	02-12-2004	AU 2003289001 A1 CN 1826840 A WO 2004062322 A1 KR 20050088442 A	29-07-2004 30-08-2006 22-07-2004 06-09-2005
WO 2005123754	A	29-12-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/004638

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/00

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 03 208689 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 11. September 1991 (1991-09-11) Zusammenfassung -----	1-4,6,7
Y	TAGUCHI ET AL: "Comparison of p-type and n-type organic field-effect transistors using nickel coordination compounds" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, Bd. 421, Nr. 4-6, 15. April 2006 (2006-04-15), Seiten 395-398, XP005410175 ISSN: 0009-2614 das ganze Dokument ----- -/--	1-8

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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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
11. Juli 2007	23/07/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter KOENIGSTEIN, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/004638

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/086251 A2 (NOVALED GMBH [DE]; WERNER ANSGAR [DE]; KUEHL OLAF [DE]; GESSLER SIMON) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 67 - Seite 68 -----	1-8
X	PEREIRA R P ET AL: "Electrosynthesis and characterisation of polypyrrole doped with [Bi(dmit)2]<->" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 150, Nr. 1, 20. April 2005 (2005-04-20), Seiten 21-26, XP004891750 ISSN: 0379-6779 das ganze Dokument -----	1, 4
A	US 2004/241492 A1 (TOKUDA ATSUSHI [JP] ET AL) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Absatz [0037]; Verbindung (9) -----	1, 2, 4, 6-8
A	WO 2005/123754 A (GEORGIA TECH RES INST [US]; MARDER SETH [US]; CHO JIAN-YANG [US]; BARL) 29. Dezember 2005 (2005-12-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/004638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 3208689	A 11-09-1991	KEINE	
WO 2005086251	A2 15-09-2005	CA 2549309 A1 CN 1914747 A DE 102004010954 A1 EP 1721347 A2 KR 20060110269 A	15-09-2005 14-02-2007 06-10-2005 15-11-2006 24-10-2006
US 2004241492	A1 02-12-2004	AU 2003289001 A1 CN 1826840 A WO 2004062322 A1 KR 20050088442 A	29-07-2004 30-08-2006 22-07-2004 06-09-2005
WO 2005123754	A 29-12-2005	KEINE	