

(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
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/107453 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 51/30**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01867

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2003 (05.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 26 669.7 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE

(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): **BRABEC, Christoph**

[AT/DE]; Eichenweg 8, 91054 Erlangen (DE). **HEUSER, Karsten** [DE/DE]; Georg-Frank-Str. 17, 91056 Erlangen (DE). **ROST, Henning** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Str. 24, 91056 Erlangen (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

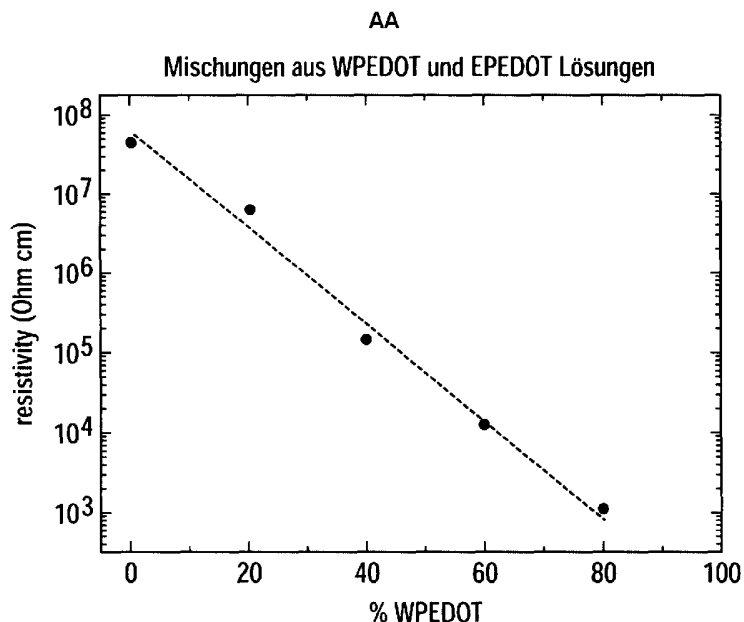
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MATERIAL FOR A FUNCTIONAL LAYER OF AN ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MATERIAL FÜR EINE FUNKTIONSSCHICHT EINES ORGANISCHEN ELEKTRONIKBAUTEILS HERSTELLUNGSVERFAHREN UND VERWENDUNG DAZU



AA MIXTURES OF WPEDOT AND EPEDOT SOLUTIONS

(57) Abstract: The invention relates to a material for applying thin organic layers having a specifically adjustable conductivity. Said material comprises at least one mixture of two different fractions of a functional polymer, preferably contained in a solvent, and is used as a functional layer of an organic electronic component by means of different application techniques, for example.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/107453 A2



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.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Material zur Aufbringung dünner organischer Schichten mit definiert einstellbarer Leitfähigkeit. Das Material umfasst zumindest eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers, bevorzugt in einem Lösungsmittel und kommt z.B. als eine Funktionsschicht eines organischen elektronischen Bauteils mittels verschiedener Aufbringungstechniken zum Einsatz.

Beschreibung

Material für eine Funktionsschicht eines organischen Elektronikbauteils Herstellungsverfahren und Verwendung dazu

5

Die Erfindung betrifft ein Material für eine Funktionsschicht eines organischen Elektronikbauteils, insbesondere eines, aus dem sowohl eine leitende, eine halbleitende als auch eine isolierende Funktionsschicht gebildet werden kann.

10

Es sind Materialien für Funktionsschichten auf der Basis von PEDOT-PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)] oder PANI(Polyanilin)-PSS bekannt. Diese Materialien ergeben Funktionsschichten als dünne Filme des jeweiligen Funktionspolymers.

15

Bislang ist es erforderlich, für die jeweilige Funktionsschicht ein speziell dafür geeignetes Material durch Aufbringungstechniken wie spin coating etc. zu verarbeiten. Dabei ist es nachteilig, dass, insbesondere für die Massenproduktion von „einweg-elektronik“ wie elektronische bar chips, ID-tags etc., für ein solches Bauteil mehrere Funktionspolymere zum Einsatz kommen, die jeweils unter unterschiedlichen Bedingungen verarbeitet werden müssen.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Material zu schaffen, das für alle Funktionsschichten eines elektronischen Bauteils einsetzbar ist, damit die Herstellungstechniken vereinfacht und damit kostengünstiger gestaltet werden können.

30

Es ist die allgemeine Erkenntnis der Erfindung, dass eine Mischung von verschiedenen Fraktionen eines einzigen Funktionspolymers eine durch das Mischungsverhältnis einstellbare Leitfähigkeit hat, wobei die rheologischen Eigenschaften der Mischung durch das Mischungsverhältnis der Fraktionen uneinträchtigt sind.

35

Gegenstand der Erfindung ist ein Material zur Bildung einer Funktionsschicht eines elektronischen Bauteils mit einstellbarer Leitfähigkeit, wobei das Material eine Mischung aus zumindest zwei Fraktionen eines Funktionspolymers umfasst, nämlich eine erste Fraktion, die auf einer Dispersion des Funktionspolymers in einem ersten Lösungsmittel basiert, in dem das Funktionspolymer zumindest teilweise dispergiert ist und eine zweite Fraktion an Funktionspolymer, die auf einer echten Lösung des Funktionspolymers in einem zweiten Lösungsmittel basiert, wobei die beiden Fraktionen gemeinsam verarbeitet, dispergiert und/oder aufgelöst werden und durch das Mischungsverhältnis der zumindest zwei Fraktionen im Zusammenhang mit der Dicke der Funktionsschicht die Leitfähigkeit der aus diesem Material gebildeten Funktionsschicht einstellbar ist. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Funktionsschicht eines elektronischen Bauteils, bei dem eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, kombiniert wird.

Nach einer Ausführungsform des Verfahrens wird dazu eine Dispersion des Funktionspolymers und eine Lösung des Funktionspolymers mit hochsiedendem Lösungsmittel versetzt, dann destillativ die niedriger siedenden Lösungsmittel so entfernt, dass letztendlich die verschiedenen Fraktionen an Funktionspolymer im hochsiedenden Lösungsmittel im wesentlichen das Material bilden. Dabei sieht eine Ausführungsform des Verfahrens vor, dass jeweils das hochsiedende Lösungsmittel in gleichen Teilen, wie die Fraktion vorliegt, zugesetzt wird.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist das Material im wesentlichen frei von dem Lösungsmittel und/oder Dispersionsmittel der zugrunde liegenden Fraktionen und/oder umfasst ein zusätzliches, drittes Lösungsmittel. Das Material kann beliebige weitere Zusätze und Additive, wie sie für diese Arten

der Materialien üblich und/oder sinnvoll sind, wie Entschäumer, oder Netzmittel etc enthalten.

5 Als „Material“ wird vorliegend immer das erfindungsgemäße Material zur Bildung einer Funktionsschicht eines organischen Elektronikbauteils bezeichnet.

Nach einer anderen Ausführungsform liegen die beiden Fraktionen vor der Dispersion/Lösung jeweils in Trockensubstanz vor.

10

Die beiden Fraktionen bezeichnen zwei Modifikationen, also zwei vermutlich verschiedene Zustände eines Stoffes.

15 Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist das Funktionspolymer PEDOT oder PANI.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform liegt das Funktionspolymer als Copolymer oder Mischung vor, das PSS Polystyrolsulfonat als Anionen umfasst.

20

Nach einer Ausführungsform ist das erste Lösungsmittel Wasser oder eine andere Komponente mit hoher Polarität, in der das Funktionspolymer im wesentlichen unlöslich ist.

25 Nach einer Ausführungsform der Erfindung ist das zweite Lösungsmittel Ethanol oder ein anderes niedrig siedendes, polares Lösungsmittel bevorzugt ein polar-protisches, das H-Brückenbindungen ausbilden kann..

30 Unter dem Begriff „niedrig siedend“ werden hier Lösungsmittel verstanden, die bis zu 150°C Siedetemperatur haben.

Nach einer Ausführungsform ist das dritte Lösungsmittel verschieden von dem ersten und/oder dem zweiten Lösungsmittel.

35

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform wird als drittes Lösungsmittel Ethylenglykol oder ein sonstiger Alkohol einge-

setzt, insbesondere auch Mischungen mehrerer Alkohole, und/
oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10,
verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige Alkohole, bzw.
Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevor-
5 zugt Glycol und Glycerol.

Der Begriff „Lösung“ wird verwendet, wenn einzelne Polymer-
teilchen im wesentlichen von Lösungsmittelmolekülen umgeben
sind und er steht im Gegensatz zum Begriff „Dispersion“ der
10 den Zustand bezeichnet, in dem einzelne Polymerteilchen
konglomerieren und beispielsweise Cluster bilden, sich aber
nicht niederschlagen oder absetzen, sondern im wesentlichen
in der dispergiert sind und keinen Niederschlag, also größere
Feststoffagglomerationen, bilden. Ob eine Komponente hier als
15 Lösungsmittel oder als Dispersionsmittel bezeichnet wird
hängt nur davon ab, wie das jeweils in Rede stehende Funkti-
onspolymer sich in diesem Mittel verhält. Zu betrachten sind
jeweils die Bedingungen, die während der Herstellung, Lage-
rung und/oder Verarbeitung herrschen.

20

Der Begriff „organisches Material“ oder „Funktionsmaterial“
oder „Funktionspolymer“ umfasst hier alle Arten von organi-
schen, metallorganischen und/oder organisch-anorganischen
Kunststoffen (Hybride), insbesondere die, die im Englischen
25 z.B. mit „plastics“ bezeichnet werden. Es handelt sich um al-
le Arten von Stoffen mit Ausnahme der Halbleiter, die die
klassischen Dioden bilden (Germanium, Silizium), und der ty-
pischen metallischen Leiter. Eine Beschränkung im dogmati-
schen Sinn auf organisches Material als Kohlenstoff-enthal-
30 tendes Material ist demnach nicht vorgesehen, vielmehr ist
auch an den breiten Einsatz von z.B. Siliconen gedacht. Wei-
terhin soll der Term keiner Beschränkung im Hinblick auf die
Molekülgröße, insbesondere auf polymere und/oder oligomere
Materialien unterliegen, sondern es ist durchaus auch der
35 Einsatz von „small molecules“ möglich. Der Wortbestandteil
„polymer“ im Funktionspolymer ist historisch bedingt und ent-
hält insofern keine Aussage über das Vorliegen einer tatsäch-

lich polymeren Verbindung und keine Aussage darüber, ob es sich um ein Polymergegemisch oder ein Copolymer handelt oder nicht.

- 5 Als Trockensubstanz wird hier ein Stoff bezeichnet, der im wesentlichen frei von Lösungsmittel ist.

Als „organisches, elektronisches Bauteil“ wird hier beispielsweise ein Transistor, eine Diode, ein Optokoppler, eine
10 Solarzelle, eine organische Leuchtdiode, organische Beleuchtungen, ein Display, (aktiv und passiv Matrix), ein leitfähiges Gewebe, eine Antistatikbeschichtung, oder eine optoelektronische Komponente bezeichnet.

- 15 Im Folgenden wird die Erfindung noch anhand eines Herstellungsbeispiels erläutert:

Hier wird erstmals ohne Änderung der Lösungsumgebung die Leitfähigkeit um viele Größenordnungen modifiziert. Dabei kommt beispielsweise eine Mischung aus zwei unterschiedlichen
20 PEDOT Lösungen (beide mit dem gleichen Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol) zum Einsatz, die aufgrund ihrer Vorgeschichte (die eine Lösung wird aus wasserbasierter Lösung, die andere aus ethanolbasierter Lösung hergestellt) unterschiedliche Leitfähigkeiten besitzen. Die Lösung, die aus wasserbasiertem
25 PEDOT (WPEDOT) gewonnen wurde hat einen spezifischen Widerstand von $10^2 \Omega\text{cm}$, die aus ethanolbasierter PEDOT (EPEDOT) gewonnene einen von $10^7 \Omega\text{cm}$.

Da in Bauteilen die notwendige Oberflächenleitfähigkeit meist
30 von Bedeutung ist, kann mittels der Einstellung der Schichtdicke (zwischen 5 nm und 500 μm) die Oberflächenleitfähigkeit sogar um 10 Größenordnungen variiert werden. Im allgemeinen wird dazu ein Oberflächenwiderstand angegeben. Z.B. hat das für LCDs, OLEDs oder Solarzellen verwendete ITO als Anode ei-
35 nen Schichtwiderstand von 20 OHM/square. Eine Pedot Mischung mit 10 s/cm (entspricht 10^{-1} Ohm cm spezifischer Widerstand) erreicht mit 5 μm Schichtdicke diese leitenden Eigenschaften.

Zur Herstellung der Ausgangsmaterialien WPEDOT und EPEDOT wird den ursprünglichen Lösungen die unter anderem z.B. kommerziell von HC Starck vertrieben werden, das gleiche Volumen Ethylenglykol zugegeben und anschließend das ursprüngliche Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Da Ethylenglykol erst bei 200°C destillierbar ist, bleibt anschließend eine reine glykolische PEDOT Lösung. Da die Ursprungsmaterialien WPEDOT und EPEDOT anderer Natur sind wird im Falle des WPEDOT die Leitfähigkeit durch das Ersetzen des Wasser durch Ethylenglykol drastisch reduziert, was an dem dispersiven Charakter des WPEDOT liegt. Im Falle des EPEDOT, wobei es sich um eine wirkliche Lösung handelt, wird die Leitfähigkeit durch das Ersetzen des Ethanols durch Ethylenglykol nicht verändert. Damit entstehen zwei glykolische PEDOT Variationen mit 5 Größenordnungen unterschiedlicher Leitfähigkeit. Durch das Mischen (Blenden) der beiden Lösungen kann nun jede Leitfähigkeit dazwischen eingestellt werden (siehe Figur 1).

20

Durch die vorliegende Erfindung soll das eingangs beschriebene Problem der gezielten Feineinstellung („Tuning“) der Leitfähigkeit des Polymerfilms über viele Größenordnungen unter Beibehaltung der für das Beschichtungsverfahren optimalen Lösungs- bzw. Dispersionseigenschaften, gelöst werden. Durch diese Erfindung wird es möglich, einen Polymerfilm, dessen Leitfähigkeit in einem weiten Bereich beliebig gewählt werden kann, mit einem preiswerten Beschichtungsverfahren, wie z. B. Siebdruck, strukturiert oder großflächig mit hoher Auflösung auf ein Substrat aufzubringen. Möglich ist dies, da die Leitfähigkeit des Polymers durch verschiedene Mischungsverhältnisse der ersten und zweiten Fraktion des Funktionspolymers und/oder durch die Wahl des dritten Lösungsmittel variiert wird, ohne Additive hinzuzugeben. Damit bleiben Oberflächenspannung und Viskosität unverändert und die Verdruckbarkeit des Polymers erhalten.

35

Dadurch wird es erstmals möglich, ein organisches elektronisches Bauteil, wie einen Transistor, aus verschiedenen Mischungen eines einzigen Materials zu bauen. Dies führt zum sogenannten voll-PEDOT-Transistor aus leitfähigem PEDOT, halbleitendem PEDOT und isolierendem PEDOT, dessen Herstellung um Größenordnungen billiger ist als alles bisher bekannte.

Die Erfindung betrifft ein Material (Polymer-Mischung) zur Bildung einer dünnen Schicht (5 nm bis 500 µm) mit einstellbarer Leitfähigkeit. Das Material umfasst zumindest eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers, bevorzugt in einem Lösungsmittel.

Die Erfindung betrifft ein Material zur Aufbringung dünner organischer Schichten mit definiert einstellbarer Leitfähigkeit. Das Material umfasst zumindest eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers, bevorzugt in einem Lösungsmittel, und kommt z.B. als eine Funktionsschicht eines organischen elektronischen Bauteils mittels verschiedener Aufbringungstechniken zum Einsatz.

Patentansprüche

1. Material zur Bildung einer Funktionsschicht eines elektronischen Bauteils mit einstellbarer Leitfähigkeit, wobei das
5 Material eine Mischung aus zumindest zwei Fraktionen eines Funktionspolymers umfasst, nämlich eine erste Fraktion, die auf einer Dispersion des Funktionspolymers in einem ersten Lösungsmittel basiert, in dem das Funktionspolymer zumindest teilweise dispergiert ist und eine zweite Fraktion an Funktionspolymer, die auf einer echten Lösung des Funktionspolymers
10 in einem zweiten Lösungsmittel basiert, wobei die beiden Fraktionen gemeinsam verarbeitet, dispergiert und/oder aufgelöst werden und durch das Mischungsverhältnis der zumindest zwei Fraktionen im Zusammenhang mit der Dicke der Funktionsschicht die Leitfähigkeit der aus diesem Material gebildeten
15 Funktionsschicht einstellbar ist.
2. Material nach Anspruch 1, wobei die Schicht eine Dicke von 5 nm bis 500 µm haben kann.
- 20 3. Material nach einem der Ansprüche 1 oder 2, das ein zusätzliches, also drittes Lösungsmittel umfasst.
4. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, das im wesentlichen frei ist von dem ersten und/oder zweiten Lösungsmittel und/oder Dispersionsmittel der zugrunde liegenden Fraktionen.
- 25 5. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Funktionspolymer PEDOT oder PANI umfasst.
- 30 6. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Funktionspolymer als Copolymer oder Mischung vorliegt, das PSS umfasst.
- 35 7. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das erste Lösungsmittel Wasser oder eine andere Komponente

mit hoher Polarität umfasst, in der das Funktionspolymer im wesentlichen unlöslich ist.

8. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem
5 das zweite Lösungsmittel Ethanol oder ein anderes niedrig siedendes polares Lösungsmittel, bevorzugt ein polar protisches, das H-Brückenbindungen ausbilden kann.

9. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem
10 das dritte Lösungsmittel verschieden von dem ersten und/oder dem zweiten Lösungsmittel ist.

10. Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem als drittes Lösungsmittel Ethylenglykol oder ein sonstiger Alkohol eingesetzt wird, insbesondere auch Mischungen mehrerer
15 Alkohole, und/oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10, verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige Alkohole, bzw. Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevorzugt Glycol und Glycerol.

20 11. Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Funktionsschicht eines elektronischen Bauteils, bei dem eine Mischung aus zwei verschiedenen Fraktionen eines Funktionspolymers in einem Lösungsmittel vereint werden.

25 12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem als erste Fraktion eine Dispersion des Funktionspolymers und als zweite Fraktion eine Lösung des Funktionspolymers mit einem dritten, hochsiedendem Lösungsmittel versetzt werden, dann destillativ die
30 niedriger siedenden Lösungsmittel so entfernt werden, dass letztendlich die verschiedenen Fraktionen an Funktionspolymer ohne eigenes Lösungsmittel im dritten, hochsiedenden Lösungsmittel im wesentlichen das Material bilden.

35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, bei dem jeweils das hochsiedende Lösungsmittel in gleichen Teilen, wie die Fraktion vorliegt, zugesetzt wird.

14. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in einem elektronischen Bauteil

- 5 15. Verarbeitung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung einer Funktionsschicht mit einstellbarer Leitfähigkeit mittels spin coating, Siebdruck, Offsetdruck, Flexodruck, Spray coating, Roller coating, Tintenstrahldruck, Schablonendruck und/oder Rakeln.

10

16. Elektronisches Bauteil, bei dem alle Funktionsschichten aus verschiedenen leitfähigen PEDOT-Mischungen aufgebaut sind.

1/1

