

(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
17. Oktober 2013 (17.10.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/153025 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/10 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01) H01L 51/46 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/057293

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2013 (08.04.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 205 945.8
12. April 2012 (12.04.2012) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: SCHMID, Günter; Lange Straße 13, 91334
Hemhofen (DE). KANITZ, Andreas; Nackendorf 27,
91315 Höchstadt (DE). PECQUEUR, Sébastien; 1907
route d'Estaires, F-62136 La Couture (FR). WEMKEN,
Jan, Hauke; Ritter-von-Schuh-Platz 17, 90459 Nürnberg
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

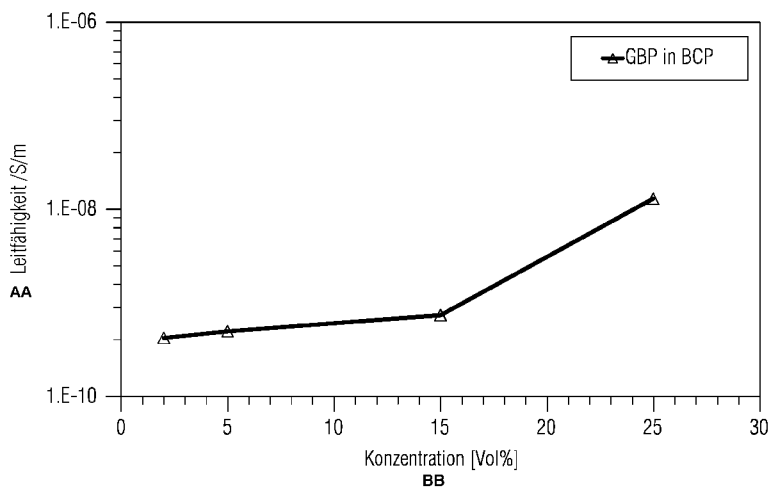
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENTS HAVING ORGANIC SUPERDONORS HAVING AT LEAST TWO
COUPLED CARBENE GROUPS AND USE THEREOF AS AN N-TYPE DOPANTS

(54) Bezeichnung : ORGANISCH ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE MIT ORGANISCHEN SUPERDONOREN MIT
MINDESTENS ZWEI GEKOPPELTEN CARBEN-GRUPPEN UND DEREN VERWENDUNG ALS N-DOTIERSTOFFE

FIG 2



AA Conductivity [S/m]
BB Concentration [vol%]

(57) Abstract: The invention relates to an organic electron transport layer n-dopant, the use of said n-dopant to construct organic electronic components, transistors, organic light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, organic solar cells, photodiodes, and electronic components containing said n-dopant.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen organischen Elektronentransportschicht n-Dotanden, die Verwendung dieses n-Dotanden zum Bau organischer elektronischer Bauelemente, Transistoren, organischer lichtemittierender Dioden, lichtemittierender elektrochemischer Zellen, organischer Solarzellen, Photodioden und elektronische Bauelemente enthaltend diesen n-Dotanden.

WO 2013/153025 A1

Beschreibung

Organisch elektronische Bauelemente mit organischen Super-
donoren mit mindestens zwei gekoppelten Carben-Gruppen und
5 deren Verwendung als n-Dotierstoffe

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Material zur n-Do-
tierung von Elektronentransportschichten, die Verwendung die-
ser Verbindungen zum Bau organisch elektronischer Bauelemen-
10 te, Transistoren, organischer lichtemittierender Dioden,
lichtemittierender elektrochemischer Zellen, organischer So-
larzellen, Photodioden und elektronische Bauelemente enthal-
tend diese Verbindungen.

15 Organisch elektrische Bauelemente bestehen, zumindest teil-
weise, aus organischen Materialien oder Verbindungen, die ne-
ben den altbekannten Isolatoreigenschaften auch elektrisch
leitende oder halbleitende Charakteristiken aufweisen können.
Die Qualität und Funktionalität organisch elektrischer Bau-
20 elemente wie z.B. organischer Solarzellen, Transistoren,
lichtemittierender Bauteile und Photodioden hängt dabei im
Wesentlichen von der Ausgestaltung der verwendeten Bauelemen-
te ab. Organisch elektrische Bauelemente weisen in der Regel
Transportschichten mit p-(Loch) oder n-(Elektronen)Leit-
25 fähigkeit auf, wobei die Effizienz der Schichten für viele
Bauelemente im hohen Maße von der erreichbaren Leitfähigkeit
geprägt ist.

Die Elektronenmobilität und die Zahl der beweglichen/freien
30 Ladungsträger bestimmen dabei allgemein die Transport-Leit-
fähigkeit und damit auch die Injektions- und/oder Transport-
eigenschaften der Schichten. So steigt z.B. die Effizienz or-
ganischer Solarzellen an, wenn möglichst wenig Spannung über
die Transportschichten mit p- beziehungsweise n-Leitfähigkeit
35 abfällt. Im Falle von Feldeffekttransistoren ist die effektiv
gemessene Mobilität des Halbleiters eine Funktion der Kon-
taktwiderstände. Werden diese Kontaktwiderstände minimiert so
können im Schaltkreis generell höhere Schaltfrequenzen reali-

siert werden. Ebenso wesentlichen Einfluss hat die Ausgestaltung der Transportschichten in bi-polaren Transistorbauteilen, wie sie zum Beispiel detailliert in der DE102010041331 beschrieben werden. Für organische Leuchtdioden hingegen
5 hängt die Lumineszenz, Effizienz und Lebensdauer stark von der Exzitonendichte der lichtemittierenden Schicht ab und wird unter anderem auch durch diese limitiert.

Zur Erhöhung der Effizienz der Transport-Leitfähigkeit und
10 der Injektionseigenschaften lassen sich generell zwei unterschiedliche Wege beschreiten.

Zum einen kann man durch Einführung einer dünnen Salzschicht (0,5-3 nm Dicke) aus z.B. LiF oder CsF zwischen der Kathode
15 und der Elektronentransportschicht eine erhöhte Injektion von Elektronen in die Emitterschicht erreichen. In der neueren Literatur (Huang, Jinsong et al., Adv. Funct. Mater. 2007, 00, 1-8.; Wu, Chih-I et al., APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 152104 (2006); Xiong, Tao et al., APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 263305 (2008)) wird dazu auch Cäsiumcarbonat als Substanz zur
20 Herstellung dieser Zwischenschicht vorgeschlagen (Briere, T. R. et al., Journal of Applied Physics, 48, 3547 (1977); Li, Yang et al., APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 012119 (2007)). Der Elektrontransport wird dadurch signifikant verbessert,
25 für sehr hocheffiziente organische Leuchtdioden ist diese Verbesserung jedoch unzureichend.

Zum anderen kann durch die Dotierung des Matrixmaterials eine
30 Verbesserung der Eigenschaften von Elektronentransportschichten erreicht werden. Die Dotierung ist jedoch im Falle der n-Dotierung von Elektronentransportern deutlich schwieriger als in der p-Dotierung, da Dotierungs-Substanzen gefunden werden müssen deren HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) höher liegt als das LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des
35 Elektronentransporters. Nur so kann ein effektiver Elektronenübertrag vom Dotierungsmittel zum Elektronentransporter stattfinden. Im Allgemeinen wird dies durch Materialien mit extrem niedrigen Austrittsarbeiten bzw. Ionisierungsenergien

erreicht (Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie den Lanthanoiden).

Zur speziellen p-Dotierung werden in der Patent-Literatur organische Substanzen aufgeführt, welche die Lochleitung elektronischer Bauelemente verbessern sollen. So beschreibt z.B. die WO 2006/081780 A1 organische chinoide, mesomere Verbindungen zur Dotierung organisch halbleitenden Matrixmaterials. Desweiteren werden in der WO 2008/138580 A1 spezielle Imidazolderivate angeführt, welche als p-Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials Einsatz finden. Einen anderen Ansatz zur Herstellung organischer elektronischer, lumineszierender Bauelemente verfolgt hingegen die EP 1950817 A1, welche als Akzeptormaterial spezielle Quinoid-Verbindungen vorschlägt. Allen Offenbarungen gemein, ist der Einsatz dieser Substanzen zur Verbesserung der Lochleitung, d.h. zur p-Dotierung organischer elektrischer Schichten.

Auf der Suche nach geeigneten Substanzen zur direkten n-Dotierung von Elektronentransportschichten wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt. So wurden z.B. Tetrathiafulvalene als Dotierungssubstanzen in Verbindung mit starken Elektronenakzeptoren aus der Klasse der Tetracyanoquinodimethane als erste Charge-Transfer-Salze beschrieben, welche eine metallische Leitfähigkeit aufwiesen (Ferraris, J. et al., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 948; Coleman, L. B., et al., Solid State Commun. 1973, 12, 1125.). Die Donorstärke der Tetrathiafulvalene ist aber für „normale“ organische Halbleiter nicht ausreichend und daher scheinen die Tetrathiafulvalene und ihre homologen Selenverbindungen als Dotierungsmaterial nicht geeignet. Diese Substanzklasse ist aus diesem Grund auch nicht bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung.

In einer ganzen Reihe von Dokumenten aus der Patentliteratur werden zudem Dotierungs-Substanzen vorgeschlagen, welche über Lichteinstrahlung aktiviert werden. So beschreibt die DE 10 2007 014 048 A1 eine Mischung aus zumindest einem Mat-

rixmaterial und zumindest einem Dotierungsmaterial zur Herstellung einer Schicht aus einem dotierten organischen Material, wobei das Dotierungsmaterial eine nicht aktive Dotandenvorstufe ist, und ausgewählt ist aus Dimeren, Oligomeren, 5 Polymeren, Dispiro-Verbindungen oder Polyzyklen eines Dotanden in dem das Dotierungsmaterial durch Beaufschlagung von Aktivierungsenergie aufgespalten wird.

Die WO 2007 107306 A1 beschreibt die Verwendung heterocyclischer Radikale oder Diradikale, deren Dimeren, Oligomeren, 10 Polymeren, Dispiroverbindungen und Polycyclen als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Blockerschicht, als Ladungsinjektionsschicht, als Elektrodenmaterial, als Speichermaterial oder als Halbleiterschicht selbst in elektronischen oder opto-elektronischen 15 Bauelementen.

In weiteren Anmeldungen wie z.B. der EP 1837926 A1, EP 1837926 B1, US 2007 0252140-A1, EP 1837927 A1, WO 2007 107306 20 werden zudem heterocyclische Radikale oder Diradikale, deren Dimere, Oligomere, Polymere, Dispiroverbindungen und Polycyclen und deren Verwendung als organische halbleitende Materialien sowie elektronische und optoelektronische Bauelemente offenbart.

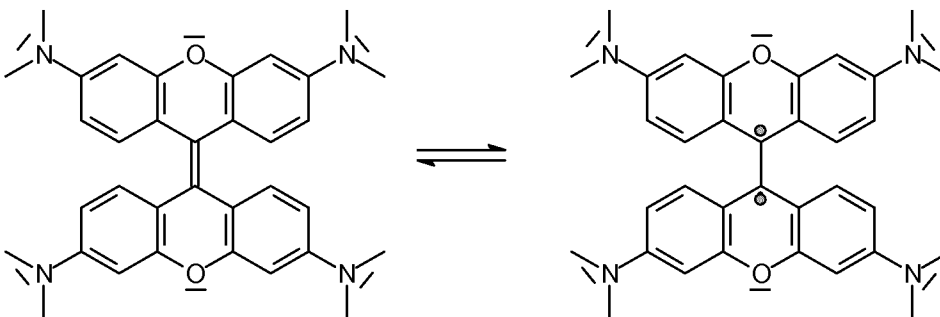
25

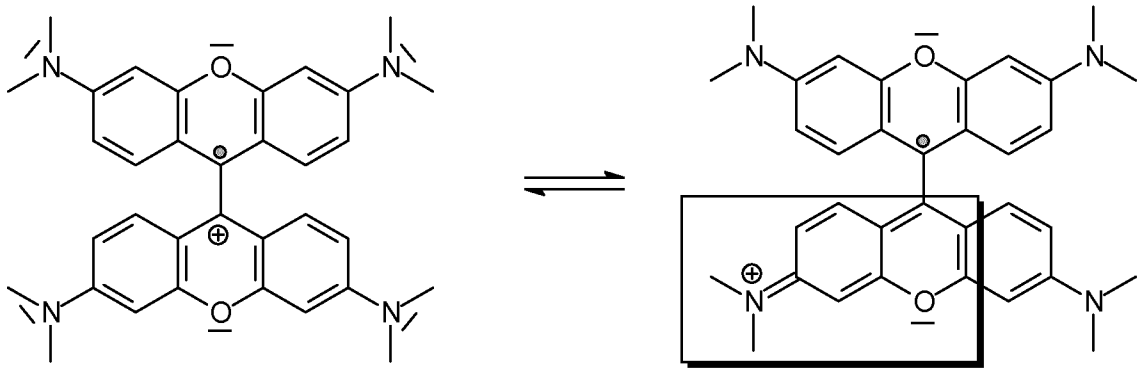
Weitere Ausgestaltungen dieses Konzeptes und dieser Verbindungsklasse finden sich in der US 2011 0108772 A1, WO 2007 107356 A1, US 2010 0233844 A1 und der EP 2008 318 A1.

30 Allen diesen Anmeldungen ist gemein, dass durch Bindungsspaltung in der Dotierungs-Substanz ein Radikal erzeugt wird, welches sich dann durch Abgabe eines Elektrons an die Elektronentransportschicht stabilisiert. Treibende Kraft ist die Re-Aromatisierung des Systems, indem sich das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs im Pyranring bzw. des Stickstoffs am 35 Imidazol an der Konjugation beteiligt und sich dadurch ein aromatisches 6π -Elektronensystem bildet. Durch die Bindungstrennung entstehen dabei zwei unabhängige, räumlich getrennte

Einheiten, die unter normalen Umständen nicht mehr rekombinieren. Entscheidender Nachteil dieser vorgestellten Verbindungsklasse ist also, dass mit der Bindungsspaltung das Molekül dissoziiert und sich die beiden Molekülhälften irreversibel räumlich voneinander trennen. Durch den Dissoziationsprozess kann die Lebensdauer des Bauelements begrenzt werden.

Die US 2008 029 7035 A1 hingegen beschreibt die Verwendung von Donor Carben-Intermediaten zu Verbesserung der Elektroneninjektion und dem Elektronentransport in organisch elektronischen Komponenten wie organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) und organischen Photovoltaik-Komponenten, insbesondere organischen Solarzellen. In dieser Anmeldung werden zwar Donor Carben-Intermediate zu Injektionszwecken in Elektronentransportschichten offenbart, charakteristisch für die vorgestellten Verbindungsklassen ist jedoch, dass diese (mehrere) Aminsubstituenten am Donor-Carbenkörper aufweisen, welche nach der Abgabe eines Elektrons an die Elektronentransportschicht den Dotanden als chinoides System stabilisieren. Exemplarisch lässt sich dies durch den Reaktionsmechanismus einer Verbindung



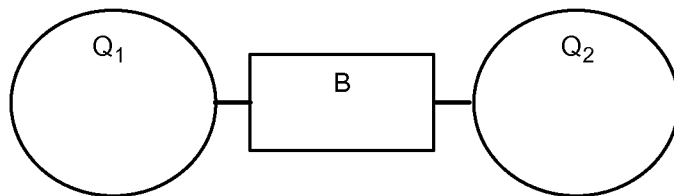


zeigen, wobei nach der Elektronenabgabe geladene n-Dotanden mit einer chinoiden Dotandenstruktur resultieren. Eine aromatische Stabilisierung der Dotanden nach Elektronenabgabe lässt sich nicht feststellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die im Stand der Technik auftretenden Nachteile auszuräumen und ein organisch elektronisches Bauelement mit einer organischen Elektronendonator-Verbindung bzw. eine Elektronendonator-Verbindung bereitzustellen, welche zur Dotierung von Elektronen-Transport-

schichten Verwendung findet und die Effektivität organisch elektrischer Bauelemente erhöht.

Gelöst wird die Aufgabe durch den Einsatz von Substanzen, welche prinzipiell der unten dargestellten Struktur genügen.

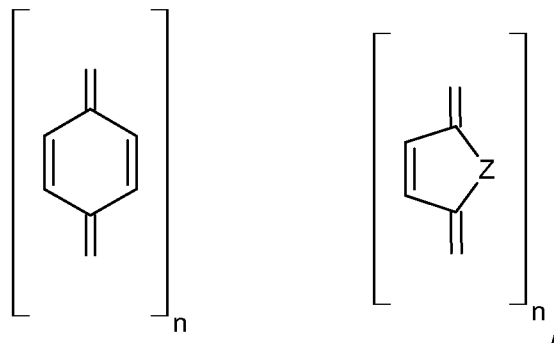


Die Elektronendonator-Verbindung besteht aus mindestens zwei Carben-Gruppen Q₁ und Q₂ (im allgemeinen Q_x), welche über eine Brücke (B) miteinander gekoppelt sind. Im einfachsten Fall besteht die Brücke (B) aus mindestens einer Doppelbindung.

Eine Einfachbindung ist nicht erfindungsgemäß, da diese Bindung im Falle einer elektronischen Anregung dissoziiert. Desweiteren kann die Brücke (B) aber auch chinoider Ringsysteme

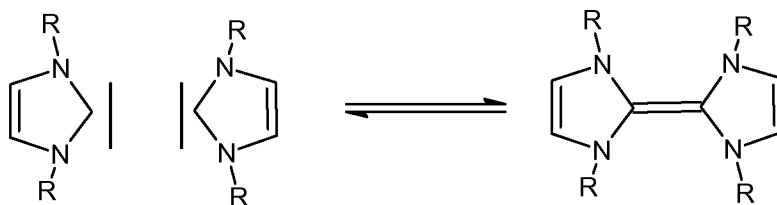
mit und ohne Heteroatom enthalten. Beispielhaft sind unten zwei chinoider Ringsysteme dargestellt, welche auch Bestandteil komplexerer, annellierter Systeme sein können.

5



Das Heteroatom Z entspricht in diesem Fall O, S, N-R und die Anzahl n der möglichen chinoiden Einheiten innerhalb der Brücke liegt zwischen n = 0 - 20.

Ein Beispiel für Substanzen gemäß der oben genannten Schemata und einer Doppelbindung als Brücke (B) lässt sich wie folgt darstellen:



Das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffs wird über den Strich in den Edukten symbolisiert. Das Bis-Carben ist aus zwei einzelnen Carben-Gruppen aufgebaut. Die Brücke (B) im Produkt besteht in diesem Fall aus der Doppelbindung zwischen den beiden Carben-Gruppen.

In der Literatur wird die Substanzklasse mit der oben dargestellten Struktur mit einer Doppelbindung in der Brücke als Bis-Carben-Verbindung bezeichnet, da diese rein formal aus zwei Carbenen zusammengesetzt ist. Da die Bis-Carbene keine

Carben-Eigenschaften mehr aufweisen, werden sie im Folgenden, wie auch in der modernen Literatur, als „Super-Elektron-Donoren“ (SED) bezeichnet, da sie befähigt sind, als Reduktionsmittel zu wirken. Als Super-Donor werden Substanzen bezeichnet, die in ihrer neutralen Form eine chinoiden Struktur besitzen. Durch Elektronenabgabe werden die SED ganz oder teilweise aromatisch.

Erfindungsgemäß werden Systeme für die Dotierung von Elektronentransportschichten beansprucht, die aus zwei chinoiden Einheiten bestehen, die über eine Doppelbindung bzw. dazu analoge Brücke miteinander verknüpft sind. Ein derartiges System steht mit seinem Diradikal im Gleichgewicht ohne das dazu das Bindungsgerüst des Moleküls wie im Stand der Technik aufgezeigt gebrochen werden muss. Ist nun ein Elektronen-Akzeptor zugegen, kann das Bis-Carben ein Elektron abgeben. Es entsteht eine Radikal-Kation. Die Triebkraft für die Reaktion ist die Re-Aromatisierung des Radikal-Kations. Da formal „nur“ Elektronen übertragen und keine Bindungen gebrochen werden, ist dieser Prozess reversibel. Das heißt es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Donor, Radikalkation und (Radikal-) Akzeptor-Anion ein. Da die Radikalanionen die instabilste Spezies des Systems darstellen, kann im organischen Bauelement die Funktionalität folgendermaßen eingestellt werden:

a. Um den Akzeptor möglichst wenig zu belasten, sollte die Donorstärke der organischen Elektronendonator-Verbindung so angepasst sein, dass im Ruhezustand des Bauelements sich nur wenige Radikale auf dem Akzeptor befinden. Dies kann die Lebensdauer des Bauteils verlängern.

b. Im Betrieb des Bauteils wird ein elektrisches Feld angelegt, welche Elektronen aus dem Elektronentransporter zieht. In diesem Fall wird die organische Elektronendonator-Verbindung zusätzlich aktiviert. Es erfolgt ein Elektronenübergang vom Donor zum Akzeptor, welches die Gesamtelektronendichte und damit die Leitfähigkeit der Transportschicht erhöht.

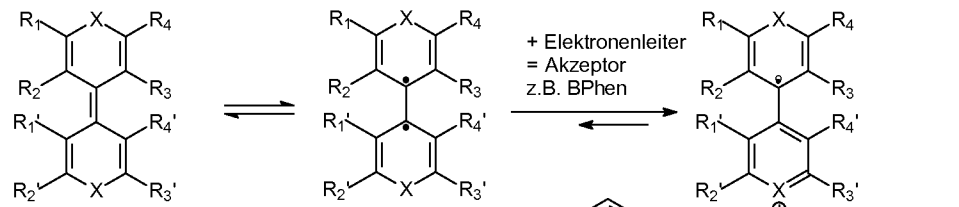
Im SED besteht ein Gleichgewicht zwischen der Doppelbindungsstruktur und dem Diradikal. Dazu muss der SED nicht erst, wie im Stand der Technik beschrieben, durch Licht angeregt werden. Elektronentransportmaterialien sind schwache Elektronenakzeptoren. Ein allgemeines Beispiel für einen Elektronenakzeptor ist zum Beispiel BPhen (4,7-di(phenyl)-1,10-phenanthroline). Die Elektronenakzeptoren nehmen zumindest zeitweise ein Elektron des Bis-Carbens auf. Treibende Kraft für die Abgabe des Elektrons ist hierbei die Re-Aromatisierung der Elektronen abgebenden cyclischen organischen Elektronendonator-Verbindung. Es entsteht ein Radikalkation. Die Reaktion ist reversibel, da in der Elektronendonator-Verbindung keine Bindungsgerüste gespalten werden. Es findet nur ein partieller Ladungsaustausch statt.

15

Beispielhaft ist unten der Elektronentransfer zweier Bis-Carben-Verbindungen dargestellt. Ein Bis-Carben besteht aus 2 analogen 6-Ringsystemen und ein weiteres Beispiel verdeutlicht den Elektronentransfer eines analogen 5-Ringsystems. Beide Bis-Carben-Verbindungen sind in der Lage reversibel, ein Elektron an einen organischen Elektronentransporter (in diesem Fall beispielhaft BPhen) abzugeben. Es bilden sich das jeweilige radikalische Anion/Kationpaar.

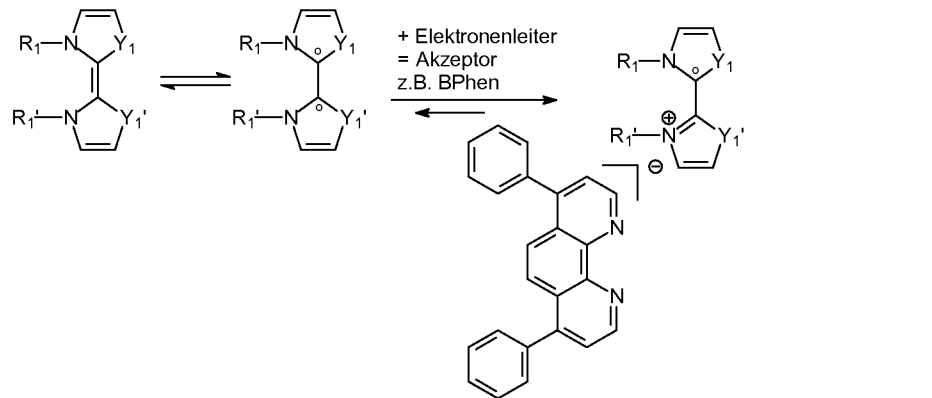
20

Selbstaktivierendes System



Gleichgewicht zwischen Doppelbindung und Diradikal entspricht formal nur einer $\pi-\pi^*$ Anregung

Analoge 5-Ring-Systeme



Allgemein enthält ein Artikel von Wang et al. eine Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften über eine Doppelbindung verbrückter Carben-Gruppen ("Design of new neutral organic super-electron donors: a theoretical study", Wang, H.J. et al., J. Phys. Org. Chem. 2010, 23, 75 - 83).

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Mit der vorliegenden Erfindung wird ein organisch elektronisches Bauelement umfassend mindestens zwei Elektroden und eine organische Elektronentransportschicht enthaltend einen organischen n-Dotanden zur Verfügung gestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der n-Dotand mindestens zwei über eine Brücke (B) verbundene, cyclische Carben-Gruppen (Q_x) enthält, welche bei elektronischer Anregung der Verbindung nicht dissoziieren und mindestens ein Carben-Grundkörper dabei aromatisiert und die Carben-Gruppen nicht über eine Metall-Liganden direkt miteinander verbunden sind.

Unter den Begriff des organisch elektronisches Bauelementes werden auch polymerelektronische Bauelemente verstanden, hier beispielsweise organische Leuchtdioden, organische Solarzellen, lichtemittierende elektrochemische Zellen, Photodioden und organische Feldeffekttransistoren.

Die organische Elektronendonator-Verbindung ist aufgebaut aus oder kann mindestens zwei über eine kovalente Brücke verbundene Carben-Gruppen enthalten. Durch die Verbindung zweier Carben-Gruppen bildet sich ein sogenanntes Bis-Carben. Unter Carben-Gruppen sind elektrisch neutrale, instabile Elektronenmangelverbindungen zu verstehen, welche an einer Stelle ihres Gerüsts ein zweiwertiges Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett aufweisen. Carbene weisen also formal an einem Kohlenstoff ein freies Elektronenpaar auf, welches nicht an einer kovalenten Bindung beteiligt ist.

Verbinden sich zwei Carben-Einheiten direkt miteinander entsteht zwischen den beiden Carben-Gruppen eine Doppelbindung. Bevorzugter Weise können die Carben-Gruppen aus cyclischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Noch bevorzugter können die Carbene aus cyclischen Kohlenwasserstoffen bestehen, welche partiell ungesättigt sind und eine Resonanzstabilisierung des freien Carben-Elektronenpaars ermöglichen. Diese Resonanzstabilisierung kann zusätzlich auch über freie, d.h. nicht-

bindende Elektronenpaare von Heteroatomen (z.B. Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur, Stickstoff, Phosphor oder Arsen etc.) erfolgen, welche innerhalb des cyclischen Gerüsts der Carben-Gruppen eingebaut sein können. Bevorzugt ist der Einbau von Stickstoff als Heteroatom. Am bevorzugtesten ist, dass die Carben-Gruppen eine chinoide Struktur aufweisen können.

Ein Molekül besitzt eine „chinoide Struktur“, wenn dessen chemischer Aufbau ein Strukturelement des Chinons enthält. Chinone sind Benzolderivate, in denen unter Aufhebung der Aromatizität des Ringes an zwei Kohlenstoffatomen die Substituenten durch doppelbindigen Sauerstoff ersetzt sind. Unter chinoiden Verbindungen im Sinne dieser Erfindung werden auch Verbindungen erfasst, in denen eine oder beide Carbonyl-Gruppen durch =NH, =NOH, =N₂ oder =CH₂ ersetzt wurden.

Die chemische Verbindung, d.h. Kopplung der beiden Carben-Gruppen kann bevorzugter Weise zu einer organischen Elektronendonator-Verbindung führen, welche in seiner Gesamtheit elektrisch neutral ist und bevorzugt eine chinoide Struktur aufweist. Da innerhalb dieser Bis-Carben-Struktur die Carben-Gruppen keine Carben-Eigenschaften mehr besitzen, wird diese Art von Verbindungen in der modernen Literatur auch als „Super-Elektron-Donor“ (SED) bezeichnet.

Die SED können an jeder bindungsfähigen Stelle des Grundkörpers substituierte oder unsubstituierte Homozyklen oder Heterozyklen aufweisen. Vorzugsweise können die Substituenten aus substituierten und unsubstituierter Heterocyclen wie z.B. Furan, Thiophen, Pyrrol, Oxazol, Thiazol, Imidazol, Isoxazol, Isothazol, Pyrazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, 1,3,6 Triazin, Pirylium, alpha-Pyrone, gamma-Pyrone, Benzofuran, Benzothiophen, Indol 2H-Isoindol, Benzothiazol, 2-benzothiophene, 1H-benzimidazole, 1H-benzotriazole, 1,3.benzoxazole, 2-benzofuran, 7H-purine, Chinolin, Iso-Chinolin, Quinazoline, Quinoxaline, phthalazine, 1,2,4-benzotriazine, Pyrido[2,3-d]pyrimidine, Pyrido[3,2-d]pyrimidine, pteridine, acridine,

phenazine, benzo[g]pteridine, 9H-carbazole und Bipyridin und deren Derivate ausgewählt werden.

Beispielhaft kommen als Homozyklen zur Substitution der bin-
5 dungsfähigen Stellen des Grundkörpers Methyl-, Ethyl- verall-
gemeinert unverzweigte, verzweigte, kondensierte (Decahydro-
naphthyl-), ringförmige (Cyclohexyl-) oder ganz oder teilwei-
se substituierte Alkylreste (C1 - C20) in Frage. Die Alkyl-
reste können allgemein Ethergruppen (Ethoxy-, Methoxy-,
10 usw.), Ester-, Amid-, Amine, Carbonatgruppen etc. oder auch
Halogene, insbesondere CN und F enthalten. Im Sinne der Er-
findung sind auch substituierte oder unsubstituierte alipha-
tische Ringe bzw. Ringsysteme, wie Cyclohexyl geeignet. Ins-
besondere können diese Substituenten verbrückend wirken. Der
15 Substituent R ist nicht auf gesättigte Systeme beschränkt,
sondern kann auch substituierte bzw. unsubstituierte Aromaten
wie Phenyl, Diphenyl, Naphthyl, Phenanthryl bzw. Benzyl etc.
beinhalten.

20 Alle Substituenten R des Verbindungs-Grundkörpers können un-
abhängig voneinander gewählt werden.

Die SEDs können ganz allgemein als Reduktionsmittel wirken.
Im Falle einer elektronischen Anregung z.B. durch Licht,
25 thermische Strahlung oder das Anlegen einer Spannung oder
durch Selbstaktivierung ist die Verbindung in der Lage ein
Elektron unter Beibehaltung ihres Bindungsgerüsts an einen
Akzeptor abzugeben. Die Verbindung kann daraufhin ein reso-
nanzstabilisiertes Kation bilden. Mit Elektronenakzeptoren
30 kann sie gemeinhin Salze bilden.

Die Elektronentransportschichten können Elektronentransport-
materialien, Elektronenakzeptoren und organische Elektronen-
donor-Verbindungen enthalten.

35

Als Elektronentransportmaterialien zur Aufnahme von Elektro-
nen können bevorzugt ausgewählt werden 2,2',2''-(1,3,5-
Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole), 2-(4-

Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP), 8-Hydroxyquinolinolato-lithium; 4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole; 1,3-Bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazolo-5-yl]benzene; 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen); 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole ;Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium; 6,6'-Bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazolo-2-yl]-2,2'-bipyridyl ;2-phenyl-9,10-di(naphthalen-2-yl)-anthracene; 2,7-Bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazolo-5-yl]-9,9-dimethylfluorene; 1,3-Bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolo-5-yl]benzene; 2-(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; 2,9-Bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane; 1-methyl-2-(4-(naphthalen-2-yl)phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline; Phenyl-dipyrenylphosphine oxide; Naphtahlintetracarbonsäuredianhydrid bzw. dessen Imide; Perylentetracarbonsäuredianhydrid bzw. dessen Imide; Materialien basierend auf Silolen mit einer Silacyclopentadieneinheit oder weitere Heterozyklen wie in der EP 2 092 041 B1 beschrieben.

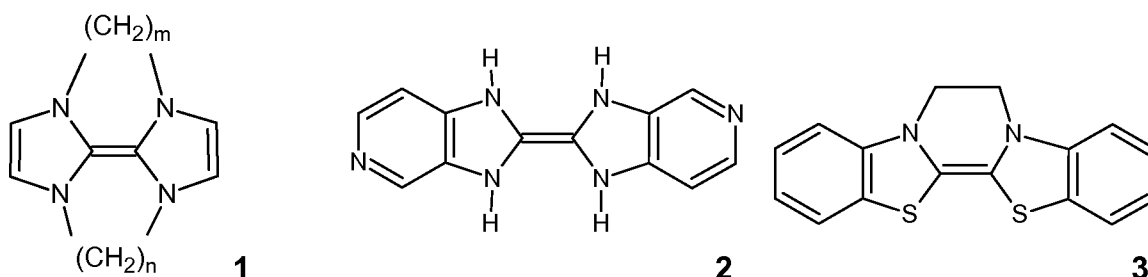
Elektronenakzeptoren im Sinne der vorliegenden Erfindung können 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethane, Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline-2,3-dicarbonitrile und Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile sein.

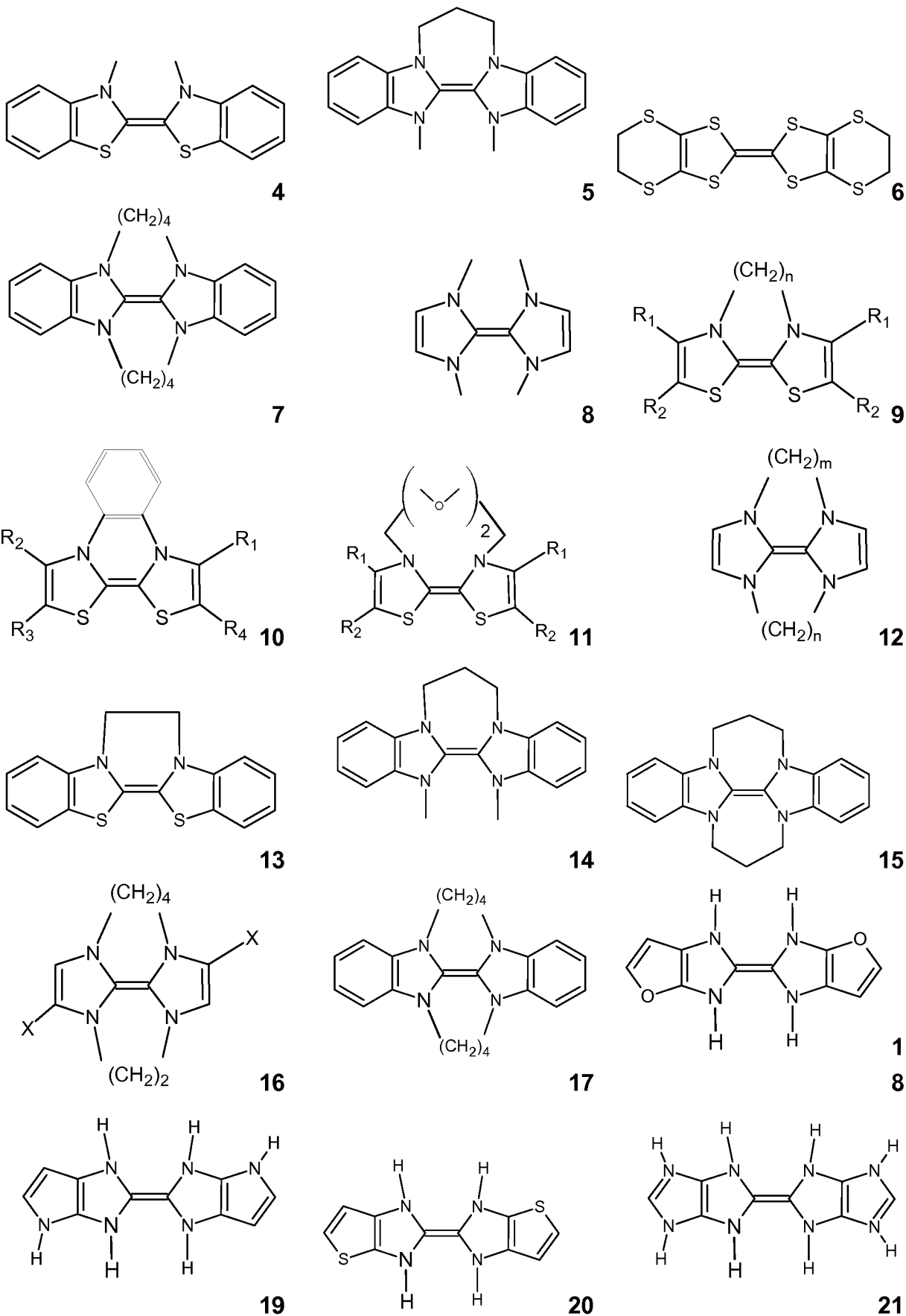
Zu Dotierungszwecken können die organischen Elektronendonoren Verbindungen zusammen mit einem Elektronenakzeptor bzw. den Elektronentransportmaterialien auf eine Schicht aufgebracht werden. Dabei können die Verbindungen sowohl in der Gasphase, als auch der Flüssigphase verarbeitet werden. Bei der Gasphasenabscheidung werden sowohl Dotierstoff als auch Matrixmaterial gemeinsam, bevorzugt aus unterschiedlichen Quellen im Hochvakuum verdampft und als Schicht abgeschieden. Bei der Verarbeitung aus der Flüssigphase werden der organische Elektronendonoren und das Matrixmaterial in einem Lösungsmittel

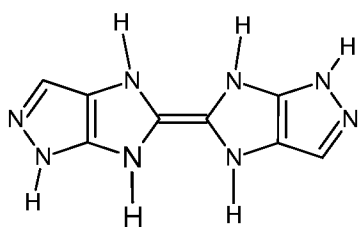
gelöst und mittels Drucktechniken, Spincoating, Rakeln, Slot-coating etc. abgeschieden. Die fertige Schicht wird durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Dabei lassen sich durch die unterschiedlichen Massenverhältnisse von organischer Elektronendonator-Verbindung zum Elektronenakzeptor beliebige Dotierungsverhältnisse einstellen.

Erfindungsgemäß sind die beiden Carbene nicht über einen Metall-Liganden direkt miteinander verbunden oder verbrückt. Dies schließt aber nicht aus, dass eine oder beide Carben-Gruppen innerhalb ihres Bindungsgerüsts einen Metall-Liganden aufweisen können. Als metallhaltige Substituenten können die erfindungsgemäßen organischen Elektronendonator-Verbindungen beispielhaft, aber nicht einschränkend Ferrocenyl, Cyclopentadienyl-dicarbonylisen oder Phthalocyanine und Porphyrine enthalten.

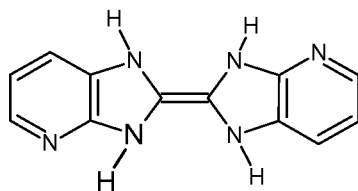
In einer besonderen Ausführungsform ist das organisch elektronische Bauelement dadurch gekennzeichnet, dass die Carben-Gruppen des organischen n-Dotanden durch eine Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind. Besonders erfindungsgemäß wird im Falle einer elektronischen Anregung das Bindungsgerüst der organischen Elektronendonator-Verbindung nicht gespalten. Das heißt die beiden Carbene sind im elektronisch angeregten Zustand immer noch über eine Einfachbindung miteinander verbunden und das Molekül dissoziiert nicht. Zur n-Dotierung elektrischer Transportschichten gelten Verbindungen folgenden Typs als besonders erfindungsgemäß:



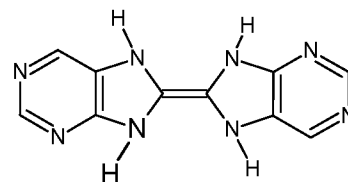




22



23



24

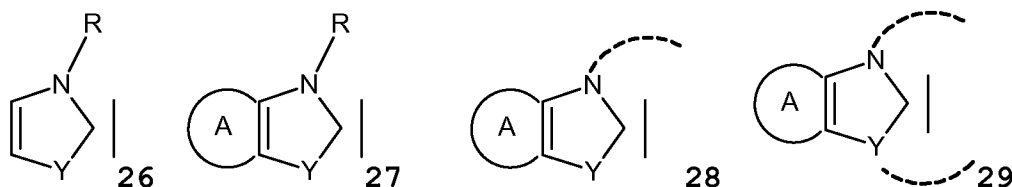
Die oben dargestellten Verbindungen zeigen beispielhaft und nicht einschränkend Grundverbindungen organischer Elektronendonator-Verbindung mit einer Doppelbindung als Brücke (B). Die in diesen Verbindungen aufgeführten Variablen bedeuten $m = 2 - 4$, $n = 2 - 4$; $R_1, R_2, R_3, R_4 =$ Wasserstoff oder Methyl oder COMe oder CO_2Et . Anstelle der Wasserstoffatome können beliebige organische oder metallorganische Substituenten angebracht sein. Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind diejenigen Varianten, die anstelle der Wasserstoffe (H) Reste (R) wie oben zur Substitution des Grundkörpers der SEDs aufgeführt aufweisen. Besonders bevorzugt sind zudem die Verbindungen mit Stickstoff als Heteroatom im Grundgerüst der Verbindung.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist das organisch elektronische Bauelement dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke (B) des n-Dotanden mindestens ein chinoides Ringsystem enthält. Die chinoiden Ringsysteme können entweder rein auf Kohlenstoff basieren oder Heteroatome enthalten. Zudem können die verbrückenden chinoiden Einheiten Bestandteil komplexer annellierter Systeme sein. Die Anzahl der in der Brücke enthaltenen chinoiden Einheiten kann zwischen 0 und 20 Einheiten liegen. Liegt keine chinoide Einheit zwischen den Carben-Gruppen vor, so sind die beiden Carbene zwangsläufig über eine Doppelbindung direkt miteinander verbunden.

Eine weitere, besondere Ausführungsform der Erfindung beinhaltet das organisch elektronische Bauelement dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine der Carben-Gruppen des organischen n-Dotanden einen 5- oder 6-Ring enthält, welcher min-

destens 1 Heteroatom aufweist. Neben den oben aufgeführten Bis-Carben-Verbindungen ist in folgender Zeichnung eine erfindungsgemäße cyclische Carbenverbindung dargestellt, welche aus einem 5-Ring besteht und weitere Verbindungen, welche einen cyclischen 5-Ring enthalten. Die Struktur mit dem Buchstaben (A) bezeichnet dabei ein anneliertes aromatisches System (Verbindung 27 + 28 + 29).

In einer weiteren Ausführungsform des organisch elektronischen Bauelements kann der 5-Ring des organischen n-Dotanden durch eine zusätzliche Brücke (gestrichelte Linie Verbindungen 28 + 29) mit der zweiten Carben-Gruppe verbunden sein. Desweiteren kann in einer besonderen Ausführungsform die Carben-Gruppe über zwei zusätzliche Verbindungen des Ringsystems mit der anderen Carben-Gruppe verbunden sein (Verbindung 29).



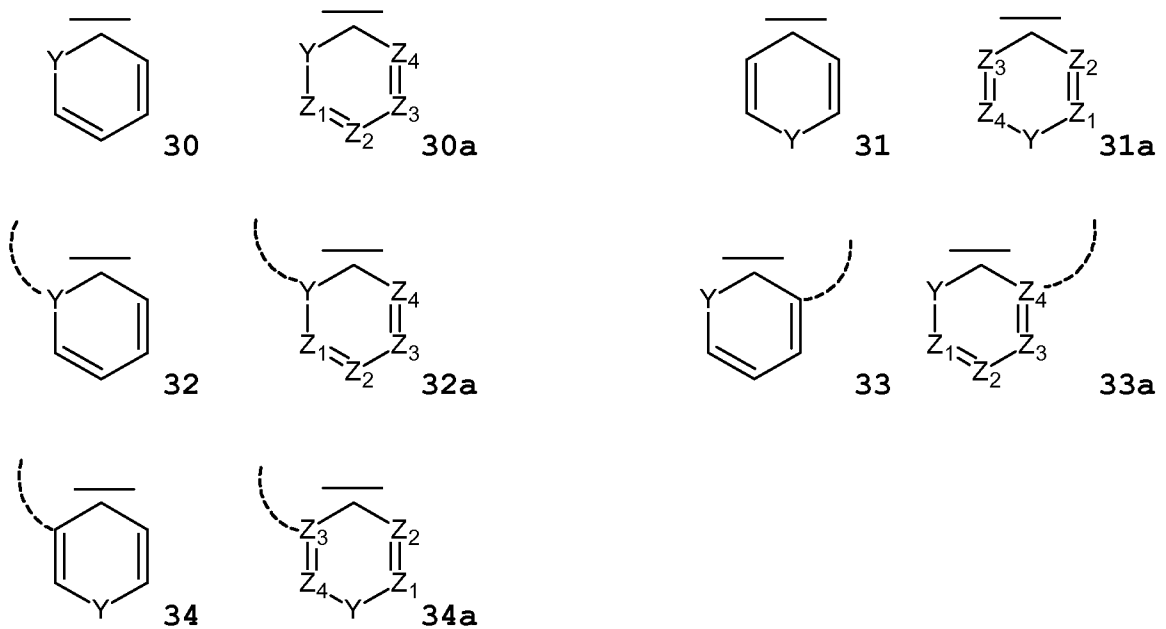
Im obigen Beispiel bezeichnet Y entweder O, S bzw. N-R, wobei die Derivate N-R erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind.

Die im obigen Beispiel genannten Substituenten R können äquivalent zu den schon aufgeführten Substituenten der bindungsfähigen Stellen des Grundkörpers gewählt werden.

In einer besonderen Ausführungsform des organisch elektronischen Bauelements ist der organische n-Dotand dadurch gekennzeichnet, dass die Carben-Gruppen aus gleichen 5-Ringen bestehen, welche in ihrem Grundgerüst mindestens 1 Heteroatom aufweisen. Von dieser Substanzklasse ausgeschlossen sind allerdings die Tetrathialfulvalene und deren Derivate.

In weiteren besonderen Ausführungsformen des organisch elektronischen Bauelements ist der organische n-Dotand dadurch

gekennzeichnet, dass wenigstens eine der Carben-Gruppen einen 6-Ring enthält. Beispiele für diese besonderen Ausführungsformen sind in nachfolgender Zeichnung angegeben:



5

Die ersten beiden Strukturformeln (Verbindung 30 + 30a) zeigen eine cyclische Carben-Gruppe, welche sich aus einem Heteroaromaten ableitet. Das Heteroatom Y steht dabei an nicht mit einer Doppelbindung konjugierten Position. Die mit Z-Positionen (Z_1 bis Z_4) bezeichnen Atome, welche durch eine Doppelbindung gebunden und als C-H, C-D, C-R (die Definition ist äquivalent der Definition von R der substituierten 5-Ringe) oder N ausgeführt sein können. Für die Positionen Z_i besteht die Möglichkeit, dass sich benachbarte Z (Z_i und Z_{i+1}) zu höher annelierten Systemen zusammensetzen können (Naphthalin, Anthracen etc., bzw. deren Heteroanalogen).

Die gestrichelten Bögen deuten diejenigen Positionen an, an denen eine Verbrückung zu anderen Carben-Gruppen möglich ist. Für die Verbrückung zu anderen Carben-Gruppen lassen sich prinzipiell drei Möglichkeiten unterscheiden. In der ersten Möglichkeit befindet sich die Brücke am nicht-aromatischen Atom oder zweitens an einem der aus Z-gebildeten C-R oder drittens aus einer Kombination der unterschiedlichen Z-Positionen (i. und i., ii. und ii., i. und ii.).

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform können beide Carben-Gruppen gleich aufgebaut sein und jeweils mindestens einen 5- oder 6-Ring enthalten. Je nach Ausgestaltung der
5 Brückeneinheit wäre das Bis-Carben in diesem besonderen Fall dann spiegel-symmetrisch.

In einer besonderen Ausführungsform des organisch elektronischen Bauelements ist der organische n-Dotand dadurch gekenn-
10 zeichnet, dass wenigstens eine der Carben-Gruppen ein Tetra-
zinodihetaren enthält. Die Tetrazinodihetarene wurden 1986 durch Eichenberger und Balli synthetisiert (Eichenberger, T. und Balli H., Helv. Chim Acta 1986, 69,1521 -1530.). Diese Substanzklasse besteht formal aus einem s-Tetrazin auf der
15 Oxidationsstufe eines 1,4-Dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazins und ankondensierten heterocyclischen Ringsystemen wie z.B. Pyridin, Chinolin und Isochinolin. Die planaren Stickstoffatome am Brückenkopf des Tetrazinrings beteiligen sich mit jeweils zwei Elektronen am π -System und führen so zu einer Überkom-
20 pensation des Akzeptorcharakters der pyridinartigen Stickstoffatome. Diese Substanzklasse lässt sich auch als „Weitz-Typ“-Donor einordnen.

In einer weiteren Ausführungsform des organisch elektronischen Bauelements kann der organische n-Dotand dadurch gekenn-
25 zeichnet sein, dass sie ein Bis-Pyran enthält oder aus einem Bis-Pyran besteht. Die Synthese der Bis-Pyrane wurde u.a. von A. Kanitz ausgearbeitet. Als Beispiel zur Synthese der Bis-Pyrane sei hier der Offenbarungsgehalt der Patentan-
30 meldung WO2007/028738 hinzugefügt.

In noch einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform des organisch elektronischen Bauelements ist der organische n-Dotand dadurch gekennzeichnet, dass sie ein 2,2',6,6'-
35 Tetraphenyl-4,4'-dipyran enthält oder aus einem 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyran besteht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des organisch elektronischen Bauelements ist dadurch gekennzeichnet, dass die Carben-Gruppen des organischen n-Dotanden zusätzlich über mindestens eine zweite Brücke miteinander verbunden sind.

5 Einige, nicht limitierende Beispiele für mehrfach verbrückte Super-Donoren sind oben angegeben (zum Beispiel die Verbindungen 1, 3, 5, 6, 7, 9, 15). Desweiteren sind prinzipielle zusätzliche Verbrückungsmöglichkeiten bei 5- oder 6-atomigen cyclischen Verbindungen oben angegeben (zum Beispiel Verbindungen 28, 29 oder Verbindungen 32, 33).

Erfindungsgemäß sind zudem organische Elektronentransportschichten enthaltend einen organischen n-Dotanden, dadurch gekennzeichnet, dass der n-Dotand mindestens zwei über eine
15 Brücke (B) verbundene, cyclische Carben-Gruppen (QX) enthält, welche bei elektronischer Anregung der Verbindung nicht dissoziieren und mindestens ein Carben-Grundkörper dabei aromatisiert und die Carben-Gruppen nicht über einen Metall-Liganden direkt miteinander verbunden sind. Insbesondere sei
20 dabei explizit offenbart, dass einzelne oder Kombinationen der Eigenschaften und Ausgestaltungen der n-Dotanden der erfindungsgemäßen Elektronentransportschichten denjenigen entsprechen, welche weiter oben im Rahmen der Beschreibung der n-Dotanden der erfindungsgemäßen organisch elektronischen Bauelemente beschrieben sind.

Desweiteren erfindungsgemäß ist ein organischer Elektronentransportschicht n-Dotand, gekennzeichnet dadurch, dass der n-Dotand mindestens zwei über eine Brücke (B) verbundene,
30 cyclische Carben-Gruppen (QX) enthält, welche bei elektronischer Anregung der Verbindung nicht dissoziieren und mindestens ein Carben-Grundkörper dabei aromatisiert und die Carben-Gruppen nicht über einen Metall-Liganden direkt miteinander verbunden sind. Insbesondere sei dabei explizit offenbart,
35 dass einzelne oder Kombinationen der Eigenschaften und Ausgestaltungen der organischen Elektronentransportschicht n-Dotanden denjenigen entsprechen, welche weiter oben im Rahmen

der Beschreibung der n-Dotanden der erfindungsgemäßen organisch elektronischen Bauelemente beschrieben sind.

Desweiteren lassen sich die erfindungsgemäßen organisch
5 elektronischen Bauelemente zur Herstellung von polymerelektronischen Bauelementen verwenden. Darunter fallen alle Verarbeitungstechnologien zur Herstellung organischer Leuchtdioden, organischer Solarzellen, lichtemittierender elektrochemischer Zellen, Photodioden und organischer Feldeffekttransistoren.
10

Beispiele

I. Synthese

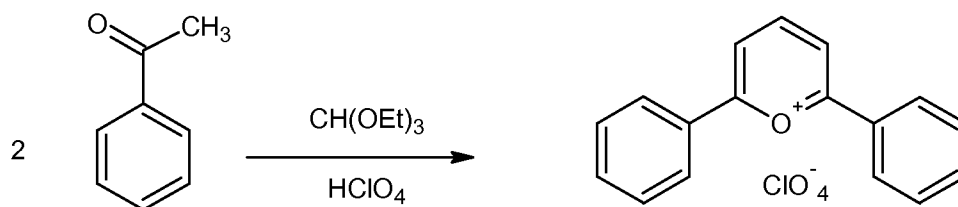
5 I.A) Zweistufige Synthese von 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyran (GBP)

Die Synthese des GBPs erfolgt zweistufig.

10 I.A-1) Synthese von Diphenylpyrrylium-perchlorat

30 g Acetophenon (0,25 mol) werden in 250 g Ethylorthoacetat (1,68 mol) gelöst und zum Sieden gebracht. Daraufhin werden 18 g 70%iger Perchlorsäure (0,13 mol) langsam zu der Lösung getropft. Die Temperatur wird auf 80°C reduziert und die Reaktion über Nacht fortgeführt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Ether gewaschen. Man erhält Diphenylpyrrylium-Perchlorat mit einem Schmelzpunkt von 222 °C nach folgendem Reaktionsschema als Reaktionsprodukt.

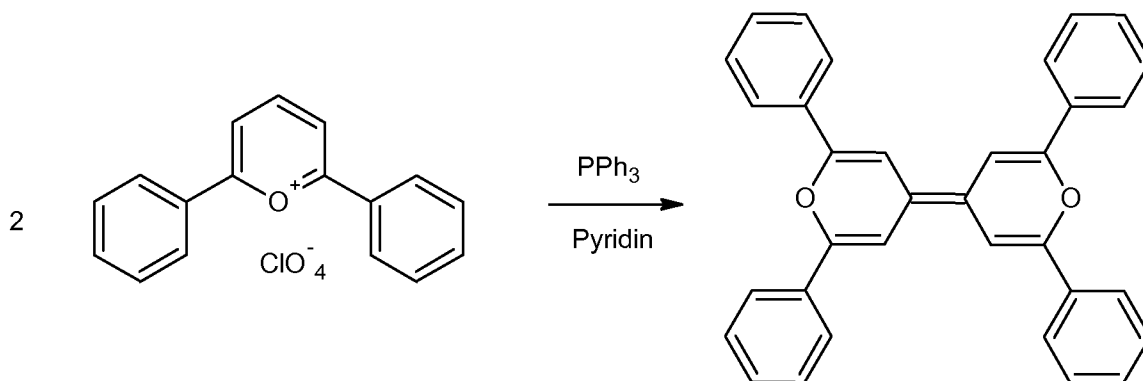
20



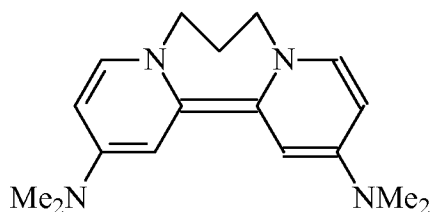
I.A-2) Synthese von 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyran

25 0,2 mol Diphenylpyrrylium-Perchlorat werden in Pyridin und 0,01 mol Triphenylphosphin 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird nach Abkühlen abgesaugt und mit Ether gewaschen. Man erhält 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyran (GBP, Gamma-Bi-Pyran) nach folgendem Reaktionsschema als Reaktionsprodukt:

30

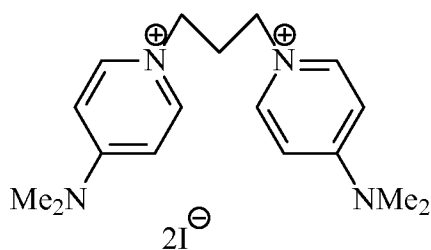


5 **I.B) Zweistufige Synthese von N,N,N',N'-Tetramethyl-7,8-dihydro-6H-dipyrido[1,2-a;2',1'-c][1,4]diazepin-2,12-diamin (SED1)**



10 Die Synthese von SED1 erfolgt in zwei Stufen nach einer modifizierten Vorschrift nach J. A. Murphy, J. Garnier, S. R. Park, F. Schoenebeck, S. Zhou, A. T. Turner, Org. Lett. 2008, 10, 1227.

15 **I.B-1) Synthese von 1,3-bis(N,N-dimethyl-4-aminopyridinium)-propan diiodid**

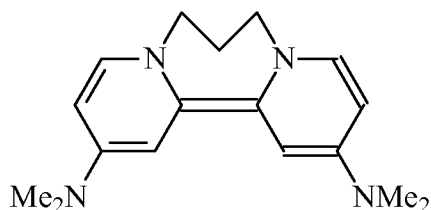


20 Eine Lösung von 4,58 g (37,5 mmol) 4-dimethylaminopyridin und 4,44 g (15 mmol) 1,3-diiodopropan werden in 100 ml Acetonitril in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluss über Nacht gerührt. Nach Abkühlen wird der feste Rückstand abfiltriert.

Zu der Acetonitril-Lösung werden 20 ml Diethylether gegeben, wobei mehr Feststoff ausfällt. Der feste Rückstand wird dreimal mit 30 ml Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 1,3-bis(N,N-dimethyl-4-aminopyridinium)propan diiodid als weißes Pulver mp 280 - 285 °C (dec.);
5 [Found: (ESI⁺) (M-I)⁺ 413.1194. C₁₇H₂₆I₂N₄ requires M-I, 413.1197]; λ_{max}(KBr)/cm⁻¹ 3005, 1651, 1574, 1540, 1404, 1204, 1185, 1129, 1067, 1036, 829, 805; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : 2.36 (2H, quintet, J = 7.2 Hz, CH₂), 3.20 (12H, s, CH₃), 4.27
10 (4H, t, J = 7.2 Hz, NCH₂), 7.05 (4H, d, J = 7.7 Hz, ArH), 8.30 (4H, d, J = 7.7 Hz, ArH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) : 31.0 (CH₂), 39.8 (4 CH₃), 53.6 (2 CH₂), 107.8 (2 CH), 141.8 (2 CH), 155.8 (2 C); m/z (ESI⁺) 413 [(M-I)⁺, 4%], 143 (100), 96 (10).

15

I.B-2) Synthese von N,N,N',N'-Tetramethyl-7,8-dihydro-6H-dipyrido[1,2-a;2',1'-c][1,4]diazepin-2,12-diamin (SED1)



20 Eine Mischung aus 5,4 g (10 mmol) 1,3-bis(N,N-dimethyl-4-aminopyridinium)propan diiodid und 1,45 g (60 mmol) NaH (in Pulverform erhalten aus einer 60%igen Dispersion in Mineralöl durch Waschen mit Cyclohexan und anschließender Trocknung im Vakuum) wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einen 100 ml
25 Dreihalskolben gegeben, welcher mit einer Ammoniakzufuhr und einem Trockeneiskühler ausgerüstet ist. Der Kolben wird auf -80°C abgekühlt und der Trockeneiskühler wird mit Flüssigstickstoff gefüllt. Unter Rühren wird 70 ml Ammoniak in den Kolben kondensiert. Es bildet sich eine gelbe Lösung, welche
30 für weitere 90 Minuten bei -30°C unter Rückfluss gerührt wird. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von Gelb nach Rot. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und dampft das überschüssige Ammoniak ab. Der tiefrote Feststoff wird mit trockenem Ether extrahiert, aufkonzentriert und im

Vakuum getrocknet. Das schwarze Produkt wird im Vakuum bei 105-110°C sublimiert. Aufgrund der Tatsache, dass das Material vor dem Sublimieren aufschmilzt werden nur 220 mg sublimiertes Material erhalten. Eine Ausbeuteverbesserung lässt sich dadurch erreichen, dass das Restmaterial aus der Vakuumdestille gekratzt und einer weiteren Sublimation unterworfen wird.

10 I.C) Herstellung organisch elektrisch leitfähiger Schichten

I.C-1) Herstellung organisch elektrisch leitfähiger Schichten enthaltend GBP

15 Auf einer ITO-(Indium-Tin-Oxide = Indium-dotiertes Zinnoxid) Elektrode wird durch thermisches Verdampfen eine 200 nm dicke Schicht des Elektronenleiters BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) abgeschieden. Als Gegenelektrode wird eine 150 nm dicke Aluminiumschicht verwendet.

20

In vier weiteren Experimenten wird das unter I.A) hergestellte GBP in Konzentrationen von 2%, 5%, 15% und 25% relativ zur Verdampfungsrate des BCP eindotiert.

25

I.C-2) Herstellung organisch elektrisch leitfähiger Schichten enthaltend SED1

30 Vorgefertigte ITO-Glassubstrate werden für 10 Minuten mittels eines Sauerstoffplasmas behandelt und schnellstmöglich in einen Evaporator überführt, welcher sich innerhalb einer Argon gefüllten Glovebox mit einem Wassergehalt kleiner 2 ppm befindet.

35 Das thermische Verdampfen erfolgt bei einem Basisdruck kleiner als 2×10^{-6} mbar, welcher während des gesamten Bedampfungsschrittes beibehalten wird.

Der Elektronenleiter und der Dotand werden gleichzeitig auf eine Temperatur kurz unterhalb ihres Verdampfungspunktes aufgeheizt. Anschließend wird der Dotand solange weiter aufgeheizt, bis eine konstante Verdampfungsrate erzielt ist. Eben-
5 so verfährt man mit dem Elektronenleiter und bei beidseitig konstanten Evaporationsraten wird der Schieber des Evaporators geöffnet.

Die Rate des Elektronentransports wird auf 1 Å/s eingestellt
10 und die Dotandenrate wird in Abhängigkeit der Verdampfungsrate des Elektronentransportmaterials und der gewünschten Dotandenkonzentration gewählt.

Vor dem Aufbringen der Gegenelektrode werden nach erfolgter
15 Bedampfung beide Quellen auf unter 40°C herabgekühlt.

Die Gegenelektrode wird mittels thermischen Bedampfens abgeschieden und besteht aus einem Stapel aus einer 10 nm dicken Calcium- und einer 150 nm dicken Aluminiumschicht.
20

Die Abscheidung wird bei einer Abscheiderate von 0,5 Å/s durch Öffnen des Schiebers gestartet und anschließend wird die Abscheiderate langsam auf 5 Å/s erhöht.

25 Die so hergestellten Elektroden werden einer physikalischen Charakterisierung unterzogen.

II) Physikalische Charakterisierung der GBP-Dotanden

30 II.A Strom-Spannung-Kennlinien

An 4 mm² großen Bauelementen der in Schritt I.C-1 hergestellten Elektroden wurden Strom-Spannung-Kennlinien aufgenommen. Die Kennlinien der einzelnen Verbindungen sind in Fig. 1 dargestellt. Der Anteil des GBP betrug dabei 2, 5, 15 und 25%
35 relativ zur Verdampfungsrate des BCPs.

Für alle GBP-Dotierungskonzentrationen kann gezeigt werden, dass die Dotierung einen konzentrationsabhängigen Effekt auf

die IV-Kennlinie hat. In einer GBP-Dotierungskonzentration von 2% zeigt sich nur eine leichte Erhöhung der Stromdichte, wohingegen GBP-Dotierungskonzentrationen von 5 und 10% einen deutlichen Anstieg der Stromdichten im Vergleich zum Referenzbauteil aufweisen. Eine GBP-Dotierungskonzentration von 25% ist dann wiederum zu hoch um zu einer effektiven Stromdichte zu führen, in diesem Fall liegt die Stromdichte unterhalb der Stromdichten der Elektroden mit GBP-Dotierungskonzentrationen von 5 und 10%.

10

Hinreichend starke Dotierungseffekte erreicht man in diesem Fall beispielhaft mit GBP-Dotierungskonzentrationen im Bereich zwischen 5 und 15%.

Die waagerechten Bereiche der Kennlinien stellen keine Strombegrenzung des Bauteils dar, sondern sind durch die sicherheitsbedingten Stromgrenzen für das Bauteil bedingt. Allgemein gilt, je kleiner die Spannung bei der das Bauteil die maximale Stromdichte erreicht, desto besser ist der Dotiereffekt.

20

Das symmetrische Verhalten der Strom-Spannungskennlinie zeigt für die nicht dotierte BCP-Schicht und die Schichten mit den unterschiedlichen GBP-Dotierungskonzentrationen, dass die Elektroneninjektion unabhängig von der Austrittsarbeit der Metallelektroden ist und für Aluminium- sowie ITO-Elektroden gleich gut funktioniert. Dies ist für gute Dotierstoffe eine wünschenswerte Eigenschaft.

25

II.B Leitfähigkeitsmessungen

Mit den in I.C-1 gewählten GBP-Dotierungskonzentrationen von 2, 5, 15 und 25% bezogen auf GCP wurden Leitfähigkeitssubstrate beschichtet. Für diesen Substrattyp ist es nicht erforderlich eine Gegenelektrode aus Aluminium aufzubringen. Zudem wurden, um auszuschließen das die Leitfähigkeit eine Funktion der Bauteilfläche und -dicke ist, insgesamt 9 unterschiedlich dimensionierte Bauteile erzeugt.

35

Für die so erzeugten Bauelemente wurde eine Schichtleitfähigkeit bestimmt, welche für die unterschiedlichen Dotierstoffkonzentrationen, folgende spezifische Werte aufweist:

GBP - Dotierungsanteil in BCP in %	Elektrische Leitfähigkeit in S/m
2%	4,23E-10
5%	4,99E-10
15%	7,42E-10
25%	1,30E-08

5 Tabelle 1: Elektrische Leitfähigkeiten unterschiedlicher GBP-Dotierungskonzentrationen

Die Leitfähigkeiten als Funktion der unterschiedlichen GBP-Dotierungskonzentrationen sind noch einmal in Fig. 2 verdeutlicht. Der gefundene Verlauf entspricht nicht den Ergebnissen der IV-Kennlinien. Die Leitfähigkeit ist für das Leitfähigkeitssubstrat mit nicht dotierter GCP-Schicht klein und steigt mit höherer GBP-Dotierungskonzentration an. Die gemessenen Leitfähigkeiten liegen auch bei den höchsten vermessenen GBP-Dotierungskonzentrationen nicht in Größenordnungen die man von einem guten Dotierstoff erwarten würde (1E-5 bis 1E-3 S/m).

Zusammen mit den IV-Kennlinien aus II.A lässt sich schließen, dass die mit GBP dotierten Schichten zwar eine gute Ladungsträgerinjektion und Stromtragfähigkeit aufweisen, die Leitfähigkeit bei sehr niedrigen Feldern aber nur gering verbessert wird. Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Dotierstoffen handelt sich also um eine Substanzklasse, welche die Ladungsträgerinjektion verbessern können.

Ohne durch die dargestellten Leitfähigkeitswerte gebunden zu sein, kann nicht ausgeschlossen werden, dass mit höherer GBP-Dotierungskonzentration Schichten mit noch höherer Leitfähigkeit hergestellt werden können.

II.C Absorptionsspektren

Zur Bestimmung der Emissions- und Reflexionsspektren unterschiedlichen Dotierungs-Zusammensetzungen wurden Schichten mit unterschiedlichen GBP-Dotierungskonzentrationen analog zu I.C-1 auf Quarzglasscheiben abgeschieden. Diese Proben sind
5 ohne elektrische Kontakte ausgeführt und dienen nur zur Messung der optischen Schichteigenschaften.

Die Absorptionsspektren (siehe Fig. 3) der Schichten mit unterschiedlichen GBP-Dotierungskonzentrationen zeigen, dass
10 sich die Absorption mit steigenden GBP-Dotierungskonzentrationen im sichtbaren Bereich von 400-700 nm stark erhöht. Diese Erhöhung wird besonders im blau-grünen Bereich von 400-550 nm deutlich, was dazu führt, dass die Schicht deutlich rot auf das menschliche Auge wirkt. Ohne
15 durch die Theorie gebunden zu sein liegt die Erhöhung der Absorption mit steigender GBP-Dotierungskonzentration einerseits möglicherweise an der Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen und andererseits an der rötlichen Grundfarbe des GBPs.

20

II.D Photolumineszenz-Spektren (PL-Spektren)

Die in II.C hergestellten Quarzglasscheiben wurden mittels der Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Der Vergleich der PL-Spektren reiner BCP-Schichten mit GBP-dotierten BCP-Schichten zeigt, dass
25 sich das Emissionsmaximum von 396 nm auf 383 nm verschiebt. Außerdem bildet sich für die mit GPB-dotierten Schichten bei 480-540 nm ein deutlicher zweiter Peak aus, welcher mit steigender GBP-Dotierungskonzentration ausgeprägter wird. Ohne
30 durch die Theorie gebunden zu sein wird die Verschiebung des Emissionsmaximums auf die Bildung von Charge-Transfer Komplexen zurückgeführt, während der zweite Peak auf das GBP zurück zu führen ist. Die hohe Emission kann sich insbesondere positiv für organische Photodetektoren und Solarzellen auswirken.

35

II.E Reflexions-Spektren

Die in II.C hergestellten Quarzglasscheiben wurden mittels der Reflexions-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der

Reflexions-Spektren sind in Fig. 5 dargestellt. Der Vergleich der Reflexionsspektren reiner BCP-Schichten mit GBP-dotierten BCP-Schichten zeigt eine GBP-konzentrationsabhängige Abnahme der Reflexion im blau-grünen Wellenlängenbereich (420-550nm),
5 wohingegen die Reflexion im roten Bereich GBP-konzentrationsunabhängig ist. Rein optisch zeigt sich das auch an den Schichten, deren Farbton für das menschliche Auge mit steigender GBP-Konzentration immer dunkler und roter wird.

10

II.F Cyclovoltametrie (CV) Messung

0,8±0,1 mg GBP wurden in 986,7±0,1 mg Dimethylformamid gelöst und mit 67,2±0,1 mg Tetrabutylammoniumtriflat als Leitsalz versetzt. Alle Komponenten waren vollständig gelöst. Drei
15 Platindrähte dienten als Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Eine Strom-Spannungskennlinie wurde zwischen -3 V und 1 V bezogen auf die Referenzelektrode aufgenommen. Ferrocen diente als Referenz zur Eichung der Spannungsachse. Der Onset der ersten Ein-Elektronenoxidation wurde zu +0,05 V gegen
20 Normalwasserstoffelektrode (-4,45 eV vs. Vakuumlevel). Der Onset der entsprechenden Reduktion wurde zu +0,22 V gegen Normalwasserstoffelektrode (-4,62 eV vs. Vakuumlevel) bestimmt. Der Durchschnittswert ergibt eine HOMO-Lage von -4,53 eV.

25

Dies zeigt beispielhaft das Potential dieser Verbindungsklasse auf. Obwohl das HOMO relativ tief liegt ist trotzdem eine Verbesserung der Leitfähigkeit, insbesondere der Injektion, beobachtbar.

30

III) Physikalische Charakterisierung der SED1-Dotanden

III.A Strom-Spannung-Kennlinien mit SED1 als Dotanden

35

Es werden Messergebnisse des Dotanden SED1 mit unterschiedlichen Elektronentransportmaterialien und unterschiedlichen

Schichtaufbauten vorgestellt. Die Messdaten werden an Bauteilen erhalten, welche nach I.C-2 hergestellt wurden.

5 **III.A-1 Strom-Spannung-Kennlinien Alq3 mit SED1**

Es werden 3 Proben eines 4 mm² großen Bauteils mit Alq3, einem Elektronentransportmaterial der Fa Sensient Imaging Technology GmbH, hergestellt. Für die Blindprobe wird eine 200 nm
10 dicke Alq3-Schicht, wie schon zuvor beschrieben, mittels Dampfphasenabscheidung auf einer ITO-Elektrode abgeschieden. Zusätzlich werden zwei weitere Proben, jeweils mit 5% und 10% SED1 bezogen auf die Verdampfungsrate des Alq3 mit eindo-
tiert. Die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Versuche sind in
15 Figur 7 dargestellt. Im Vergleich zu einer reinen Alq3-Schicht lässt sich in Abhängigkeit der Dotandenkonzentration ein höherer Ausgangsstrom feststellen, dies sowohl bei positivem wie auch negativem Spannungsverlauf bezogen auf die ITO-Elektrode. Die gute Effektivität des Dotanden lässt sich
20 für beide Dotanden-Konzentrationen auch aus dem symmetrischen Verlauf der Stromdichte/Spannungskurve ableiten.

Der Anstieg des Stromes bei niedrigen Spannungswerten (schwachem elektrischen Feld, siehe Figur 8) zeigt ein Ohmsches
25 Verhalten, welches sowohl für eine gute Dotierung des Halbleiters als auch für eine gute Dotierung der Grenzfläche Kathode/organische Phase spricht.

Insgesamt zeigt die Schicht mit der 10% Dotierung aufgrund
30 der höheren erreichten Stromdichten einen etwas besseren Verlauf als die Schicht mit dem 5%igen Dotandengehalt.

35 **III.A-2 Strom-Spannung-Kennlinien Alq3 mit SED1 mit/ohne SED1 Zwischenschicht**

Figur 9 zeigt die Strom/Spannungsverläufe von Bauteilen mit einer reinen Alq3-, einer Alq3- dotiert mit 5% SED1 und einem

Bauteil mit einer Alq₃- dotiert mit 5% SED1 und einer zusätzlichen 15 nm dicken SED1-Schicht, welche zwischen der Calcium-Kathode und dotierten Elektronentransportschicht abgeschieden wurde. Die einzelnen dotierten Schichten unterscheiden sich in ihren Strom/Spannungsverläufen nur unwesentlich. Dies bedeutet, dass die reine SED1-Schicht „unsichtbar“ und der Strom eine reine Funktion des Dotanden ist. Der Kurvenverlauf zeigt, dass SED1 Elektronen aus der Calcium-Kathode injiziert werden. Dieses wiederum ist ein Indiz für die guten elektronenabgebenden Eigenschaften des SED1 innerhalb eines elektronischen Bauteils und für die guten dotierenden Eigenschaften des SED1 für Elektronentransportmaterialien im Allgemeinen.

15

III.A-3 Strom-Spannung-Kennlinien ETM-036 mit SED1

Figur 10 zeigt die Strom/Spannungskennlinien eines 4mm² großen Bauteils mit einer 200 nm dicken ETM-036 Schicht (ETM-036 ist ein Elektronentransportmaterial der Fa. Merck OLED Materials GmbH respektive Merck KGaA) mit und ohne SED1 als Dotanden. Im Vergleich zu einer reinen ETM-036-Schicht lässt sich für die mit 5% SED1 dotierte Schicht ein höherer Ausgangsstrom feststellen, dies sowohl bei positivem wie auch negativem Spannungsverlauf bezogen auf die ITO-Elektrode

Der Anstieg des Stromes bei niedrigen Spannungswerten (schwachem elektrischen Feld, siehe Figur 11) zeigt ein Ohmsches Verhalten, welches sowohl für eine gute Dotierung des Halbleiters als auch für eine gute Dotierung der Grenzfläche Kathode/organische Phase spricht.

30

III.A-4 Strom-Spannung-Kennlinien TMM-004 mit SED1

Figur 12 zeigt die Strom/Spannungskennlinien eines 4mm² gro-
5 ßen Bauteils mit einer 200 nm dicken TMM-004 Schicht (TMM-004
ist ein Triplet-host und ein Elektronentransportmaterial der
Fa. Merck OLED Materials GmbH respektive Merck KGaA) mit und
ohne SED1 als Dotanden. Im Vergleich zu einer reinen TMM-004-
Schicht lässt sich für die mit 5% SED1 dotierte Schicht ein
10 höherer Ausgangsstrom feststellen, dies sowohl bei positivem
wie auch negativem Spannungsverlauf bezogen auf die ITO-
Elektrode.

Der Anstieg des Stromes bei niedrigen Spannungswerten (schwa-
15 chem elektrischen Feld, siehe Figur 13) zeigt ein Ohmsches
Verhalten, welches sowohl für eine gute Dotierung des Halb-
leiters als auch für eine gute Dotierung der Grenzfläche Ka-
thode/organische Phase spricht.

20

III.B Absorptionsspektren SED1

Unter denselben Versuchsbedingungen und demselben Schichtauf-
bau wie in Beispiel III.A-3 geschildert wird ein Quarzglas
25 als Substrat beschichtet. Der Aufbau weist keine elektrischen
Kontaktschichten auf und wurde nur zur Bestimmung der opti-
schen Eigenschaften gewählt. Figur 14 zeigt die Absorptions-
eigenschaften einer ETM-03- und einer mit 5% SED1 dotierten
ETM-03-Schicht. Beide Schichten zeigen ein Absorptionsmaximum
30 um 354 nm, mit einer geringeren absoluten Absorption der do-
tierten ETM-03-Schicht. Die Abnahme der Absorption korreliert
mit der Konzentration an ETM-03, welches dafür spricht, dass
die Absorption bei diesen Wellenlängen hauptsächlich durch
das Elektronentransportmaterial bestimmt wird.

35

In einem höheren Wellenlängenbereich ab ca. 535 nm zeigt sich
eine höhere Absorption der SED1 dotierten Schicht. Dies kann
auf die Bildung schwacher Charge-Transfer Komplexe zwischen

dem Dotanden und dem Elektronentransporter hindeuten. Dies wiederum ist ein sehr starkes Indiz für einen Dotiereffekt. Somit ergibt sich eine gute Übereinstimmung der optischen mit den elektrischen Messungen.

Patentansprüche

1. Organisch elektronisches Bauelement umfassend mindestens zwei Elektroden und eine organische Elektronentransportschicht enthaltend einen organischen n-Dotanden, dadurch gekennzeichnet, dass der n-Dotand mindestens zwei über eine Brücke (B) verbundene, cyclische Carben-Gruppen (QX) enthält, welche bei elektronischer Anregung der Verbindung nicht dissoziieren und mindestens ein Carben-Grundkörper dabei aromatisiert und die Carben-Gruppen nicht über einen Metall-Liganden direkt miteinander verbunden sind.
2. Organisch elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Carben-Gruppen des organischen n-Dotanden durch eine Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind.
3. Organisch elektronisches Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke (B) des organischen n-Dotanden mindestens ein chinoides Ringsystem enthält.
4. Organisch elektronisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine der Carben-Gruppen des organischen n-Dotanden einen 5- oder 6-Ring enthält, welcher mindestens 1 Heteroatom aufweist.
5. Organisch elektronisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass beide Carben-Gruppen des organischen n-Dotanden gleich aufgebaut sind und jeweils mindestens einen 5- oder 6-Ring enthalten.
6. Organisch elektronisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens

eine der Carben-Gruppen des organischen n-Dotanden ein Tetrazinodihetaren enthält.

- 5 7. Organisch elektronisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass der organische n-Dotand ein Bis-Pyran enthält.
- 10 8. Organisch elektronisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass der organische n-Dotand 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyran enthält.
- 15 9. Organisch elektronisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass der organische n-Dotand N,N,N',N'-Tetramethyl-7,8-dihydro-6H-dipyrido[1,2-a;2',1'-c][1,4]diazepin-2,12-diamin (SED1) enthält.
- 20 10. Organische Elektronentransportschicht enthaltend einen organischen n-Dotanden, dadurch gekennzeichnet, dass der n-Dotand mindestens zwei über eine Brücke (B) verbundene, cyclische Carben-Gruppen (QX) enthält, welche bei elektronischer Anregung der Verbindung nicht dissoziieren und mindestens ein Carben-Grundkörper dabei aromatisiert und die Carben-Gruppen nicht über einen Metall-Liganden direkt miteinander verbunden sind..
- 25 30 11. Organischer Elektronentransportschicht n-Dotand, gekennzeichnet dadurch, dass der n-Dotand mindestens zwei über eine Brücke (B) verbundene, cyclische Carben-Gruppen (QX) enthält, welche bei elektronischer Anregung der Verbindung nicht dissoziieren und mindestens ein Carben-Grundkörper dabei aromatisiert und die Carben-Gruppen nicht über einen Metall-Liganden direkt miteinander verbunden sind.
- 35

FIG 1

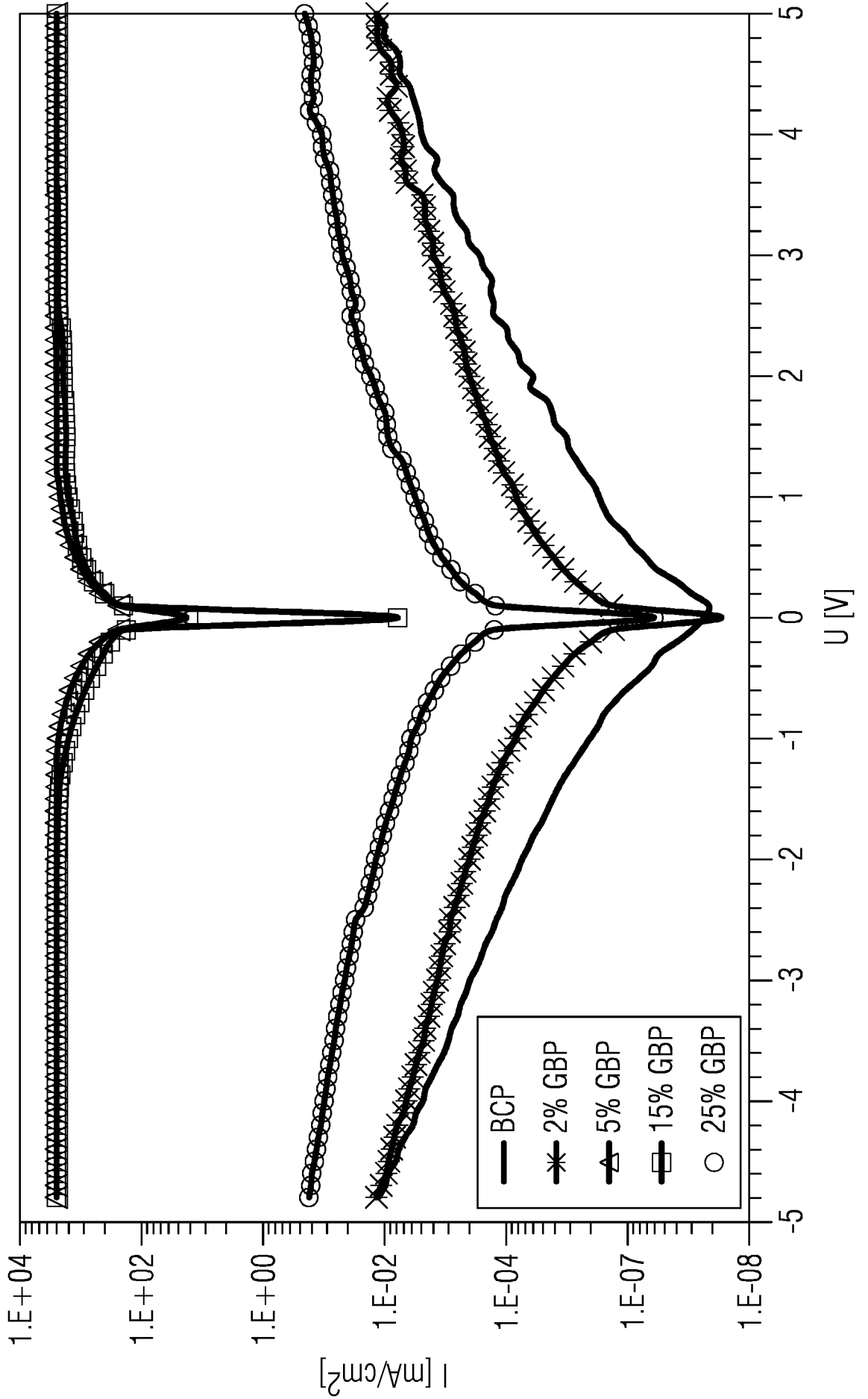


FIG 2

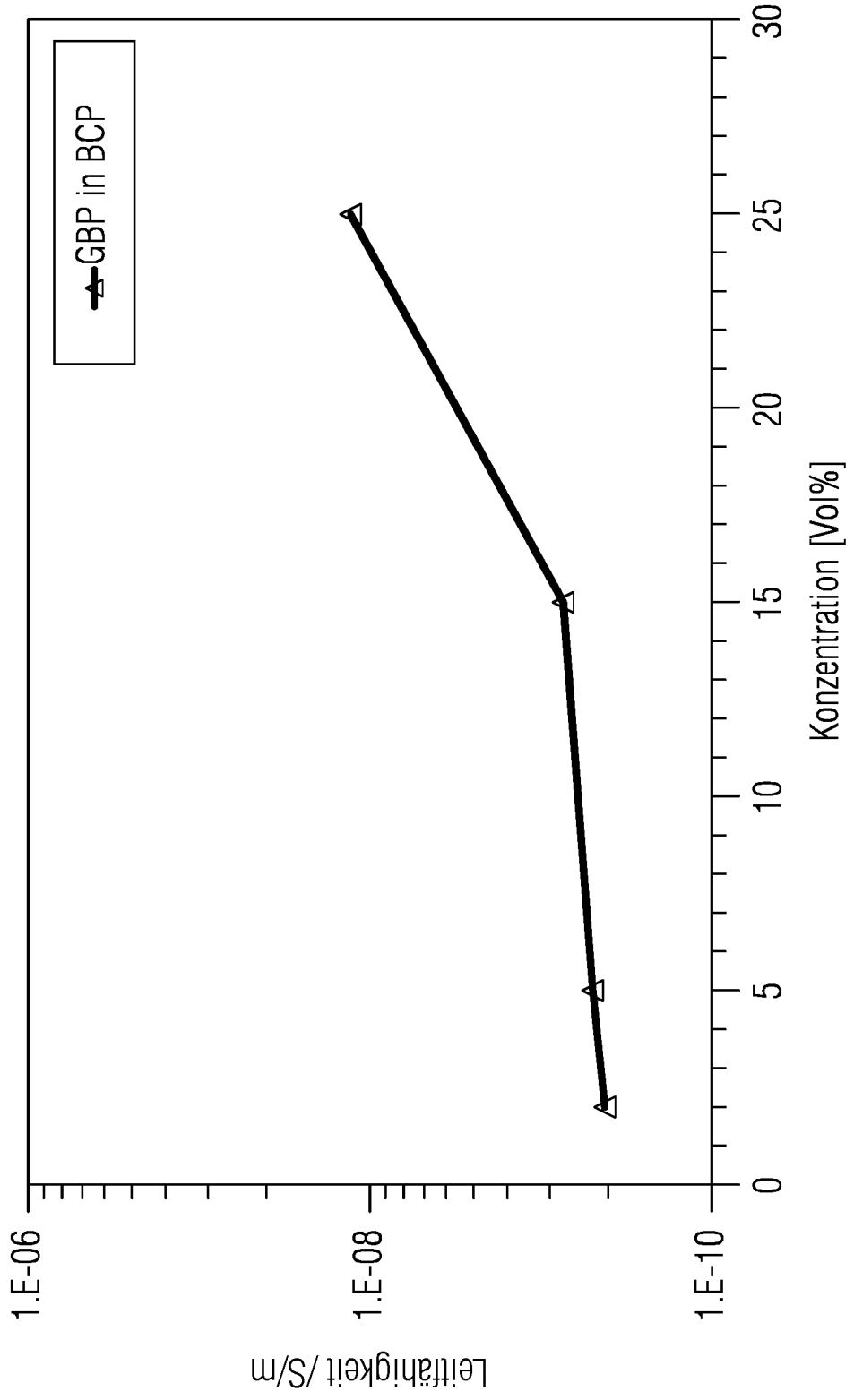
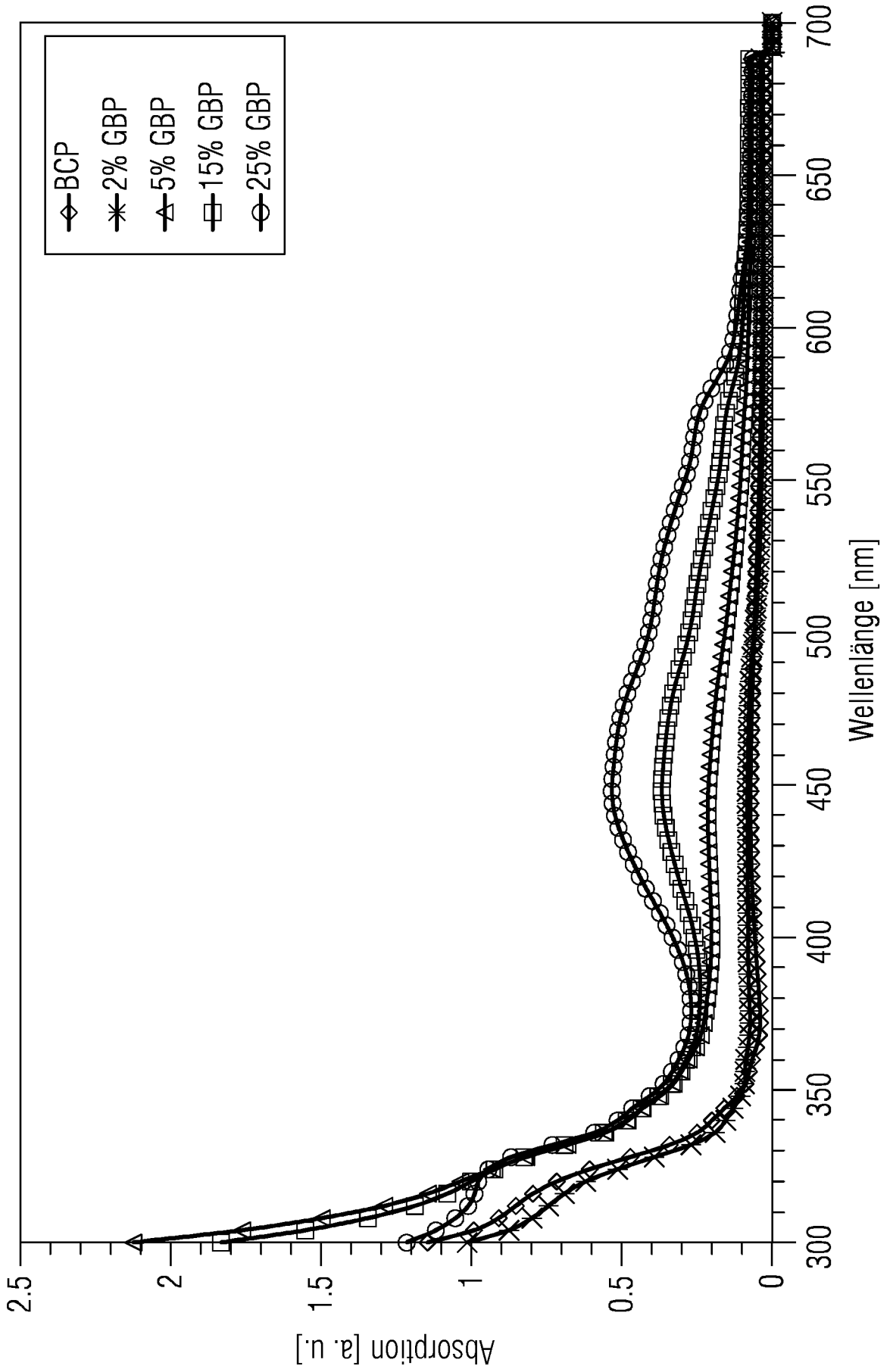


FIG 3



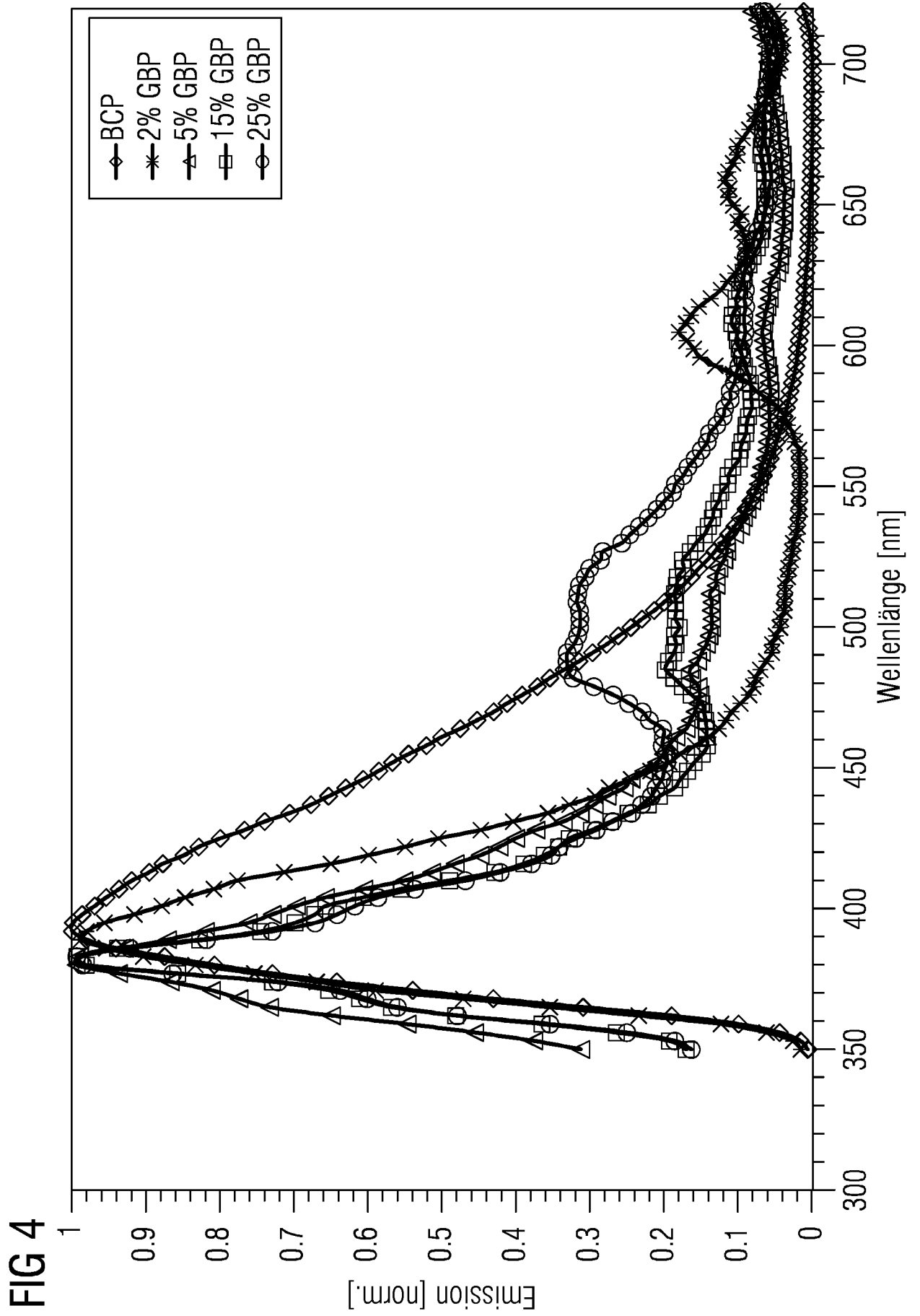


FIG 5

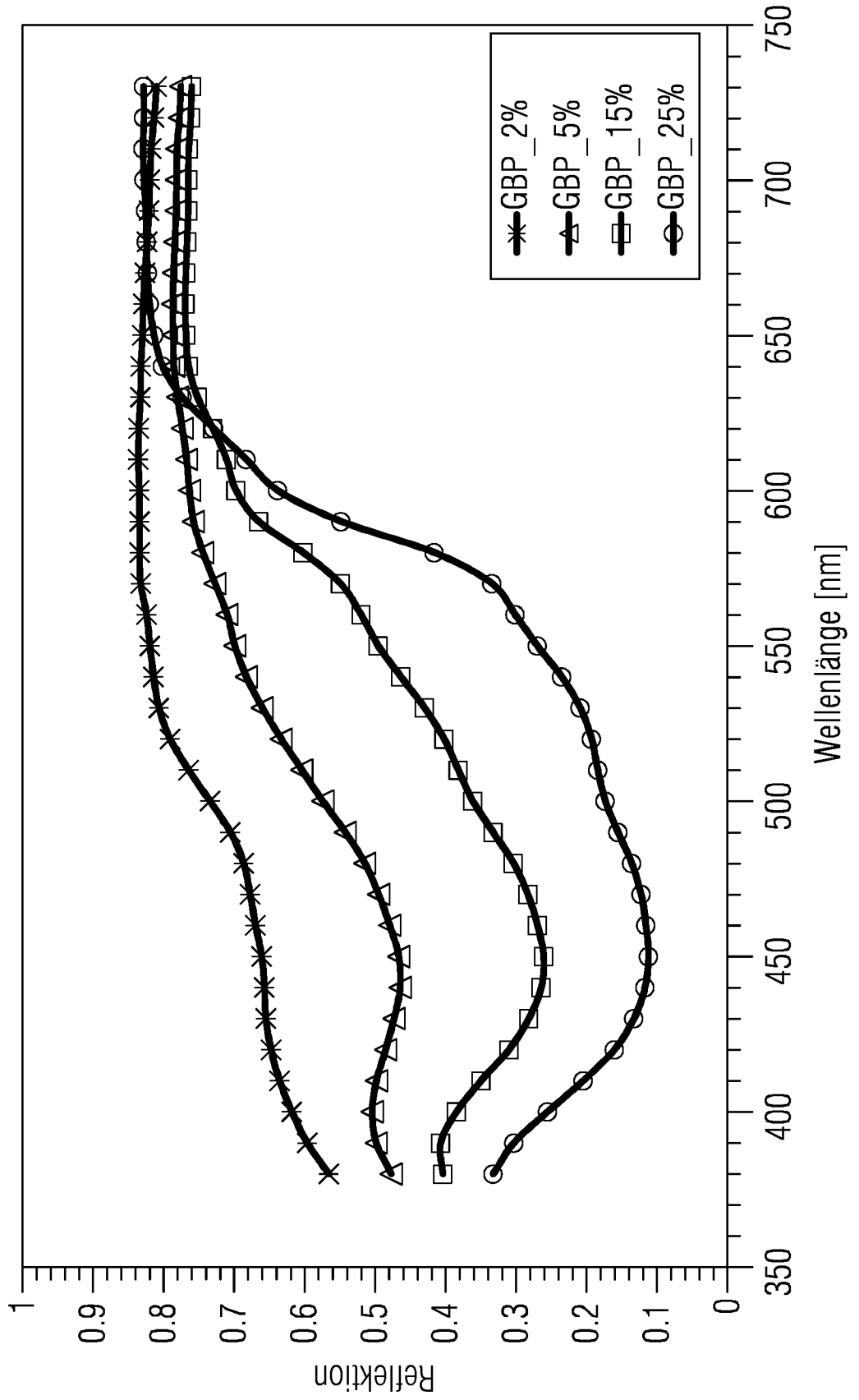


FIG 6

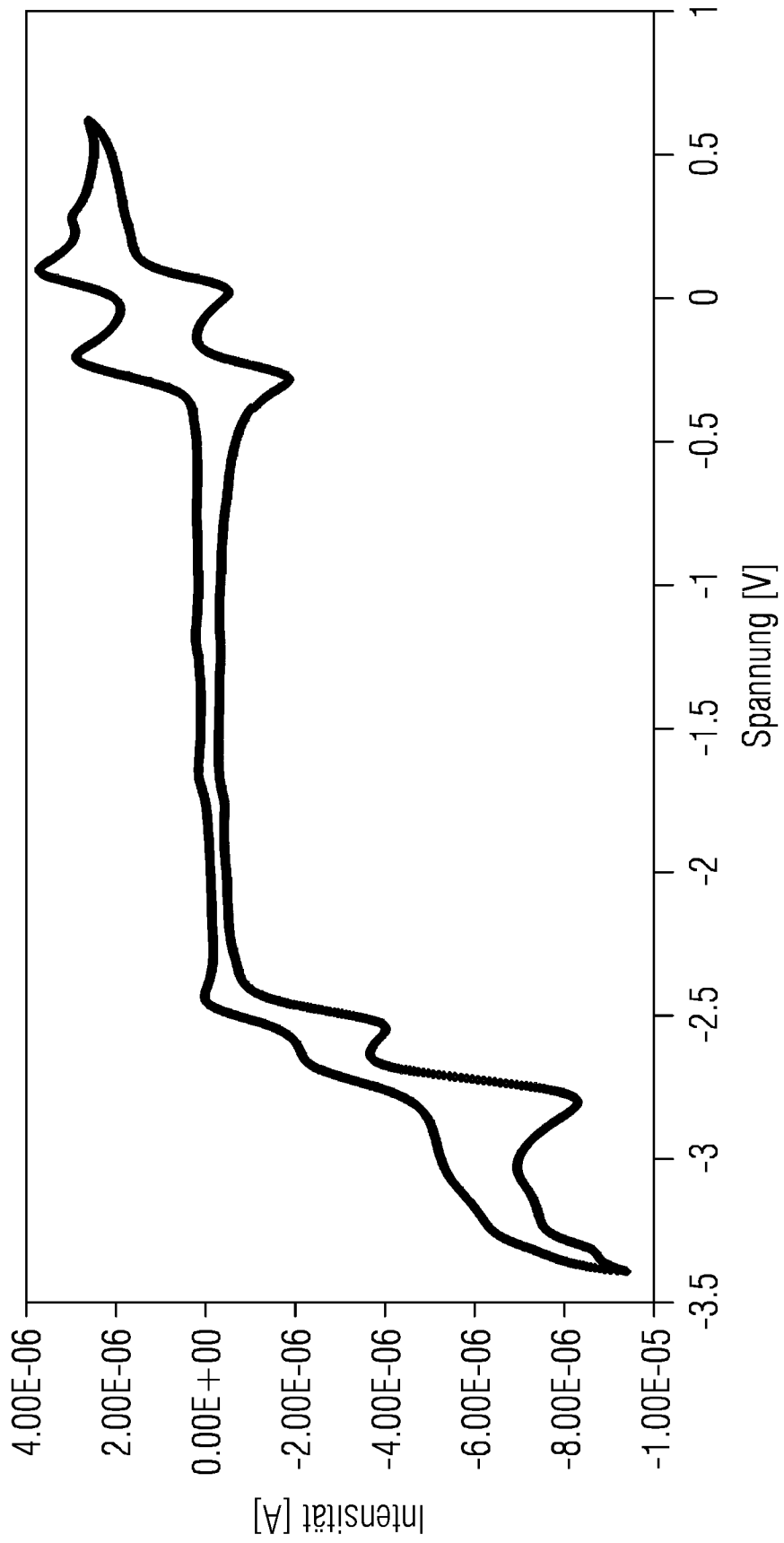


FIG 7

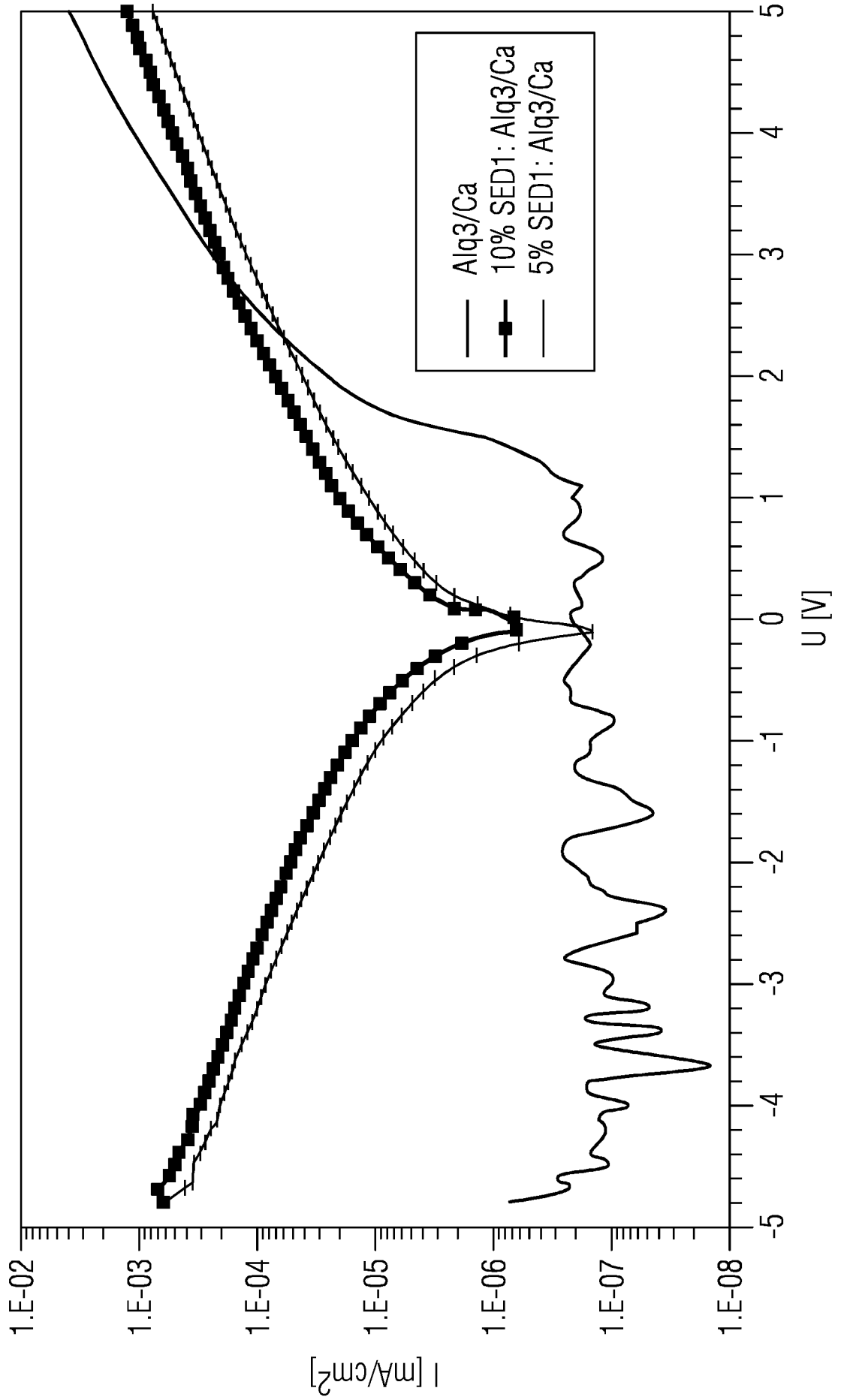


FIG 8

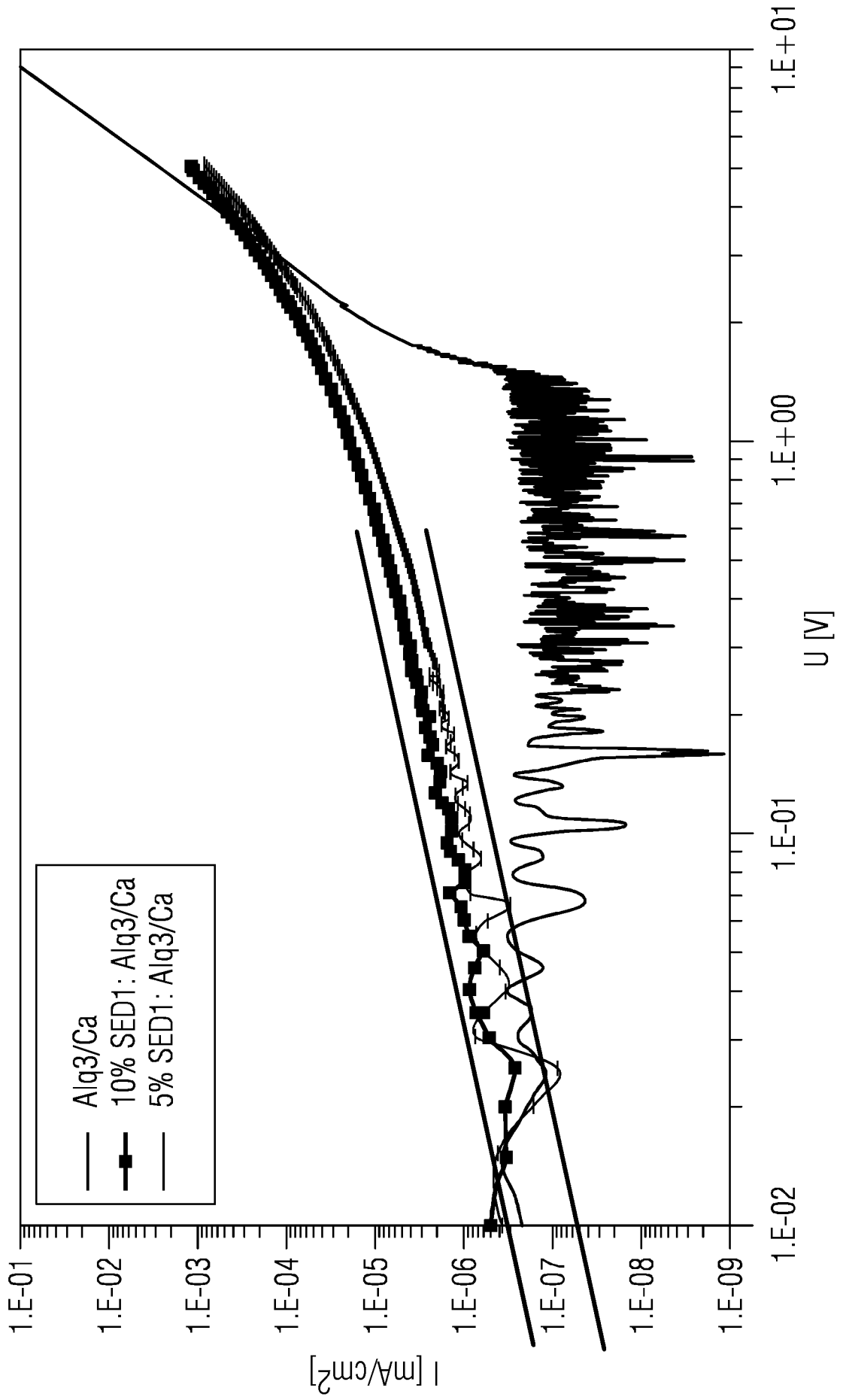


FIG 9

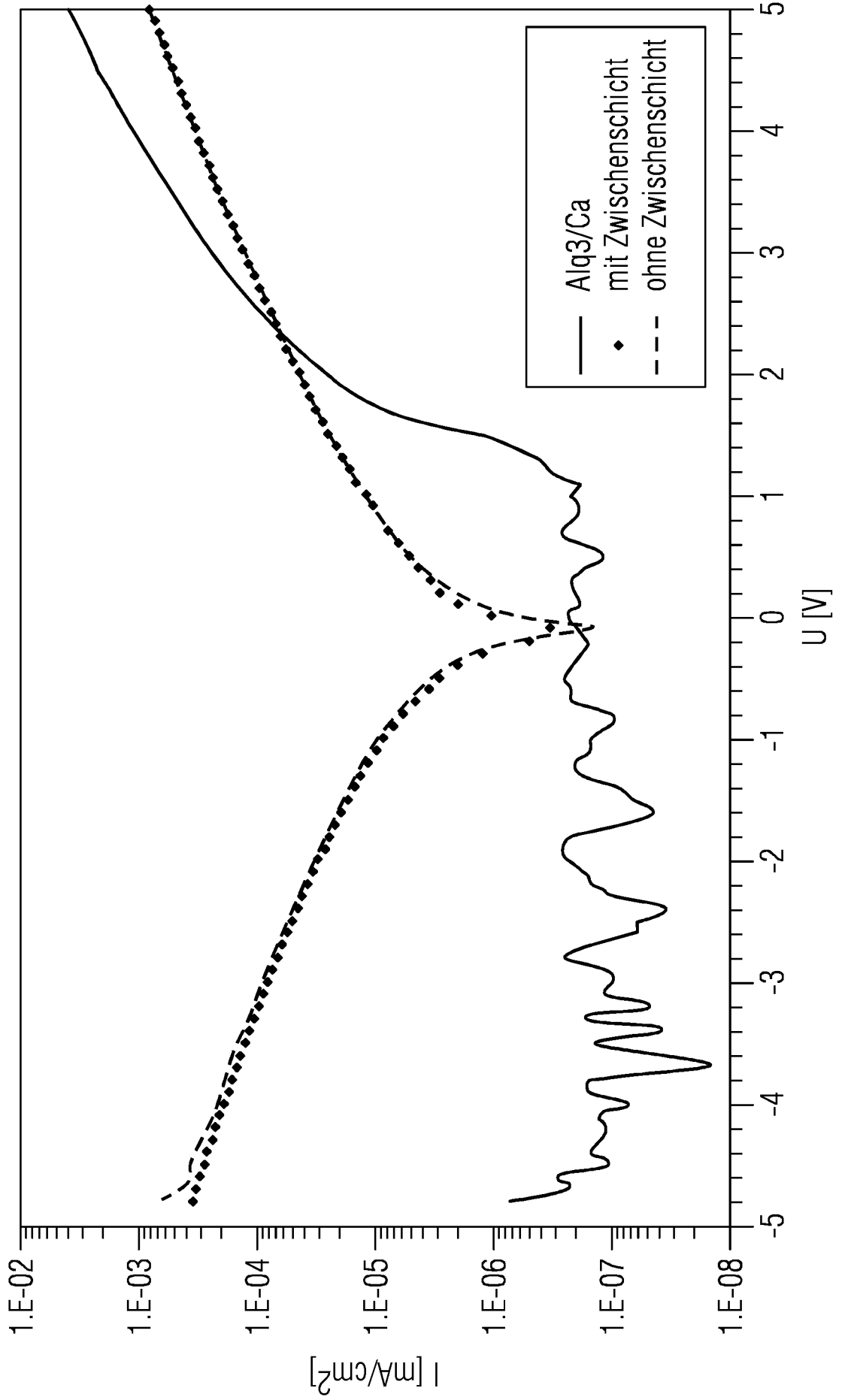


FIG 10

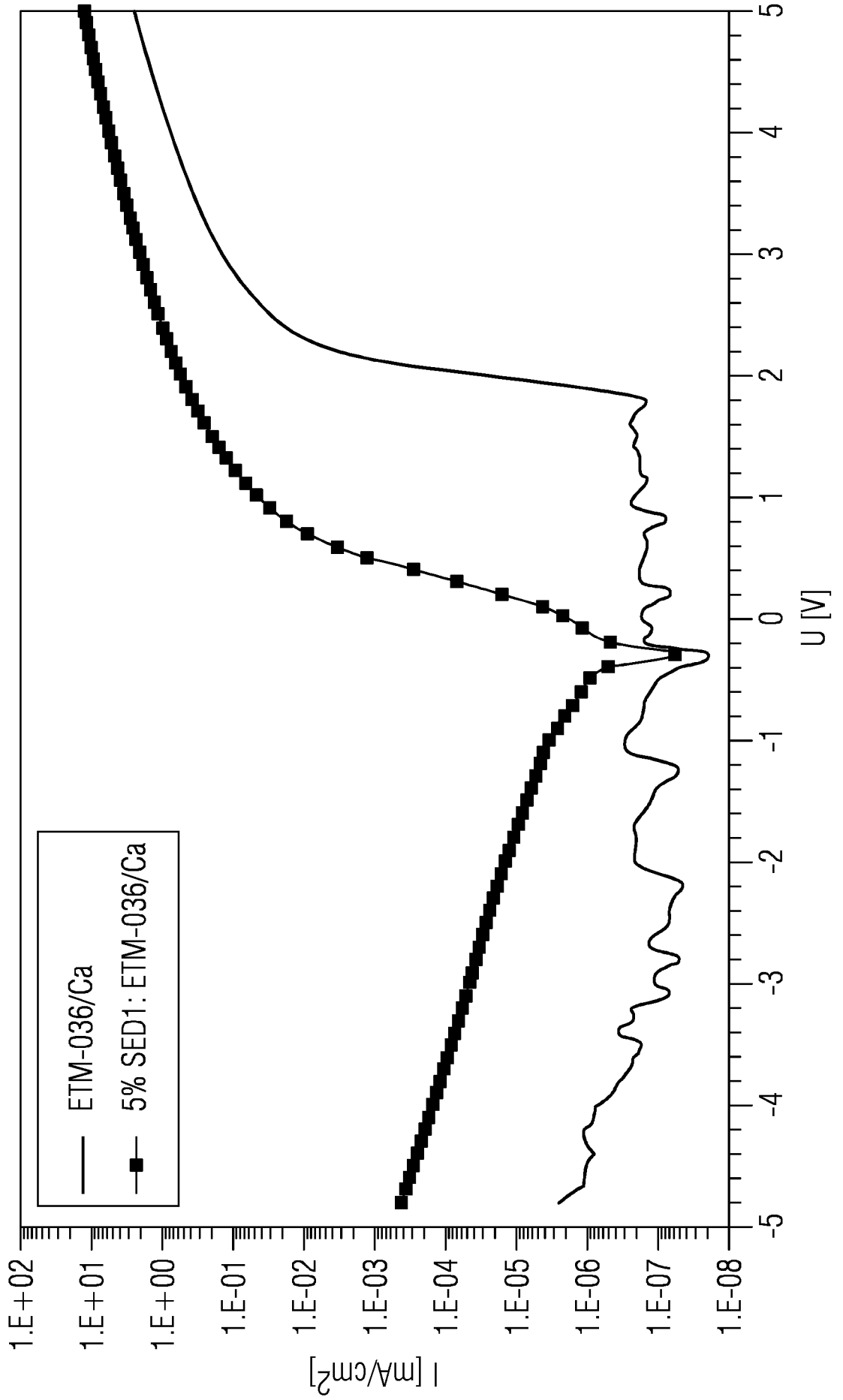


FIG 11

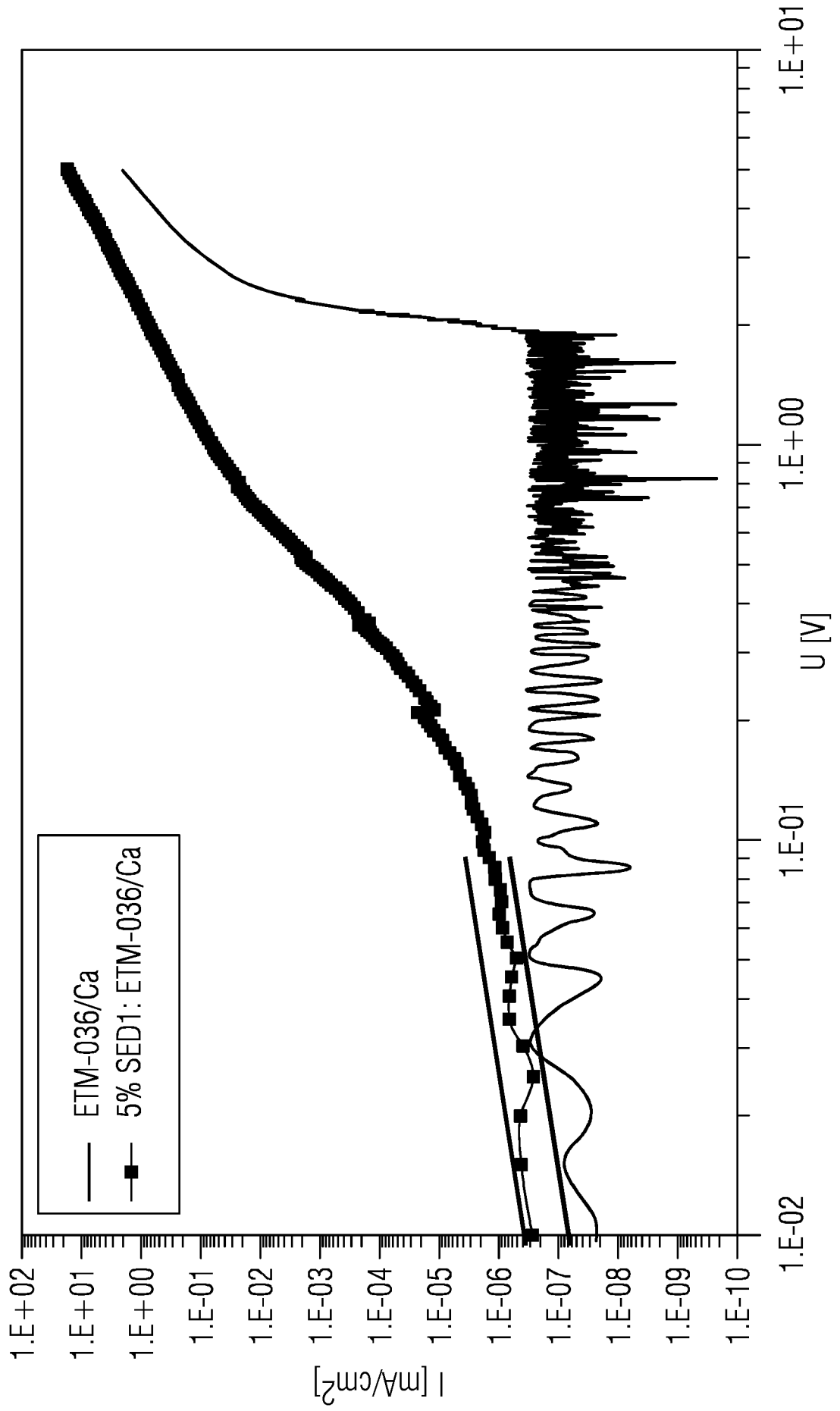


FIG 12

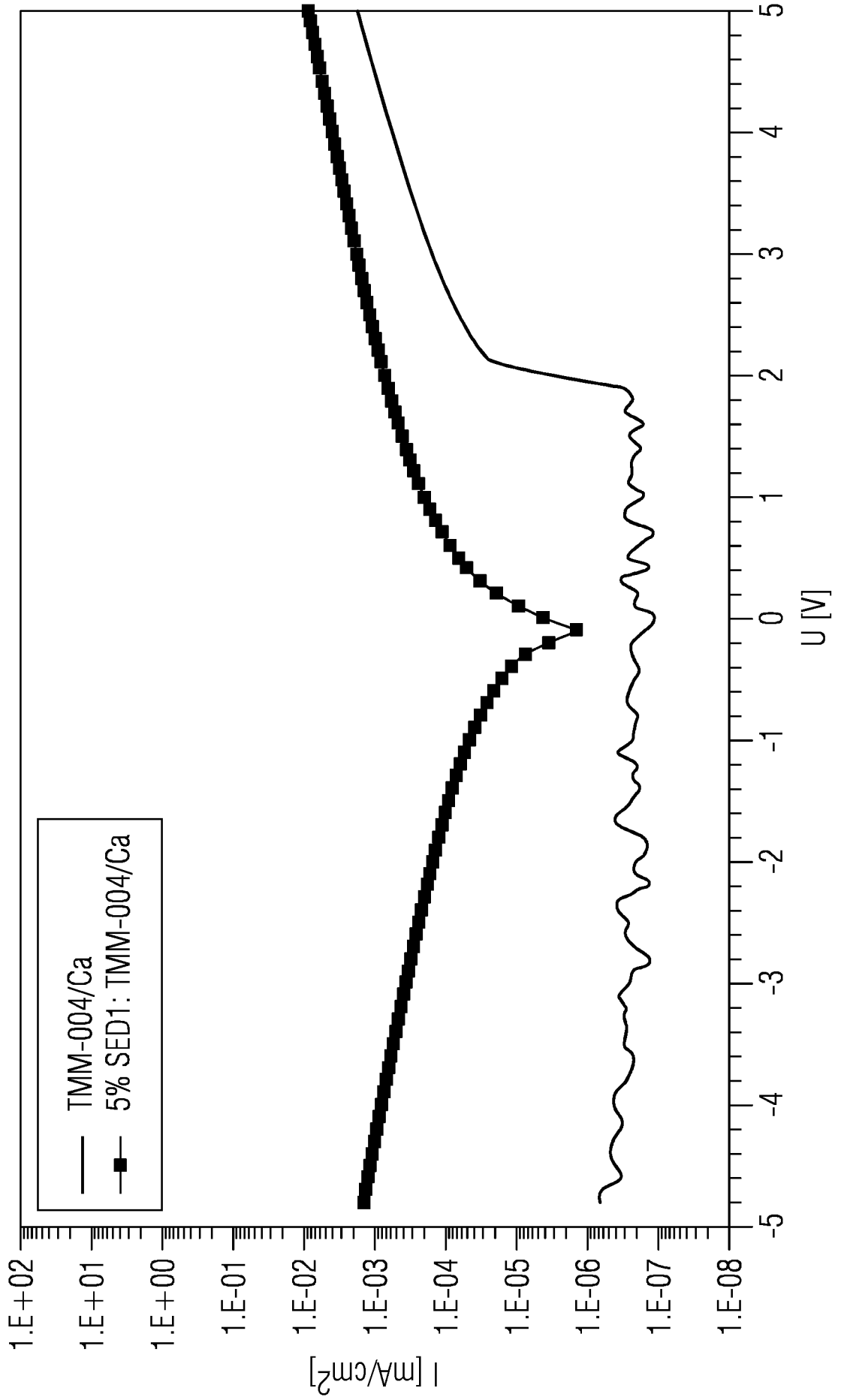
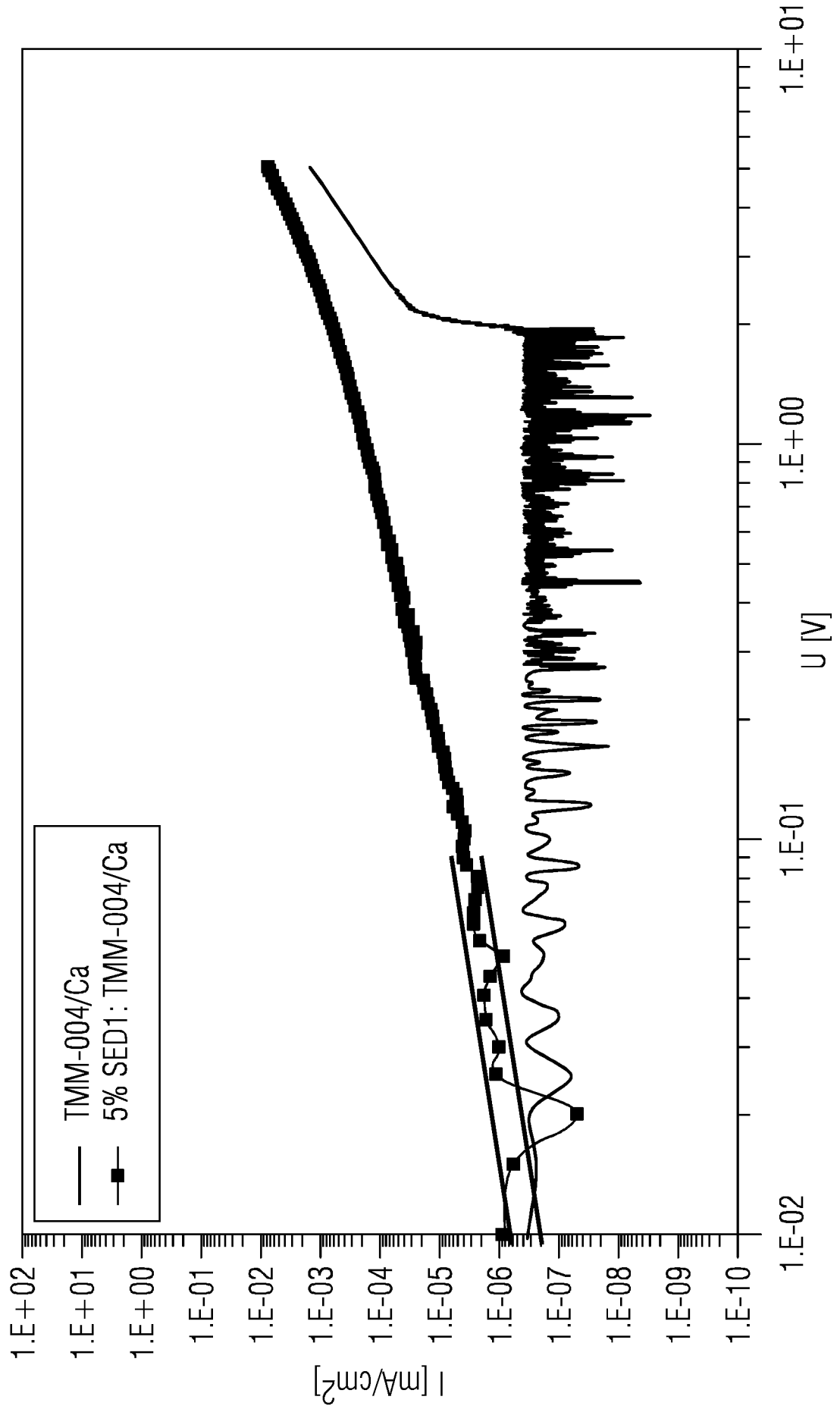


FIG 13



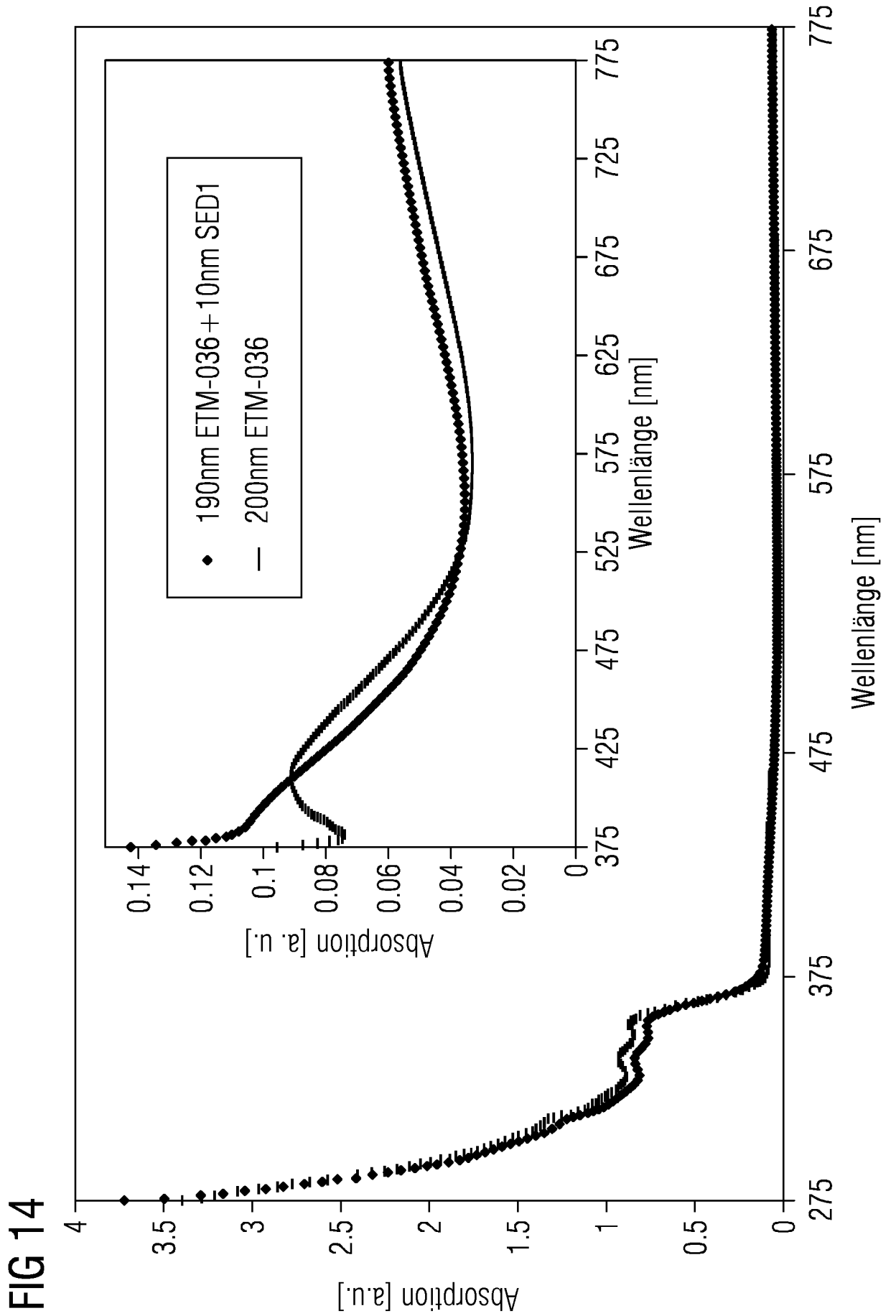


FIG 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/057293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/00 H01L51/54 H01L51/10 H01L51/46 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DE 10 2009 057212 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 9 June 2011 (2011-06-09)	1-5,10, 11		
Y	paragraph [0048] - paragraph [0049]; figure 1 paragraph [0027]	6,9		
X	----- EP 1 104 036 A2 (CANON KK [JP]) 30 May 2001 (2001-05-30) paragraphs [0065] - [0066] paragraph [0044] paragraph [0047] -----	1-5,7,8, 10,11		
	-/--			
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
22 May 2013	29/05/2013			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Beierlein, Udo			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/057293

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	T. EICHENBERGER ET AL: "Neue Heterocyclen: Über Tetrazinodi(heteroarene). Synthese und Struktur", HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 69, 25 October 1986 (1986-10-25), pages 1521-1530, XP055063559, cited in the application page 1525, paragraph 3 -----	6
Y	PHILLIP I. JOLLY ET AL: "Reactions of triflate esters and triflamides with an organic neutral super-electron-donor", ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, vol. 10, no. 30, 22 February 2012 (2012-02-22), page 5807, XP055063427, ISSN: 1477-0520, DOI: 10.1039/c2ob25116g compound 13 -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/057293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102009057212 A1	09-06-2011	NONE	
EP 1104036 A2	30-05-2001	EP 1104036 A2	30-05-2001
		US 6645579 B1	11-11-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/057293

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01L51/00 H01L51/54 H01L51/10 H01L51/46
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes 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, COMPENDEX, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2009 057212 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 9. Juni 2011 (2011-06-09)	1-5, 10, 11
Y	Absatz [0048] - Absatz [0049]; Abbildung 1 Absatz [0027]	6, 9
X	EP 1 104 036 A2 (CANON KK [JP]) 30. Mai 2001 (2001-05-30) Absätze [0065] - [0066] Absatz [0044] Absatz [0047]	1-5, 7, 8, 10, 11
	----- -/-	

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

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
22. Mai 2013	29/05/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Beierlein, Udo

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/057293

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>T. EICHENBERGER ET AL: "Neue Heterocyclen: Über Tetrazinodi(heteroarene). Synthese und Struktur", HELVETICA CHIMICA ACTA, Bd. 69, 25. Oktober 1986 (1986-10-25), Seiten 1521-1530, XP055063559, in der Anmeldung erwähnt Seite 1525, Absatz 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	6
Y	<p>PHILLIP I. JOLLY ET AL: "Reactions of triflate esters and triflamides with an organic neutral super-electron-donor", ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, Bd. 10, Nr. 30, 22. Februar 2012 (2012-02-22), Seite 5807, XP055063427, ISSN: 1477-0520, DOI: 10.1039/c2ob25116g Verbindung 13</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/057293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009057212 A1	09-06-2011	KEINE	

EP 1104036	A2	EP 1104036 A2	30-05-2001
		US 6645579 B1	11-11-2003
