



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 018 456 A1** 2008.10.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 018 456.7**

(22) Anmeldetag: **19.04.2007**

(43) Offenlegungstag: **23.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 9/90** (2006.01)

C07F 9/00 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C07C 395/00 (2006.01)

C07C 391/00 (2006.01)

C07C 381/00 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

(71) Anmelder:

Novalad AG, 01307 Dresden, DE

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(72) Erfinder:

Zeika, Olaf, 01187 Dresden, DE; Limmert, Michael,

01277 Dresden, DE; Willmann, Steffen, 01277

Dresden, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 14 92 405 A1

DE 12 76 642 A1

Journal of Fluorine Chemistry (2003), 121(2), 131-134, abstract, CAPLUS;

Journal of Fluorine Chemistry (2006), 127(2), 213-217, abstract, CAPLUS;

Abstracts of Papers, 220 th ACS National Meeting, Washington, DC, US, August 20-24, 2000 (2000)

INOR

-172, abstract CAPLUS;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide, Verwendung von Hauptgruppenelementhalogeniden und/oder -pseudohalogeniden, organisches halbleitendes Matrixmaterial, elektronische und optoelektronische Bauelemente**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide, die Verwendung von Hauptgruppenelementhalogeniden und -pseudohalogeniden als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektionsschicht, als Löcherblockerschicht, als Elektrodenmaterial, als Transportmaterial selbst, als Speichermaterial in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen sowie ein organisches halbleitendes Material und elektronische oder optoelektronische Bauelemente.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide, die Verwendung von Hauptgruppenelementhalogeniden und/oder -pseudohalogeniden als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektionsschicht, als Löcherblockerschicht, als Elektrodenmaterial, als Transportmaterial selbst, als Speichermaterial in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, sowie ein organisches halbleitendes Material und elektronische oder optoelektronische Bauelemente.

[0002] Es ist bekannt organische Halbleiter durch Dotierung hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften, insbesondere ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu verändern, wie dies auch bei anorganischen Halbleitern wie Siliciumhalbleitern der Fall ist. Hierbei wird durch Erzeugung von Ladungsträgern im Matrixmaterial eine Erhöhung der zunächst recht niedrigen Leitfähigkeit sowie je nach Art des verwendeten Dotanden eine Veränderung im Fermi-Niveau des Halbleiters erreicht. Eine Dotierung führt hierbei zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten, wodurch ohmsche Verluste verringert werden, und zu einem verbesserten Übergang der Ladungsträger zwischen Kontakten und organischer Schicht. Anorganische Dotanden wie Alkalimetalle (z. B. Cäsium) oder Lewis-Säuren (z. B. FeCl_3 , SbCl_5) sind bei organischen Matrixmaterialien aufgrund ihrer hohen Diffusionskoeffizienten meist nachteilig, da die Funktion und Stabilität der elektronischen Bauelemente beeinträchtigt wird, siehe D. Oeter, Ch. Ziegler, W. Göpel *Synthetic Metals* (1993) 61 147–50; Y. Yamamoto et al. (1965) 2015, J. Kido et al. *Jpn J. Appl. Phys.* 41 (2002) L358–60. Überdies weisen letztere Dotanden einen so hohen Dampfdruck auf, dass ein technischer Einsatz sehr fraglich ist. Außerdem sind die Reduktionspotentiale dieser Verbindungen oft zu niedrig, um technisch wirklich interessante Lochleiternaterialien zu dotieren. Zusätzlich erschwert das äußerst aggressive Reaktionsverhalten dieser Dotanden eine technische Anwendung.

[0003] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen bereitzustellen, die als Dotand, als Ladungsinjektionsschicht, als Löcherblockerschicht, als Elektrodenmaterial, als Transportmaterial selbst oder als Speichermaterial eingesetzt werden können. Vorzugsweise sollen die Verbindungen ausreichend hohe Reduktionspotentiale aufweisen, ohne störende Einflüsse auf das Matrixmaterial sein und eine wirksame Erhöhung der Ladungsträgeranzahl im Matrixmaterial bereitstellen und vergleichsweise einfach handhabbar sein.

[0004] Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung liegen in der Verwendung von entsprechenden Verbindungen als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektionsschicht, als Elektrodenmaterial, als Transportmaterial selbst sowie als Speichermaterial in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, sowie in der Bereitstellung von organischen halbleitenden Materialien und von elektronischen Bauelementen oder optoelektronischen Bauelementen, in denen die offenbarten Verbindungen verwendet werden können.

[0005] Die erste Aufgabe wird durch die Verbindungen gemäß Anspruch 1 gelöst. Die weiteren Aufgaben werden durch die Gegenstände der weiteren unabhängigen Ansprüche gelöst, während bevorzugte Ausführungsformen in den Unteransprüchen wiedergegeben sind.

[0006] In bezug auf die in den Ansprüchen gezeigte Struktur der Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide ist festzuhalten, daß diese Verbindungen zumindest einen Rest R aufweisen, so daß $n > 1$ ist.

[0007] Entsprechend der Wertigkeit der Hauptgruppenelemente können zum Beispiel folgende Unterstrukturen unter die in den Ansprüchen gezeigte Struktur fallen:

Wenn das Zentralatom M beispielsweise S, Se oder Te ist, so kann sich eine Struktur $\text{R}_{1-6}\text{-M-X}_0\text{-5}$ ergeben. Wenn das Zentralatom M beispielsweise P, As, Sb oder Bi ist, so kann sich eine Struktur $\text{R}_{1-5}\text{-M-X}_{0-4}$ ergeben. Wenn das Zentralatom M beispielsweise Al, Ga, In, Tl, P, As, Sb oder Bi ist, ergibt sich eine Unterstruktur $\text{R}_{1-3}\text{-M-X}_{0-2}$. Wenn das Zentralatom M beispielsweise Si, Sn, S, Se, Te oder Pb ist, ergibt sich eine Unterstruktur $\text{R}_{1-4}\text{-M-X}_{0-3}$.

[0008] Diese Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide können auch als Löcherinjektionsschicht eingesetzt werden. So kann beispielsweise eine Schichtstruktur Anode/Akzeptor/Löchertransporter hergestellt werden. Dabei kann der Löchertransporter eine reine Schicht oder eine Mischschicht sein. Insbesondere kann der Löchertransporter ebenfalls mit einem Akzeptor dotiert sein. Die Anode kann beispielsweise ITO sein. Die Akzeptorschicht kann beispielsweise 0.5–100 nm dick sein.

[0009] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei erfindungsgemäßer Verwendung der offenbarten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide ein wesentlich stärkerer und/oder stabilerer Dotand als bei bisher bekannten Akzeptorverbindungen vorliegt, wobei die Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide in neutraler Form als p-Dotand gegenüber einem organischen halbleitenden Matrixmaterial eingesetzt werden. Das oben Gesagte gilt insbesondere für Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide. Insbesondere wird die Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten bei erfindungsgemäßer Verwendung wesentlich erhöht und/oder der Übergang der Ladungsträger zwischen den Kontakten und organischer Schicht bei Anwendungen als elektronisches Bauelement wesentlich verbessert. Ohne durch diese Vorstellung eingeschränkt zu sein, wird davon ausgegangen, dass bei erfindungsgemäßer Verwendung der Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide in einer dotierten Schicht CT-Komplexe gebildet werden, insbesondere durch den Transfer von mindestens einem Elektron vom jeweiligen umgebenden Matrixmaterial. Ebenso werden dabei Kationen des Matrixmaterials gebildet, die auf dem Matrixmaterial beweglich sind. Auf diese Weise gewinnt das Matrixmaterial eine Leitfähigkeit, die gegenüber der Leitfähigkeit des undotierten Matrixmaterials erhöht ist. Leitfähigkeiten von undotierten Matrixmaterialien sind in der Regel $< 10^{-8}$ S/cm, insbesondere häufig $< 10^{-10}$ S/cm. Es ist dabei darauf zu achten, dass die Matrixmaterialien eine genügend hohe Reinheit aufweisen. Solche Reinheiten sind mit herkömmlichen Methoden, zum Beispiel Gradientensublimation zu erreichen. Durch Dotierung lässt sich die Leitfähigkeit solcher Matrixmaterialien auf größer 10^{-8} S/cm, häufig $> 10^{-5}$ S/cm erhöhen. Dies gilt insbesondere für Matrixmaterialien, die ein Oxidationspotential von größer als $-0,5$ V vs. Fc/Fc⁺, bevorzugt größer 0 V vs. Fc/Fc⁺, insbesondere größer $+0,2$ V vs. Fc/Fc⁺ aufweisen. Die Angabe Fc/Fc⁺ bezieht sich auf ein Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium, das als Referenz in einer elektrochemischen Potentialbestimmung, zum Beispiel Zykelvoltammetrie, eingesetzt wird.

[0010] Erfindungsgemäß wurde ferner festgestellt, daß insbesondere die beschriebenen Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide auch als Injektionsschicht in elektronischen Bauteilen, vorzugsweise zwischen einer Elektrode und einer Halbleiterschicht, die auch dotiert sein kann, oder auch als Blockerschicht, vorzugsweise zwischen Emitter- und Transportschicht in elektronischen Bauelementen eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen weisen eine überraschend hohe Stabilität in Bezug auf ihre Reaktivität mit der Atmosphäre auf.

Darstellung der Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide

[0011] Die beschriebenen Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide lassen sich nach bekannten Verfahren synthetisieren. Die Synthese solcher Verbindungen ist beispielsweise in folgenden Literaturstellen beschrieben, die hiermit jeweils vollumfänglich als Referenz in der Anmeldung mit eingeschlossen sind. Es versteht sich, dass die genannten Literaturstellen nur beispielhaft angegeben sind. Die Darstellung von Alkyl- und/oder Heteroalkyl-substituierten Verbindungen ergibt sich in analoger Weise. Nach O. Glemser et al. lassen sich z. B. Triarylverbindungen des Arsens, des Phosphors und des Antimons aus den entsprechenden Grignardverbindungen und den Hauptgruppentrichloriden darstellen, s. *Angew. Chem.* (1964) 76 953; Alonso R. A. et al., *JOC* (1982) 47(1) 77–80; Fausett B. W. (2005) 70(12) 4851–3. Die so erhaltenen Triarylverbindungen können mit reinem oder gemischtem Dihalogen oder z. B. mit TeCl₄ zu Dihalogenetriarylverbindungen oxidiert werden, G. S. Harris, A. Kahn, I. Lennon *J. Fluorine Chem.* 37 (1987) 247–52; S. N. Bhattacharya, M. Singh *Indian J. Chem.* 16A (1978) 778–81; A. Ouchi et al. (1975) 74–99. Anschließend können die Halogenreste durch andere Halogen- oder Pseudohalogenreste substituiert werden, A. Otero, P. Royo *J. Organometallic Chem.* 154 (1978) 13–9, oder mittels Aryl- bzw. Heteroarylmatalen wie z. B. Phenyllithium in Pentaaryl- bzw. -hetarylverbindungen überführt werden, Barton D. H. R. et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1980) 17 827–9. Außerdem können die Triarylverbindungen auch mit den entsprechenden Trihalogenverbindungen zu Monohalogen- oder Pseudohalogenendiaryl- oder Diheteroarylhauptgruppenmetallverbindungen umgesetzt werden, Bamgboye T. T. *J. Organometallic Chem.* (1989) 362 (1–2) 77–85. Sauerstoff-verbrückte Arylhauptgruppenelementverbindungen sind von M. N. Gibbons and D. B. Sowerby beschrieben, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* (1994) 93–4 305–8. Sechsfach arylierte Tellurverbindungen können beispielsweise direkt aus Bromarylen und Tellurtetrachlorid in Gegenwart von Butyllithium hergestellt werden, siehe *Angew. Chem. Int. Edit.* 35(22) 2660–2 (1996); *Chem.- A European J.* 10(10) 2590–2600 (2004). Als Beispiel mit verbrückten Resten R können folgenden Literaturstellen benannt werden, *JACS* 128(21) 6778–9 (2006).

Synthese von Triaryl- bzw. -heteroarylantimondichloriden

Synthese von Tris(pentafluorphenyl)antimondichlorid

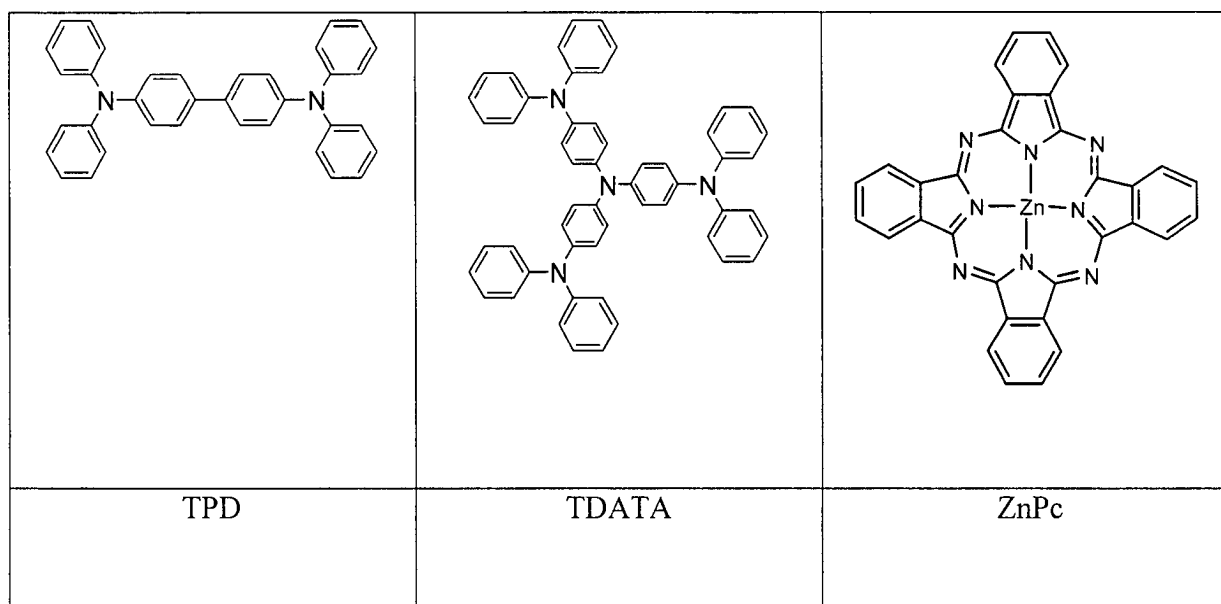
[0012] Zu einer Lösung von 1,5 mmol Tris(pentafluorphenyl)stilben in 10 ml Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 1,5 mmol Iodchlorid und 10 ml Acetonitril langsam zugetropft. Aus der braunen Lösung wurde nach Etherzugabe in 65% Ausbeute das weiße kristalline Produkt erhalten. Fp.: 242–4°C

Synthese von Tris(tetrafluorpyridyl)antimondichlorid

[0013] Zu einer Lösung von 1,5 mmol Tris(tetrafluorpyridyl)stilben in 10 ml Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 1,5 mmol Iodchlorid und 10 ml Acetonitril langsam zugetropft. Aus der braunen Lösung wurde nach Etherzugabe in 72% Ausbeute das weiße kristalline Produkt erhalten. Fp.: 246–7°C

Dotierung

[0014] Als p-dotierbare Matrixmaterialien können unter anderem Phthalocyaninkomplexe, beispielsweise des Zn (ZnPc), Cu (CuPc), Ni (NiPc) oder anderer Metalle, wobei der Phthalocyaninligand auch substituiert sein kann, eingesetzt werden. Auch andere Metallkomplexe von Naphtocyaninen und Porphyrinen können gegebenenfalls eingesetzt werden. Weiterhin können als Matrixmaterial auch arylierte oder heteroarylierte Amine bzw. Benzidinderivate eingesetzt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können, beispielsweise TPD, a-NPD, TDATA, insbesondere auch Spiro-verknüpfte wie z. B. Spiro-TTB. Insbesondere können a-NPD und Spiro-TTB als Matrixmaterial eingesetzt werden.



[0015] Als Matrixmaterial können neben polyaromatischen Kohlenwasserstoffen auch Heteroaromaten wie insbesondere Imidazol, Thiophen, Thiazolderivate, Heterotriphenylene aber auch andere eingesetzt werden, gegebenenfalls auch dimere, oligomere bzw. polymere Heteroaromaten. Die Heteroaromaten sind vorzugsweise substituiert, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Sie können auch als Spiroverbindungen vorliegen.

[0016] Es versteht sich, dass die genannten Matrixmaterialien auch untereinander oder mit anderen Materialien gemischt im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind. Es versteht sich, dass auch geeignete andere organische Matrixmaterialien verwendet werden können, die halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Dotierungskonzentration

[0017] Vorzugsweise liegt der Dotand in einer Dotierungskonzentration von $\leq 1:1$ zu dem Matrixmolekül bzw. der monomeren Einheit eines polymeren Matrixmoleküls vor, vorzugsweise in einer Dotierungskonzentration von 1:2 oder kleiner, besonders bevorzugt von 1:5 oder kleiner oder 1:10 oder kleiner. Die Dotierungskonzentration kann in dem Bereich von 1:1 bis 1:100.000, insbesondere in dem Bereich von 1:5 bis 10.000 oder 1:10 bis 1.000 liegen, beispielsweise in dem Bereich von 1:10 bis 1:100 oder 1:25 bis 1:50, ohne hierauf beschränkt

zu sein.

Durchführung der Dotierung

[0018] Die Dotierung des jeweiligen Matrixmaterials mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen kann durch eines oder eine Kombination der folgenden Verfahren erfolgen:

- a) Mischverdampfung im Vakuum mit einer Quelle für das Matrixmaterial und einer für den Dotanden.
- b) Sequentielles Deponieren des Matrixmaterials und des p-Dotanden auf einem Substrat mit anschließender Eindiffusion des Dotanden, insbesondere durch thermische Behandlung.
- c) Dotierung einer Matrixschicht durch eine Lösung von p-Dotanden mit anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels, insbesondere durch thermische Behandlung.
- d) Oberflächendotierung einer Matrixmaterialschicht durch eine oberflächlich aufgebraute Schicht von Dotanden.
- e) Herstellung einer Lösung von Matrixmolekülen und Dotanden und anschließende Herstellung einer Schicht aus dieser Lösung mittels konventioneller Methoden wie beispielsweise Verdampfen des Lösungsmittels oder Aufschleudern

[0019] Die Dotierung kann gegebenenfalls auch derart erfolgen, dass der Dotand aus einer Precursor-Verbindung heraus verdampft wird, die beim Erhitzen und/oder Bestrahlen den Dotanden freisetzt. Als Precursor-Verbindung kann beispielsweise jeweils eine Carbonylverbindung, Distickstoffverbindung oder dergleichen eingesetzt werden, die bei der Freisetzung des Dotanden CO, Stickstoff oder dergleichen abspaltet, wobei auch andere geeignete Precursor einsetzbar sind, wie beispielsweise Salze, z. B. Halogenide, oder dergleichen. Durch eine Bestrahlung kann im wesentlichen die zur Verdampfung notwendige Wärme bereitgestellt werden, es kann auch gezielt in bestimmte Banden der zu verdampfenden Verbindungen bzw. Precursor oder Verbindungskomplexe wie Charge-Transfer-Komplexe eingestrahlt werden, um beispielsweise durch Überführung in angeregte Zustände die Verdampfung der Verbindungen durch Dissoziation der Komplexe zu erleichtern. Der Komplex kann aber insbesondere auch ausreichend stabil sein, um unter den gegebenen Bedingungen undissoziiert zu verdampfen oder auf das Substrat aufgebracht zu werden. Es versteht sich, dass auch andere geeignete Verfahren zur Durchführung der Dotierung eingesetzt werden können.

[0020] Auf diese Weise können somit p-dotierte Schichten von organischen Halbleitern hergestellt werden, die vielfältig einsetzbar sind.

Halbleitende Schicht

[0021] Mittels der erfindungsgemäß verwendeten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide können halbleitende Schichten erzeugt werden, die gegebenenfalls eher linienförmig ausgebildet sind, wie z. B. als Leitfähigkeitspfade, Kontakte oder dergleichen. Die Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide können hierbei als p-Dotanden zusammen mit einer anderen Verbindung, die als Matrixmaterial fungieren kann, eingesetzt werden, wobei das Dotierungsverhältnis 1:1 oder kleiner sein kann. Der verwendete Dotand kann zu der jeweils anderen Verbindung bzw. Komponente aber auch in höheren Anteilen vorliegen, so dass das Verhältnis Dotand:Verbindung im Verhältnis $> 1:1$ liegen kann, beispielsweise im Verhältnis $\geq 2:1$, $\geq 5:1$, $\geq 10:1$ oder $\geq 20:1$ oder höher. Die jeweils andere Komponente kann eine solche sein, wie sie als Matrixmaterial im Falle der Herstellung dotierter Schichten eingesetzt werden kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Gegebenenfalls kann der verwendete Dotand auch im wesentlichen in reiner Form vorliegen, beispielsweise als reine Schicht.

[0022] Der einen Dotanden enthaltende oder im wesentlichen oder vollständig aus diesem bestehende Bereich kann insbesondere mit einem organischen halbleitenden Material und/oder einem anorganischen halbleitenden Material elektrisch stromleitend kontaktiert sein, beispielsweise auf einem derartigen Substrat angeordnet sein.

[0023] Vorzugsweise werden insbesondere die genannten elektronenarmen Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide erfindungsgemäß als p-Dotanden eingesetzt, z. B. in einem Verhältnis $\leq 1:1$ oder $\leq 1:2$. Mittels der erfindungsgemäß als p-Dotanden eingesetzten elektronenarmen Verbindungen können beispielsweise bei der Verwendung von ZnPc, Spiro-TTB oder a-NPD als Matrix halbleitende Schichten mit Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur in dem Bereich von 10^{-5} S/cm oder höher erzielt werden, beispielsweise von 10^{-3} S/cm oder höher, beispielsweise von 10^{-2} S/cm. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von höher 10^{-8} S/cm erzielt, beispielsweise 10^{-6} S/cm. Die Leitfähigkeit von undotiertem Phthalocyanin-Zink beträgt hingegen maximal 10^{-10} S/cm.

[0024] Es versteht sich, dass die Schicht oder das Gebilde mit den Dotanden jeweils ein oder mehrere verschiedene Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide enthalten kann.

Elektronisches Bauelement

[0025] Unter Verwendung der beschriebenen Verbindungen zur Herstellung p-dotierter organischer halbleitender Materialien, die insbesondere in Form von Schichten oder elektrischen Leitungspfaden angeordnet sein können, können eine Vielzahl elektronischer Bauelemente oder diese enthaltende Einrichtungen mit einer p-dotierten organischen Halbleiterschicht hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung werden von dem Begriff „elektronische Bauelemente“ auch optoelektronische Bauelemente mit umfasst. Durch Verwendung der beschriebenen Verbindungen können die elektronischen Eigenschaften eines elektronisch funktionell wirksamen Bereichs des Bauelementes, wie dessen elektrische Leitfähigkeit, lichtemittierende Eigenschaften oder dergleichen, vorteilhaft verändert werden. So kann die Leitfähigkeit der dotierten Schichten verbessert und/oder die Verbesserung der Ladungsträgerinjektion von Kontakten in die dotierte Schicht erreicht werden.

[0026] Die Erfindung umfasst insbesondere organische lichtemittierende Dioden (OLED), organische Solarzellen, Feldeffekt-Transistoren organische Dioden, insbesondere solche mit hohem Gleichrichtungsverhältnis wie 10^3 – 10^7 , vorzugsweise 10^4 – 10^7 oder 10^5 – 10^7 , und organische Feldeffekttransistoren, die mittels der elektronenarmen Aryl- und/oder Heteroarylsubstituierten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. pseudohalogenide hergestellt worden sind.

[0027] In dem elektronischen Bauelement kann eine p-dotierte Schicht auf Basis eines organischen Matrixmaterials beispielsweise in folgenden Schichtstrukturen vorliegen, wobei vorzugsweise die Basismaterialien oder Matrixmaterialien der einzelnen Schichten jeweils organisch sind:

p-i-n: p-dotierter Halbleiter-Intrinsischer Halbleiter-n-dotierter Halbleiter,
n-i-p: n-dotierter Halbleiter-Intrinsischer Halbleiter-p-dotierter Halbleiter.

[0028] „i“ ist wiederum eine undotierte Schicht, „p“ ist eine p-dotierte Schicht. Die Kontaktmaterialien sind hier löcherinjizierend, wobei p-seitig beispielsweise eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO oder Au vorgesehen sein kann, oder elektroneninjizierend, wobei n-seitig eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO, Al oder Ag vorgesehen sein kann.

[0029] In obigen Strukturen kann im Bedarfsfall auch die i-Schicht ausgelassen werden, wodurch Schichtenabfolgen mit p-n oder n-p-Übergängen erhalten werden können.

[0030] Die Verwendung der beschriebenen Verbindungen ist jedoch auf die oben genannten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt, insbesondere können die Schichtstrukturen durch Einführung zusätzlicher geeigneter Schichten ergänzt bzw. modifiziert werden. Insbesondere können jeweils OLEDs mit derartigen Schichtabfolgen, insbesondere mit pin- oder mit einer dazu inversen Struktur, mit den beschriebenen Verbindungen aufgebaut werden.

[0031] Mit Hilfe der beschriebenen p-Dotanden können insbesondere organische Dioden vom Typ Metall-Isolator-p-dotierte Halbleiter (min) oder auch gegebenenfalls vom pin-Typ hergestellt werden, beispielsweise auf der Basis von Phthalocyaninzink. Diese Dioden zeigen ein Rektifizierungsverhältnis von 10^5 und höher. Ferner können unter Verwendung der genannten Verbindungen elektronische Bauelemente mit p-n-Übergängen erzeugt werden, wobei für die p- und die n-dotierte Seite jeweils dasselbe Halbleitermaterial verwendet wird (Homo-p-n-Übergang), und wobei für das p-dotierte Halbleitermaterial insbesondere bevorzugt ein beschriebenes elektronenarmes Aryl- und/oder Heteroaryl-substituiertes Hauptgruppenelementhalogenid bzw. -pseudohalogenid eingesetzt wird.

[0032] Die elektronenarmen Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierten Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide können erfindungsgemäß in den elektronischen Bauelementen aber auch in Schichten, Leitfähigkeitspfaden, Punktkontakten oder dergleichen eingesetzt werden, wenn diese gegenüber einer anderen Komponente überwiegen, beispielsweise als Injektionsschicht in reiner oder im wesentlichen reiner Form.

[0033] Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nun anschaulich anhand der folgenden Beispiele beschrieben, die lediglich veranschaulichend und nicht als den Umfang der Erfindung begrenzend zu betrachten sind.

Anwendungsbeispiele

[0034] Es wird ein äußerst elektronenarmes Aryl- und/oder Heteroaryl-substituiertes Hauptgruppenelementhalogenid bzw. -pseudohalogenid sehr sauber bereitgestellt.

[0035] Das vorgelegte elektronenarme Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenid bzw. -pseudohalogenid wird gleichzeitig mit dem Matrixmaterial verdampft. Gemäß dem Ausführungsbeispiel ist das Matrixmaterial jeweils Phthalocyanin-Zink, Spiro-TTB oder a-NDP. Der p-Dotand und das Matrixmaterial können derart verdampft werden, dass die auf einem Substrat in einer Vakuumverdampfungsanlage niedergeschlagene Schicht ein Dotierungsverhältnis von p-Dotand zu Matrixmaterial von 1:10 aufweist.

[0036] Die jeweils mit dem p-Dotanden dotierte Schicht des organischen Halbleitermaterials ist auf einer ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) aufgebracht, welche auf einem Glassubstrat angeordnet ist. Nach Aufbringung der p-dotierten organischen Halbleiterschicht wird eine Metallkathode aufgebracht, beispielsweise durch Aufdampfung eines geeigneten Metalls, um eine organische Leuchtdiode herzustellen. Es versteht sich, dass die organische Leuchtdiode auch einen sogenannten invertierten Schichtaufbau haben kann, wobei die Schichtenabfolge ist: Glassubstrat – Metallkathode – p-dotierte organische Schicht – transparente leitende Deckschicht (beispielsweise ITO). Es versteht sich, dass je nach Anwendungsfall zwischen den einzelnen genannten Schichten weitere Schichten vorgesehen sein können.

Beispiel 1:

Tris(pentafluorphenyl)-antimondichlorid

[0037] Die neutrale Antimonverbindung wurde zur Dotierung von ZnPc als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand:Matrixmaterial von 1:10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit ZnPc hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug 3×10^{-4} S/cm.

Beispiel 2:

Tris(pentafluorphenyl)-antimondichlorid

[0038] Die neutrale Antimonverbindung wurde zur Dotierung von Spiro-TTB als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand:Matrixmaterial von 1:10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit Spiro-TTB hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug 3×10^{-7} S/cm.

Beispiel 3:

Tris(tetrafluorpyridyl)-antimondichlorid

[0039] Die neutrale Antimonverbindung wurde zur Dotierung von ZnPc als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand:Matrixmaterial von 1:10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit ZnPc hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug $3,1 \times 10^{-4}$ S/cm.

Beispiel 4:

Tris(tetrafluorpyridyl)-antimondichlorid

[0040] Die neutrale Antimonverbindung wurde zur Dotierung von Spiro-TTB als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand:Matrixmaterial von 1:10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit Spiro-TTB hergestellt. Die Leitfähigkeit betrug $1,8 \times 10^{-7}$ S/cm.

[0041] Die in der vorstehenden Beschreibung und in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

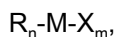
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- D. Oeter, Ch. Ziegler, W. Göpel Synthetic Metals (1993) 61 147–50 [0002]
- Y. Yamamoto et al. (1965) 2015 [0002]
- J. Kido et al. Jpn J. Appl. Phys. 41 (2002) L358–60 [0002]
- s. Angew. Chem. (1964) 76 953 [0011]
- Alonso R. A. et al., JOC (1982) 47(1) 77–80 [0011]
- Fausett B. W. (2005) 70(12) 4851–3 [0011]
- G. S. Harris, A. Kahn, I. Lennon J. Fluorine Chem. 37 (1987) 247–52 [0011]
- S. N. Bhattacharya, M. Singh Indian J. Chem. 16A (1978) 778–81 [0011]
- A. Ouchi et al. (1975) 74–99 [0011]
- A. Otero, P. Royo J. Organometallic Chem. 154 (1978) 13–9 [0011]
- Barton D. H. R. et al. J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1980) 17 827–9 [0011]
- Bamgboye T. T. J. Organometallic Chem. (1989) 362 (1–2) 77–85 [0011]
- M. N. Gibbons and D. B. Sowerby beschrieben, Phosphorus, Sulfur, Silicon (1994) 93–4 305–8 [0011]
- Angew. Chem. Int. Edit. 35(22) 2660–2 (1996) [0011]
- Chem.- A European J. 10(10) 2590–2600 (2004) [0011]
- JACS 128(21) 6778–9 (2006) [0011]

Patentansprüche

1. Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide, gekennzeichnet durch die folgende Struktur:



wobei M ein Hauptgruppenelement ist, R unabhängig ausgewählt ist aus unsubstituiertem und Elektronenakzeptor-substituiertem Aryl, Heteroaryl, vorzugsweise elektronenarmem Heteroaryl, und $-Z-MR_nX_m$, wobei Z ausgewählt ist aus O, S, Alkylen, NR_1 mit $R_1 = CN$, Halogen, Alkyl, Heteroalkyl oder Aryl, $O-(R_2)_x-O$ mit $R_2 = Alkyl$ oder Aryl und mit $x = 1-6$, wobei X unabhängig ausgewählt ist aus Halogen und Pseudohalogen, $n = 1-6$ ist und $m = 0-5$ ist, oder wobei die Reste R direkt oder über eine Brücke, vorzugsweise über O, S oder Alkylen, zumindest paarweise miteinander verbunden sind, wobei folgende Verbindungen ausgeschlossen sind:

(1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-thionato-N4)bis(pentafluorphenyl)SbNCSCl;

Bis(pentafluorphenyl)(4-tolyl)antimon(V)dichlorid;

Hexa(4-trifluormethylphenyl)tellur(VI);

Penta(4-trifluormethylphenyl)tellur(VI)chlorid;

Penta(4-trifluormethylphenyl)tellur(VI)bromid;

Bis([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)selendifluorid;

Bis([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)tellurdifluorid;

Bis([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)tellurdichlorid;

Tetraphenyltellur(VI)difluorid;

Tri(pentafluorphenyl)tellur(IV)halogenid;

Tri(pentafluorphenyl)zinn(IV)halogenid;

Tri(pentafluorphenyl)germanium(IV)halogenid;

Tri(pentafluorphenyl)silicium(IV)halogenid;

Bis(pentafluorphenyl)Germanium(IV)dihalogenid;

Bis(pentafluorphenyl)Tellur(IV)dihalogenid;

Bis(pentafluorphenyl)M(IV)dihalogenid mit $M = Si, Se, S$;

Bis(pentafluorphenyl)zinn(IV)dichlorid;

Bis(pentafluorphenyl)zinn(IV)dibromid.

2. Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R mehrfach halogeniertes, insbesondere perfluoriertes Aryl ist.

3. Aryl- und/oder Heteroaryl substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R elektronenarmes Heteroaryl ist, vorzugsweise substituiert mit halogenierten, vorzugsweise perfluorierten Alkylresten, CN, COR_3 , wobei R_3 Alkyl oder Aryl.

4. Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenn $n - 1$ R Pentafluorphenylreste sind, ein R vorliegt, das ein anderer Aryl- oder Heteroarylrest ist, oder eine Brücke vorliegt.

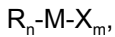
5. Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Brücke Z Alkylen oder $O-(R_2)_x-O$ ist, die perfluoriert ist.

6. Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, das M ausgewählt ist aus P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In und Tl.

7. Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch zumindest ein neutraler Co-Ligand gebunden ist, der vorzugsweise ausgewählt ist aus Ether, tertiärem Amin, Pyridin und tertiärem Phosphin.

8. Aryl- und/oder Heteroaryl-substituierte Hauptgruppenelementhalogenide und/oder -pseudohalogenide nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X ausgewählt ist aus Halogenid, CN, OCN SCN und N_3 .

9. Verwendung von Hauptgruppenelementhalogeniden und/oder -pseudohalogeniden als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektionsschicht, als Löcherblockerschicht, als Elektrodenmaterial, als Transportmaterial selbst, als Speichermaterial in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptgruppenelementhalogenide bzw. -pseudohalogenide die folgende Struktur aufweisen:



wobei M ein Hauptgruppenelement ist, R unabhängig ausgewählt wird aus substituiertem oder unsubstituiertem Aryl, Heteroaryl, Alkyl, Heteroalkyl und $-Z-MR_nX_m$, wobei Z O, S, Alkylen, NR_1 mit $R_1 = CN$, Halogen, Alkyl, Heteroalkyl oder Aryl, $O-(R_2)_x-O$ mit $R_2 = Alkyl$ oder Aryl und mit $x = 1-6$ ist, X unabhängig ausgewählt wird aus Halogen und Pseudohalogen, $n = 1-6$ ist und $m = 0-5$ ist, oder wobei Reste R direkt oder über eine Brücke, vorzugsweise über O, S oder Alkylen, zumindest paarweise miteinander verbunden sind.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß für R substituiertes Aryl oder Heteroaryl ausgewählt wird, das unabhängig mit Halogen- und/oder Akzeptorsubstituenten substituiert ist, die vorzugsweise ausgewählt werden aus F, Cl, Br, CN, COR_3 mit $R_3 = Alkyl$ oder Aryl, halogeniertem Alkyl, vorzugsweise perhalogeniertem Alkyl, ist.

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß M ausgewählt wird aus P, As, Sb, Bi, S, Si, Te, Se, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In und Tl.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenid und/oder Pseudohalogenid ferner zumindest einen neutralen Co-Liganden aufweist, der vorzugsweise ausgewählt wird aus Ether, tertiärem Amin, Pyridin und tertiärem Phosphin.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß X ausgewählt wird aus Halogen, CN, OCN, SCN und N_3 .

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß X Cl ist.

15. Organisches halbleitendes Material enthaltend zumindest eine organische Matrixverbindung und einen Dotanden, dadurch gekennzeichnet, daß als Dotand zumindest eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 9 bis 14 verwendet wird.

16. Organisches halbleitendes Material nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Dotierungsverhältnis von Dotand zu Matrixmolekül bzw. das Dotierungsverhältnis von Dotand zu monomeren Einheiten eines polymeren Matrixmoleküls zwischen 20:1 und 1:100.000, bevorzugt 10:1 und 1:1.000, besonders bevorzugt 1:1 und 1:100, beträgt.

17. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement mit einem elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, daß für den elektronisch wirksamen Bereich zumindest eine Verbindung der Ansprüche 9 bis 14 verwendet wird.

18. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronisch wirksame Bereich ein organisches halbleitendes Matrixmaterial aufweist, welches mit zumindest einem Dotanden zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften des halbleitenden Matrixmaterials unter Verwendung zumindest einer Verbindung der Ansprüche 9 bis 14 dotiert wird.

19. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 17 oder 18 in Form einer organischen licht-emittierenden Diode, einer photovoltaischen Zelle, einer organischen Solarzelle, einer organischen Diode, eines organischen Feldeffekttransistors oder eines photoinitierten bzw. magnetischen Speichers.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen