



(10) **DE 103 07 125 B4** 2017.06.22

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 07 125.3**
(22) Anmeldetag: **18.02.2003**
(43) Offenlegungstag: **08.01.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **22.06.2017**

(51) Int Cl.: **H01L 51/00 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität: 102 07 859.9 20.02.2002	(72) Erfinder: Werner, Ansgar, Dipl.-Phys., 01277 Dresden, DE; Pfeiffer, Martin, Dr.rer.nat., 01139 Dresden, DE; Fritz, Torsten, Dr.rer.nat.habil., 01159 Dresden, DE; Leo, Karl, Prof. Dr.rer.nat., 01219 Dresden, DE
(73) Patentinhaber: Novalied GmbH, 01307 Dresden, DE	(56) Ermittelte Stand der Technik: US 5 811 833 A EP 1 191 613 A2
(74) Vertreter: BOEHMERT & BOEHMERT Anwaltspartnerschaft mbB - Patentanwälte Rechtsanwälte, 28209 Bremen, DE	

(54) Bezeichnung: **Elektrisch mit einem Donor dotiertes organisches Halbleitermaterial, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung desselben**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines elektrisch mit einem Donor dotierten organischen Halbleitermaterials, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig oder aufeinanderfolgend eine Vorläuferverbindung, die ein Oxidationspotential von mindestens +0,35 V gegenüber SCE aufweist, mit einem organischen Halbleitermaterial im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre verdampft und abgeschieden wird; die Vorläuferverbindung vor, während oder nach dem Verdampfen und Abscheiden durch Energiezufuhr zu einem instabilen, neutralen, organischen Molekül reagiert; und das instabile, neutrale, organische Molekül durch Reaktion mit dem organischen Halbleitermaterial dessen elektrische Dotierung als Donor bewirkt und hierbei in ein Anion oder Kation umgewandelt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, ein Verfahren zur Herstellung des dotierten organischen Halbleitermaterials sowie die Verwendung des Halbleitermaterials.

[0002] Seit der Demonstration von organischen Leuchtdioden und Solarzellen 1989 [C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)] sind aus organischen Dünnschichten aufgebaute Bauelemente Gegenstand intensiver Forschung. Derartige Schichten besitzen vorteilhafte Eigenschaften für die genannten Anwendungen, wie z. B. effiziente Elektrolumineszenz für organische Leuchtdioden, hohe Absorptionskoeffizienten im Bereich des sichtbaren Lichtes für organische Solarzellen, preisgünstige Herstellung der Materialien und Fertigung der Bauelemente für einfachste elektronische Schaltungen, u. a. Kommerzielle Bedeutung hat bereits der Einsatz organischer Leuchtdioden für Displayanwendungen.

[0003] Die Leistungsmerkmale (opto-)elektronischer mehrschichtiger Bauelemente werden unter anderem von der Fähigkeit der Schichten zum Transport der Ladungsträger bestimmt. Im Falle von Leuchtdioden hängen die ohmschen Verlust in den Ladungstransportschichten beim Betrieb mit der Leitfähigkeit zusammen, was einerseits direkten Einfluss auf die benötigte Betriebsspannung hat, andererseits aber auch die thermische Belastung des Bauelements bestimmt. Weiterhin kommt es in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration der organischen Schichten zu einer Bandverbiegung in der Nähe eines Metallkontakts, die die Injektion von Ladungsträgern erleichtert und damit den Kontaktwiderstand verringern kann. Ähnliche Überlegungen führen auch für organische Solarzellen zu dem Schluss, dass deren Effizienz auch durch die Transporteigenschaften für Ladungsträger bestimmt ist.

[0004] Durch Dotierung von Löchertransportschichten mit einem geeigneten Akzeptormaterial (p-Dotierung) bzw. von Elektronentransportschichten mit einem Donatormaterial (n-Dotierung) kann die Ladungsträgerdichte in organischen Festkörpern (und damit die Leitfähigkeit) beträchtlich erhöht werden. Darüber hinaus sind in Analogie zur Erfahrung mit anorganischen Halbleitern Anwendungen zu erwarten, die gerade auf Verwendung von p- und n-dotierten Schichten in einem Bauelement beruhen und anders nicht denkbar wären. In US 5,093,698 ist die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten (p-Dotierung der Löchertransportschicht durch Beimischung von akzeptorartigen Molekülen, n-Dotierung der Elektronentransportschicht durch Beimischung von donatorartigen Molekülen) in organischen Leuchtdioden beschrieben.

[0005] Folgende Ansätze sind bisher für die Verbesserung der Leitfähigkeit von organischen aufgedampften Schichten bekannt:

1. Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch
 - a) Verwendung von Elektronentransportschichten bestehend aus organischen Radikalen (US 5,811,833),
 - b) Erzeugung hochgeordneter Schichten, die eine optimale Überlappung der pi-Orbitale der Moleküle erlauben,
2. Erhöhung der Dichte der beweglichen Ladungsträger durch
 - a) Reinigung und schonende Behandlung der Materialien, um die Ausbildung von Ladungsträgerhaftstellen zu vermeiden,
 - b) Dotierung organischer Schichten mittels
 - aa) anorganischer Materialien (Gase, Alkaliatome Patent US 6,013,384 (J. Kido et al.); J. Kido et al., Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998)),
 - bb) organische Materialien (TNCQ (M. Maitrot et al., J. Appl. Phys., 60 (7), 2396–2400 (1986)), F4TCNQ (M. Pfeiffer et al., Appl. Phys. Lett., 73 (22), 3202 (1998)), BEDTTTF (A. Nollau et al., J. Appl. Phys., 87 (9), 4340 (2000)))

[0006] Dotierte organische Ladungstransportschichten wurden bereits erfolgreich zur Verbesserung von organischen Leuchtdioden eingesetzt. Durch Dotierung der Löchertransportschicht mit dem Akzeptormaterial F4TCNQ erzielt man eine drastische Reduzierung der Betriebsspannung der Leuchtdiode (X. Zhou et al., Appl. Phys. Lett., 78 (4), 410 (2001)). Ein ähnlicher Erfolg ist durch die Dotierung der elektronentransportierenden Schicht mit Cs oder Li zu erzielen (J. Kido et al., Appl. Phys. Lett., 73 (20), 2866 (1998); J.-S. Huang et al., Appl. Phys. Lett., 80, 139 (2002)).

[0007] Aus der US 5,811,833 A sind Elektronentransportschichten bekannt, die organische freie Radikale umfassen, zur Verwendung als Elektronentransportschicht in mehrschichtigen Strukturen, die zur Herstellung von organischen Leuchtdioden geeignet sind. Beispielsweise kann die Mehrschichtstruktur eine Elektronen-

transportschicht einschließen, die ein organisches freies Radikal enthält, das ein mehrfach Aryl-substituiertes Cyclopentadienylradikal umfaßt.

[0008] Die EP 1191613 A2 beschreibt eine Luminesenzvorrichtung, die eine Schicht einer organischen Verbindung umfaßt, die eine Metallkoordinationsverbindung umfaßt. Diese Metallkoordinationsverbindungen werden üblicherweise als Triplettemitter eingesetzt.

[0009] Die elektrische Dotierung mit anorganischen Materialien leidet an dem Mangel, dass die verwendeten Atome bzw. Moleküle aufgrund ihrer geringen Größe leicht im Bauelement diffundieren können und somit eine definierte Herstellung z. B. scharfer Übergänge von p-dotierten zu n-dotierten Gebieten erschweren. Diffusion spielt demgegenüber bei Verwendung großer organischer Moleküle als Dotanden eine untergeordnete Rolle. Beeinträchtigt wird deren Einsatz jedoch durch den Umstand, dass potentielle Dotiermoleküle sich durch extreme Werte der Elektronenaffinität für die p-Dotierung bzw. des Ionisationspotentials für die n-Dotierung auszeichnen müssen. Damit geht eine abnehmende chemische Stabilität der Moleküle einher.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, eine Methode zur Überwindung der erwähnten chemischen Instabilität von effizienten Dotiermolekülen und die Herstellung damit dotierter Schichten mit erhöhter Gleichgewichtsladungsträgerdichte anzugeben.

[0011] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die in den unabhängigen Ansprüchen genannten Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0012] Bei der Erfindung werden organische Moleküle verwendet, die, im neutralen Zustand zwar instabil, jedoch als geladenes Kation oder Anion oder in Verbindung mit einem kovalenten Verbindungspartner stabil vorliegen. Diese geladenen Moleküle werden in situ aus einer Vorläuferverbindung hergestellt, die vor, während oder nach dem Aufdampfprozess in das gewünschte geladene Molekül umgewandelt wird. Ohne Beschränkung darauf kann eine solche Verbindung z. B. ein organisches Salz oder ein Metallkomplex sein. Auch der instabile Dotand kann in situ aus einer stabilen Vorläufersubstanz erzeugt werden.

[0013] Bisher wurde das verwendete Dotiermolekül im neutralen Zustand in die zu dotierende Schicht eingebracht, um dann nach einem Ladungsübertrag auf die Matrix als Anion oder Kation vorzuliegen. Die Verwendung des neutralen Moleküls ist damit nur ein Zwischenschritt zur Herbeiführung des Ladungsübergangs. Die damit verbundenen, schon beschriebenen Stabilitätsprobleme lassen sich erfindungsgemäß durch die Verwendung eines bereits ionisierten, stabilen Moleküls als Dotand vermeiden.

[0014] Wenn nötig, finden zur Unterstützung der Dissoziation der Vorläuferverbindung weitere Verfahren Anwendung. Diese führen die notwendige Energie zur Aufspaltung der Verbindung zu, oder bewirken eine chemische Reaktion mit dem unerwünschten Rest der Vorläuferverbindung, so dass er nicht in die Schicht gelangt, oder sich aus dieser leichter entfernen läßt, oder die elektrischen Eigenschaften dieser Schicht nicht beeinträchtigt. Eine erfindungsgemäße vorteilhafte Lösung ist beispielsweise die Verwendung eines Lasers zur Verdampfung von Rhodamin B Chlorid, was zur überwiegenden Produktion von Rhodamin B Kationen führt.

[0015] In US 5,811,833 wird eine Elektronentransportschicht, bestehend aus freien Radikalen, insbesondere Pentaphenylcyclopentadienyl, zum Einsatz in organischen Leuchtdioden beschrieben. In US 5,922,396 wird gezeigt, daß sich eine solche Schicht aus metallorganischen Verbindungen, insbesondere aus Dekaphenylgermanocen oder Dekaphenylplumbocen herstellen läßt (s. a. M. J. Heeg, J. Organometallic Chem., 346, 321 (1988)). US 5,811,833 und US 5,922,396 führen zu Schichten mit erhöhter mikroskopischer Ladungsträgerbeweglichkeit (bzw. der Transferraten im Hoppingprozess), da ein negativ geladenes Pentaphenylcyclopentadienyl-Molekül aromatischen Charakter hat, und so der Elektronentransfer auf ein benachbartes neutrales Pentaphenylcyclopentadienyl-Molekül durch die Überlappung der Pi-Elektronenorbitale der Phenylgruppen der beteiligten Moleküle verbessert wird. Die Erhöhung der Leitfähigkeit wird durch eine Erhöhung der mikroskopischen Ladungsträgerbeweglichkeit (bzw. der Transferraten im Hoppingprozess) erzielt. Im Gegensatz dazu wird in der hier offengelegten Erfindung die Gleichgewichtsladungsträgerdichte erhöht, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Eine Diskriminierung ist beispielsweise durch Time-of-Flight (Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit), durch den Seebeck-Effekt oder den Feldeffekt (Messung der Ladungsträgerdichte) möglich.

[0016] Die Erfindung betrifft weiterhin den Einsatz der Dotiermoleküle in Mischschichten, die zusätzlich Materialien enthalten, um einen weiteren Zweck zu erreichen. Diese Zwecke können z. B. die Veränderung des Schichtwachstums, die Herstellung von interpenetrierenden Netzwerken (C. J. Brabec et al., Adv. Mater., 11

(1), 15 (2001)), oder in organischen Leuchtdioden die Verbesserung der Quanteneffizienz der Lichtemission oder Veränderung der Farbe des emittierten Lichtes durch Hinzufügen eines Lumineszenzfarbstoffes betreffen.

[0017] Weiterhin ist es im Sinne der Erfindung, dass durch geeignete Auswahl des verwendeten Dotiermoleküls solche Zwecke schon durch Hinzufügen der Dotiermoleküle in die Schicht erreicht werden. Beispielsweise haben kationische Farbstoffe wie Rhodamin B oft eine hohe Lumineszenzquantenausbeute, die einen Einsatz als Lumineszenzfarbstoffe in organischen LED ermöglichen.

[0018] Schließlich umfaßt diese Erfindung auch den Einsatz von erfindungsgemäßen Molekülen zur Dotierung von Polymerschichten. Solche Schichten werden typischerweise durch ein Spincoating Verfahren durch Abscheidung aus der Lösung hergestellt. Im Gegensatz zur bereits bekannten elektrochemischen Dotierung, bei der die Anionen und Kationen eines Salzes durch die angelegte Spannung zu den jeweiligen Kontakten gezogen werden und mithin beweglich sind, ermöglicht die vorliegende Erfindung entsprechend Anspruch 1 die Dotierung der Polymerschichten mit großen, nicht mobilen Molekülen.

[0019] Ein Ausführungsbeispiel zur Veranschaulichung der Erfindung besteht im Einsatz des Farbstoffmoleküls Rhodamin B Chlorid als Dotand. Stellt man eine Mischschicht aus Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) und Rhodamin B im Verhältnis (150:1) her, ergibt sich eine Leitfähigkeit von $1e^{-5}$ S/cm bei Raumtemperatur, was einer Zunahme um 4 Größenordnung gegenüber einer reinen NTCDA-Schicht entspricht. Die physikalische Erklärung dafür ist, dass Rhodamin B Chlorid-Moleküle während des Erhitzens in der Küvette in positiv geladene Rhodamin B Moleküle und negativ geladene Chlorid-Ionen zerfallen. Die geladenen Rhodamin B Moleküle werden in die Mischschicht eingebaut. Die zur Erhaltung der Ladungsneutralität der gesamten Schicht benötigten Elektronen verbleiben auf den NTCDA-Molekülen, da die Elektronenaffinität von NTCDA höher ist als die des Rhodamin B (3.2 eV, H. Meier, „Organic Semiconductors“, Verlag Chemie Weinheim, 1974, S. 425). Diese Elektronen füllen die niedrigsten nicht besetzten Orbitale des NTCDA und erhöhen so die Leitfähigkeit. Die erhöhte Dichte der Ladungsträger läßt sich beispielsweise durch Messungen des Seebeckkoeffizienten und des Feldeffekts feststellen. Feldeffektmessungen an einer Probe aus NTCDA dotiert mit Pyronin B (50:1) bestätigt die Präsenz von Elektronen als Majoritätsladungsträger mit einer Konzentration von 10^{17} cm⁻³. Aus Seebeckmessungen an diesem System folgt ebenfalls n-Leitung, mit einem Seebeckkoeffizienten von -1,1 mV/K und damit einer höheren Ladungsträgerkonzentration als bisher mit dotiertem NTCDA erreichbar war (A. Nollau et al., J. Appl. Phys., 87 (9), 4340 (2000)).

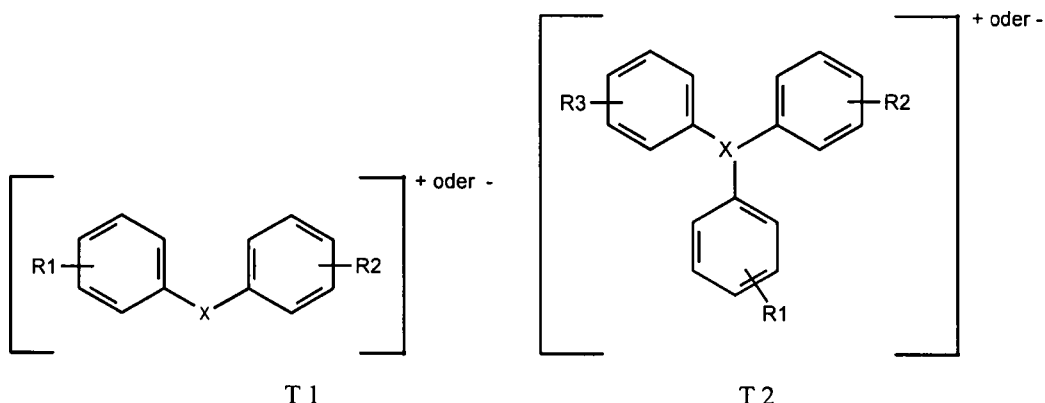
[0020] Präpariert man eine mit Rhodamin B dotierte Schicht aus C60 (Fulleren) (50:1) mit erhöhter Substrattemperatur, ergibt sich eine Leitfähigkeit von $6e^{-3}$ S/cm. Dies ist zwei Größenordnungen größer als bei einer bei Raumtemperatur hergestellten Probe ($5e^{-5}$ S/cm). Die während des Aufdampfens zugeführte Wärme führt zu einer verstärkten Aufspaltung des Rhodamin B.

[0021] Die Dotierwirkung von Rhodamin B wurde auch für Matrizen aus MePTCDI (Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäure-N,N'-Dimethyl-Diimid) und PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid) nachgewiesen und ist somit unabhängig von der konkreten chemischen Struktur der Matrix.

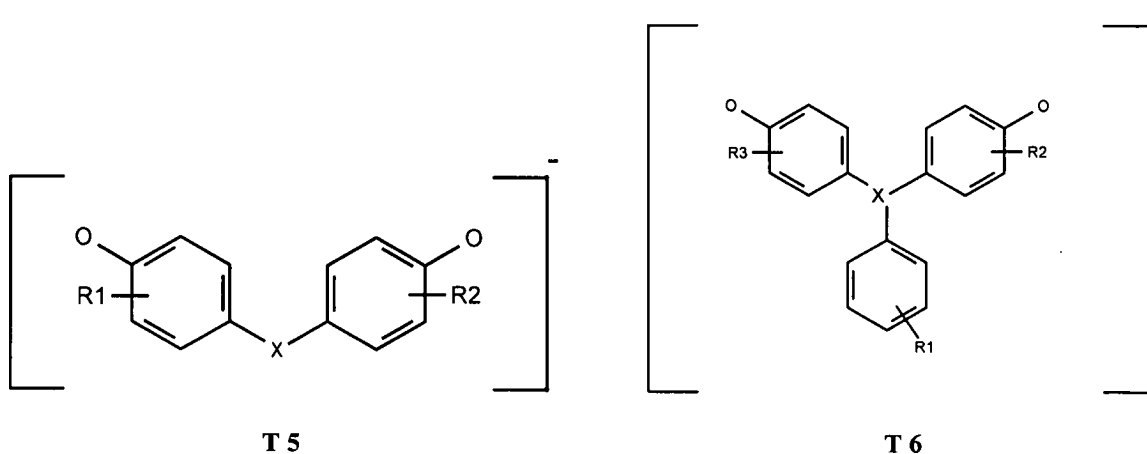
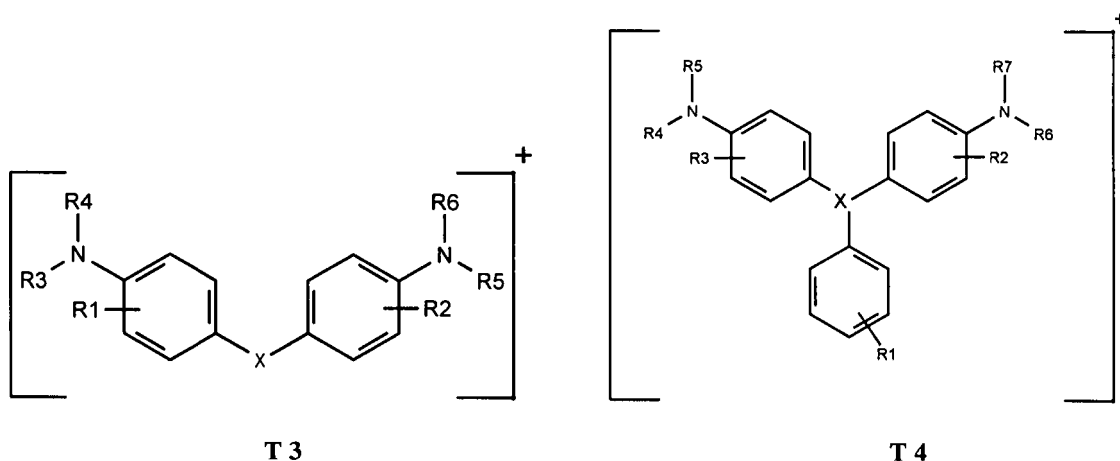
[0022] Ein starker bekannter organischer Donor, Tetrathiafulvalene (TTF), hat ein Oxidationspotential von +0.35 V gegen SCE (Y. Misaki et al., Adv. Mater. 8, 804 (1996)). Stärkere Donoren, d. h. Dotanden mit einem geringeren Oxidationspotential, sind instabil in Luft (G. C. Papavassiliou, A. Terzis, P. Delhaes, in: H. S. Nalwa (Ed.) Handbook of conductive molecules and polymers, Vol. 1: charge-transfer salts, fullerenes and photoconductors, John Wiley & Sons, Chichester, 1997). Rhodamin B hat ein Reduktionspotential von -0.545 V gegen NHE (M. S. Chan, J. R. Bolton, Solar Energy, 24, 561 (1980)), d. h. -0.79 V gegen SCE. Das Reduktionspotential des organischen Salzes Rhodamin B ist bestimmt durch das Reduktionspotential des Rhodamin B Kations. Dieser Wert ist gleich dem Oxidationspotential des neutralen Rhodamin B-Radikals. Folglich ist das Rhodamin B-Radikal ein stärkerer Donor als TTF. In der chemischen Verbindung Rhodamin B Chlorid ist dieser starke Donor Rhodamin B aber stabil. Während es also bisher möglich ist, Donoren mit einem Oxidationspotential größer +0.35 V gegen SCE einzusetzen, erlaubt die hier beschriebene Erfindung die Dotierung mit Donoren, deren Oxidationspotential kleiner als +0.35 V gegen SCE ist.

[0023] Chemisch stabile Verbindungen im Sinne des Anspruchs sind zum Beispiel ionische Farbstoffe. Diese werden in der Photographie zur Sensibilisierung von z. B. AgBr verwendet. Die Elektronenaffinität von AgBr ist 3.5 eV. Farbstoffe, die AgBr durch Elektronenübertragung sensibilisieren können, sind ebenfalls als chemisch stabile Verbindungen zum Einsatz für Dotierung von organischen Halbleitermaterialien im Sinne des Anspruchs 1 geeignet.

[0024] Eine Unterklasse der ionischen Farbstoffe sind die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe und deren bekannte Analogia der allgemeinen Struktur T 2 bzw. T 2



wobei X CR⁴, SiR⁴, GeR⁴, SnR⁴, PbR⁴, N, P und R₁, R₂, R₃ und R⁴ geeignete, bekannte Substituenten sind, z. B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z. B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z. B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z. B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden. Häufig sind eine oder mehrere p-ständige Substitutionen der Phenylgruppen anzutreffen (T 3 bis T 6).



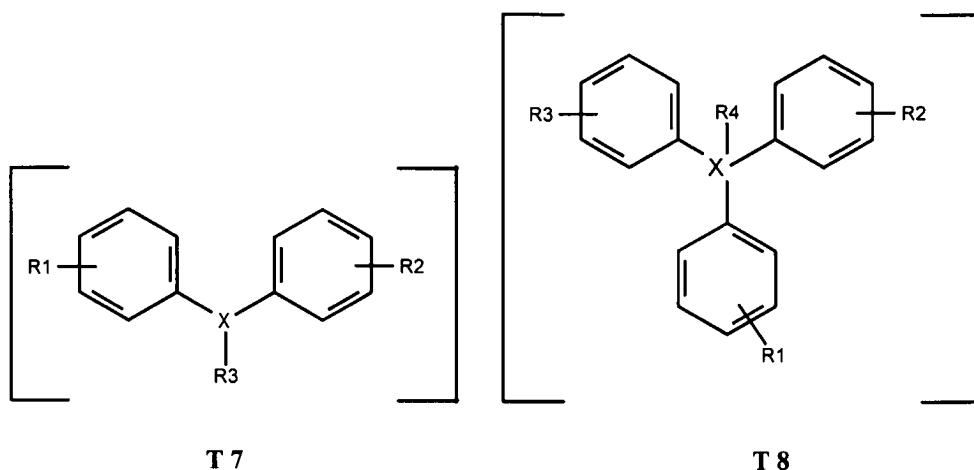
wobei X CR⁸, SiR⁸, GeR⁸, SnR⁸, PbR⁸, N, P und R₁ bis R₇ und R₈ geeignete, bekannte Substituenten sind, z. B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z. B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl, Ethyl, Car-

boxyl; Alkoxy, z. B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z. B. Phenyl, Pyridyl oder Naphthyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

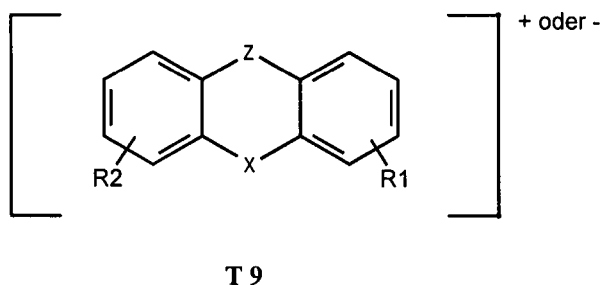
[0025] Beispiele für Diphenylmethan-Farbstoffe sind Auramin O (CI 655), oder Auramin G (CI 656). Beispiele für Triphenylmethan-Farbstoffe sind Malachitgrün (CI 657), Türkisblau (CI 661), Fluorescein (CI 45350) oder Patentblau V (CI 712).

[0026] Der Vertreter der Triphenylmethan Farbstoffe Malachitgrün Chlorid erzeugt in einer NTCDA Matrix bei einem Dotierverhältnis von 1:122 eine Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Malachitgrün ist also als Verbindung im Sinne der Erfindung insbesondere geeignet, einen Dotiermolekül in situ zu erzeugen. Diese Eigenschaft wird durch die Valenzstruktur des zentralen Kohlenstoffatoms (4. Hauptgruppe) hervorgerufen. Andere bekannte Verbindungen dieses Strukturtyps mit Atomen der 4. Hauptgruppe als Zentralatom (Triarylsilyl, -germyl, -stanny, -plumbyl) sind demgemäß ebenfalls als Verbindung im Sinne der Erfindung geeignet. Verbindungen, in denen eine direkte Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen jeweils eines Phenylrings der Di- oder Triphenylamine besteht, können vorgesehen sein.

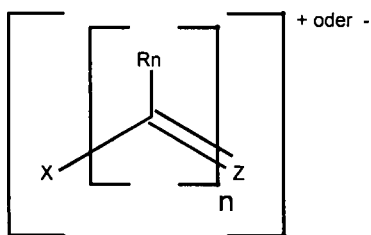
[0027] Die Dotierwirkung tritt auch bei Verwendung der Leukoformen (T 7 T 8) der ionischen Farbstoffe ein. Rhodamine B base wirkt auf eine PTCDA Matrix dotierend, z B kann eine Leitfähigkeit von $7 \cdot 10^{-5}$ S/cm für eine Dotierkonzentration von 1:70 erzielt werden.



[0028] Eine weitere Gruppe von ionischen Farbstoffen sind die Xanthenfarbstoffe. Das oben aufgeführte Rhodamin B ist ein Vertreter dieser Klasse. Pyronin B, Rhodamine 110 und Rhodamine 3B als weitere Vertreter dieser Materialklasse haben ebenfalls eine Dotierwirkung. Den Xanthenfarbstoffen ähnlich sind u. a. die Pyran-, Thiopyran-, Indamin-, Acridin-, Azin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, die sich durch Substitutionen im mehrkerigen Heterozyklus unterscheiden. Aufgrund der ansonsten gleichen Struktur sind diese Farbstoffklassen (T 9) ebenfalls geeignete Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung.



[0029] Farbstoffe, die auf einer Polymethin-Struktur



basieren, wirken ebenfalls als Dotand.

[0030] N,N'-Diethyl-cyanine und N,N'-Diethyl-thiacarbocyanine bewirken in einer NTCDA Matrix eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm (1:114 Dotierverhältnis) bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm (1:47 Dotierverhältnis). Diese beiden Farbstoffe sind jeweils ein Vertreter der Polymethin-Farbstoffe mit einer bestimmten Wahl von X und Z.

[0031] Die Leukobasen von ionischen Farbstoffen sind ebenfalls geeignete Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung. Zum Beispiel ergibt Rhodamin B base in NTCDA eine Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm (1:70 Dotierverhältnis).

[0032] Da die Dotierwirkung nicht an die Farbstoffeigenschaft der ionischen Farbstoffe anknüpft, sondern vielmehr an ihrem Charakter als organisches Salz, wirken andere organische Salze ebenfalls als Verbindung im Sinne des Anspruchs 12. Organische Salze beruhen häufig auf geeigneten Heterocyclen (z. B. Pyridinium, Pyrrolium, Pyrylium, Thiazolium, Diazinium, Thininium, Diazolium, Thiadiazolium oder Ditholium usw. einzeln oder als Teil eines mehrkernigen Heterozyklus) oder geeigneten Gruppen (z. B. Ammonium, Sulfonium, Phosphonium, Iodonium usw.).

[0033] Massenspektrometrische Untersuchungen im Falle von Pyronin B Chlorid zeigen, daß beim Verdampfen von Pyronin B unter anderem HCl und eine protonierte Form von Pyronin B mit der Massenzahl 324 entsteht. Offenbar werden die bei der Aufspaltung von Pyronin B Chlorid erzeugten Chlorradikale und neutrale Pyronin B – Radikale durch ein Proton abgesättigt. Diese Protonen werden von anderen Pyronin B Molekülen in der verdampfenden Substanz geliefert. Eine aufgedampfte Schicht von Pyronin B Chlorid ist zunächst farblos. Dies beweist die Bildung des neutralen Pyronin B. Unter Sauerstoffeinfluss färbt sich die Aufdampfschicht wieder rot, was der Bildung des Pyronin B Kation entspricht, d. h. die verdampfte Substanz wird unter Sauerstoffeinfluß oxidiert. Dieser Prozess findet in einer Mischschicht von Matrix und Dotanden ebenfalls statt. Aufdampfmischschichten aus Pyronin B chlorid und Tetracyanoquinodimethan sind sofort rot gefärbt, und die Präsenz von Tetracyanoquinodimethane Anionen ist durch UV/VIS und FTIR Spektroskopie nachweisbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch mit einem Donor dotierten organischen Halbleitermaterials, **dadurch gekennzeichnet**, dass gleichzeitig oder aufeinanderfolgend eine Vorläuferverbindung, die ein Oxidationspotential von mindestens +0,35 V gegenüber SCE aufweist, mit einem organischen Halbleitermaterial im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre verdampft und abgeschieden wird; die Vorläuferverbindung vor, während oder nach dem Verdampfen und Abscheiden durch Energiezufuhr zu einem instabilen, neutralen, organischen Molekül reagiert; und das instabile, neutrale, organische Molekül durch Reaktion mit dem organischen Halbleitermaterial dessen elektrische Dotierung als Donor bewirkt und hierbei in ein Anion oder Kation umgewandelt wird.

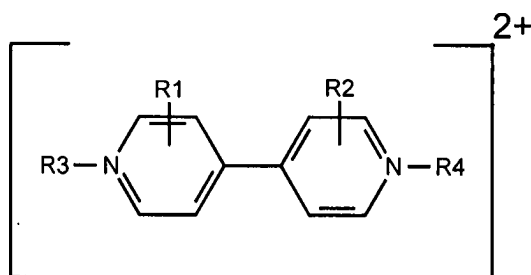
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung nach dem Verdampfen und Abscheiden durch Energiezufuhr zu einem instabilen, neutralen, organischen Molekül reagiert.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch optische Anregung unterstützt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch intensives Laserlicht unterstützt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch Exposition der Vorläuferverbindung gegenüber molekularem oder atomarem Wasserstoff oder Wasserstoffionen oder atomarem Sauerstoff oder Sauerstoffionen nach dem Verdampfen unterstützt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung in einer Verdampfungsquelle mit einem Katalysator in Wechselwirkung gebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch einen elektrochemischen Prozess an einer geeigneten Elektrode in der Verdampfungsquelle unterstützt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch die Einwirkung eines Plasmas während des Aufdampfprozesses unterstützt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch Zuführung von Wärme unterstützt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch Abspaltung eines Kations oder Anions und darauffolgende Ablenkung des abgespaltenen Kations oder Anions in einem elektrischen oder magnetischen Feld erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Vorläuferverbindung in das instabile, neutrale, organische Molekül durch Adsorption der Vorläuferverbindung an einer reaktiven oder katalytischen Oberfläche und darauffolgende erneute Desorption unterstützt wird.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung als einfach oder mehrfach geladenes Kation oder Anion vorliegt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf einer oder mehreren Pyridiniumeinheiten beruht.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die eine oder mehrere Pyridiniumeinheiten als Teil eines oder mehrerer mehrkerniger Heterozyklen auftreten.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur



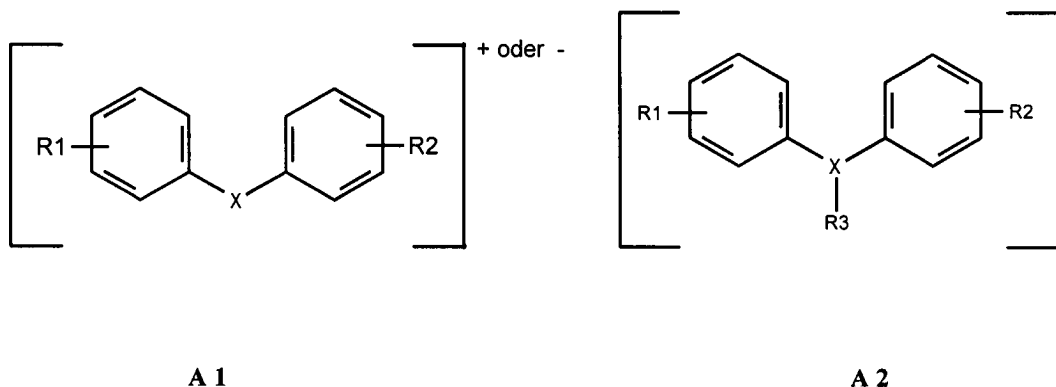
beruht, wobei: R1, R2, R3 und R4 jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ring-systems sind.

16. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kation auf einer oder mehreren Pyrrolium-, Pyrylium-, Thiazolium-, Diazinium-, Thininium-, Diazolium-, Thiadiazolium-, Tetrazolium- oder Dithioliumeinheiten beruht.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die eine oder mehrere Pyrrolium-, Pyrylium-, Thiazolium-, Diazinium-, Thininium-, Diazolium-, Thiadiazolium-, Tetrazolium- oder Dithioliumeinheiten als Teil eines oder mehrerer mehrkerniger Heterocyclen auftreten.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf einer oder mehreren Boratabenzeneinheiten beruht.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die eine oder mehrere Boratebenzeneinheiten als Teil eines oder mehrerer mehrkerniger Heterocyclen auftreten.

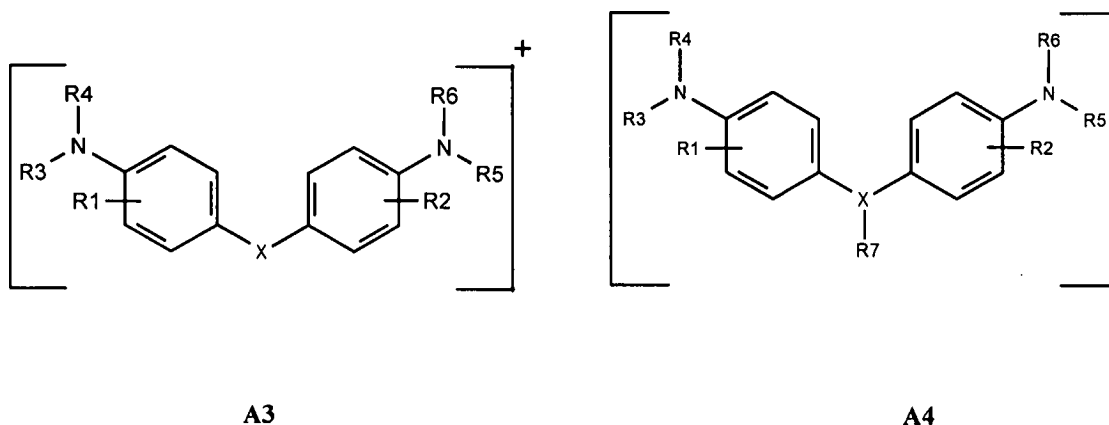
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung ein kationischer Farbstoff oder anionischer Farbstoff oder ein anderes organisches Salz, enthaltend eine Pyrrolium-, Pyrylium-, Thiazolium-, Diazinium-, Thinium-, Diazolium-, Thiadiazolium-, Tetrazolium- oder Dithiolumeinheit, ist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 1 oder der entsprechenden Leukobase A 2



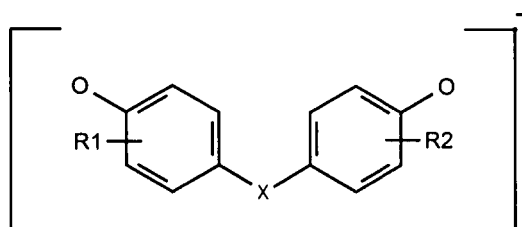
beruht, wobei: X ausgewählt ist aus CR^4 , SiR^4 , GeR^4 , SnR^4 , PbR^4 , N, P und R^4 jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 3 oder der entsprechenden Leukobase A 4

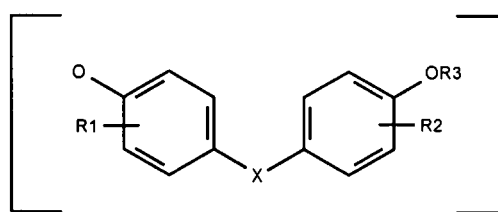


beruht, wobei: X ausgewählt ist aus CR^8 , SiR^8 , GeR^8 , SnR^8 , PbR^8 , N, P und R^8 jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 5 oder der entsprechenden Leukobase 6



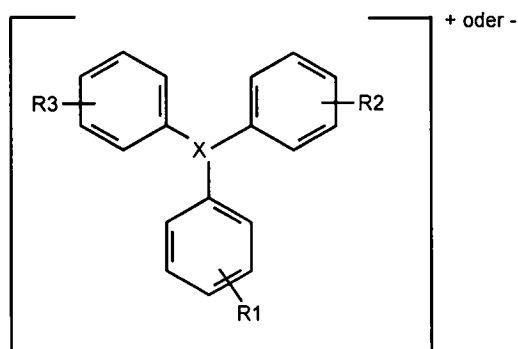
A 5



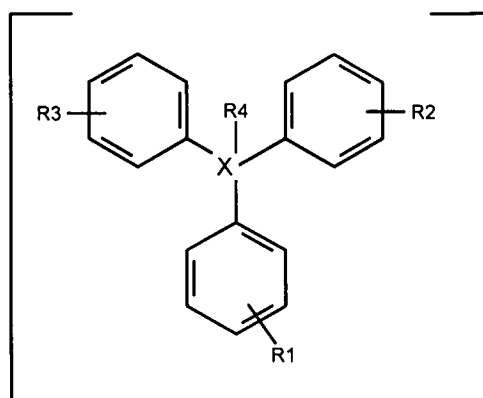
A 6

beruht, wobei: X ausgewählt ist aus CR^4 , SiR^4 , GeR^4 , SnR^4 , PbR^4 , N, P und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 7 oder der entsprechenden Leukobase A 8



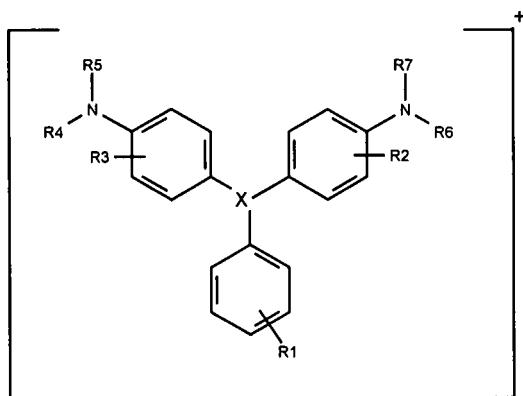
A 7



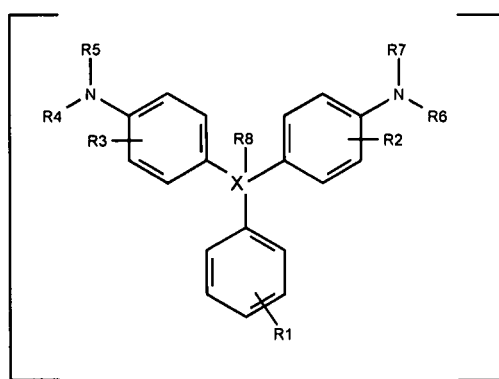
A 8

beruht, wobei: X ausgewählt ist aus C, Si, Ge, Sn, Pb, S und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 9 oder der entsprechenden Leukobase A 10



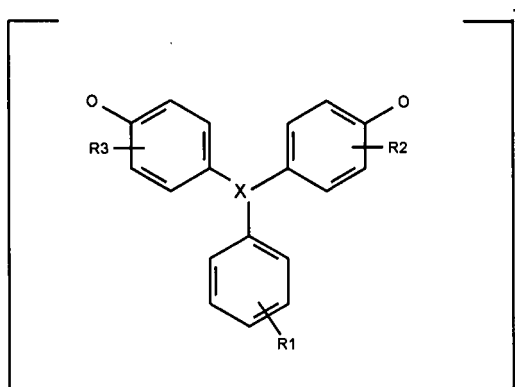
A 9



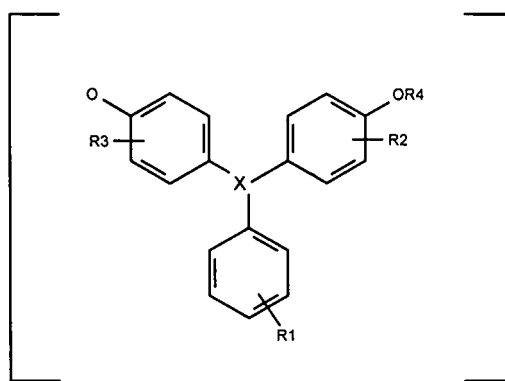
A 10

beruht, wobei: X ausgewählt ist aus C, Si, Ge, Sn, Pb und R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 11 oder der entsprechenden Leukobase A 12



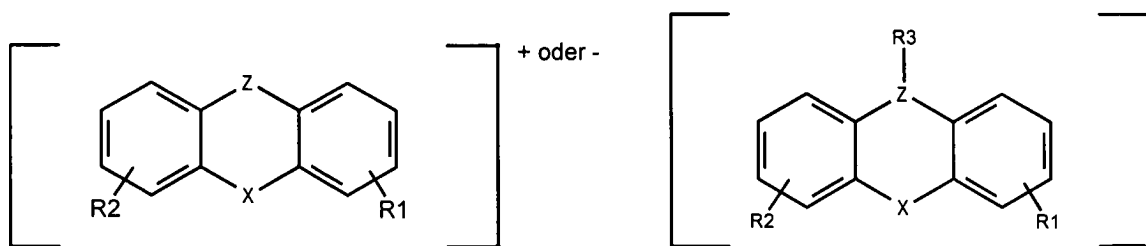
A 11



A 12

beruht, wobei: X ausgewählt ist aus C, Si, Ge, Sn, Pb und R1, R2, R3, R4 jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 13 oder der entsprechenden Leukobase A 14

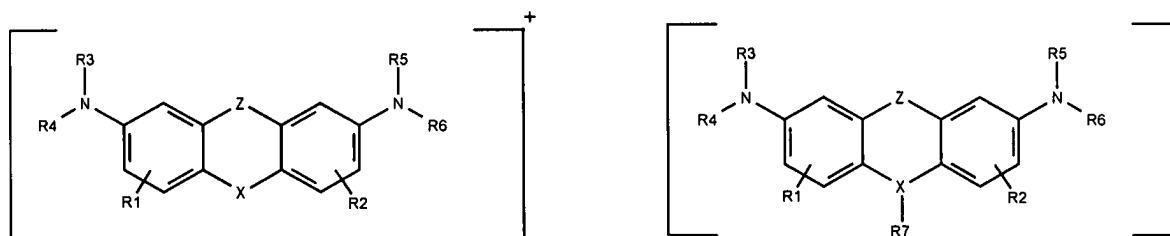


A 13

A 14

beruht, wobei: X und Z jeweils ausgewählt sind aus CR⁴, O, S, N, NR⁵ oder eine direkte Bindung zwischen den beiden Phenylringen der Verbindung ohne ein weiteres Atom bedeuten, und R1, R2, R3, R⁴ und R⁵ jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 15 oder der entsprechenden Leukobase A 16

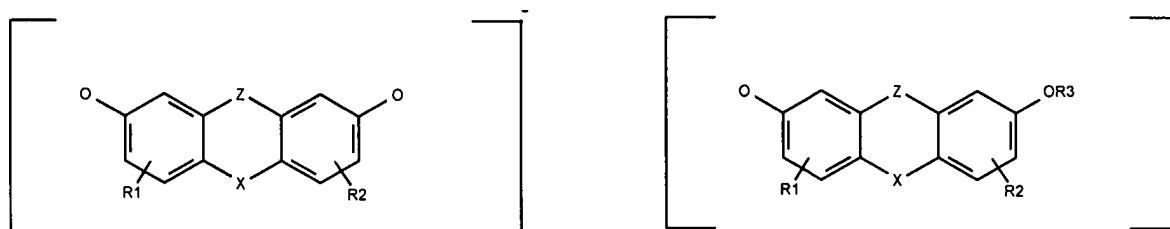


A 15

A 16

beruht, wobei: X und Z jeweils ausgewählt sind aus CR⁸, O, S, N, NR⁹ oder eine direkte Bindung zwischen den beiden Phenylringen der Verbindung ohne ein weiteres Atom bedeuten, und R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R⁸ und R⁹ jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 17 oder der entsprechenden Leukobase A 18



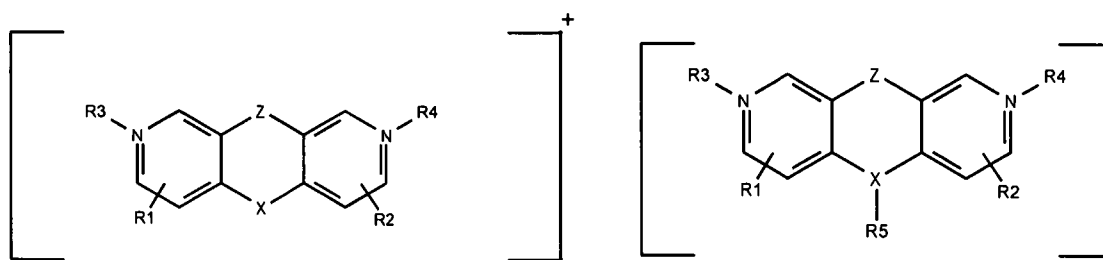
A 17

A 18

beruht, wobei: X und Z jeweils ausgewählt sind aus CR⁴, O, S, N, NR⁵ oder eine direkte Bindung zwischen den beiden Phenylringen der Verbindung ohne ein weiteres Atom bedeuten, und R1, R2, R3, R⁴ und R⁵ jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylami-

nyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur A 19 oder der entsprechenden Leukobase A 20

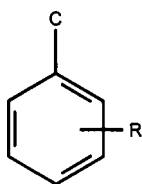


A 19

A 20

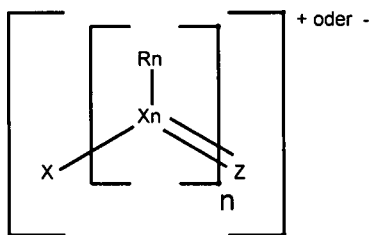
beruht, wobei: X und Z jeweils aus der Gruppe CR⁶, O, S, N, NR⁷ gewählt sind und R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R⁶ und R⁷ jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 27–30, **dadurch gekennzeichnet**, dass X in den Vorläuferverbindungen A13 bis A20 eine Gruppe mit der Struktur



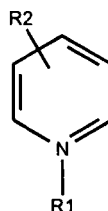
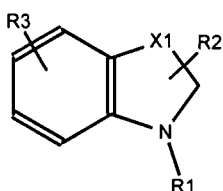
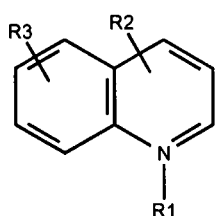
ist, wobei R Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur



beruht, wobei n eine natürliche Zahl, X und Z jeweils NR¹, S oder BR² als Heteroatom in einem ein- oder mehrkernigen Heterozyklus, Xn jeweils N oder CR³ und R¹, R², R³, Rn jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems.

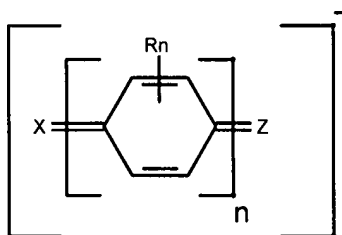
33. Verfahren nach Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet**, dass X und Z jeweils einzeln auf einem Element der Gruppe



beruhen, wobei

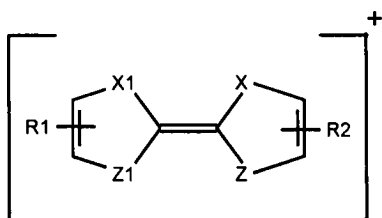
X1 jeweils CR^4R^5 , NR^6 , O oder S und R1, R2, R3, R⁴, R⁵, R⁶ jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur



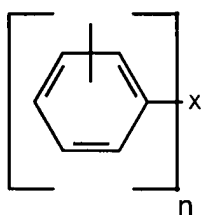
beruht, wobei n eine natürliche Zahl, X und Z jeweils O, $C(CN)_2$, N-CN und Rn jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf der Struktur



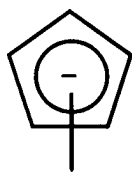
beruht, wobei X, X1, Z und Z1 jeweils S oder Se und R jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Fluor; Chlor; Brom; Iod; Hydroxyl; Aminyl; Diphenylaminyl; Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Carboxyl; Alkoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder Teil eines kondensierten Ringsystems sind.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläufersubstanz auf der Struktur

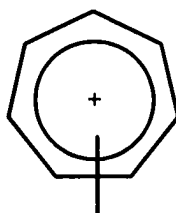


beruht, wobei X = C, N, Si oder P und n gleich 3 für X = C oder Si bzw. n = 2 für X = N oder P ist.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung auf den Strukturen A21 oder A22



A 21



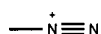
A 22

beruht.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung formal positiv geladenen Stickstoff (azonia, ammonium), Sauerstoff (oxonia, oxonium), Phosphor (phosphonia, phosphonium), Schwefel (thionia, sulfonium) und/oder formal negativ geladenes Bor (boranuida, borate) enthält.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung eine Metallkomplexverbindung ist.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung eine oder mehrere Diazogruppen



umfasst.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung eine oder mehrere -SO_3^- Gruppen enthält.

42. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung eine oder mehrere Ammonium-, Immonium-, Sulfonium-, Hydrazinium- oder Thiuroniumgruppen enthält.

43. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung C. I. Basic Yellow 37 (C. I. 41001) oder ein anderer Diphenylmethanfarbstoff mit bekanntem Gegenanion ist.

44. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung C. I. Basic Green 4 (C. I. 42000) oder ein anderes Diaminoderivat der Triphenylmethanfarbstoffe mit bekanntem Gegenanion ist.

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung C. I. Basic Red 9 (C. I. 42500) oder ein anderes Triaminoderivat der Triphenylmethanfarbstoffe mit bekanntem Gegenanion ist.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung Phenylene Blue (C. I. 49400) oder ein anderer Indaminfarbstoff mit bekanntem Gegenanion ist.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung Pyronine B (C. I. 45010), C. I. Basic Red 11 (C. I. 45050), Saccharein (C. I. 45070), Rosamine (C. I. 45090), Rhodamine B (C. I. 45175) oder ein anderes Diaminoderivat der Xanthenfarbstoffe mit bekanntem Gegenanion ist.

48. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung Coerulein B (C. I. 45500) oder ein anderes Dihydroxyderivat der Xanthenfarbstoffe mit bekanntem Gegenanion ist.

49. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung Acriflavine (C. I. 46000) oder ein anderes Diaminoderivat des Acridins mit bekanntem Gegenanion ist.

50. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung Phenosafranine (C. I. 50200) oder ein anderer Azinfarbstoff mit bekanntem Gegenion ist.

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung C. I. Basic Blue 3 (C. I. 51004) oder ein anderer Oxazinfarbstoff mit bekanntem Gegenion ist.

52. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung Lauth's Violet (C. I. 52000) oder ein anderer Thiazinfarbstoff mit bekanntem Gegenion ist.

53. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung N,N'-dialkyl cyanine oder N,N'-dialkyl thiocarbocyanine oder ein anderer Methin- oder Polymethinfarbstoff mit bekanntem Gegenion ist.

54. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 53, **dadurch gekennzeichnet**, dass das organische Halbleitermaterial selbst eine Materialmischung ist.

55. Elektrisch dotiertes organisches Halbleitermaterial, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 54.

56. Verwendung des elektrisch dotierten organischen Halbleitermaterials nach Anspruch 55 als funktionelle Schicht in organischen Solarzellen, in organischen Leuchtdioden, in organischen Feldeffekttransistoren, in integrierten organischen Schaltungen und in organischen Lasern.

Es folgen keine Zeichnungen