

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106571 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 5/24**,
165/00, C08G 61/12, H01B 1/12

(DE). **ROST, Henning** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Str.
24, 91056 Erlangen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01954

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2003 (12.06.2003)

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

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

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 26 617.4 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BRABEC, Christoph** [AT/DE]; Eichenweg 8, 91054 Erlangen (DE). **HEUSER, Karsten** [DE/DE]; Georg-Frank-Str. 17, 91056 Erlangen

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



WO 03/106571 A1

(54) **Title:** MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF A CONDUCTIVE ORGANIC FUNCTIONAL LAYER AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** MATERIAL ZUR HERSTELLUNG EINER LEITFÄHIGEN ORGANISCHEN FUNKTIONSSCHICHT UND VERWENDUNG DAZU

(57) **Abstract:** The invention relates to a material for a conductive organic functional layer, particularly one based on PEDOT-PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)]. Conductivity is significantly increased by replacing the solvent.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Material für eine leitfähige organische Funktionsschicht, insbesondere eine auf der Basis von PEDOT-PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene-sulfonate)]. Durch Ersatz des Lösungsmittels wird die Leitfähigkeit signifikant erhöht.

Beschreibung

Material zur Herstellung einer leitfähigen organischen Funktionsschicht und Verwendung dazu

5

Die Erfindung betrifft ein Material für eine leitfähige organische Funktionsschicht, insbesondere eine auf der Basis von PEDOT-PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)].

10

Bekannt sind Lösungen PEDOT-PSS mit verschiedenen, auch Glykol enthaltenden, Lösungsmitteln, beispielsweise aus der DE 197 57 542. Nachteilig an diesen PEDOT-PSS enthaltenden Materialien ist, dass die Leitfähigkeit durch Zugabe von Lösungsmittelzusätzen oder weiteren Zusätzen modifiziert wurde. Dadurch ergeben sich nachteilige Effekte auf die Druckbarkeit der Polymerschichten, wobei die Leitfähigkeit immer noch nicht optimiert ist.

20 Sowohl für organische Solarzellen, Detektoren, oder Transistoren sowie für organische Leuchtdioden auf flexiblen Substraten wird ein hochleitfähiges Funktionspolymer benötigt. Im Falle der OLEDs und der Solarzellen dient dieses Polymer als Anode. Bei der Verwendung in organischen Feldeffekt-
25 Transistoren kann dieses PEDOT als Material für die Source-Drain Elektroden eingesetzt werden. Derzeit wird ITO (Indiumtin-oxide) als ein Anodenmaterial eingesetzt, was durch fehlende Flexibilität (Biegsamkeit ist durch keramische Struktur begrenzt) nicht auf flexiblen Kunststoffsubstraten eingesetzt
30 werden kann. Die leitfähigen Eigenschaften des dafür verwendeten Polymers (z.B. PEDOT) sollen denen des ITO sehr nahe kommen, um gleiche Performance Eigenschaften der Bauelemente zu erzielen.

35 ITO hat eine Leitfähigkeit im Bereich von 10^4 S/cm und erreicht mit einer Schichtdicke von 120 nm einen Oberflächenwiderstand von 20 Ohm/square. Kommerziell erhältliches PEDOT

erreicht derzeit 8 von der Firma Bayer bzw. nun HC Starck) bis zu 10 S/cm und von der Firma Agfa (Orgacon Folie) 120 S/cm. Die verwendeten Dispersionen aus PEDOT/PSS sind derzeit wasserbasierend.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Material zur Verfügung zu stellen, das auf der Basis von PEDOT-PSS eine optimierte Leitfähigkeit hat.

10 Allgemeine Erkenntnis der Erfindung ist es, dass ein Ersatz des Lösungsmittels eine gesteigerte Leitfähigkeit des Materials bewirkt, ohne die Verarbeitbarkeit, insbesondere die Druckbarkeit des Materials zu verschlechtern.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Material zur Herstellung einer organischen Funktionsschicht auf der Basis von PEDOT-PSS, bei dem die Leitfähigkeit durch Ersatz des Lösungsmittels, also Substitution des ersten Lösungsmittels durch ein zweites Lösungsmittel, optimiert ist.

20

Nach einer Ausführungsform wird als zu ersetzendes „erstes Lösungsmittel“ Wasser oder ein sonstiges stark polares Lösungsmittel verwendet.

25 Als „erstes Lösungsmittel“ wird das Lösungsmittel bezeichnet, in dem das Funktionspolymer, PEDOT-PSS, hergestellt wird. Als „zweites Lösungsmittel“ wird dementsprechend dann das Lösungsmittel bezeichnet, das letztendlich im Material vorliegt, in dem das Funktionspolymer die optimierte Leitfähigkeit zeigt.

30

Nach einer Ausführungsform wird als zweites Lösungsmittel eine glykolhaltige Verbindung wie Ethylenglykol oder ein sonstiger Alkohol eingesetzt, insbesondere auch Mischungen mehrerer Alkohole, und/oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10, verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige

35

Alkohole, bzw. Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevorzugt Glycol und Glycerol.

Der Begriff "organisches Material" oder "Funktionsmaterial" oder "Funktionspolymer" umfasst hier alle Arten von organischen, metallorganischen und/oder organisch-anorganischen Kunststoffen (Hybride), insbesondere die, die im Englischen z.B. mit "plastics" bezeichnet werden. Es handelt sich um alle Arten von Stoffen mit Ausnahme der Halbleiter, die die klassischen Dioden bilden (Germanium, Silizium), und der typischen metallischen Leiter. Eine Beschränkung im dogmatischen Sinn auf organisches Material als Kohlenstoff-enthaltendes Material ist demnach nicht vorgesehen, vielmehr ist auch an den breiten Einsatz von z.B. Siliconen gedacht. Weiterhin soll der Term keiner Beschränkung im Hinblick auf die Molekülgröße, insbesondere auf polymere und/oder oligomere Materialien unterliegen, sondern es ist durchaus auch der Einsatz von "small molecules" möglich. Der Wortbestandteil "polymer" im Funktionspolymer ist historisch bedingt und enthält insofern keine Aussage über das Vorliegen einer tatsächlich polymeren Verbindung und keine Aussage darüber, ob es sich um ein Polymergemisch oder ein Copolymer handelt oder nicht.

Der Hauptvorteil des hier beschriebenen leitfähigen Polymers (PEDOT) in Ethylenglykol ist, dass durch das Ersetzen des Wassers durch Ethylenglykol die Leitfähigkeit signifikant erhöht wird. Die Ursache für diese Erhöhung ist derzeit noch nicht geklärt. Zum einen kann es zur Bildung von Agglomeraten bei der Ersetzung des Lösungsmittels führen, andererseits kann die Anlagerung von Ethylenglykol an die PEDOT/PSS Ketten durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu verbessertem Stromtransport führen.

Es gibt zahlreiche Anwendungen für PEDOT im Gebiet der Polymerelektronik. Beispielsweise wird PEDOT als Anode (Ersatz für ITO) im Bereich der OLEDs und Solarzellen auf flexiblen

Substraten eingesetzt. In diesem Fall kann die Anode mit einem existierenden Druckprozess direkt strukturiert aufgebracht werden, wobei die geforderte Leitfähigkeit der des ITO möglichst nahe kommt.

5

Überraschend ist, dass durch Ersatz des Lösungsmittels, (z.B. Wasser durch Ethylenglykol) die Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen ansteigt.

10 Das neue Material kann ganz herausragend eingesetzt werden:

- Im Bereich der organischen Solarzellen und Transistoren: dort werden ganz spezielle Anforderungen an die Leitfähigkeit der PEDOT Schichten gestellt, die mittels dieser Erfindung auch für die verschiedenen Druckprozesse erfüllt werden können.
- Im Bereich der organischen Transistoren wird hochleitfähiges PEDOT benötigt, um elektrische Zuleitungen bzw. die Source drain Elektroden auf Polymerbasis zu realisieren.
- 20 - Im Bereich der organischen Solarzellen oder Detektoren wird PEDOT als Elektrode, Zuleitung und als Rekombinationsschicht für Tandemzellen eingesetzt.
- Im Bereich der elektronischen Bauteile allgemein für Dioden, Widerstände für IC+Boards

25

Hochleitfähiges PEDOT kann auch für beide Elektroden bei einer Sandwich-device (auch für invertierten Aufbau) hergenommen werden.

Patentansprüche

1. Material zur Herstellung einer leitfähigen organischen Funktionsschicht auf der Basis von PEDOT-PSS, bei dem die
5 Leitfähigkeit durch Ersatz des Lösungsmittels, also durch Substitution eines ersten Lösungsmittels durch ein zweites Lösungsmittel, optimiert ist.
2. Material nach Anspruch 1, bei dem das erste Lösungsmittel
10 Wasser oder ein sonstiges stark polares Lösungsmittel ist.
3. Material nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das zweite Lösungsmittel eine glycolhaltige Verbindung wie Ethylenglykol oder ein sonstiger Alkohol ist, insbesondere auch
15 Mischungen mehrerer Alkohole, und/oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10, verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige Alkohole, bzw. Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevorzugt Glycol und Glycerol.
- 20 4. Verwendung eines Materials nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Herstellung einer Elektrode und/oder einer elektrischen Zuleitung.
5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei das Material durch Ver-
25 arbeitungsmethoden wie spin-coating, Druckverfahren wie Siebdruck, Tintenstrahldruck, offset, Tampondruck, Flexodruck oder Rakelverfahren aufgebracht wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei das
30 Material durch einen Druckprozess strukturiert aufgebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 03/01954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/24 C09D165/00 C08G61/12 H01B1/12

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)

IPC 7 C09D C08G H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 072660 A (BAYER AG ; JONAS FRIEDRICH (DE); KIRCHMEYER STEPHAN (DE)) 19 September 2002 (2002-09-19) page 4, line 3 -page 10, line 8; claims 1-18	1-6
P,X	WO 02 067273 A (RYU JAE ; SCHULER PETER (US); CLENDENING KIM (US); ELECON INC (US);) 29 August 2002 (2002-08-29) page 5, line 24 - line 31 page 16, line 8 -page 20, line 18; example 10	1-6
X	WO 02 00759 A (AGFA GEVAERT) 3 January 2002 (2002-01-03) claims 1-6; table 8	1-6
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2003

Date of mailing of the international search report

21/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 03/01954

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 081 548 A (EASTMAN KODAK CO) 7 March 2001 (2001-03-07) page 7, line 7 - line 14; claims 1-3; example 1 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/01954

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02072660	A	19-09-2002	DE 10111790 A1	26-09-2002
			WO 02072660 A1	19-09-2002
			US 2002173579 A1	21-11-2002
WO 02067273	A	29-08-2002	US 2003006401 A1	09-01-2003
			WO 02067273 A1	29-08-2002
			US 2003164477 A1	04-09-2003
			US 2003015691 A1	23-01-2003
WO 0200759	A	03-01-2002	AU 6908401 A	08-01-2002
			CN 1439029 T	27-08-2003
			WO 0200759 A1	03-01-2002
			EP 1309646 A1	14-05-2003
			US 2002016440 A1	07-02-2002
EP 1081548	A	07-03-2001	EP 1081548 A1	07-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Zeichen

PCT/DE 03/01954

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D5/24 C09D165/00 C08G61/12 H01B1/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G H01B

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 072660 A (BAYER AG ; JONAS FRIEDRICH (DE); KIRCHMEYER STEPHAN (DE)) 19. September 2002 (2002-09-19) Seite 4, Zeile 3 -Seite 10, Zeile 8; Ansprüche 1-18	1-6
P,X	WO 02 067273 A (RYU JAE ; SCHULER PETER (US); CLENDENING KIM (US); ELECON INC (US);) 29. August 2002 (2002-08-29) Seite 5, Zeile 24 - Zeile 31 Seite 16, Zeile 8 -Seite 20, Zeile 18; Beispiel 10	1-6
X	WO 02 00759 A (AGFA GEVAERT) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Ansprüche 1-6; Tabelle 8	1-6
	--- -/-- ---	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marsitzky, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 081 548 A (EASTMAN KODAK CO) 7. März 2001 (2001-03-07) Seite 7, Zeile 7 - Zeile 14; Ansprüche 1-3; Beispiel 1 -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/DE 03/01954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02072660 A	19-09-2002	DE 10111790 A1	26-09-2002
		WO 02072660 A1	19-09-2002
		US 2002173579 A1	21-11-2002
WO 02067273 A	29-08-2002	US 2003006401 A1	09-01-2003
		WO 02067273 A1	29-08-2002
		US 2003164477 A1	04-09-2003
		US 2003015691 A1	23-01-2003
WO 0200759 A	03-01-2002	AU 6908401 A	08-01-2002
		CN 1439029 T	27-08-2003
		WO 0200759 A1	03-01-2002
		EP 1309646 A1	14-05-2003
		US 2002016440 A1	07-02-2002
EP 1081548 A	07-03-2001	EP 1081548 A1	07-03-2001