



(10) **DE 10 2011 003 192 A1** 2012.07.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 003 192.8**

(22) Anmeldetag: **26.01.2011**

(43) Offenlegungstag: **26.07.2012**

(51) Int Cl.: **H01L 51/30 (2006.01)**
H01L 51/40 (2006.01)

(71) Anmelder:

Siemens Aktiengesellschaft, 80333, München, DE

(72) Erfinder:

**Schmid, Günter, 91334, Hemhofen, DE; Wemken,
Jan Hauke, 90459, Nürnberg, DE; Kellermann,
Renate, 91058, Erlangen, DE; Maltenberger, Anna,
91359, Leutenbach, DE**

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

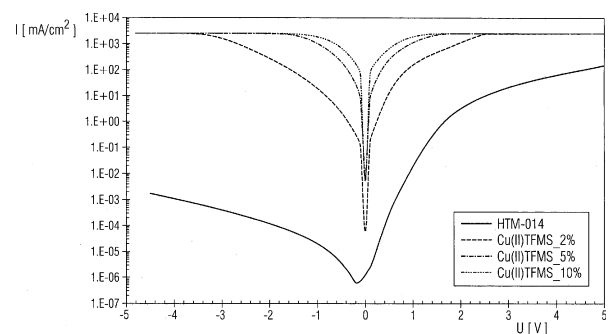
EP 1 615 971 B1
WO 2011/ 063 083 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Dotierstoff für organische Lochleiter**

(57) Zusammenfassung: Ein organisches Halbleiterbauelement mit einer Lochleiterschicht kann durch eine erfindungsgemäße p-Dotierung mit einem Supersäuresalz in seinen Ladungstransport- und optischen Eigenschaften stark verbessert werden. Neben der Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit bei sehr geringen Dotierkonzentrationen bewirkt die neue Dotierung im Wesentlichen keine negative Veränderung des Farbeindrucks der Schicht für das menschliche Auge. Das Absorptionsvermögen der Lochleiterschicht wird im sichtbaren Wellenlängenbereich durch die p-Dotierung mit dem Supersäuresalz nicht erhöht. Eine Abscheidung aus Lösung sowie aus der Gasphase ist möglich.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft organische Halbleiterbauelemente und deren Herstellung.

[0002] Im Bereich der organischen Halbleiter ist bekannt, dass zum Transport von Elektronen als Ladungsträger Elektronentransportschichten und zum Transport von Löchern als Ladungsträger Lochtransportschichten eingesetzt werden müssen.

[0003] Eine organische Leuchtdiode ist nur ein Beispiel aus dem Stand der Technik in dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten und sogenannten „Charge-Generation-Layers“ eine Dotierung eingesetzt wird. Auch in organischen Feldeffekttransistoren, Solarzellen oder Fotodetektoren stellt sich das Problem der Dotierung, beispielsweise für Injektionsschichten zur Verringerung des Kontaktwiderstandes, beispielsweise an Source- und Drain-Elektroden oder Elektroden allgemein.

[0004] Grundsätzlich ist für die Dotierung organischer Materialien bekannt, z. B. Dotiermoleküle oder Dotierionen in eine Matrix aus einer organischen Substanz einzubringen. Für die p-Dotierung von Lochleiterschichten werden Elektronenakzeptoren eingebracht. Als derartige zur p-Dotierung geeigneten Elektronenakzeptoren sind beispielsweise Metallkomplexe bekannt. Die bereits bekannten eingesetzten Dotierstoffe haben zumeist Nachteile entweder in der Verarbeitung oder auch in ihrer Auswirkung auf Eigenschaften des Halbleiterbauteils außerhalb des Bereichs der Leitfähigkeitserhöhung. Derartige Bereiche sind z. B. die Effizienz und Lebensdauer. In den meisten organischen Halbleiterbauteilen hängen Effizienz und Lebensdauer stark von der Ladungsträgerdichte an verschiedenen Grenzflächen ab. Insbesondere in organischen Leuchtdioden bestimmt die Exitonendichte in der lichtemittierenden Schicht die Lichtausbeute und Effizienz des Bauteils.

[0005] Was die Verarbeitung der Dotierstoffe zur Herstellung des Bauelements angeht, existiert im Stand der Technik häufig das Problem, dass die Dotierstoffe auf eine Depositionsmethode beschränkt sind und dementsprechend ausschließlich aus der Gasphase oder ausschließlich aus der Flüssigphase verarbeitet werden können. Demnach sind diese Dotierstoffklassen auch auf jeweils eine Materialklasse für die Halbleitermatrix beschränkt. D. h. ein Dotierstoff, der nur aus der Flüssigphase abgeschieden werden kann, kann nur in eine Polymermatrix eingebracht werden. Ein Dotierstoff, der ausschließlich aus der Gasphase abgeschieden werden kann, kann nur in eine „Small-Molecule-Matrix“ eingebracht werden. Bei der Eignung für die Abscheidung aus der Gasphase kommt noch hinzu, dass der Dotierstoff auf eine gewisse Temperatur erhitzt werden können muss, ohne dass sich dieser zersetzt. Nur wenn der Dotierstoff geeignet ist in einer Kondensationsreaktion zusammen mit dem Matrixmaterial eine dotierte Lochleiterschicht auszubilden, ist er für den Einsatz in der Bauteilherstellung zu berücksichtigen.

[0006] Neben diesen zusätzlichen Anforderungen an Dotierstoffe wird primär angestrebt, deren Dotierwirkung weiter zu verbessern und dadurch die Leitfähigkeit von organischen Halbleiterschichten weiter zu erhöhen.

[0007] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Bauelement anzugeben, welches eine Lochleiterschicht mit verbesserter Dotierung aufweist. Darüber hinaus ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Herstellungsverfahren für ein derartiges Bauelement anzugeben.

[0008] Die Aufgabe ist durch eine Vorrichtung gemäß dem Patentanspruch 1 gelöst. Ein zugehöriges Herstellungsverfahren wird in Patentanspruch 10 angegeben. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0009] Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist ein Halbleiterbauelement mit wenigstens einer organischen Lochleiterschicht. Diese Lochleiterschicht weist eine p-Dotierung mit einem Supersäurensalz auf. Als Supersäurensalz im Sinne der Erfindung werden Supersäuren, aber auch sehr starke Säuren bezeichnet. Diese können mineralisch oder organisch sein.

[0010] Die Substanzklasse der Supersäurensalze erweist sich überraschenderweise als sehr guter p-Dopant in Lochleiterschichten. Vorteil der Erfindung ist eine stark erhöhte Leitfähigkeit der Lochleiterschicht durch Einbringung der Dotierung bei sehr geringen Konzentrationen des Dotierstoffes.

[0011] Das Halbleiterbauelement weist insbesondere eine p-Dotierung mit einem Supersäurensalz auf, wobei die Supersäure eine Säure mit einem Säurekonstantenwert $pK_s < 0$ ist. Besonders bevorzugt werden Supersäuren mit einem Säurekonstantenwert $pK_s < -4$. Derartige Supersäurensalze haben den Vorteil, dass deren Säureanionen sehr schwach koordinierend sind und somit in Metallkomplexen nur schwach gebunden sind.

Sind dann Metallatome in diesen Komplexen koordinativ ungesättigt, können die freien Koordinationsstellen durch Lochleitermoleküle des Matrixmaterials besetzt werden. Nur bei einer sehr schwachen Bindung der Säureanionen an die Metallatome ist es möglich, dass die Lochleitermoleküle der Lochleitermatrix diese Säureanionen verdrängen.

[0012] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung weist das Halbleiterbauelement eine Lochleiterschicht auf, die eine spezifische Leitfähigkeit von mindestens $2,5 \times 10^{-5}$ S/m aufweist, und dabei die Dotierkonzentration bei höchstens 20 Vol.-% liegt. Im Gegensatz zu bisher bekannten Dotierstoffklassen haben die Supersäuresalze den Vorteil bei geringen Konzentrationen in der Lochleitermatrix hohe Leitfähigkeiten zu erwirken.

[0013] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung zeigt das Halbleiterbauelement eine Lochleiterschicht auf, deren Absorptionsvermögen im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 700 nm durch die p-Dotierung mit dem Supersäuresalz im Wesentlichen nicht erhöht wird. Im Wesentlichen nicht erhöht bedeutet, dass der Farbeindruck für das menschliche Auge unverändert bleibt, ob eine Dotierung in die Matrix eingebracht ist oder nicht. Dies hat den Vorteil, dass die Dotierung den Farbeindruck insbesondere im ausgeschalteten Zustand des Bauelements nicht verändert. Der Farbeindruck ist insbesondere bei organischen Leuchtdioden von Bedeutung. Daher ist die erfindungsgemäße Dotierung für den Einsatz in organischen Leuchtdioden besonders bevorzugt.

[0014] Insbesondere ist das Supersäuresalz ein Metallsalz einer Supersäure. D. h., dass das Supersäureanion an ein Metallkation oder Metallkomplekkation anbindet. Dies hat den Vorteil, dass über ein derartiges Supersäuresalz Metallkationen oder Metallkomplekkationen als Dotierstoffe in die Lochleitermatrix eingebracht werden können. Der überwiegende Teil der Vertreter der Klasse der Supersäuresalze ist für beide Depositionsvarianten aus der Gasphase sowie aus der Flüssigphase geeignet. Demnach können über ein Supersäuresalz Metallkationen und Metallkomplekkationen sehr einfach in die Lochleitermatrix eingebracht werden.

[0015] Als Metallkationen haben sich Kationen von Übergangsmetallen als besonders vorteilhaft erwiesen, davon besonders Silber und Kupfer. Von den geeigneten Supersäuren gemäß dem Verständnis der Erfindung hat sich die Trifluoromethylsulfonsäure als besonders geeignet erwiesen. Die Metallsalze der Trifluoromethylsulfonsäure werden Triflate genannt und sind besonders geeignete Vertreter der Dotierstoffklasse der Supersäuresalze. Besonders hervorzuhebende Beispiele für Supersäuresalze aus der Gruppe der Triflate sind das Silber(I)trifluormethansulfonat und das Kupfer(II)trifluormethansulfonat. Das Silber(I)trifluormethansulfonat hat dabei den Vorteil, die Leitfähigkeit auf bis zu über 7×10^{-5} S/m zu erhöhen, bei einer Dotierkonzentration von 10% oder weniger. Dies entspricht einer Erhöhung der Stromdichte bei 1 V Bauteilspannung und 200 nm Schichtdicke um 6 Größenordnungen. Der besondere Vorteil von Silber(I)trifluormethansulfonat liegt in der geringen Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich, welche bewirkt, dass die so dotierte Lochleiterschicht für das menschliche Auge farblich neutral erscheint. Das Kupfer(II)trifluormethansulfat zeichnet sich als p-Dopant besonders dadurch aus, dass es die Leitfähigkeit der Lochleiterschicht auf bis zu über 5×10^{-2} S/m bei einer Konzentration von 10 erhöhen kann.

[0016] In dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für ein Halbleiterbauelement wird in einem Schritt die organische Lochleiterschicht mit einem Supersäuresalz abgeschieden. Insbesondere wird dabei das Matrixmaterial zusammen mit dem Supersäuresalz in einem gemeinsamen Schritt abgeschieden.

[0017] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird in dem Herstellungsverfahren das Matrixmaterial und das Supersäuresalz aus der Gasphase abgeschieden, insbesondere durch thermisches Verdampfen.

[0018] In einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung wird in dem Herstellungsverfahren das Matrixmaterial und das Supersäuresalz aus Lösung abgeschieden.

[0019] Bei der Abscheidung der Lochleiterschicht aus der Gasphase wird insbesondere die Dotierkonzentration der Lochleiterschicht über die Verdampfungsrate des Supersäuresalzes und des Matrixmaterials eingestellt. Beide Materialien werden dabei z. B. in einer Ko-Verdampfung auf ein Substrat aufgebracht. Die über die Verdampfungsrate eingestellte Volumenkonzentration des p-Dopanten im Matrixmaterial kann von der tatsächlichen Volumenkonzentration in der fertig abgeschiedenen Lochleiterschicht abweichen.

[0020] Bei der Abscheidung der Lochleiterschicht aus Lösung wird insbesondere die Dotierkonzentration über den Massenanteil des Supersäuresalzes und den Massenanteil des Matrixmaterials in der Lösung vor der

Abscheidung eingestellt. Die Volumenkonzentration des p-Dopanten in der fertig abgeschiedenen Lochleiterschicht kann von dieser Konzentration abweichen.

[0021] Beide Abscheidemethoden sind mit der erfindungsgemäßen Materialklasse der Supersäuresalze möglich. Somit wird eine Anpassung der Methode auf den Herstellungsprozess des gesamten organischen Halbleiterbauteils ermöglicht. Die erfindungsgemäße p-Dotierung mit Supersäuresalzen hat also den Vorteil, über die Wahl von Kation und Säureanion, den Dotierstoff sehr gut an das Matrixmaterial anpassen zu können.

[0022] Besonders die optischen Eigenschaften für den Einsatz des p-Dotierstoffes in organischen Leuchtdioden können durch diese neue Materialklasse für p-Dotierung stark verbessert werden. Eine hohe Leitfähigkeit wird schon bei geringen Dotierkonzentrationen erreicht. Im Bereich der organischen Displays oder Beleuchtungseinrichtungen kann über die erfindungsgemäße p-Dotierung ein Kompromiss zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften erwirkt werden. Denn neben dem Dotiereffekt sind auch das optische Erscheinungsbild der dotierten Schichten von Bedeutung für die Qualität eines organischen Halbleiterbauteils, besonders für Displayanwendungen oder Beleuchtungszwecke.

[0023] Nicht einschränkende Beispiele für Supersäuren im Rahmen des oben definierten Begriffs sind:

Anorganisch:

- Fluorsulfonsäure (HSO_3F)
- Fluor-Antimonsäure (HSbF_6)
- Tetrafluoroborsäure (HBF_4)
- Hexafluorophosphorsäure (HPF_6)
- Trifluoromethylsulfonsäure (HSO_3CF_3)

Organisch:

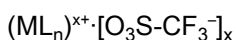
- Pentacyanocyclopentadien ($\text{HC}_5(\text{CN})_5$)
- Teilweise oder ganz fluorierte Derivate des Pentaphenylcyclopentadiens
- Penta-trifluoromethyl-pentadiens bzw. analoger Derivate
- Teilweise oder ganz fluorierte Derivate der Tetraphenylborsäure bzw. deren Cyanoderivate
- Teilweise oder ganz fluorierte Derivate der Arylsulfonsäuren bzw. deren Cyanoderivate
- Teilweise oder ganz fluorierte Derivate der Arylphosphonsäuren bzw. deren Cyanoderivate
- Anionen der Carborane wie beispielsweise $[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ oder $[\text{C}_1\text{B}_{11}\text{H}_{10}]^-$

[0024] Die Trifluoromethylsulfonsäure (HSO_3CF_3) ist davon ein besonders geeigneter Vertreter.

[0025] Die Metallsalze von Supersäuren können mit vielen Kationen erhalten werden, welche beispielsweise aber nicht einschränkend sind:

- Kationen der Alkalimetalle
- Kationen der Erdalkalimetalle
- Kationen der Lanthanoiden (Seltene Erden: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)
- Kationen der Übergangsmetalle
- Aluminium-Kationen
- Kationische Metallkomplexe

[0026] Neben den klassischen Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind die Salze der seltenen Erden sowie von Scandium und Aluminium von Bedeutung in der organischen Synthese. Als besonders geeignet haben sich experimentell die Triflate, das heißt die Salze, insbesondere Metallsalze der Supersäure Trifluormethansulfonsäure (TFMS) erwiesen. Diese sehen in allgemeiner Form aus:

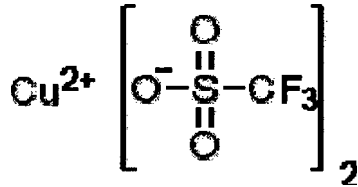


[0027] Dabei steht M für ein Metall, L_n für einen ($n = 1$) oder mehrere ($n = 2, 3, 4, \dots$) Liganden und x für die Ladung des Metallkomplexes. Als Kationen sind also insbesondere alle Kationen komplexer Natur oder Kationen ohne zusätzliche Liganden geeignet.

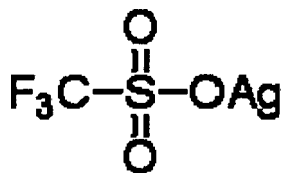
[0028] Die aufgeführten Kationen sind aber auch geeignet mit Anionen anderer Supersäuren Salze zu bilden, die als p-Dotierstoff eingesetzt werden können. Ganz besonders zu bevorzugen sind dabei die Triflate der Übergangsmetalle, insbesondere von Silber und von Kupfer.

[0029] Davon besonders geeignet haben sich:

– Kupfer(II)trifluormethansulfonat (Cu(II)TFMS, CAS-Nr. 34946-82-2, Verdampfungstemperatur: 350°C–370°C @ 10⁻⁵ mbar – 10⁻⁶ mbar)



– Silber(I)trifluormethansulfonat (Ag(I)TFMS, CAS-Nr. 2923-28-6, Verdampfungstemperatur: 370°C–380°C @ 10⁻⁵ mbar – 10⁻⁶ mbar)



[0030] Überraschenderweise sind viele der so gebildeten Supersäurensalze flüchtig und können insbesondere im Rahmen einer Kokondensationsreaktion zusammen mit einem Lochleiter eine dotierte Lochleiterschicht ausbilden. Die Supersäurensalze sind besonders in wasserfreier Form auch sehr stabil und können sogar weit über 400°C erhitzt werden.

[0031] Kupfer(I)trifluormethansulfonat ist ausschließlich für Lösungsprozessierung geeignet, da es sich nicht unzerstört verdampfen lässt. Dazu kann Kupfer(I)trifluormethansulfonat beispielsweise im Solvat mit Benzol (C₆H₆), Toluol (C₇H₈) oder Acetonitril (C₂H₃N) verarbeitet werden:

Benzol	Toluol	Acetonitril
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{C} - \text{S} - \text{OCu} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{C} - \text{S} - \text{OCu} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{N} \end{array} \right]^{2+} \left[\text{CF}_3\text{SO}_3 \right]_2^-$

[0032] Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung liegt in der Kostenersparnis. Die Verwendung von Salzen von Supersäuren als p-Dotierstoffe für Lochleiterschichten in OLEDs birgt neben dem hohen Dotiervermögen gleichzeitig den Vorteil äußerst geringer Kosten. Die Kosten des derzeit eingesetzter p-Dotierstoffe liegen bei 2000 bis 7000 €/g je nach Abnahmemenge. Ag(I)CF₃SO₃ und Cu(II)[CF₃SO₃]₂ hingegen liegen bei weniger als 10 €/g im normalen Feinchemikalienhandel. Darüber hinaus sind viele Vertreter dieser Klasse kommerziell erhältlich oder zumindest sind deren Herstellverfahren bekannt, gut ausgearbeitet und kostengünstig.

[0033] Organische Lochleiter sind im Allgemeinen aber nicht ausschließlich Abkömmlinge von Triarylaminen.

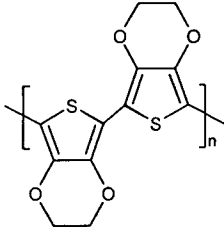
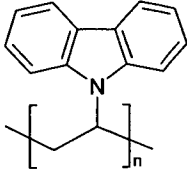
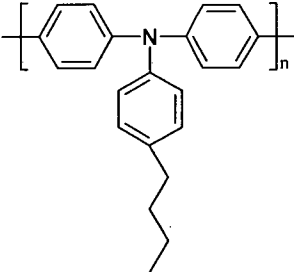
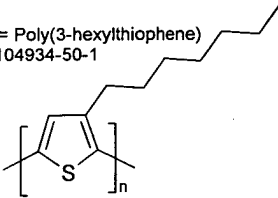
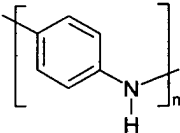
[0034] Als Lochtransporter, die aus der Gasphase abgeschieden werden können, kommen hierbei insbesondere aber nicht einschränkend in Frage:

- N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethylfluorene
- N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenylfluorene
- N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenylfluorene
- N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2-dimethylbenzidine
- N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-spirobifluorene
- 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluorene
- N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine
- N,N'-Bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine
- N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine

- N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethylfluorene
- N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-spirobifluorene
- Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane
- 2,2',7,7'-tetra(N,N-di-tolyl)amino-spiro-bifluorene
- 9,9-Bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene
- 2,2',7,7'-Tetrakis[N-naphthalenyl(phenyl)-amino]-9,9-spirobifluorene
- 2,7-Bis[N,N-bis(9,9-spiro-bifluorene-2-yl)-amino]-9,9-spirobifluorene
- 2,2'-Bis[N,N-bis(biphenyl-4-yl)amino]-9,9-spirobifluorene
- N,N'-bis(phenanthren-9-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine
- N,N,N',N'-tetra-naphthalen-2-yl-benzidine
- 2,2'-Bis(N,N-di-phenyl-amino)-9,9-spirobifluorene
- 9,9-Bis[4-(N,N-bis-naphthalen-2-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene
- 9,9-Bis[4-(N,N'-bis-naphthalen-2-yl-N,N'-bis-phenyl-amino)-phenyl]-9H-fluorene
- Titanium oxide phthalocyanine
- Copper phthalocyanine
- 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8,-tetracyano-quinodimethane
- 4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)triphenylamine
- 4,4',4''-Tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine
- 4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine
- 4,4',4''-Tris(N,N-diphenyl-amino)triphenylamine
- Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline-2,3-dicarbonitrile
- N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidine
- 2,7-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirobifluorene
- 2,2'-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirobifluorene
- N,N'-di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenylbenzene-1,4-diamine
- N,N'-di-phenyl-N,N'-di-[4-(N,N-di-tolyl-amino)phenyl]benzidine
- N,N'-di-phenyl-N,N'-di-[4-(N,N-di-phenyl-amino)phenyl]benzidine
- NPB (N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)

[0035] Diese monomolekularen Lochtransportmaterialien können auch aus der Flüssigphase abgeschieden werden oder zu den unten genannten polymeren Materialien in Lösung hinzugemischt werden. Wenn niedermolekulare und polymere Materialien gemischt werden, können über das Mischungsverhältnis (zwischen 0 und 100%) die Filmbildungseigenschaften beeinflusst und verbessert werden.

[0036] Polymere Lochtransporter, die vornehmlich aus der Flüssigphase abgeschieden werden, sind insbesondere aber nicht einschränkend:

<p>- PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))</p>	<p>PEDOT = Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) CAS: 126213-51-2</p> 
<p>- PVK (poly(9-vinylcarbazole))</p>	<p>PVK = Poly(9-vinylcarbazole) CAS: 25067-59-8</p> 
<p>- PTPD (poly(N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine))</p>	<p>PTPD = Poly(N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)</p> 
<p>- P3HT (poly(3-hexylthiophene))</p>	<p>P3HT = Poly(3-hexylthiophene) CAS: 104934-50-1</p> 
<p>- PANI (polyaniline)</p>	<p>PANI = Polyaniline CAS: 25233-30-1</p> 

[0037] Im Sinne der Erfindung sind auch Mischungen aus den genannten polymeren Lochtransportmaterialien.

[0038] Als Lösungsmittel kommen bevorzugt organische Lösungsmittel zum Einsatz, wie zum Beispiel:

- Benzol,
- Chlorbenzol,
- Chloroform,
- Toluol,
- THF,
- Methoxypropylacetat,

- Anisol,
- Acetonitril,
- Phenetol oder
- Dioxan.

[0039] Ein weiterer besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die für die p-Dotierung geeignete Materialklasse der Supersäurensalze mit der Lochleiter-Matrix aus dem gleichen Lösungsmittel abscheidbar ist. Dies stellt eine signifikante Vereinfachung der Abscheideverfahren für die Bauteilherstellung dar.

[0040] Neben der besonderen Eignung der Substanzklasse der Supersäurensalze nach Definition der Erfindung für die Abscheidung dotierter Lochleiterschichten aus der Gas- und aus der Flüssigphase haben diese den weiteren besonderen Vorteil, dass über die Dotierung das Erscheinungsbild einer OLED im ausgeschalteten Zustand je nach Metallkation und Konzentration einstellbar ist.

[0041] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden in exemplarischer Weise mit Bezug auf die [Fig. 1](#) bis [Fig. 12](#) der angehängten Zeichnung beschrieben:

[0042] [Fig. 1](#) Schematischer Aufbau einer organischen Leuchtdiode

[0043] [Fig. 2](#) Koordination von NPB in die axialen Positionen des Cu(II)-Komplexes

[0044] [Fig. 3](#) IV-Kennlinien von HTM-014 sowie HTM-014 dotiert mit Cu(II)TFMS

[0045] [Fig. 4](#) Leitfähigkeiten über der Dotierstoffkonzentration für HTM-014 dotiert mit Cu(II)TFMS

[0046] [Fig. 5](#) Absorptionsspektren von HTM-014 sowie HTM-014 dotiert mit Cu(II)TFMS

[0047] [Fig. 6](#) PL-Spektren von HTM-014 und HTM-014 dotiert mit Cu(II)TFMS

[0048] [Fig. 7](#) Reflexionsspektren von HTM-014 dotiert mit Cu(II)TFMS

[0049] [Fig. 8](#) IV-Kennlinien von HTM-014 sowie HTM-014 dotiert mit Ag(I)TFMS

[0050] [Fig. 9](#) Leitfähigkeiten über der Dotierstoffkonzentration für HTM-014 dotiert mit Ag(I)TFMS

[0051] [Fig. 10](#) Absorptionsspektren von HTM-014 sowie HTM-014 dotiert mit Ag(I)TFMS

[0052] [Fig. 11](#) PL-Spektren von HTM-014 und HTM-014 dotiert mit Ag(I)TFMS

[0053] [Fig. 12](#) Reflexionsspektren von HTM-014 dotiert mit Ag(I)TFMS.

[0054] Die [Fig. 1](#) zeigt schematisch den Aufbau eines organischen Halbleiterbauelements. Dieser Aufbau wird insbesondere für organische Leuchtdioden verwendet. Dabei werden auf ein Glassubstrat **11** eine untere Elektrode **12** und eine obere Elektrode **13** und dazwischen eine Vielzahl organischer Halbleiterschichten **20**, **30**, **40** abgeschieden. In der [Fig. 1](#) ist ein Querschnitt durch die horizontal angeordneten Schichten gezeigt.

[0055] An die untere **12** und obere **13** Elektrode kann die Bauteilspannung U_d angelegt werden. In dem gezeigten Fall ist die obere Elektrode **13** die Kathode der Leuchtdiode und die untere Elektrode **12** ist die Anode der Leuchtdiode. Die Lichtauskopplung L geschieht durch das Glassubstrat **11**. Dafür ist die Anode **12** transparent, insbesondere aus Indiumzinnoxid (ITO). An die Anode **12** schließen zunächst die Lochleiterschichten **20** an. Dabei können diese für unterschiedliche Schwerpunktfunktionen ausgestaltet sein. Z. B. stellt die erste Schicht **21** auf der Anode eine Lochinjektionsschicht dar. Die daran anschließende Lochleiterschicht **22** eine Lochtransportschicht und die daran weiter anschließende dritte Lochleiterschicht **23** fungiert als elektronblockierende Schicht, um die Elektronen, die von der Kathoden-Seite her kommen, daran zu hindern in den Lochleitbereich **20** einzudringen.

[0056] Von der Gegenseite, der Kathodenseite her, schließt sich der Elektronentransportbereich **40** an. Dieser kann ebenso mehrere Elektronleiterschichten umfassen. Beispielsweise schließt sich an die Kathode **13** eine erste Elektronleiterschicht **43** an, welche als Elektroneninjektionsschicht wirkt. Daran anschließend ist eine

zweite Elektronentransportschicht **42** gezeigt und eine dritte Elektronentransportschicht **41** kann wiederum als lochblockende Schicht eingesetzt sein.

[0057] Zwischen dem Elektronentransportbereich **40** und dem Lochtransportbereich **20** befindet sich der Emissionsbereich **30**. Dieser kann wiederum aus mehreren Schichten bestehen. Beispielsweise weist der Emissionsbereich **30** drei Emissionsschichten unterschiedlicher Farbe auf: Eine rote Emissionsschicht **31** schließt an den Lochtransportbereich **20** an, darauf folgt eine grüne Emissionsschicht **32** und eine blaue Emissionsschicht **33** schließt an den Elektronentransportbereich **40** an.

[0058] Für die Stapelung solcher OLED kann die erfindungsgemäße Schicht auch in einer Charge-Generation-Layer verbaut sein.

[0059] Formal kann die Dotierung durch Koordination von ein bis zwei Lochleitermolekülen, wie z. B. NPB, in die axialen Positionen des Cu(II)-Komplexes vorgenommen werden, wie schematisch in **Fig. 2** gezeigt.

[0060] Die **Fig. 2** zeigt schematisch die verschiedenen Darstellungen der mesomeren Grenzstrukturen des Komplexes: Im Zustand A ist der Dotierstoff, in diesem Beispiel ein Cu(II)-Komplex, nahe an ein Molekül der Lochleitmatrix, in diesem Fall ein NPB-Molekül gebracht. Im Zustand B erfolgt rein formal ein Ladungsübertrag in Form eines Elektrons vom NPB-Molekül auf den Cu(II)-Komplex, d. h. ein Formal-/Partielladungsübertrag einer positiven Ladung auf das NPB-Molekül. Das Kupferatom ist dann nur noch einwertig. Im Zustand C ist gezeigt, dass sich die positive Ladung, auch als Loch bezeichnet, über das NPB-Molekül bewegen kann und im Zustand D auch an ein zweites benachbartes NPB-Molekül übertragen werden kann, was letztendlich dem Hoppingtransport in organischen Halbleitern entspricht.

[0061] Diese Koordination kann so stark sein, dass sogar Materialien, die im nicht-kordinierten Zustand bevorzugt elektronenleitend sind, umgepolt werden und zum Lochleiter werden.

[0062] In einem Beispiel kann kommerziell verfügbares Kupfer(II)trifluormethansulfonate (Cu(II)TFMS) mittels Zonensublimation bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgereinigt werden. Hierzu kann das Material insbesondere zweimal sublimiert werden, wodurch vorhandene Rückstände und Verunreinigungen entfernt werden. Dazu können Sublimationsschritte bei unterschiedlicher Temperatur vorgenommen werden.

[0063] Für die in den Diagrammen der **Fig. 3** bis **Fig. 7** gezeigten Proben erfolgte die erste Sublimation des Cu(II)TFMS bei 350°C – 370°C und erbrachte eine Ausbeute von 79%. Die zweite Sublimation wurde bei 330°C – 345°C durchgeführt und ergab eine Ausbeute von 89%. Die Gesamtausbeute dieser Aufreinigung betrug damit gut 70%.

[0064] Mit diesem Material wurden auf einer ITO-Elektrode (indiumdotiertes Zinnoxid) durch thermisches Verdampfen eine 200 nm dicke dotierte Lochleiterschicht mit dem Lochleiter-Matrixmaterial HTM-014 abgeschieden. Der Lochleiter wird im Folgenden mit HTM-014 bezeichnet. Dieser kann beispielsweise für Bis-N,N,N',N'-(naphthyl-phenyl)benzidin stehen. Als Gegenelektrode wurde eine 150 nm dicke Aluminiumschicht abgeschieden.

[0065] **Fig. 3** zeigt ein Stromspannungsdiagramm dieses organischen Halbleiterbauelements aus einer Lochleiterschicht mit der Cu(II)TFMS p-Dotierung in unterschiedlichen Konzentrationen von 2%, 5% und 10%. Dabei hat das Bauelement eine Grundfläche von 4 mm^2 . Eine Referenzmessung der Strom-Spannungs-Kennlinie des undotierten Lochleiters, im Diagramm als „HTM-014“ bezeichnet, verdeutlicht den starken Dotiereffekt des Cu(II)TFMS.

[0066] Für alle Konzentrationen kann demnach gezeigt werden, dass die Dotierung einen Effekt auf die Strom-Spannungs-Kennlinie hat. Es zeigt sich für alle Konzentrationen ein deutlicher Anstieg der Stromdichten im Vergleich zum undotierten Referenz-Bauteil aus reinem HTM-014.

[0067] Der Dotiereffekt ist insbesondere abhängig von der Dotierstoffkonzentration, was auch durch das Beispiel Cu(II)TFMS in der **Fig. 3** gezeigt ist. Die Stromdichte steigt mit steigender Konzentration. Dabei stellen die waagerechten Bereiche der Kennlinien keine Strombegrenzung des Bauteils dar, sondern eine Messgrenze des Messaufbaus. Je kleiner die Spannung U_d , bei der im Bauteil die maximal messbare Stromdichte gemessen wurde, desto besser ist der Dotiereffekt.

[0068] Das symmetrische Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinie für positive und negative Betriebsspannungen U_d , zumindest bei Konzentrationen von 5% und 10% zeigt, dass die Lochinjektion unabhängig ist von der Austrittsarbeit der Elektroden und daher für die Aluminium- sowie die ITO-Elektrode gleich gut funktioniert. Die 2%-Probe zeigt kein vollständig symmetrisches Verhalten, da das Matrixmaterial ein Lochtransporter ist. Die Dotierkonzentration von 2% ist noch nicht ausreichend um eine zur ITO-Elektrode vergleichbare Injektion aus der Aluminium-Elektrode zu erreichen.

[0069] Fig. 4 zeigt ein Diagramm, in dem die Leitfähigkeit der dotierten Lochtransportschicht in Siemens/m in Abhängigkeit von der Konzentration des p-Dopanten in der Lochleiterschicht aufgetragen ist. Dazu wurden gleichzeitig mit den Proben für die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien Substrate beschichtet, auf denen die Leitfähigkeit der dotierten Schichten gemessen werden kann. Dazu wurden verschiedenen dimensionierte Bauteile erzeugt um für die Bestimmung der Leitfähigkeit auszuschließen, dass die gemessenen Effekte von Dicke und Fläche der Bauelemente abhängen. Daraus ergeben sich für die gewählten Dotierkonzentrationen folgende spezifische Werte:

2%	Cu(II)TFMS in HTM-014:	$1,99 \cdot 10^{-3}$ S/m
5%	Cu(II)TFMS in HTM-014:	$1,24 \cdot 10^{-2}$ S/m
10%	Cu(II)TFMS in HTM-014:	$5,25 \cdot 10^{-2}$ S/m

[0070] Das Diagramm in Fig. 4 zeigt die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration. Der gezeigte Verlauf bestätigt die Fig. 3 gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien. Die Leitfähigkeit steigt der Dotierstoffkonzentration genau wie die Stromdichte.

[0071] Die Leitfähigkeit ist über noch höhere Dotierstoffkonzentrationen nur bis zu materialspezifischen Grenzwerten steigerbar, da es sich ab einer gewissen Konzentration nicht mehr um einen Dotierung handelt.

[0072] Die Fig. 5, Fig. 6 und Fig. 7 zeigen die Absorptions-, Emissions- und Reflexionsspektren der mit Cu(II)TFMS dotierten organischen Lochleiterschichten. Dazu wurden diese auf Quarzglassubstraten abgeschieden. Diese Substrate besitzen keine Elektroden-Kontakte und dienen nur zur optischen Messung.

[0073] Die Absorptionsspektren in Fig. 5 zeigen, dass die absolute Absorption im Absorptionsmaximum bei 384 nm Wellenlänge mit steigender Dotierstoffkonzentration abfällt. Die Absorption des HTM-014 unterhalb von 400 nm wird also durch die Dotierung gesenkt, was an der Bildung eines Charge-Transfer Komplexes liegt.

[0074] Gleichzeitig kommt es zu einem Anstieg der Absorption zwischen 410 nm und 550 nm. Auch in diesem Bereich steigt die Absorption mit steigender Dotierstoffkonzentration. Für den sichtbaren Wellenlängenbereich von circa 400 nm bis 700 nm steigt also die Absorption im blauen bis grünen Wellenlängenbereich wodurch die Schichten für das menschliche Auge rötlich erscheinen.

[0075] Fig. 6 zeigt die Fotolumineszenzspektren der Lochleiterschichten mit der Cu(II)TFMS-Dotierung im Vergleich mit dem Spektrum von undotiertem HTM-014. Die Emission bei einer Wellenlänge von 432 nm wird durch die Dotierung auf 409 nm verschoben. Außerdem bildet sich bei 430 nm eine deutliche Schulter für die dotierten Schichten aus. Verschiebung und Schulterbildung können auf die Bildung eines Charge-Transfer Komplexes zurück geführt werden.

[0076] Fig. 7 zeigt die Reflexionsspektren der dotierten Lochleiterschichten: Mit steigender Dotierstoffkonzentration fällt die Reflexion im blau-grünen Wellenlängenbereich und bleibt im roten Bereich erhalten. Daher besitzen die erzeugten Schichten einen für das menschliche Auge roten Stich. Auch optisch ist die Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration zu sehen: Der Farbton der beschichteten Substrate wird für das menschliche Auge mit steigender Konzentration immer dunkler und roter.

[0077] In einem weiteren Beispiel wurde kommerziell verfügbares Silber(I)trifluormethansulfonate (Ag(I)TFMS) verwendet. Für die in den Diagrammen der Fig. 8 bis Fig. 12 gezeigten Proben erfolgte auch eine Aufreinigung des Materials: Die Zonensublimation bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar erfolgte bei 370°C–380°C und erbrachte eine Ausbeute von 47%. Analog Beispiel Cu(II)TFMS wurde das aufgereinigte Ag(I)TFMS zur Dotierung in die Lochleiter-Matrix HTM-014 eingebracht. Substrate, Elektroden, Schichtdicken und Bauteilgröße sind hierbei identisch zu den Cu(II)TFMS-Proben.

[0078] **Fig. 8** zeigt ein Stromspannungsdiagramm eines organischen Halbleiterbauelements mit einer Lochleitschicht und einer p-Dotierung mit Ag(I)TFMS in unterschiedlichen Konzentrationen. Durch die Variation der Konzentration kann gezeigt werden, dass die Dotierung einen Effekt auf die Strom-Spannungs-Kennlinie hat: Bei 5% Dotier-Konzentration ist eine Erhöhung der Stromdichte für negative sowie für kleine positive Spannungen (< 2 V) zu sehen. Die Kennlinie bei 5% und 10% Konzentration sind annähernd symmetrisch und zeigen deutlich die erfolgreiche Dotierung und die verbesserte Stromleitfähigkeit. Das symmetrische Verhalten zeigt wiederum, dass die Lochinjektion unabhängig ist von der Austrittsarbeit der Elektroden. Bei 10% Dotier-Konzentration erreicht die Kennlinie wieder die Strombegrenzung des Messgerätes, wie bereits beschrieben.

[0079] **Fig. 9** zeigt ein Diagramm, in dem die Leitfähigkeit der Lochtransportschicht in Siemens/m in Abhängigkeit von der Konzentration des p-Probanden in der Lochleitschicht aufgetragen ist. Die Proben wurden analog zu den Cu(II)TFMS-Proben hergestellt. Die Bauelemente mit den Ag(I)TFMS-dotierten Lochleitschichten weisen folgende spezifische Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration auf:

2%	Ag(I)TFMS in HTM-014:	$2,76 \cdot 10^{-5}$ S/m
5%	Ag(I)TFMS in HTM-014:	$7,66 \cdot 10^{-5}$ S/m
10%	Ag(I)TFMS in HTM-014:	$7,86 \cdot 10^{-5}$ S/m

[0080] Die **Fig. 10**, **Fig. 11** und **Fig. 12** zeigen die Absorptions-, Emissions- und Reflexionsspektren der mit Ag(I)TFMS dotierten organischen Lochleitschichten. Dazu wurden diese wiederum auf Quarzglassubstraten abgeschieden.

[0081] Die Absorptionsspektren in **Fig. 10** zeigen, dass die absolute Absorption im Absorptionsmaximum bei 384 nm Wellenlänge mit steigender Dotierstoffkonzentration abfällt. Gleichzeitig kommt es zu einem Anstieg der Absorption zwischen 410 nm und 550 nm mit steigender Dotierstoffkonzentration. Für den sichtbaren Wellenlängenbereich von circa 400 nm bis 700 nm steigt die Absorption zwar leicht an, aber im Gegensatz zu den Cu(II)TFMS-Proben sind die Schichten für das menschliche Auge farblich weiterhin neutral.

[0082] **Fig. 11** zeigt die Fotolumineszenzspektren der Lochleitschichten mit Ag(I)-TFMS-Dotierung. Deren Vergleich dem Spektrum von undotiertem HTM-014 zeigt, dass sich die vom HTM-014 übliche Emission bei einer Wellenlänge von 432 nm durch die Dotierung auf 410 nm verschiebt. Außerdem bildet sich bei 430 nm eine deutliche Schulter für die dotierten Schichten aus. Diese Verschiebung und Schulterbildung ist wiederum auf die Bildung eines Charge-Transfer Komplexes zurück zu führen.

[0083] **Fig. 12** zeigt die Reflexionsspektren der dotierten Lochleitschichten. Mit steigender Dotierstoffkonzentration fällt die Reflexion im blau-grünen Wellenlängenbereich sehr leicht ab und bleibt im roten Wellenlängenbereich erhalten, abhängig von der Dotierstoffkonzentration. Für das menschliche Auge weisen die Schichten einen neutralen Farbton auf.

Patentansprüche

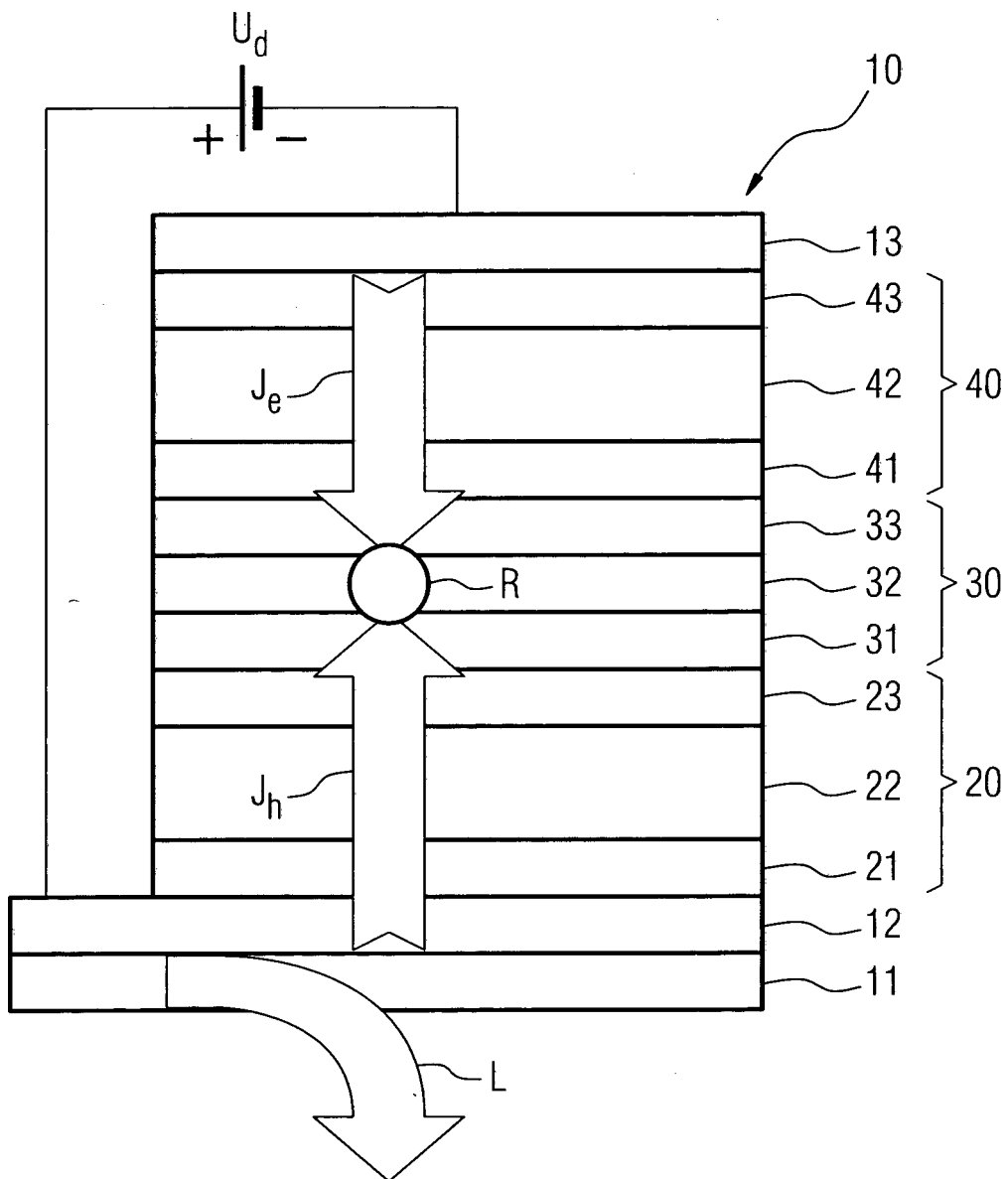
- Halbleiterbauelement (**10**) mit wenigstens einer organischen Lochleitschicht (**20**), die eine p-Dotierung mit einem Supersäuresalz aufweist.
- Halbleiterbauelement (**10**) nach Anspruch 1, wobei das Supersäuresalz ein Salz einer Supersäure aufweist, wobei die Supersäure eine Säure mit einem Säurekonstantenwert pK_S kleiner Null ist, insbesondere kleiner -4 .
- Halbleiterbauelement (**10**) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Lochleitschicht (**20**), die eine p-Dotierung mit einem Supersäuresalz aufweist, eine spezifische Leitfähigkeit von mindestens $2,5 \cdot 10^{-5}$ S/m bei einer Dotierkonzentration von höchstens 20 Vol.-% aufweist.
- Halbleiterbauelement (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Absorptionsvermögen der Lochleitschicht (**20**) im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 700 nm durch die p-Dotierung mit dem Supersäuresalz im Wesentlichen nicht erhöht wird, so dass der Farbeindruck für das menschliche Auge unverändert bleibt.
- Halbleiterbauelement (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Supersäuresalz ein Metallsalz einer Supersäure ist.

6. Halbleiterbauelement (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Supersäuresalz ein Triflat aufweist, wobei das Triflat ein Metallsalz der Trifluoromethansulfonsäure ist.
7. Halbleiterbauelement (**10**) nach Anspruch 6, wobei das Metallsalz Kationen von Übergangsmetallen aufweist.
8. Halbleiterbauelement (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Supersäuresalz Silber(I)trifluormethansulfonat (Ag(I)TFMS) aufweist.
9. Halbleiterbauelement (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Supersäuresalz Kupfer(II)trifluormethansulfonat (Cu(II)TFMS) aufweist.
10. Herstellungsverfahren für ein Halbleiterbauelement (**10**) mit einem Schritt zur Abscheidung einer organischen Lochleiterschicht (**20**) mit einem Supersäuresalz.
11. Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, wobei für die Abscheidung der Lochleiterschicht (**20**) ein Matrixmaterial zusammen mit dem Supersäuresalz in einem gemeinsamen Schritt abgeschieden wird.
12. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei das Matrixmaterial und das Supersäuresalz aus der Gasphase, insbesondere durch thermisches Verdampfen abgeschieden werden.
13. Herstellungsverfahren nach Anspruch 12, wobei die Dotierkonzentration der Lochleiterschicht (**20**) über die Verdampfungsraten des Supersäuresalzes und des Matrixmaterials in einer Ko-Verdampfung eingestellt wird.
14. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei das Matrixmaterial und das Supersäuresalz aus Lösung abgeschieden werden.
15. Herstellungsverfahren nach Anspruch 14, wobei die Dotierkonzentration der Lochleiterschicht (**20**) über den Massenanteil des Supersäuresalzes und des Matrixmaterials in der Lösung vor der Abscheidung eingestellt wird.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1



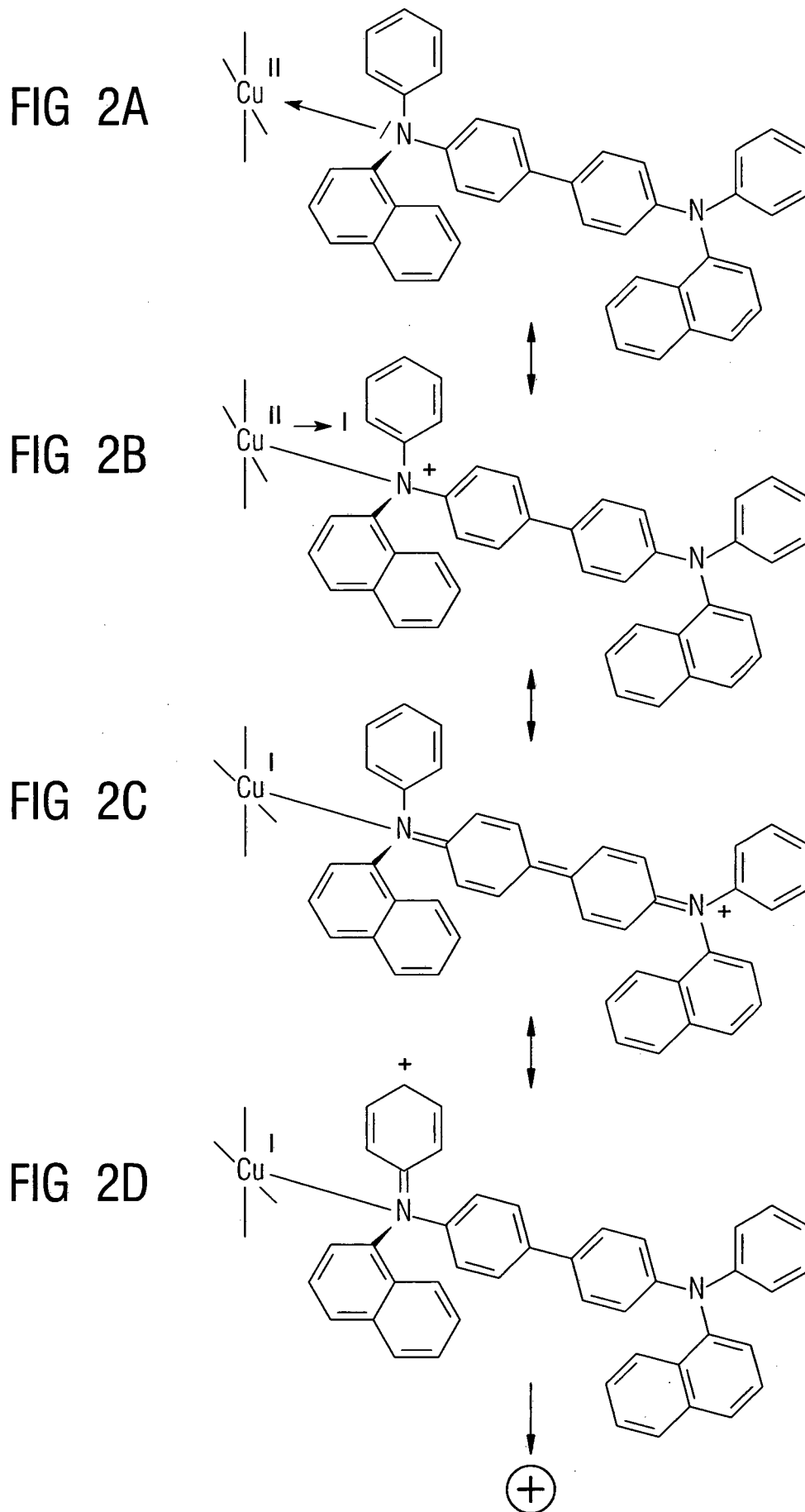


FIG 3

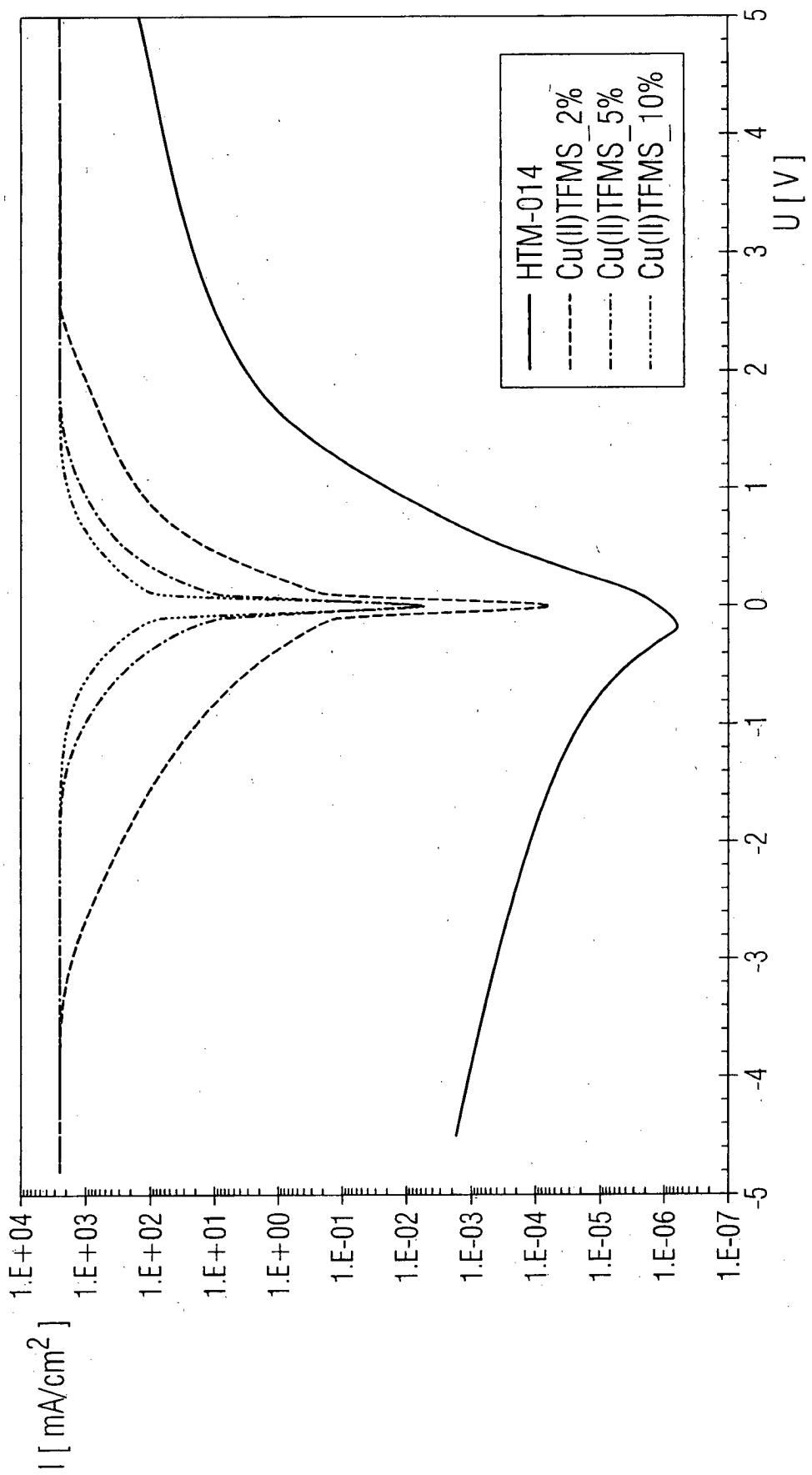


FIG 4

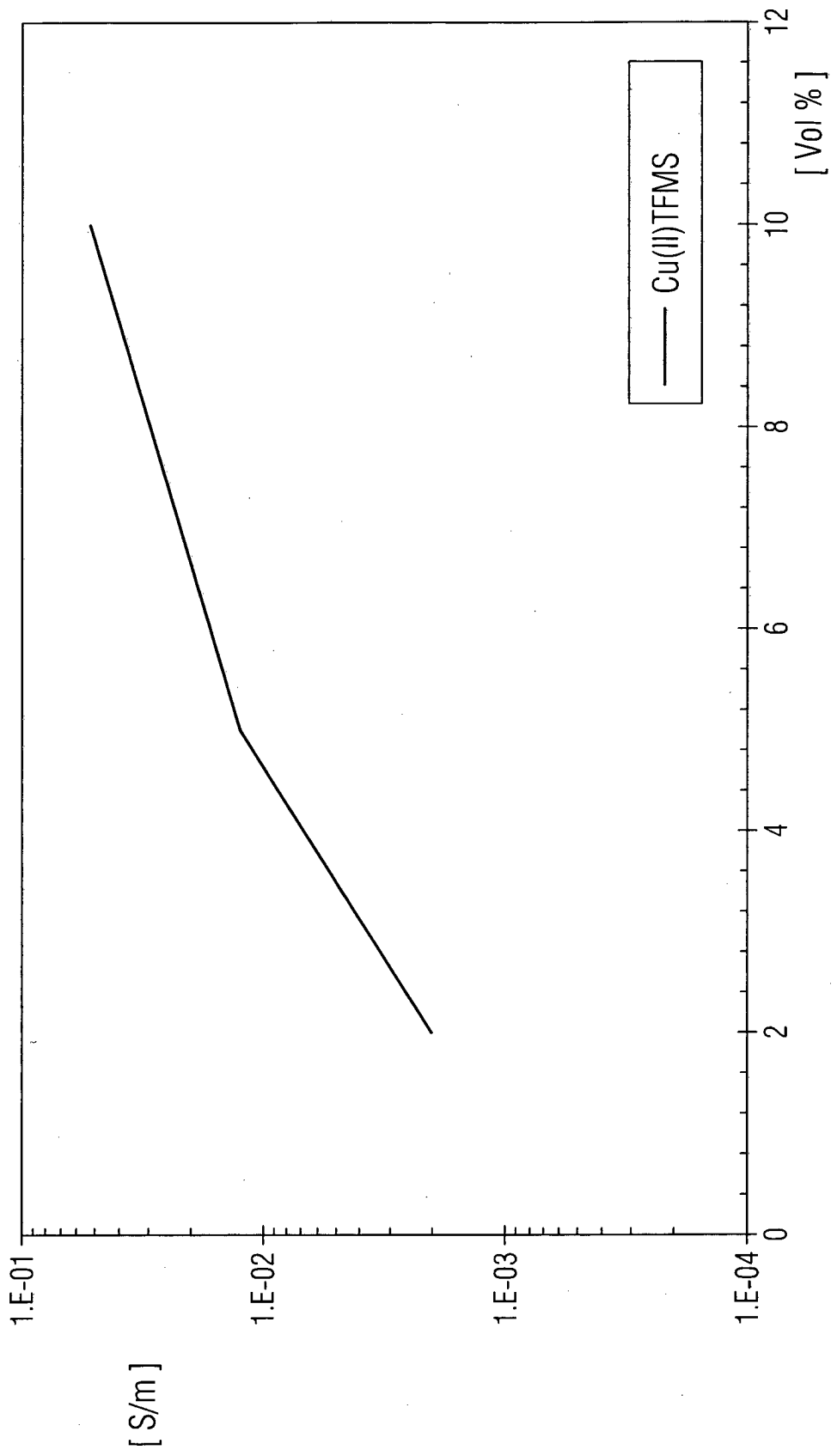


FIG 5

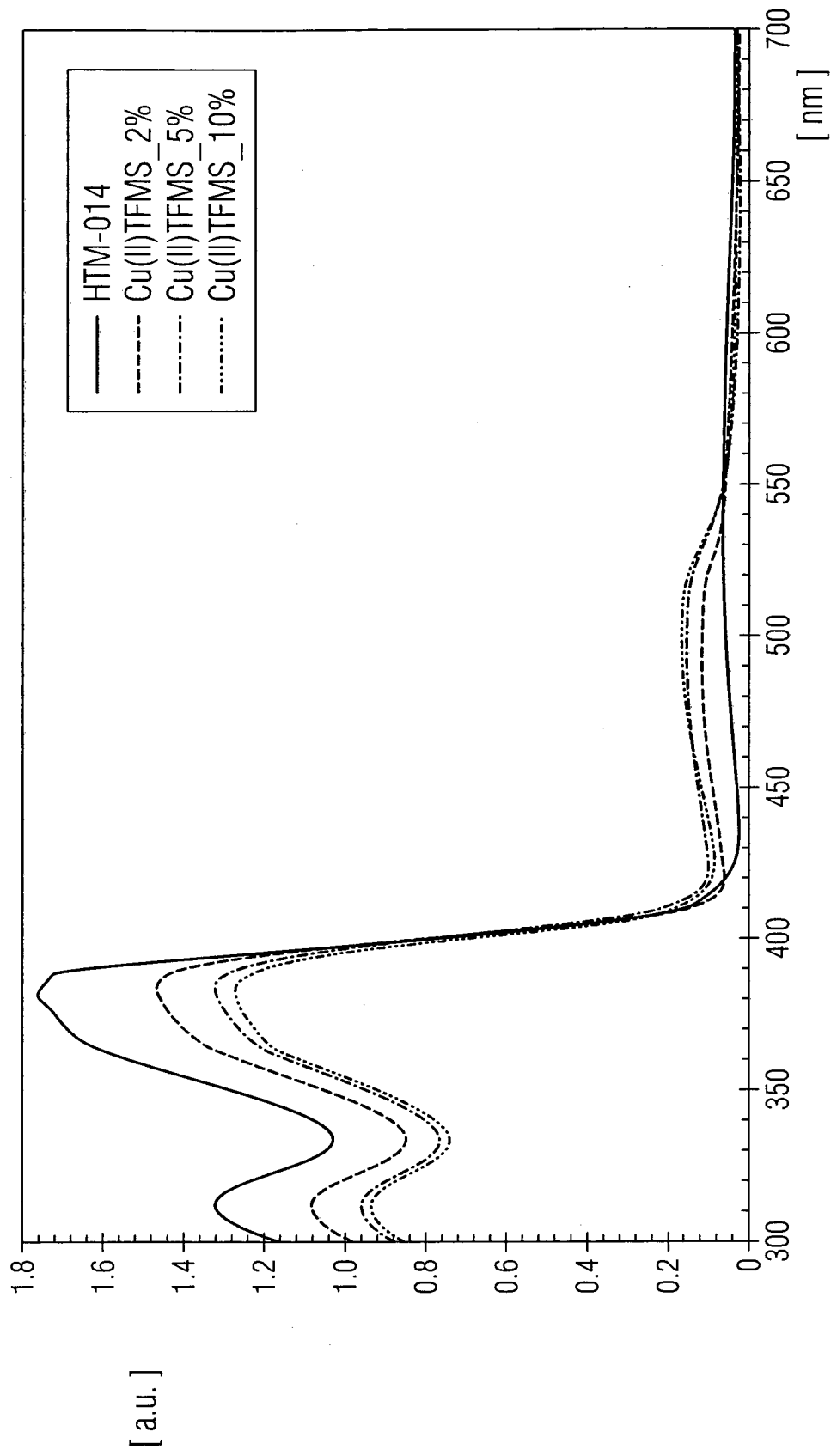


FIG 6

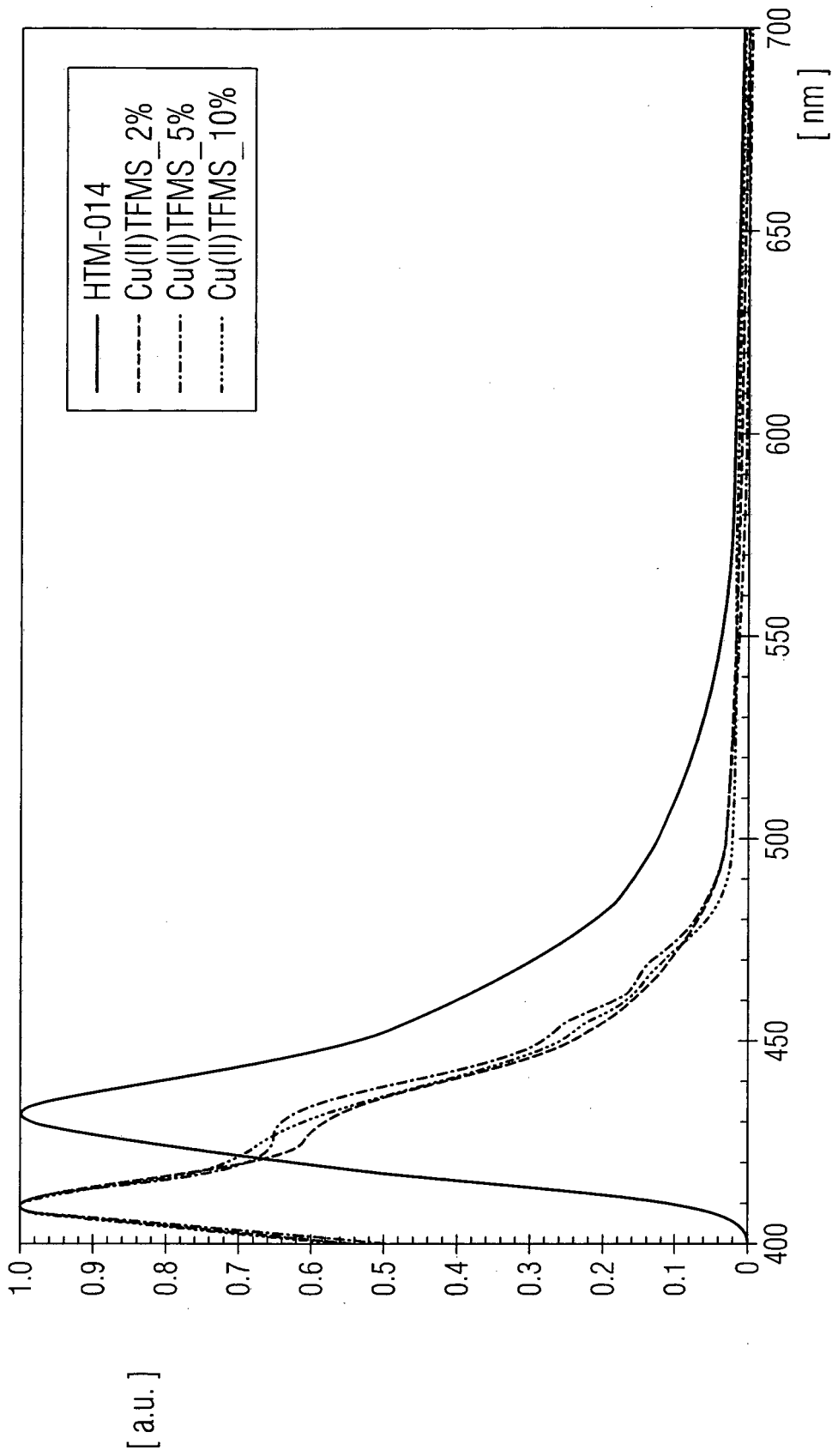


FIG 7

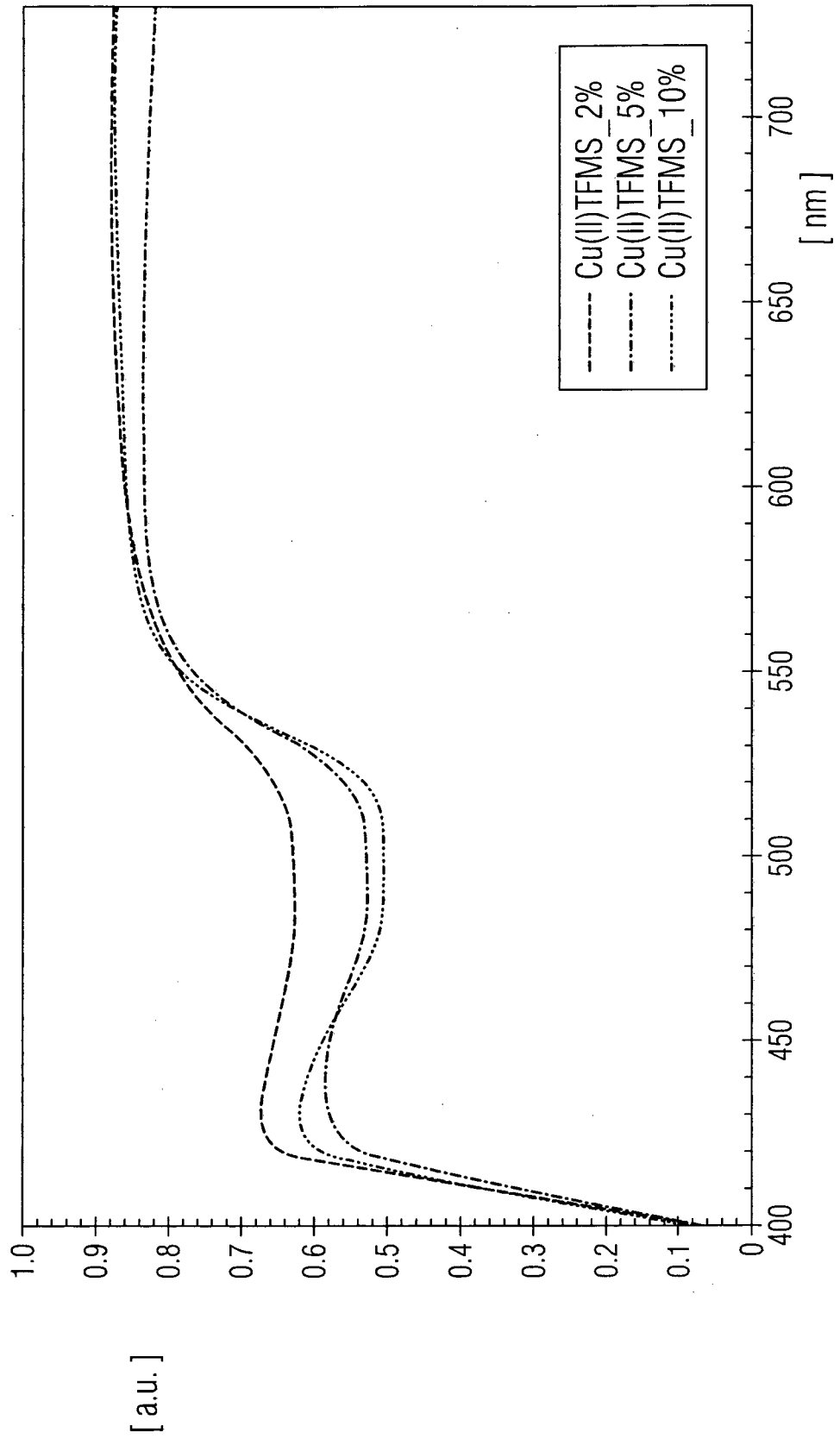


FIG 8

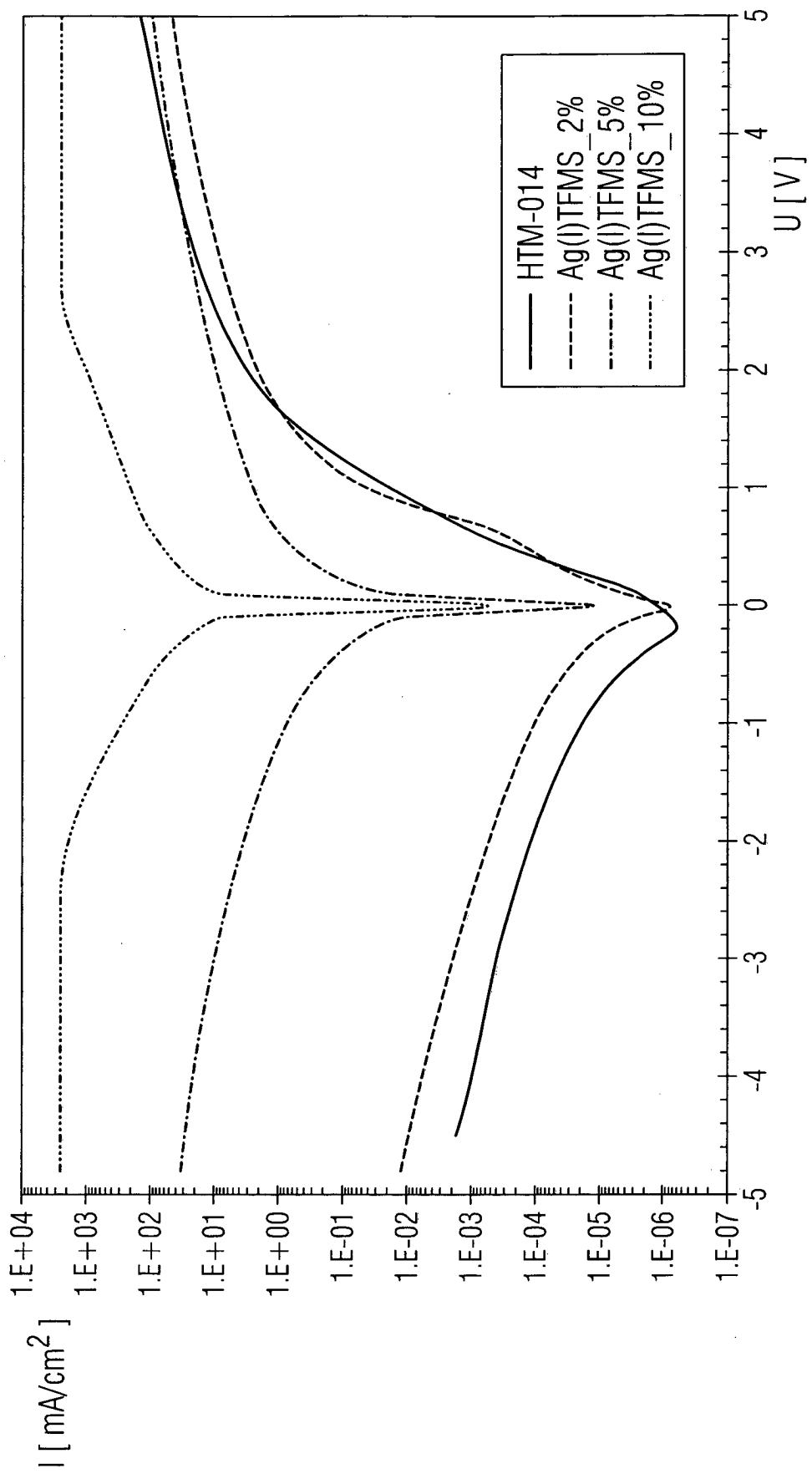


FIG 9

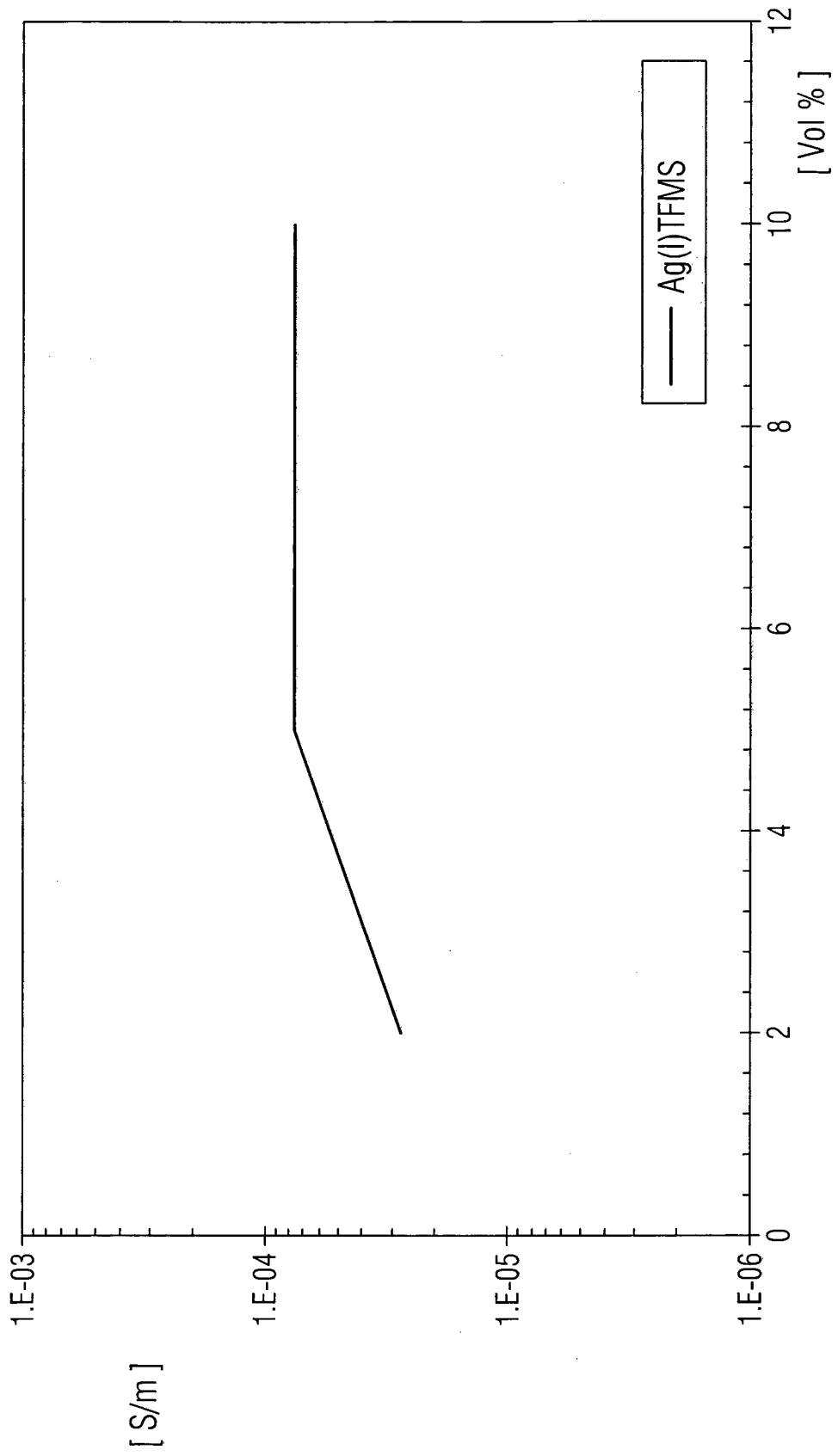


FIG 10

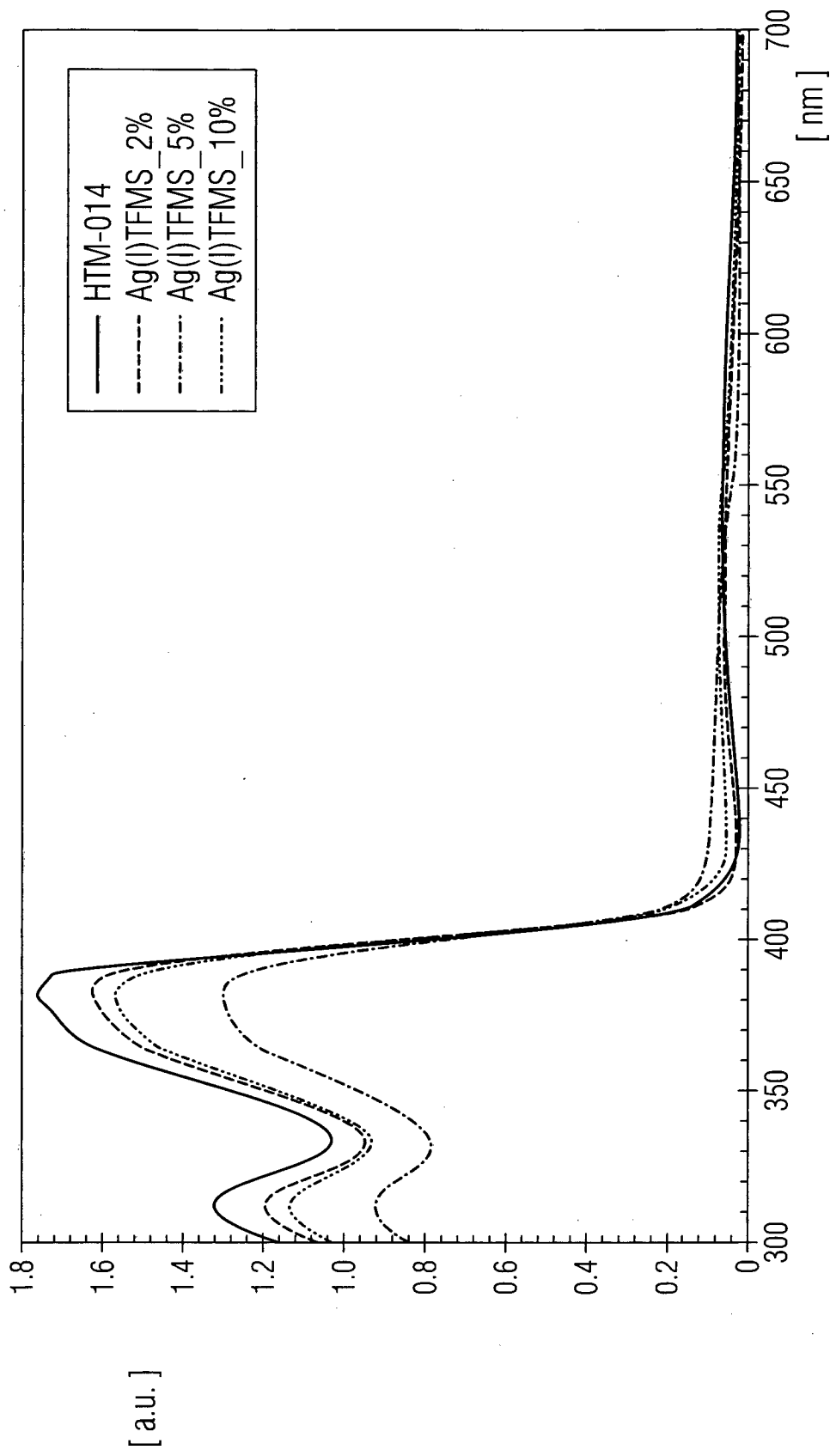


FIG 11

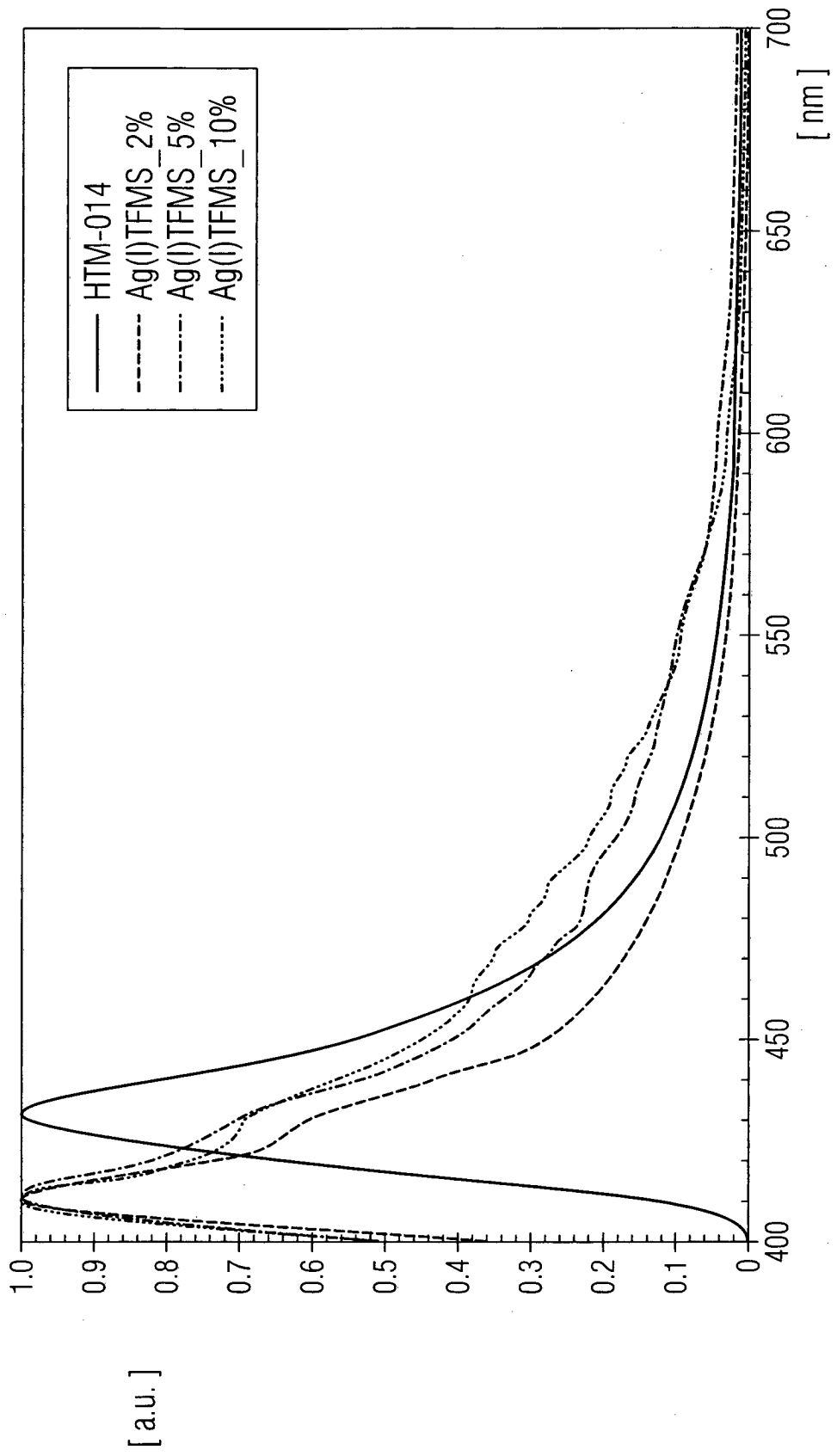


FIG 12

