

(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
18. Mai 2007 (18.05.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/054345 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/010816

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. November 2006 (10.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
05024515.8 10. November 2005 (10.11.2005) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **NOVALED AG** [DE/DE]; Tatzberg 49, 01307 Dres-
den (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LUX, Andrea**
[DE/DE]; Beilstrasse 28, 01277 Dresden (DE). **WERNER,**
Ansgar [DE/DE]; Altenberger Strasse 20, 01277 Dresden
(DE). **SALBECK, Josef** [DE/DE]; Welleröderstrasse 12,
34260 Kaufungen (DE).

(74) Anwälte: **BITTNER, Thomas, L.** usw.; Boehmert &
Boehmert, Hollerallee 32, 28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: DOPED ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL

(54) Bezeichnung: DOTIERTES ORGANISCHES HALBLEITERMATERIAL

(57) Abstract: The present invention relates to a doped organic semiconductor material comprising at least one organic matrix material doped with at least one dopant, the matrix material being selected from a group consisting of defined phenanthroline derivatives; and also to an organic light-emitting diode which comprises a semiconductor material of this kind.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein dotiertes organisches Halbleitermaterial umfassend mindestens ein organisches Matrixmaterial, das mit mindestens einem Dotanden dotiert ist, wobei das Matrixmaterial ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus bestimmten Phenanthrolin-Derivaten; sowie eine organische Leuchtdiode, die ein solches Halbleitermaterial umfaßt.



WO 2007/054345 A1

Dotiertes organisches Halbleitermaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein dotiertes organisches Halbleitermaterial sowie eine dieses Halbleitermaterial umfassende organische Leuchtdiode (OLED).

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.

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 Verluste 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 wird.

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.

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 hoch geordneter 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 (Alkalimetalle: J. Kido et al., US 6,013,384; J. Kido et al., Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998), Oxidationsmittel wie Iod, SbCl₅ etc.)
 - 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), BEDT-TTF: A. Nollau et al., J. Appl. Phys., 87 (9), 4340 (2000), Naphthalendicarbonsäureamide: M. Thomson et al., WO03088271, kationische Farbstoffe: A.G. Werner, Appl. Phys. Lett. 82, 4495 (2003)
 - cc) Organometallverbindungen (Metallocene: M. Thomson et al., WO03088271)
 - dd) Metallkomplexe (Ru⁰(terpy)₃: K. Harada et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 036601 (2005)

Während es für die p-Dotierung bereits ausreichend starke, organische Dotanden gibt (F4TCNQ), stehen für die n-Dotierung nur anorganische Materialien, zB Cäsium, zur Verfügung. Durch Einsatz dieser konnte auch bereits eine Verbesserung der Leistungsparameter von OLEDs erzielt werden. So erzielt man durch Dotierung der Löchertransportschicht mit dem Akzeptormaterial F4TCNQ 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 elektronen-transportierenden 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)).

Ein großes Problem bei der n-Dotierung war lange Zeit, dass für diese nur anorganische Materialien zur Verfügung standen. Die Verwendung von anorganischen Materialien hat jedoch den Nachteil, 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.

Die Diffusion sollte demgegenüber bei Verwendung großer Raum ausfüllender organischer Moleküle als Dotanden eine untergeordnete Rolle spielen, da Platzwechselvorgänge nur unter Überwindung höherer Energiebarrieren möglich sind.

Es ist seit vielen Jahren insbesondere bei organischen polymeren Halbleitermaterialien bekannt, daß ein wirksamer Elektronentransfer von einem Dotanden (beispielsweise Natrium) auf die organische Matrix (beispielsweise Polyacetylen) nur möglich ist, wenn die Differenz zwischen HOMO-Energieniveau (= Ionisationspotential) des Dotanden und dem LUMO-Energieniveau (= Elektronenaffinität) der Matrix möglichst gering ist.

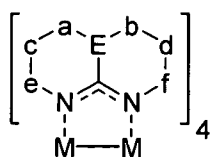
Zur Bestimmung des Ionisationspotentials ist Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) die bevorzugte Methode (z.B. R. Schlaf et al., J. Phys. Chem. B 103, 2984 (1999)). Eine verwandte Methode, inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES), wird zur Bestimmung von Elektronenaffinitäten herangezogen (z.B. W. Gao et al., Appl. Phys. Lett. 82, 4815 (2003)), ist jedoch weniger etabliert. Alternativ können die Festkörperlspotentiale durch elektrochemische Messungen von Oxidationspotentialen E_{ox} bzw. Reduktionspotentialen E_{red} in der Lösung, z.B. durch Zyklovoltammetrie (engl. Cyclic Voltammetry, CV), abgeschätzt werden (z.B. J.D. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 120, 9646 (1998)). Mehrere Arbeiten geben empirische Formeln zur Umrechnung der elektrochemischen Spannungsskala (Oxidationspotentiale) in die physikalische (absolute) Energieskala (Ionisationspotentiale) an, z.B. B.W. Andrade et al., Org. Electron. 6, 11 (2005); T.B. Tang, J. Appl. Phys. 59, 5 (1986); V.D. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5656 (1974); L.L. Miller, J. Org. Chem. 37, 916 (1972), Y. Fu et al., J. Amer. Chem. Soc. 127, 7227 (2005). Zwischen Reduktionspotential und Elektronenaffinität ist keine Korrelation bekannt, da sich Elektronenaffinitäten nur schwer messen lassen. Deshalb werden vereinfacht die elektrochemische und die physikalische Energieskala über $IP = 4.8 \text{ eV} + e \cdot E_{ox}$ (vs. Ferrocen/Ferrocenium) bzw. $EA = 4.8 \text{ eV} + e \cdot E_{red}$ (vs. Ferrocen/Ferrocenium) ineinander umgerechnet wie in B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005) (siehe dort auch Ref. 25-28) beschrieben. Die Umrechnung von verschiedenen Standardpotentialen bzw. Redoxpaaren wird beispielsweise in A.J. Bard, L.R. Faulkner, „Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications“, Wiley, 2. Ausgabe 2000 beschrieben.

Aus der obigen Darstellung ergibt sich somit, daß die genaue Ermittlung sämtlicher Energiewerte gegenwärtig nicht möglich ist und die dargestellten Werte lediglich als Richtgrößen aufgefaßt werden können.

Beim n-Dotieren fungiert der Dotand als Elektronendonator und überträgt Elektronen auf eine Matrix, welche sich durch eine genügend hohe Elektronenaffinität auszeichnet. Das heißt die Matrix wird reduziert. Durch den Transfer von Elektronen vom n-Dotanden auf die Matrix wird die Ladungsträgerdichte der Schicht erhöht. Inwieweit ein n-Dotand in der Lage ist, Elektronen an eine geeignete, elektronenaffine Matrix abzugeben und dadurch die Ladungsträgerdichte und damit einhergehend die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, hängt wiederum von der relativen Lage des HOMOs des n-Dotanden und des LUMOs der Matrix relativ zueinander ab. Wenn das HOMO des n-Dotanden über dem LUMO der elektronenaffinen Matrix liegt, kann ein Elektronentransfer stattfinden. Wenn das HOMO des n-Dotanden unter dem LUMO der elektronenaffinen Matrix liegt, kann ebenfalls ein Elektronentransfer stattfinden, vorausgesetzt, dass die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen ausreichend niedrig ist, um eine gewisse thermische Population des höheren Energieorbitals zu ermöglichen. Je kleiner diese Energiedifferenz ist, desto höher sollte die Leitfähigkeit der resultierenden Schicht sein. Die höchste Leitfähigkeit ist jedoch zu erwarten für den Fall, dass das HOMO-Niveau des n-Dotanden über dem LUMO-Niveau der elektronenaffinen Matrix liegt. Die Leitfähigkeit ist praktisch messbar und ein Maß dafür, wie gut der Elektronenübertrag vom Donor auf den Akzeptor funktioniert, vorausgesetzt, dass die Ladungsträgermobilitäten verschiedener Matrizen vergleichbar sind.

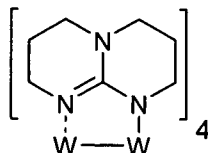
Die Leitfähigkeit einer Dünnschichtprobe wird mit der 2-Punkt-Methode gemessen. Dabei werden auf ein Substrat Kontakte aus einem leitfähigen Material aufgebracht, zB Gold oder Indium-Zinn-Oxid. Danach wird die zu untersuchende Dünnschicht großflächig auf das Substrat aufgebracht, so dass die Kontakte von der Dünnschicht überdeckt werden. Nach Anlegen einer Spannung an die Kontakte wird der dann fließende Strom gemessen. Aus der Geometrie der Kontakte und der Schichtdicke der Probe ergibt sich aus dem so bestimmten Widerstand die Leitfähigkeit des Dünnschichtmaterials. Die 2-Punkt-Methode ist zulässig, wenn der Widerstand der Dünnschicht wesentlich größer ist als der Widerstand der Zuleitungen oder der Kontaktwiderstand. Experimentell wird dies durch einen genügend hohen Kontaktabstand gewährleistet und durch kann die Linearität der Strom-Spannungskennlinie überprüft werden.

Untersuchungen der Erfinder haben gezeigt, daß Metallkomplexdotanden der Struktur IV



Struktur IV

vorteilhaft als Dotanden für ein organisches Matrixmaterial eingesetzt werden können, da ein solcher Dotand das oben beschriebene Diffusionsproblem löst. Aus diesem Grunde wurde ein Dotand mit der Struktur IVa



Struktur IVa = $W(hpp)_4$

als Dotand für herkömmliche Elektronentransportmaterialien, wie Alq_3 (Tris(8-hydroxyquinolinato)-aluminium) oder BPhen (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin), getestet.

Das Gasphasenionisationspotential des Dotanden mit der Struktur IVa beträgt 3,6 eV. Das entsprechende Ionisationspotential des Festkörpers kann nach Y. Fu et al. (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 7227-7234) abgeschätzt werden und beträgt etwa 2,5 eV.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: CV-Daten, empirisch ermittelte LUMO-Energien und gemessene Leitfähigkeiten verschiedener Elektronentransportmaterialien (BAI q_2 = Bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-(phenylphenolato)aluminium-(III), BPhen = Bathophenanthrolin, Al q_3 : (Tris(8-hydroxyquinoline-)aluminium, Cl6-Al q = Tris(5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline-)aluminium)

Matrixmaterial	LUMO in eV (ermittelt über CV mit Fc/Fc ⁺ als internen Standard)	σ (Leitfähigkeit) in S/cm undotiert	σ (Leitfähigkeit) in S/cm bei einer Dotierkonzentration von 5mol%
Al q_3	2,4	< 1E-10	9,2E-8
BPhen	2,42	< 1E-10	4E-9
BAI q_2	2.39	< 1E-10	8e-8

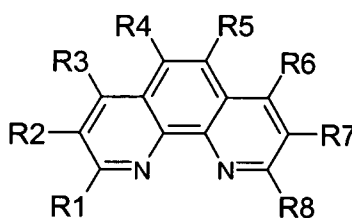
Wie aus der Tabelle 1 entnommen werden kann, sind die erzielten Leitfähigkeiten mit den bekannten Matrixmaterialien noch unzureichend und sehr gering.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein dotiertes organisches Halbleitermaterial bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik überwindet. Insbesondere soll ein Halbleitermaterial zur Verfügung gestellt werden, das eine erhöhte Ladungsträgerdichte und effektive Ladungsträrgbeweglichkeit sowie eine verbesserte

Leitfähigkeit aufweist. Auch soll das Halbleitermaterial eine hohe thermische Stabilität zeigen, die sich beispielsweise aus höheren Glasübergangspunkten, höheren Sublimationstemperaturen und höheren Zersetzungstemperaturen ergibt.

Auch soll eine organische Leuchtdiode bereitgestellt werden, für die das erfindungsgemäße Halbleitermaterial verwendet werden kann.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein dotiertes organisches Halbleitermaterial umfassend mindestens ein organisches Matrixmaterial, das mit mindestens einem Dotanden dotiert ist, wobei das Matrixmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenanthrolin-Derivaten der folgenden Strukturen I, II und III:



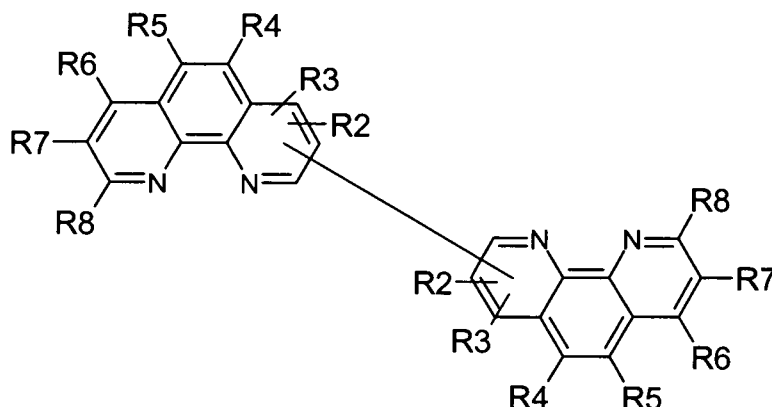
Struktur I

wobei:

R3 und R6 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist, Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;

R1, R2, R4, R5, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist, Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -

Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;



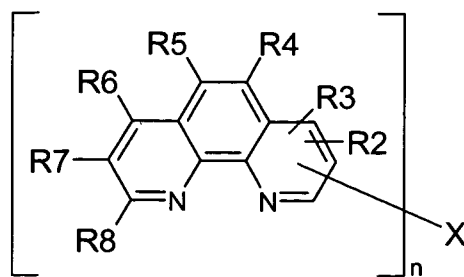
Struktur II

wobei Struktur II ein Dimer ist, bei dem zwei Phenanthrolin-Einheiten durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann,

wobei

die Substituenten R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;



Struktur III

wobei X mit jeder Phenanthrolin-Einheit über eine Einfachbindung verknüpft ist, sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann, wobei X ein zentrales Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe B, C, Si, Ge, Sn, N, O, S, P, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Wertigkeit des ausgewählten zentralen Elements ist, oder wobei X eine zentrale Struktureinheit ist, die einfaches oder verbrücktes Cycloalkan, ein Aromat, ein Heteroaromat, ein spiroverknüpftes polycyclisches System sein kann, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Zahl von Phenanthrolin-Einheiten ist,

wobei

die Substituenten R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben.

Bezüglich der oben angegebenen Struktur II ist festzuhalten, daß die dort gezeigte Verknüpfung lediglich beispielhaft ist. Die Verknüpfung der zwei Phenanthrolin-Einheiten kann unabhängig voneinander über jede Position des jeweiligen Phenanthrolinrings, also die 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position, erfolgen. Die oben gezeigte Struktur II zeigt beispielhaft eine Verknüpfung zweier Phenanthrolin-Einheiten, bei denen eine Verknüpfung jeweils über ein äußeres Ringelement erfolgt und für die Verknüpfung jeweils der Rest R₁ (1. Struktur I) entfernt worden ist. Gleiches gilt ebenfalls für die oben

gezeigte Struktur III, bei der eine Verknüpfung zwischen X und der Phenanthrolin-Einheit über jede geeignete Position, also die 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position, der Phenanthrolin-Einheit möglich ist.

Entspricht n in Struktur III nicht der maximalen Wertigkeit, kann ein oder mehrere Reste R_0 für X aus R_1 - R_8 , wie oben definiert, ausgewählt werden.

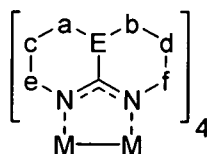
Als zentrale Struktureinheit X können beispielsweise Adamantan oder Spirobifluoren genannt werden.

Es ist bevorzugt, daß das Matrixmaterial reversibel reduzierbar ist.

Alternativ wird vorgeschlagen, daß das Matrixmaterial bei einer Reduktion in stabile, redox-inaktive Bestandteile zerfällt.

Der Dotand kann ein Metallkomplex sein.

Bevorzugt weist der Metallkomplex eine Struktur IV auf:



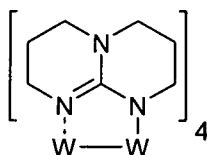
Struktur IV

wobei M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise Mo oder W; und wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$, b = $-\text{CR}_{11}\text{R}_{12}-$, c = $-\text{CR}_{13}\text{R}_{14}-$, d = $\text{R}_{15}\text{R}_{16}-$, e = $-\text{CR}_{17}\text{R}_{18}-$ und f = $-\text{CR}_{19}\text{R}_{20}-$ aufweisen können, wobei R_9 - R_{20} unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR sind, wobei R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl oder Heteroaryl ist, wobei vorzugsweise R_9 , R_{11} , R_{13} , R_{15} , R_{17} , R_{19} = H und R_{10} , R_{12} , R_{14} , R_{16} , R_{18} , R_{20} = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR ist, oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR ist, mit R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sind, mit R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl,

- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f, ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sind, welches auch die Heteroelemente O, S, Si, N enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, As, Sb
- wobei das Strukturelement a-e-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N enthalten kann.

Besonders bevorzugt ist, daß der Dotand die folgende Struktur IVa aufweist:



Struktur IVa = $W(hpp)_4$

Bevorzugt ist alternativ auch, daß der Dotand ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall ist, vorzugsweise Cäsium.

Auch wird vorgeschlagen, daß das Matrixmaterial ein Energieniveau für das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) aufweist, welches sich um 0 bis 0,5V gegenüber dem Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden, bevorzugt um 0 bis 0,3V, besonders bevorzugt um 0 bis 0,15V, unterscheidet.

Eine Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, daß das Matrixmaterial eine Elektronenaffinität (LUMO-Energieniveau) aufweist, welches tiefer liegt als das Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden. „Tiefer“ bedeutet in diesem Fall, dass das LUMO-Energieniveau einen größeren Zahlenwert aufweist als das HOMO-Energieniveau. Da beide Größen negativ vom Vakuumniveau aus gegeben werden, bedeutet dies, dass der absolute Betrag des HOMO-Energiewertes größer ist als der absolute Betrag des LUMO-Energiewertes.

Bevorzugt ist auch, daß die Konzentration des Dotanden 0,5 bis 25 Masseprozent, bevorzugt 1 bis 10 Masseprozent, besonders bevorzugt 2,5 bis 5 Masseprozent beträgt.

Ferner kann vorgesehen sein, daß die Glasübergangstemperatur T_g des Matrixmaterials höher ist als diejenige von 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin.

Bevorzugt weist das Matrixmaterial eine Verdampfungstemperatur von mindestens 200°C auf.

Erfindungsgemäß ist auch eine organische Leuchtdiode, welche ein erfindungsgemäßes Halbleitermaterial umfaßt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bestimmte Phenanthrolinderivate als Matrixmaterialien eingesetzt werden können, die erforderlich mit Metallkomplexdotanden dotiert werden können. Durch das Einbringen geeigneter Elektronen ziehender Substituenten an bestimmten Positionen im Phenanthrolingerüst lassen sich elektronische Eigenschaften des Halbleitermaterials gezielt einstellen, so daß das LUMO des Phenanthrolinderivats in einen Bereich kommt, der es mit Metallkomplexdotanden, insbesondere mit der Struktur IV, dotierbar macht.

Phenanthrolinderivate sind bislang beispielsweise als undotierte Elektronenleiter (EP 0 564 224 A2) oder Lochblocker (EP 1 097 981, EP 1 097 980) eingesetzt worden. Das Phenanthrolinderivat BPhen ist auch bereits als mit Cäsium dotierte Schicht in organischen Leuchtdioden zum Einsatz gekommen (US 6,013,384), jedoch mit dem eingangs genannten Nachteil der Diffusion des Metalls bei angelegter Spannung, welches zum vorzeitigen Ausfall der Leuchtdiode führt.

Die erfindungsgemäß für das Halbleitermaterial eingesetzten Matrixmaterialien zeigen ferner eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte thermische Stabilität, die insbesondere auf erhöhte Sublimations- und Zersetzungstemperaturen zurückzuführen ist. Auch die Leistungseffizienz einer erfindungsgemäßen OLED ist erhöht.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezug auf beigefügte Zeichnungen, in denen

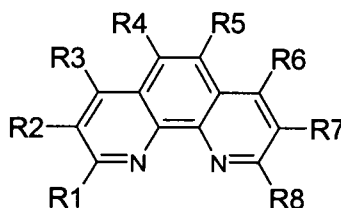
Figur 1 eine Grafik zeigt, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für ein nach Beispiel 2 hergestelltes Halbleitermaterial veranschaulicht;

Figur 2 eine Grafik zeigt, die die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für ein nach Vergleichsbeispiel 2 hergestelltes Halbleitermaterial zeigt; und

Figur 3 eine Grafik zeigt, die die Zeitabhängigkeit der Helligkeit von OLED mit verschiedenen Halbleitermaterialien gemäß der Erfindung und dem Stand der Technik zeigt.

Beispiel 1

Ausgewählte Phenanthrolinderivate, die in Tabelle 2 unten dargestellt sind, wurden als Matrixmaterial zur Dotierung mit $W_2(hpp)_4$ (Struktur IVa) eingesetzt und die Leitfähigkeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.



Struktur I

Tabelle 2:

	R	T _g (°C)	T _s (°C)	LUMO (eV)	Leitfähigkeit (S/cm)*
Ia	R2, R4, R5, R7 = H R1, R3, R6, R8 = phenyl	106	260	2,47	3E-4
Ib	R2, R4, R5, R7, R8 = H R3, R6 = phenyl R1 = 1-naphthyl	104	265	2,42	5E-6
Ic	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = phenyl R1, R8 = 1-naphthyl	119	280	2,5	2E-6
Id	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = phenyl R1, R8 = 1-(4,4'-biphenyl)	140	317	2,53	6E-5
Ie	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = phenyl	165	317	2,51	2E-6

	R1, R8 = 1-phenanthryl				
--	------------------------	--	--	--	--

* Konzentration IVa ($W_2(hpp)_4$): 5mol%

Ein Vergleich mit den Leitfähigkeitswerten für die aus dem Stand der Technik bekannten Matrixmaterialien Alq₃ und BPhen (Tabelle 1) zeigen für die erfindungsgemäß eingesetzten Phenanthrolinderivate deutlich verbesserte Leitfähigkeitswerte.

Beispiel 2

Ein Glassubstrat wird mit Kontakten aus Indium-Zinn-Oxid versehen. Auf das Substrat wird danach eine Schicht aus Ie (Tabelle 2) dotiert mit einem Dotand der Struktur IVa hergestellt. Die Dotierkonzentration des Dotanden IVa beträgt 4mol%. Die Leitfähigkeit der Schicht beträgt $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Probe einem Temperaturzyklus unterworfen. Der Temperaturzyklus besteht aus einzelnen Schritten. In jedem Schritt wird die Probe auf die Zieltemperatur geheizt, 20min bei der Zieltemperatur gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Aufeinanderfolgende Schritte unterscheiden sich dadurch, dass die Zieltemperatur jeweils um 10°C erhöht wird. Während des Temperaturzyklus wird die Leitfähigkeit der Schicht gemessen. Die Ergebnisse sind in Figur 1 gezeigt. Es wird festgestellt, dass die Leitfähigkeit der Mischschicht aus Ie und IVa bis 140°C temperaturstabil ist. Erst bei 150°C fällt die Leitfähigkeit während der 20-minütigen Haltezeit deutlich ab.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Vergleichsbeispiel 2 wurde analog zur Vorgehensweise nach Beispiel 2 durchgeführt, jedoch wurde anstelle des Matrixmaterials Ie BPhen verwendet. Die erhaltene Leitfähigkeit der Schicht beträgt $4 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Wie sich aus Figur 2 ergibt, ist ein solches Halbleitermaterial nur bis zu einer Temperatur von 70°C stabil.

Aus einem Vergleich der Figuren 1 und 2 ergibt sich, daß die Leitfähigkeit eines Halbleitermaterials aus IVa:BPhen zu gering für eine Anwendung für organische Leuchtdioden ist. Bei Verwendung des Matrixmaterials Ie ist die Leitfähigkeit um einen Faktor 5 erhöht, die Temperaturstabilität um 70°C höher.

Beispiel 3

Ein Substrat aus Glas wird mit Indium-Zinn-Oxid-Kontakten versehen. Darauf werden dann nacheinander die Schichten Spiro-TTB dotiert mit p-Dotand 2-(6-

Dicyanomethylene-1,3,4,5,7,8-hexafluoro-6H-naphthalen-2-yliden)-malononitril (50nm, 4mol%), 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N'-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren, N,N'-Di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenylbenzidin dotiert mit Emitterdotand Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat) (20nm, 10wt%), Id (10nm), Id dotiert mit IVa (60nm, 4mol%)/ Al (100nm) abgeschieden. Die so hergestellte organische Leuchtdiode emittiert orangerotes Licht.

Die organische Leuchtdiode (OLED) wird einem Stabilitätstest unterzogen. Dabei wird die OLED verkapselt und bei 80°C in einem Ofen betrieben. Die zeitliche Abnahme der Helligkeit bei konstant gehaltener Stromdichte wird gemessen.

Nach 10 Stunden weist die OLED eine Abnahme der Leuchtdichte von beispielsweise 5000 cd/m² auf 3300 cd/m² auf, wie sich aus den ausgefüllten Symbolen gemäß Figur 3 ergibt. Die Abnahme der Leuchtdichte von OLEDs gleicher Struktur bei geringeren Starthelligkeiten wird durch die drei weiteren Kurven mit ausgefüllten Symbolen in Fig. 3 angegeben. Die offenen Symbole stellen die Stabilität der OLED gemäß Vergleichsbeispiel 3 dar.

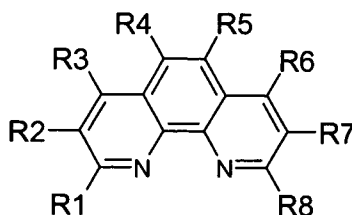
Vergleichsbeispiel 3

Eine OLED wurde wie in Beispiel 3 gefertigt, jedoch wurde anstelle von Id BPhen verwendet. Die Abnahme der Leuchtdichte für diese OLED bei kontinuierlichem Betrieb ist ebenfalls in Fig. 3 durch offene Symbole dargestellt. Nach weniger als einer Stunde ist die Helligkeit von 4800 cd/m² auf unter 1000 cd/m² abgesunken. Die Wahl von ähnlichen Starthelligkeiten für OLED nach der Struktur von Vergleichsbeispiel 3 bzw. Beispiel 3 erlaubt den direkten Vergleich der Stabilität beider Strukturen. Mithin ist die OLED mit Verwendung von Id als Matrixmaterial stabiler als mit dotiertem BPhen.

Die in der Beschreibung, den Ansprüchen und den beigefügten Zeichnungen offenbarten Merkmale können sowohl einzeln als auch in einer beliebigen Kombination zur Verwirklichung der Erfindung in ihren unterschiedlichen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche:

1. Dotiertes organisches Halbleitermaterial umfassend mindestens ein organisches Matrixmaterial, das mit mindestens einem Dotanden dotiert ist, wobei das Matrixmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenanthrolin-Derivaten der folgenden Strukturen I, II und III:



Struktur I

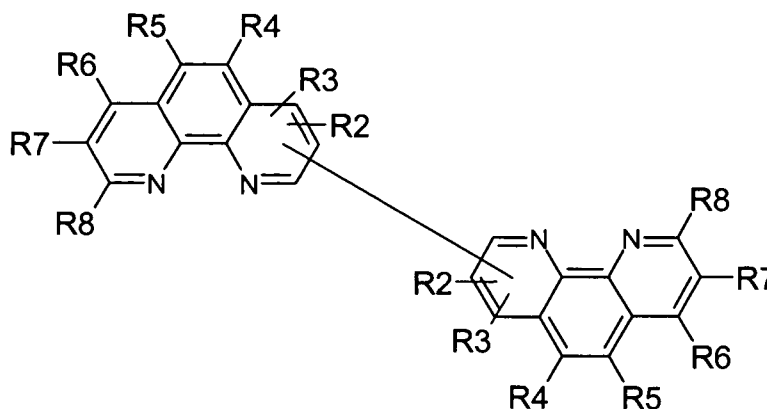
wobei:

R3 und R6 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;

R1, R2, R4, R5, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

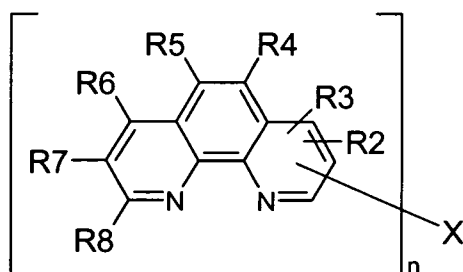
Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;



Struktur II

wobei Struktur II ein Dimer ist, bei dem zwei Phenanthrolin-Einheiten durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann, wobei die Substituenten R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;



Struktur III

wobei X mit jeder Phenanthrolin-Einheit über eine Einfachbindung verknüpft ist, und sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann, wobei X ein zentrales Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe B, C, Si, Ge, Sn, N, O, S, P, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Wertigkeit des ausgewählten zentralen Elements ist, oder wobei X eine zentrale Struktureinheit ist, die ein einfaches oder verbrücktes Cycloalkan, ein Aromat, ein Heteroaromat, ein spiroverknüpftes polycyclisches System sein kann, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Zahl von Phenanthrolin-Einheiten ist,

wobei

die Substituenten R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ und R₈ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

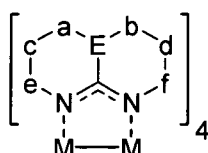
Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben.

2. Halbleitermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial reversibel reduzierbar ist.

3. Halbleitermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial bei einer Reduktion in stabile, redox-inaktive Bestandteile zerfällt.

4. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet daß der Dotand ein Metallkomplex ist.

5. Halbleitermaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallkomplex eine Struktur IV aufweist:

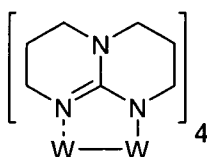


Struktur IV

wobei M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise Mo oder W; und wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$, b = $-\text{CR}_{11}\text{R}_{12}-$, c = $-\text{CR}_{13}\text{R}_{14}-$, d = $\text{R}_{15}\text{R}_{16}-$, e = $-\text{CR}_{17}\text{R}_{18}-$ und f = $-\text{CR}_{19}\text{R}_{20}-$ aufweisen können, wobei $\text{R}_9\text{-R}_{20}$ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR sind, wobei R = Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl oder Heteroaryl ist, wobei vorzugsweise $\text{R}_9, \text{R}_{11}, \text{R}_{13}, \text{R}_{15}, \text{R}_{17}, \text{R}_{19} = \text{H}$ und $\text{R}_{10}, \text{R}_{12}, \text{R}_{14}, \text{R}_{16}, \text{R}_{18}, \text{R}_{20} = \text{Alkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkynyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR ist, oder}$
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR ist, mit R = Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sind, mit R = Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f, ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sind, welches auch die Heteroelemente O, S, Si, N enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, As, Sb,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N enthalten kann.

6. Halbleitermaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotand die folgende Struktur IVa aufweist:



Struktur IVa = $\text{W}(\text{hpp})_4$

7. Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotand ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall ist, vorzugsweise Cäsium.

8. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial ein Energieniveau für das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) aufweist, welches sich um 0-0,5V, gegenüber dem Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden, bevorzugt um 0-0,3V, besonders bevorzugt um 0-0,15V, unterscheidet.

9. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ein LUMO-Energieniveau aufweist, welches tiefer liegt als das Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden.

10. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Dotanden 0,5 bis 25 Masseprozent, bevorzugt 1 bis 10 Masseprozent, besonders bevorzugt 2,5 bis 5 Masseprozent beträgt.

11. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur T_g des Matrixmaterials höher ist als diejenige von 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin.

12. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial eine Verdampfungstemperatur von mindestens 200°C aufweist.

13. Organische Leuchtdiode, welche ein Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche umfaßt.

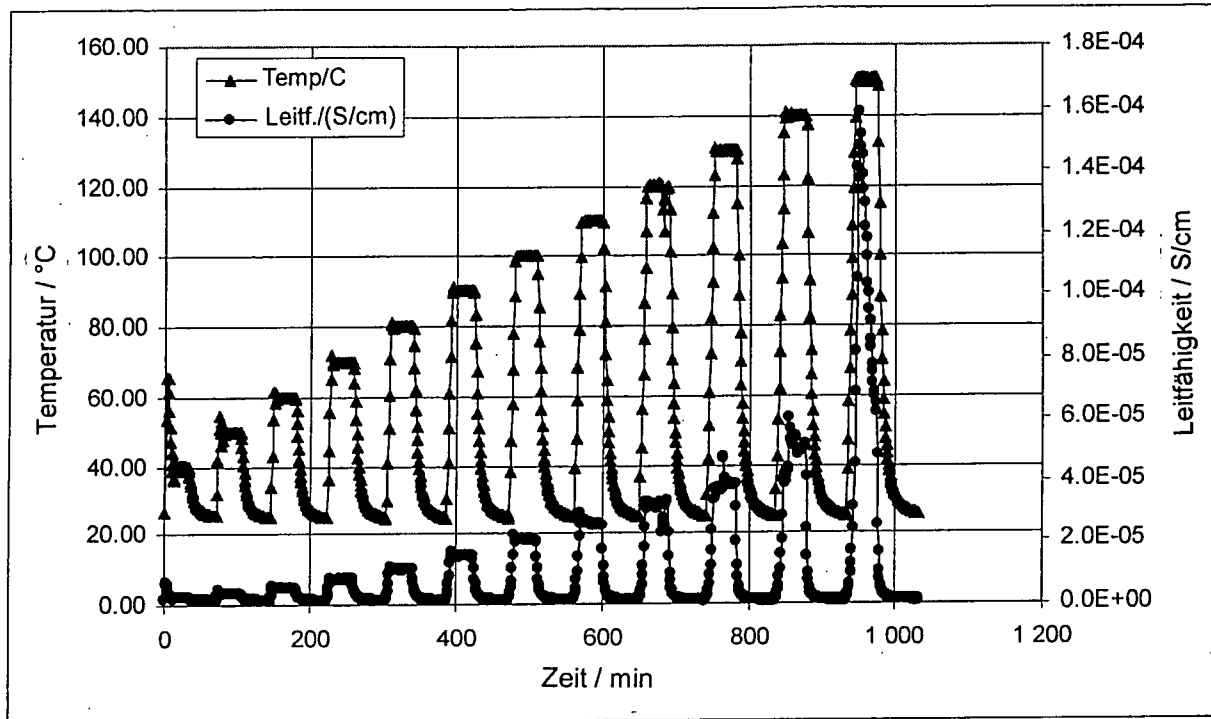


Fig. 1

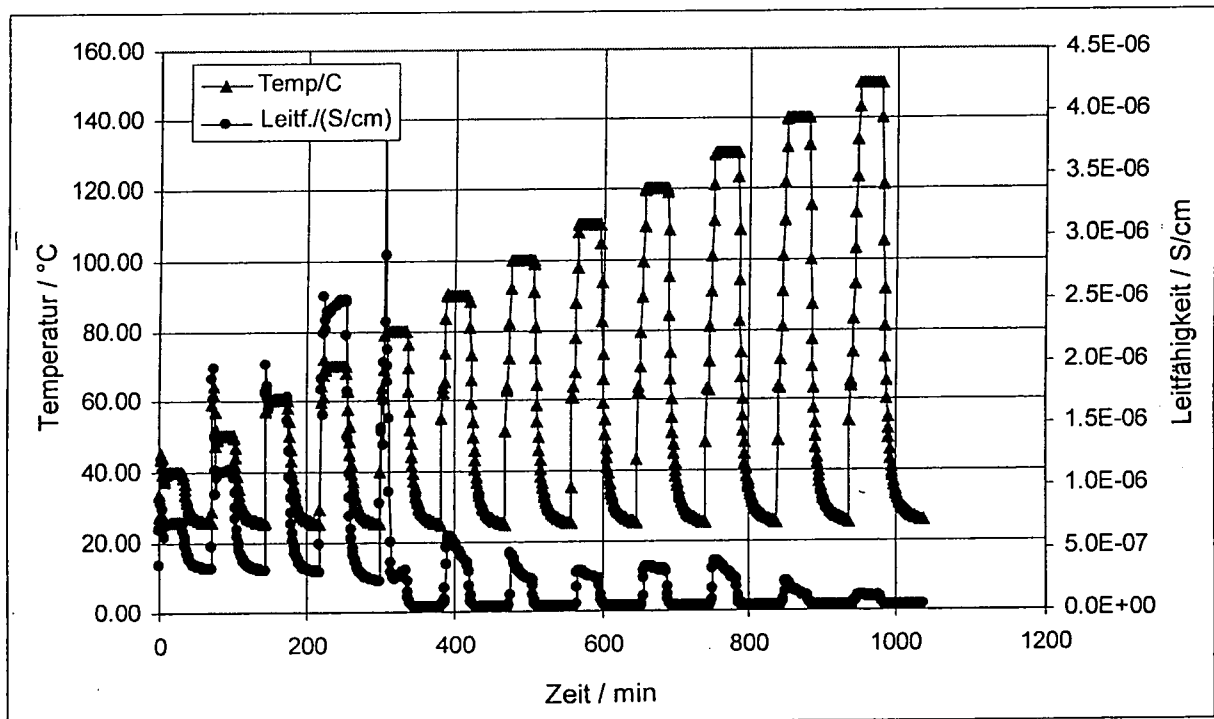


Fig. 2

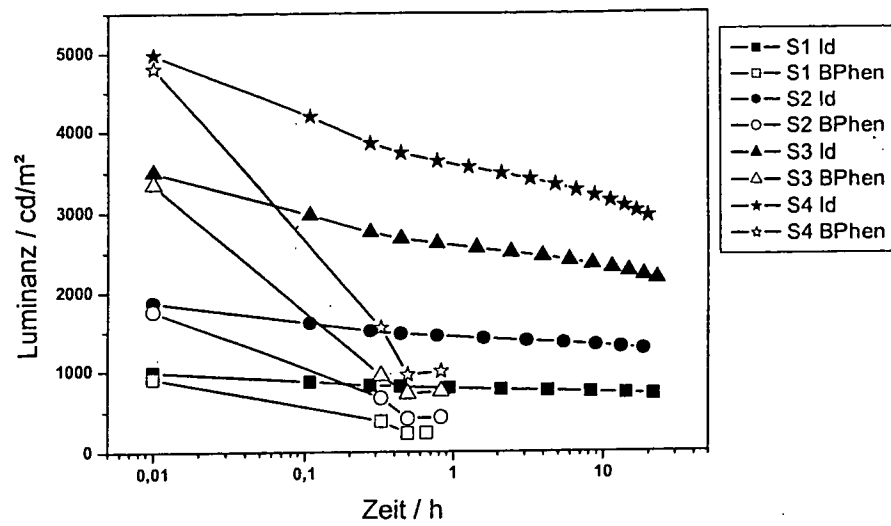


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/010816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

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

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

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/086251 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; KUEHL, OLAF; GESSLER, SIMON; HARADA, KEN) 15 September 2005 (2005-09-15) page 58 - page 60	1-6, 10-13
Y	EP 1 097 980 A (SONY CORPORATION) 9 May 2001 (2001-05-09) cited in the application compounds 28,96,115	1-6, 10-13
	----- -/-- -----	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 2007

Date of mailing of the international search report

09/02/2007

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

KOENIGSTEIN, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/010816

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GUFENG HE ET AL: "High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent OLEDs with double-doping emission layers" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 5464, no. 1, 2004, pages 26-31, XP002356312 ISSN: 0277-786X the whole document	1,2,7-9, 13
A	EP 1 511 094 A (NOVALED GMBH) 2 March 2005 (2005-03-02) paragraph [0028] - paragraph [0030]	1,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/010816

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005086251	A	15-09-2005	CA 2549309 A1	15-09-2005
			DE 102004010954 A1	06-10-2005
			EP 1721347 A2	15-11-2006
			KR 20060110269 A	24-10-2006
EP 1097980	A	09-05-2001	JP 2001131174 A	15-05-2001
			US 6972334 B1	06-12-2005
EP 1511094	A	02-03-2005	CN 1619854 A	25-05-2005
			DE 10339772 A1	14-04-2005
			JP 2005072012 A	17-03-2005
			KR 20050021919 A	07-03-2005
			US 2005110009 A1	26-05-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010816

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/50

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/086251 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; KUEHL, OLAF; GESSLER, SIMON; HARADA, KEN) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 58 - Seite 60	1-6, 10-13
Y	EP 1 097 980 A (SONY CORPORATION) 9. Mai 2001 (2001-05-09) in der Anmeldung erwähnt Verbindungen 28,96,115	1-6, 10-13
	-/--	

☒ 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

1. Februar 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2007

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

KOENIGSTEIN, C

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GUFENG HE ET AL: "High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent OLEDs with double-doping emission layers" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 5464, Nr. 1, 2004, Seiten 26-31, XP002356312 ISSN: 0277-786X das ganze Dokument	1,2,7-9, 13
A	EP 1 511 094 A (NOVALED GMBH) 2. März 2005 (2005-03-02) Absatz [0028] - Absatz [0030]	1,4-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005086251 A	15-09-2005	CA 2549309 A1	15-09-2005
		DE 102004010954 A1	06-10-2005
		EP 1721347 A2	15-11-2006
		KR 20060110269 A	24-10-2006
EP 1097980 A	09-05-2001	JP 2001131174 A	15-05-2001
		US 6972334 B1	06-12-2005
EP 1511094 A	02-03-2005	CN 1619854 A	25-05-2005
		DE 10339772 A1	14-04-2005
		JP 2005072012 A	17-03-2005
		KR 20050021919 A	07-03-2005
		US 2005110009 A1	26-05-2005