



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 031 220 A1** 2009.01.08

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 031 220.4**

(22) Anmeldetag: **04.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **08.01.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 255/51** (2006.01)

**C07C 255/45** (2006.01)

**C07D 409/04** (2006.01)

**C07D 471/04** (2006.01)

**C07D 487/04** (2006.01)

**C07D 213/90** (2006.01)

**C07D 241/02** (2006.01)

**C07D 333/04** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

**H01L 51/46** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Novalad AG, 01307 Dresden, DE**

(74) Vertreter:

**BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen**

(72) Erfinder:

**Zeika, Olaf, 01187 Dresden, DE; Faltin, Ina, 01099**

**Dresden, DE; Lux, Andrea, 01277 Dresden, DE;**

**Willmann, Steffen, 01277 Dresden, DE**

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

**DE 102 12 926 A1**

**US2007/00 58 426 A1**

**EP 05 67 429 B1**

**WO 04/0 83 958 A2**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Chinoide Verbindungen und deren Verwendung in halbleitenden Matrixmaterialien, elektronischen und optoelektronischen Bauelementen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft chinoide Verbindungen und deren Verwendung in halbleitenden Matrixmaterialien, elektronischen und optoelektronischen Bauelementen.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft chinoide Verbindungen und deren Verwendung als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektionsschicht, als Löcherblockerschicht, als Elektrodenmaterial, als Transportmaterial selbst, als Speichermaterial in elektronischen und/oder optoelektronischen Bauelementen, sowie ein organisches halbleitendes Material und elektronische oder optoelektronische Bauelemente.

**[0002]** Es ist bekannt, organische Halbleiter durch Dotierung hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften, insbesondere ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu verändern, wie dies auch bei anorganischen Halbleitern, wie Siliciumhalbleitern, der Fall ist. Hierbei wird durch Erzeugung von Ladungsträgern im Matrixmaterial eine Erhöhung der zunächst recht niedrigen Leitfähigkeit sowie je nach Art des verwendeten Dotanden eine Veränderung im Fermi-Niveau des Halbleiters erreicht. Eine Dotierung führt hierbei zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten, wodurch ohmsche Verluste verringert werden, und zu einem verbesserten Übergang der Ladungsträger zwischen Kontakten und organischer Schicht. Anorganische Dotanden wie Alkalimetalle (z. B. Cäsium) oder Lewis-Säuren (z. B.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ) sind bei organischen Matrixmaterialien aufgrund ihrer hohen Diffusionskoeffizienten meist nachteilig, da die Funktion und Stabilität der elektronischen Bauelemente beeinträchtigt wird, siehe D. Oeter, Ch. Ziegler, W. Göpel *Synthetic Metals* (1993) 61 147–50; Y. Yamamoto et al. (1965) 2015; J. Kido et al. *Jpn J. Appl. Phys.* 41 (2002) L358–60. Überdies weisen letztere Dotanden einen so hohen Dampfdruck auf, dass ein technischer Einsatz sehr fraglich ist. Außerdem sind die Reduktionspotentiale dieser Verbindungen oft zu niedrig, um technisch wirklich interessante Lochleiternaterialien zu dotieren. Zusätzlich erschwert das äußerst aggressive Reaktionsverhalten dieser Dotanden eine technische Anwendung.

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

**[0004]** Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung liegen darin, Verwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen aufzuzeigen, sowie in der Bereitstellung von organischen halbleitenden Materialien und elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, in denen die offenbarten Verbindungen verwendet werden können.

**[0005]** Als Derivate der chinoiden Verbindungen sollen beispielsweise Dianionen und Radikalanionen verstanden werden, die stofflich die gleichen Verbindungen wie die chinoiden Verbindungen sind, jedoch lediglich in einer anderen Oxidationsstufe vorliegen.

**[0006]** Die erste Aufgabe wird durch die chinoiden Verbindungen nach Anspruch 1 gelöst. Die weiteren Aufgaben werden durch die Gegenstände der weiteren unabhängigen Ansprüche gelöst, während bevorzugte Ausführungsformen in den Unteransprüchen wiedergegeben sind.

**[0007]** Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen chinoiden Verbindungen einen wesentlich stärkeren und/oder stabileren Dotanden als bisher bekannte Akzeptorverbindungen liefern, wobei die neuen chinoiden Strukturen in neutraler Form als p-Dotand gegenüber einem organischen halbleitenden Matrixmaterial eingesetzt werden.

**[0008]** Insbesondere wird die Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen wesentlich erhöht und/oder der Übergang der Ladungsträger zwischen den Kontakten und organischer Schicht bei Anwendungen als elektronisches Bauelement wesentlich verbessert. Ohne durch diese Vorstellung eingeschränkt zu sein, wird davon ausgegangen, dass bei erfindungsgemäßer Verwendung der chinoiden Strukturen in einer dotierten Schicht CT-Komplexe gebildet werden, insbesondere durch den Transfer von mindestens einem Elektron vom jeweiligen umgebenden Matrixmaterial. Ebenso werden dabei Kationen des Matrixmaterials gebildet, die auf dem Matrixmaterial beweglich sind. Auf diese Weise gewinnt das Matrixmaterial eine Leitfähigkeit, die gegenüber der Leitfähigkeit des undotierten Matrixmaterials erhöht ist. Leitfähigkeiten von undotierten Matrixmaterialien sind in der Regel  $< 10^{-8}$  S/cm, insbesondere häufig  $< 10^{-10}$  S/cm. Es ist dabei darauf zu achten, dass die Matrixmaterialien eine genügend hohe Reinheit aufweisen. Solche Reinheiten sind mit herkömmlichen Methoden, zum Beispiel Gradientensublimation, zu erreichen. Durch Dotierung lässt sich die Leitfähigkeit solcher Matrixmaterialien auf größer  $10^{-8}$  S/cm, häufig  $> 10^{-5}$  S/cm erhö-

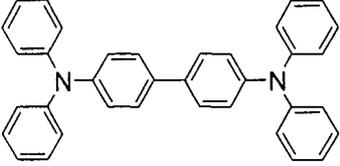
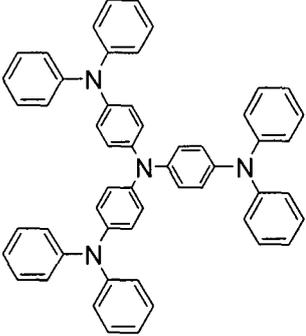
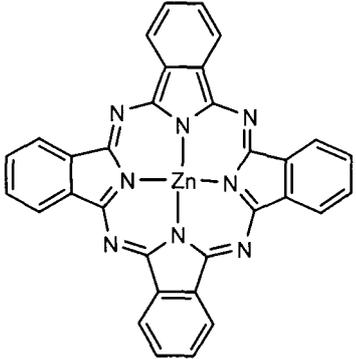
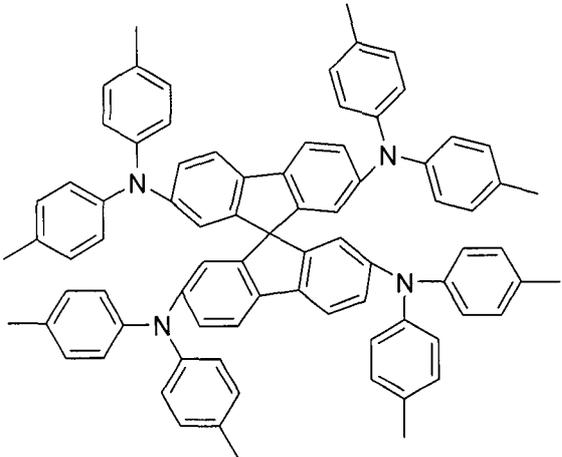
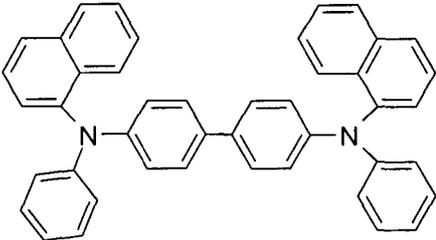
hen. Dies gilt insbesondere für Matrixmaterialien, die ein Oxidationspotential von größer als  $-0,5\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ , bevorzugt größer  $0\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ , insbesondere größer  $+0,2\text{ V vs. Fc/Fc}^+$  aufweisen. Die Angabe  $\text{Fc/Fc}^+$  bezieht sich auf ein Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium, das als Referenz in einer elektrochemischen Potentialbestimmung, zum Beispiel Zyklovoltammetrie, eingesetzt wird.

**[0009]** Die chinoiden Verbindungen können auch als Löcherinjektionsschicht eingesetzt werden. So kann beispielsweise eine Schichtstruktur aus Anode/Akzeptor/Löchertransporter hergestellt werden. Dabei kann der Löchertransporter eine reine Schicht oder eine Mischschicht sein. Insbesondere kann der Löchertransporter ebenfalls mit einem Akzeptor dotiert sein. Die Anode kann beispielsweise ITO sein. Die Akzeptorschicht kann beispielsweise  $0,5\text{--}100\text{ nm}$  dick sein.

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

#### Dotierung

**[0011]** Als p-dotierbare Matrixmaterialien können unter anderem Phthalocyaninkomplexe, beispielsweise des Zn (ZnPc), Cu (CuPc), Ni (NiPc) oder anderer Metalle, wobei der Phthalocyaninligand auch substituiert sein kann, eingesetzt werden. Auch andere Metallkomplexe von Naphtocyaninen und Porphyrinen können gegebenenfalls eingesetzt werden. Weiterhin können als Matrixmaterial auch arylierte oder heteroarylierte Amine bzw. Benzidinderivate eingesetzt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können, beispielsweise TPD, a-NPD, TDATA, insbesondere auch Spiro-verknüpfte, wie z. B. Spiro-TTB. Insbesondere können a-NPD und Spiro-TTB als Matrixmaterial eingesetzt werden.

		
TPD	TDATA	ZnPc
		
spiro-TTB	$\alpha$ -NPD	

**[0012]** Als Matrixmaterial können neben polyaromatischen Kohlenwasserstoffen auch Heteroaromaten wie insbesondere Imidazol, Thiophen, Thiazolderivate, Heterotriphenylene aber auch andere eingesetzt werden, gegebenenfalls auch dimere, oligomere bzw. polymere Heteroaromaten. Die Heteroaromaten sind vorzugsweise substituiert, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Sie können auch als Spiroverbindungen vorliegen.

**[0013]** Es versteht sich, dass die genannten Matrixmaterialien auch untereinander oder mit anderen Materialien gemischt im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind. Es versteht sich, dass auch geeignete andere organische Matrixmaterialien verwendet werden können, die halbleitende Eigenschaften aufweisen.

#### Dotierungskonzentration

**[0014]** Vorzugsweise liegt der Dotand in einer Dotierungskonzentration von  $\leq 1:1$  zu dem Matrixmolekül bzw. der monomeren Einheit eines polymeren Matrixmoleküls vor, vorzugsweise in einer Dotierungskonzentration von  $1:2$  oder kleiner, besonders bevorzugt von  $1:5$  oder kleiner oder  $1:10$  oder kleiner. Die Dotierungskonzentration kann in dem Bereich von  $1:1$  bis  $1:100.000$ , insbesondere in dem Bereich von  $1:5$  bis  $10.000$  oder  $1:10$  bis  $1.000$  liegen, beispielsweise in dem Bereich von  $1:10$  bis  $1:100$  oder  $1:25$  bis  $1:50$ , ohne hierauf beschränkt zu sein.

## Durchführung der Dotierung

**[0015]** Die Dotierung des jeweiligen Matrixmaterials mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen kann durch eines oder eine Kombination der folgenden Verfahren erfolgen:

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

**[0016]** Die Dotierung kann gegebenenfalls auch derart erfolgen, dass der Dotand aus einer Precursor-Verbindung heraus verdampft wird, die beim Erhitzen und/oder Bestrahlen den Dotanden freisetzt. Als Precursor-Verbindung kann beispielsweise jeweils eine Carbonylverbindung, Distickstoffverbindung oder dergleichen eingesetzt werden, die bei der Freisetzung des Dotanden CO, Stickstoff oder dergleichen abspaltet, wobei auch andere geeignete Precursor einsetzbar sind, wie beispielsweise Salze, z. B. Halogenide, oder dergleichen. Durch eine Bestrahlung kann im wesentlichen die zur Verdampfung notwendige Wärme bereitgestellt werden, es kann auch gezielt in bestimmte Banden der zu verdampfenden Verbindungen bzw. Precursor oder Verbindungskomplexe wie Charge-Transfer-Komplexe eingestrahlt werden, um beispielsweise durch Überführung in angeregte Zustände die Verdampfung der Verbindungen durch Dissoziation der Komplexe zu erleichtern. Der Komplex kann aber insbesondere auch ausreichend stabil sein, um unter den gegebenen Bedingungen undissoziiert zu verdampfen oder auf das Substrat aufgebracht zu werden. Es versteht sich, dass auch andere geeignete Verfahren zur Durchführung der Dotierung eingesetzt werden können.

**[0017]** Auf diese Weise können somit p-dotierte Schichten von organischen Halbleitern hergestellt werden, die vielfältig einsetzbar sind.

## Halbleitende Schicht

**[0018]** Mittels der erfindungsgemäß verwendeten chinoiden Strukturen können halbleitende Schichten erzeugt werden, die gegebenenfalls eher linienförmig ausgebildet sind, wie z. B. als Leitfähigkeitspfade, Kontakte oder dergleichen. Die chinoiden Strukturen können hierbei als p-Dotanden zusammen mit einer anderen Verbindung, die als Matrixmaterial fungieren kann, eingesetzt werden, wobei das Dotierungsverhältnis 1:1 oder kleiner sein kann. Der verwendete Dotand kann zu der jeweils anderen Verbindung bzw. Komponente aber auch in höheren Anteilen vorliegen, so dass das Verhältnis Dotand:Verbindung im Verhältnis  $> 1:1$  liegen kann, beispielsweise im Verhältnis  $\geq 2:1$ ,  $\geq 5:1$ ,  $\geq 10:1$  oder  $\geq 20:1$  oder höher. Die jeweils andere Komponente kann eine solche sein, wie sie als Matrixmaterial im Falle der Herstellung dotierter Schichten eingesetzt werden kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Gegebenenfalls kann der verwendete Dotand auch im Wesentlichen in reiner Form vorliegen, beispielsweise als reine Schicht.

**[0019]** Der einen Dotanden enthaltende oder im wesentlichen oder vollständig aus diesem bestehende Bereich kann insbesondere mit einem organischen halbleitenden Material und/oder einem anorganischen halbleitenden Material elektrisch stromleitend kontaktiert sein, beispielsweise auf einem derartigen Substrat angeordnet sein.

**[0020]** Vorzugsweise werden insbesondere die chinoiden Strukturen erfindungsgemäß als p-Dotanden eingesetzt, z. B. in einem Verhältnis  $\leq 1:1$  oder  $\leq 1:2$ . Mittels der erfindungsgemäß als p-Dotanden eingesetzten Elektronen ziehenden Verbindungen können beispielsweise bei der Verwendung von ZnPc, Spiro-TTB oder a-NPD als Matrix halbleitende Schichten mit Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur in dem Bereich von  $10^{-5}$  S/cm oder höher erzielt werden, beispielsweise von  $10^{-3}$  S/cm oder höher, beispielsweise von  $10^{-2}$  S/cm. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von höher  $10^{-8}$  S/cm erzielt, beispielsweise  $10^{-6}$  S/cm. Die Leitfähigkeit von undotiertem Phthalocyanin-Zink beträgt hingegen maximal  $10^{-10}$  S/cm.

**[0021]** Es versteht sich, dass die Schicht oder das Gebilde mit den Dotanden jeweils eine oder mehrere verschiedene chinoiden Strukturen enthalten kann.

**[0022]** Unter Verwendung der beschriebenen Verbindungen zur Herstellung p-dotierter organischer halbleitender Materialien, die insbesondere in Form von Schichten oder elektrischen Leitungspfaden angeordnet sein können, können eine Vielzahl elektronischer Bauelemente oder diese enthaltende Einrichtungen mit einer p-dotierten organischen Halbleiterschicht hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung werden von dem Begriff „elektronische Bauelemente“ auch optoelektronische Bauelemente mit umfasst. Durch Verwendung der beschriebenen Verbindungen können die elektronischen Eigenschaften eines elektronisch funktionell wirksamen Bereichs des Bauelementes, wie dessen elektrische Leitfähigkeit, lichtemittierende Eigenschaften oder dergleichen, vorteilhaft verändert werden. So kann die Leitfähigkeit der dotierten Schichten verbessert und/oder die Verbesserung der Ladungsträgerinjektion von Kontakten in die dotierte Schicht erreicht werden.

**[0023]** Die Erfindung umfasst insbesondere organische lichtemittierende Dioden (OLED), organische Solarzellen, Feldeffekt-Transistoren, organische Dioden, insbesondere solche mit hohem Gleichrichtungsverhältnis wie  $10^3$ – $10^7$ , vorzugsweise  $10^4$ – $10^7$  oder  $10^5$ – $10^7$ , und organische Feldeffekttransistoren, die mittels der Elektronen ziehenden chinoiden Strukturen hergestellt worden sind. Eine Elektronen ziehende Gruppe oder Akzeptorgruppe bzw. Elektronen ziehende Strukturen sollen gemäß der vorliegenden Erfindung so verstanden werden, daß diese einen stärkeren Elektronen ziehenden Effekt als Wasserstoff aufweisen. Unter dem Begriff „Elektronen ziehende Aryl- und Heteroarylgruppen“ werden erfindungsgemäß elektronenarme Aromaten bzw. Heteroaromaten verstanden, die eine geringere Elektronendichte als Benzol aufweisen.

**[0024]** In dem elektronischen Bauelement kann eine p-dotierte Schicht auf Basis eines organischen Matrixmaterials beispielsweise in folgenden Schichtstrukturen vorliegen, wobei vorzugsweise die Basismaterialien oder Matrixmaterialien der einzelnen Schichten jeweils organisch sind:  
p-i-n: p-dotierter Halbleiter-Intrinsischer Halbleiter-n-dotierter Halbleiter,  
n-i-p: n-dotierter Halbleiter-Intrinsischer Halbleiter-p-dotierter Halbleiter.

**[0025]** „i“ ist wiederum eine undotierte Schicht, „p“ ist eine p-dotierte Schicht. Die Kontaktmaterialien sind hier löcherinjizierend, wobei p-seitig beispielsweise eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO oder Au vorgesehen sein kann, oder elektroneninjizierend, wobei n-seitig eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO, Al oder Ag vorgesehen sein kann.

**[0026]** In obigen Strukturen kann im Bedarfsfall auch die i-Schicht ausgelassen werden, wodurch Schichtenabfolgen mit p-n oder n-p-Übergängen erhalten werden können.

**[0027]** Die Verwendung der beschriebenen Verbindungen ist jedoch auf die oben genannten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt, insbesondere können die Schichtstrukturen durch Einführung zusätzlicher geeigneter Schichten ergänzt bzw. modifiziert werden. Insbesondere können jeweils OLEDs mit derartigen Schichtabfolgen, insbesondere mit pin- oder mit einer dazu inversen Struktur, mit den beschriebenen Verbindungen aufgebaut werden.

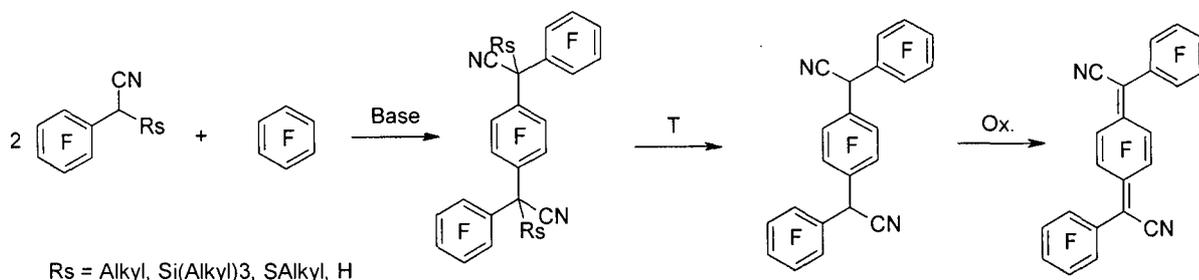
**[0028]** Mit Hilfe der beschriebenen p-Dotanden können insbesondere organische Dioden vom Typ Metall-Isolator-p-dotierte Halbleiter (min) oder auch gegebenenfalls vom pin-Typ hergestellt werden, beispielsweise auf der Basis von Phthalocyaninzink. Diese Dioden zeigen ein Rektifizierungsverhältnis (Gleichrichtungsverhältnis, bezogen auf den Stromfluß in Durchgangsrichtung gegenüber dem Stromfluß in Sperrichtung des Bauteils) von  $10^5$  und höher. Ferner können unter Verwendung der genannten Verbindungen elektronische Bauelemente mit p-n-Übergängen erzeugt werden, wobei für die p- und die n-dotierte Seite jeweils dasselbe Halbleitermaterial verwendet wird (Homo-p-n-Übergang),

**[0029]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in den elektronischen Bauelementen aber auch in Schichten, Leitfähigkeitspfaden, Punktkontakten oder dergleichen eingesetzt werden, wenn diese gegenüber einer anderen Komponente überwiegen, beispielsweise als Injektionsschicht in reiner oder im wesentlichen reiner Form.

**[0030]** Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nun anschaulich anhand der folgenden Beispiele beschrieben, die lediglich veranschaulichend und nicht als den Umfang der Erfindung begrenzend zu betrachten sind.

## Darstellung der chinoiden Verbindungen

**[0031]** Die erfindungsgemäßen chinoiden Verbindungen lassen sich aus den entsprechenden Dihydroverbindungen durch Oxidation nach bekannten Verfahren synthetisieren, wobei die Dihydroverbindungen aus elektronenarmen Aromaten bzw. Heteroaromaten mittels nukleophiler Substitution von CH-aciden Verbindungen dargestellt werden können, siehe L. Brucsis, K. Friedrich Chem. Ber. 109 (1976) 2469–74; S. Yamaguchi et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 3036–7; E. L. Martin US 3558671, wie hier am Beispiel des Hexafluorobenzens a und einer Cyanotetrafluorobenzonitrilverbindung b in der folgenden Gleichung gezeigt wird.

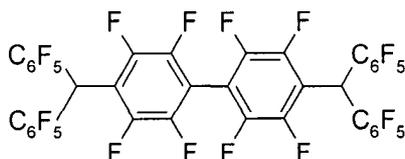


**[0032]** Vorteilhaft für die zweite Substitution kann eine Schutzgruppe an den CH-aciden Reaktanden sein, wie z. B. Alkyl, Benzyl, Trialkylsilyl oder Thioalkoxy.

## Synthesebeispiele

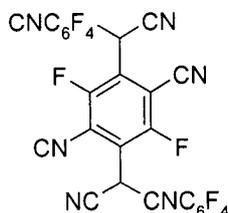
## Dihydroverbindungen

## Synthese von 4,4'-Decafluordibenzhydrienl-2,3,5,6,2',3',5',6'-octafluoro-biphenylen



**[0033]** 2 eq Dipentafluorphenyl-t-butylmethan in wenig glyme werden langsam unter Eiskühlung und Schutzgas zu einer Suspension von 2 eq Natriumhydrid in glyme versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 30 min bei Raumtemperatur rühren. 1 eq Decafluorbiphenyl wird schnell zugegeben und 3 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser ausgefällt, mit wenig Methanol und Ether gewaschen. Das erhaltene Produkt wird in Schutzgasatmosphäre einige Minuten in siedendem Diphenylether unter Butenabspaltung in das gelb-orange Produkt überführt, das nach Abkühlung abgesaugt werden kann. Fp.: > 250°C.

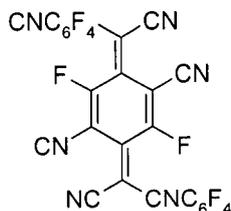
## Synthese von 3,6-Bis[1-cyano-1-(4-cyano-tetrafluorphenyl)-methylen]-2,5-difluoro-phenyl-1,4-dicarbonitril



**[0034]** 2,5 mmol Tetrafluorterephthalonitril und 5,1 mmol NaH wurden in 50 mL Dimethoxyethylen unter Argon suspendiert. 6,0 mmol (1,28 g) 2-t-Butyl-4'-cyanotetrafluorphenylacetonitril in 5 mL Dimethoxyethylen wurden bei 5°C zu dieser Mischung getropft. Nach 30 h Rühren bei Raumtemperatur wurde auf 200 mL Eiswasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Der erhaltene purpurfarbene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt und anschließend in Diphenylether bei 250°C Buten abgespalten. Nach Abkühlung wurde Ether zugegeben und kalt gestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. (Ausbeute 1,55 g). ESI-MS Analyse (negative Detektion, Direkteinlass aus einer Lösung in MeOH/0.5 mM NH<sub>4</sub>OAc): m/z = 587 [M-H]<sup>-</sup>, 293 [M-2H]<sup>2-</sup>.

## Synthese der chinoiden Verbindungen (Oxidation)

Synthese von 3,6-Bis(1-cyano-1-(4-cyano-phenyl)-methyliden]-2,5-difluoro-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonitril



**[0035]** Ohne weitere Reinigung wurde die entsprechende Dihydroverbindung bis zur vollständigen Lösung mit Eisessig versetzt und eine auf 0°C gekühlte Mischung aus Spaltersäure und Bromwasserstoffsäure zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser bis zur beginnenden Ausfällung eines Feststoffs versetzt und weiter bei Raumtemperatur gerührt. Der orangefarbene Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute über alle Stufen 76%). DI-MS (EI):  $m/z = 586 [M]^+$ .  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -100.5$  (m, 2F),  $-127.7$  (m, 4F),  $-131.6$  (m, 4F) ppm.

## Anwendungsbeispiele zur Dotierung

**[0036]** Es wird eine äußerst elektronenarme bzw. Elektronen ziehende chinoide Verbindung sehr sauber bereitgestellt.

**[0037]** Die vorgelegte elektronenarme chinoide Verbindung wird gleichzeitig mit dem Matrixmaterial verdampft. Gemäß dem Ausführungsbeispiel ist das Matrixmaterial jeweils Phthalocyanin-Zink, Spiro-TTB oder a-NDP. Der p-Dotand und das Matrixmaterial können derart verdampft werden, dass die auf einem Substrat in einer Vakuumverdampfungsanlage niedergeschlagene Schicht ein Dotierungsverhältnis von p-Dotand zu Matrixmaterial von 1:10 aufweist.

**[0038]** Die jeweils mit dem p-Dotanden dotierte Schicht des organischen Halbleitermaterials ist auf einer ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) aufgebracht, welche auf einem Glassubstrat angeordnet ist. Nach Aufbringung der p-dotierten organischen Halbleiterschicht wird eine Metallkathode aufgebracht, beispielsweise durch Aufdampfung eines geeigneten Metalls, um eine organische Leuchtdiode herzustellen. Es versteht sich, dass die organische Leuchtdiode auch einen sogenannten invertierten Schichtaufbau haben kann, wobei die Schichtenabfolge ist: Glassubstrat – Metallkathode – p-dotierte organische Schicht – transparente leitende Deckschicht (beispielsweise ITO). Es versteht sich, dass je nach Anwendungsfall zwischen den einzelnen genannten Schichten weitere Schichten vorgesehen sein können.

Dotierung mit 3,6-Bis[1-cyano-1-(4-cyano-phenyl)-methyliden]-2,5-difluoro-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonitril

**[0039]** Die Dotierleistung wurde durch Co-Verdampfung von 3,6-Bis[1-cyano-1-(4-cyano-phenyl)-methylidene]-2,5-difluoro-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dinitril (5 mol%) mit spiro-TTB und Messung der Leitfähigkeit der erhaltenen Mischschicht überprüft. Hierbei wurde eine Leitfähigkeit der dotierten Schicht von  $1,8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  gefunden.

**[0040]** Die in der vorstehenden Beschreibung und in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

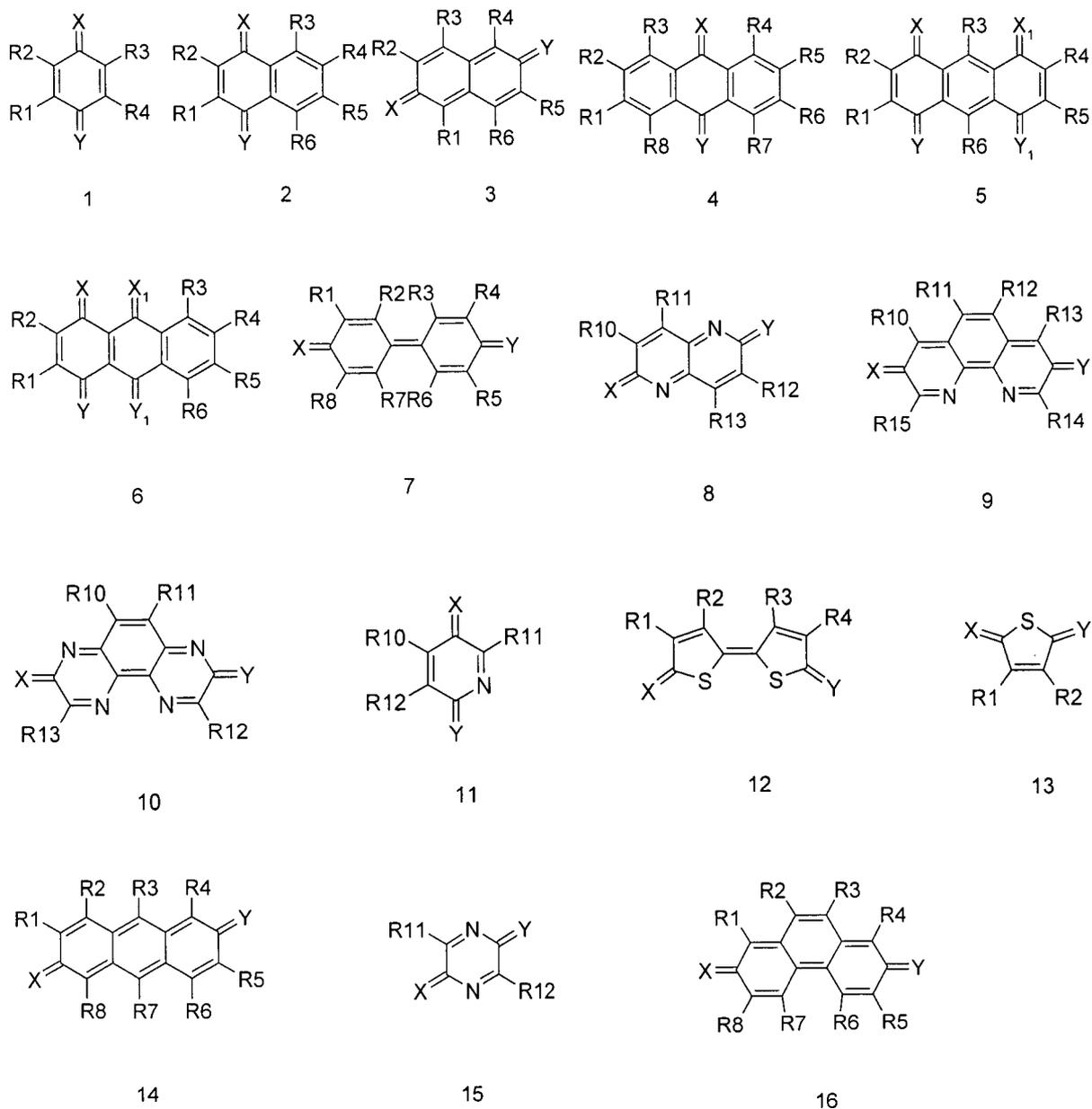
- US 3558671 [\[0031\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- D. Oeter, Ch. Ziegler, W. Göpel Synthetic Metals (1993) 61 147–50 [\[0002\]](#)
- Y. Yamamoto et al. (1965) 2015 [\[0002\]](#)
- J. Kido et al. Jpn J. Appl. Phys. 41 (2002) L358–60 [\[0002\]](#)
- L. Brucsis, K. Friedrich Chem. Ber. 109 (1976) 2469–74 [\[0031\]](#)
- S. Yamaguchi et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 3036–7 [\[0031\]](#)

## Patentansprüche

1. Chinoide Verbindungen mit einer der folgenden Strukturen 1–16 oder Derivate derselben:

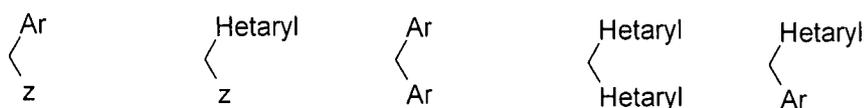


wobei:

jedes  $R_1$ - $R_8$  jeweils unabhängig ausgewählt ist aus Halogen, CN,  $\text{NO}_2$ , COR, perhalogenierten oder teilweise halogenierten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppen, substituierten oder unsubstituierten Elektronen ziehenden Aryl- und Heteroarylgruppen;

jedes  $R_{10}$ - $R_{15}$  jeweils unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, Halogen, CN,  $\text{NO}_2$ , COR,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkoxy und substituierten oder unsubstituierten Elektronen ziehenden Aryl- und Heteroarylgruppen;

jedes X,  $X_1$ , Y und  $Y_1$  jeweils unabhängig ausgewählt ist aus



mit Z = Halogen, CN,  $\text{NO}_2$ , NO,  $\text{CF}_3$ , COR,  $\text{SO}_2\text{R}$ ;

R = substituiert oder unsubstituiert,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl, Aryl oder Heteroaryl ist;

Ar jeweils unabhängig ausgewählt ist aus Akzeptor-substituierten und/oder halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen; und

Hetaryl ausgewählt ist aus einer substituierten oder unsubstituierten aromatischen heterocyclischen Verbindung.

2. Chinoide Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$ - $R_8$  ausgewählt sind aus Fluor und perfluorierten  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen.
3. Chinoide Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_{10}$ - $R_{15}$  ausgewählt sind aus perfluoriertem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl.
4. Chinoide Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Ar ausgewählt ist aus perfluoriertem aromatischen Kohlenwasserstoff.
5. Chinoide Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Ar ein Polyzyklus oder Biaryl ist.
6. Chinoide Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Ar teilweise oder vollständig hydriert oder fluoriert ist.
7. Chinoide Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Hetaryl eine Elektronen ziehende Verbindung ist.
8. Chinoide Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Hetaryl ein Polyzyklus ist.
9. Chinoide Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Hetaryl teilweise oder vollständig hydriert oder fluoriert ist.
10. Verwendung der chinoiden Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Ladungsinjektionsschicht, als Löcherblockerschicht, als Elektrodenmaterial, als Transportmaterial oder als Speichermaterial in elektronischen und optoelektronischen Bauelementen.
11. Organisches halbleitendes Material, enthaltend eine organische Matrixverbindung und einen Dotanden, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotand eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 ist.
12. Organisches halbleitendes Material nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Dotierungsverhältnis von Dotand zu Matrixmolekül bzw. das Dotierungsverhältnis von Dotand zu monomeren Einheiten eines polymeren Matrixmoleküls zwischen 20:1 und 1:100000, bevorzugt 10:1 und 1:1000, besonders bevorzugt 1:1 und 1:100, beträgt.
13. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement mit einem elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronisch wirksame Bereich zumindest eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 umfaßt.
14. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronisch wirksame Bereich ein organisches halbleitendes Matrixmaterial aufweist, welches mit zumindest einem Dotanden zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften des halbleitenden Materials unter Verwendung zumindest einer Verbindung der Ansprüche 1 bis 9 dotiert ist.
15. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 13 oder 14 in Form einer organischen Licht-emittierenden Diode, einer photovoltaischen Zelle, einer organischen Solarzelle, einer organischen Diode oder eines organischen Feldeffekttransistors.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen