

(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
15. Februar 2007 (15.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/017475 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/44 (2006.01) *H01L 51/46* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/065081

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. August 2006 (04.08.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 037 421.2 8. August 2005 (08.08.2005) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FÜRST, Jens** [DE/DE]; Zum Sportplatz 19, 91093 Hessdorf (DE). **HENSELER, Debora** [DE/DE]; Am Färberhof 13, 91052 Erlangen (DE). **KLAUSMANN, Hagen** [DE/DE]; Waldhornstrasse 100, 82110 Germering (DE). **TEDDE, Sandro**,

Francesco [IT/IT]; Felix-Klein-Str. 43, I-91058 Erlangen (IT). **ZAUS, Edgar** [DE/DE]; Friedrichstr. 34, 80801 München (DE).

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

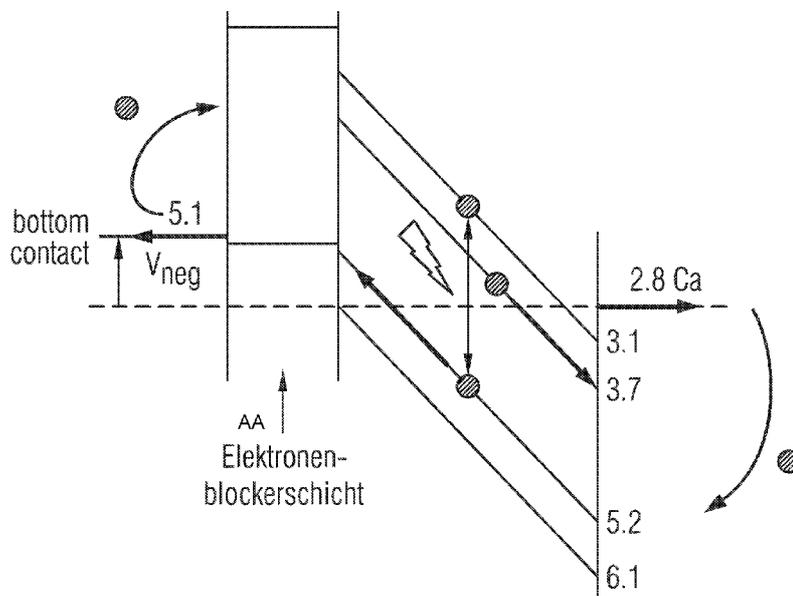
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ORGANIC PHOTODETECTOR WITH AN INCREASED SENSITIVITY AND USE OF A TRIARYL AMINE-FLUORENE POLYMER AS AN INTERMEDIATE LAYER IN A PHOTODETECTOR

(54) Bezeichnung: ORGANISCHER PHOTODETEKTOR MIT ERHÖHTER EMPFINDLICHKEIT, SOWIE VERWENDUNG EINES TRIARYLMIN-FLUOREN-POLYMERS ALS ZWISCHENSCHICHT IN EINEM PHOTODETEKTOR



AA ...ELECTRON BLOCKING LAYER

(57) Abstract: The invention relates to an organic photodetector with a reduced dark current and thus an increased sensitivity, in particular to low light intensities. An electron blocking layer in the photodetector enables the dark current of photodetectors to be effectively reduced for the first time. According to the invention, an electron blocking layer is situated between the anode and the photoactive layer. The HOMO level of said blocking layer is adapted to the energy level of the anode material, the HOMO/LUMO band gap of said blocking layer is at least 2.5 eV and excellent hole mobility is consistent throughout the layer.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/017475 A1



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).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen organischen Photodetektor mit reduziertem Dunkelstrom, also mit erhöhter Empfindlichkeit insbesondere für niedrige Lichtintensitäten. Durch eine Elektronenblockerschicht in einem Photodetektor wird es erstmals ermöglicht, den Dunkelstrom von Photodetektoren wirksam zu reduzieren. Dazu wird zwischen der Anode und der photoaktiven Schicht eine Elektronenblockerschicht angeordnet, deren HOMO an das Energieniveau des Anodenmaterials angepasst ist, deren HOMO/LUMO Bandabstand zumindest 2,5 eV beträgt und die eine gute Lochmobilität innerhalb der Schicht zeigt.

Beschreibung

Organischer Photodetektor mit erhöhter Empfindlichkeit, sowie Verwendung eines Triarylamin-Fluoren-Polymers als Zwischenschicht in einem Photodetektor

Die Erfindung betrifft einen organischen Photodetektor mit reduziertem Dunkelstrom, also mit erhöhter Empfindlichkeit insbesondere für niedrige Lichtintensitäten.

Bekannt sind, beispielsweise aus der US 5,319,206 anorganische Photodetektoren, also beispielsweise Röntgen-Flachdetektoren auf der Basis von amorphem Silizium, bei denen zusätzliche Schichten vorhanden sind, die den Übergang von Ladungsträgern in eine Richtung sperren. Dadurch wird das Phänomen des Dunkelstroms, das die Sensibilität des Gerätes gegenüber geringen Lichtintensitäten herabsetzt, unterdrückt.

Derzeit sind diese Detektoren auf Basis von amorphem Silizium marktbeherrschend, weil sie bei einer Biasspannung von -5V Dunkelströme unterhalb von 10^{-5} mA/cm² und damit eine sehr hohe Empfindlichkeit für niedrige Lichtintensitäten haben. Nachteilig an den genannten Deeen ist, dass sie in der Herstellung teuer und großflächige Bildschirme nicht machbar sind.

Bekannt ist außerdem aus der US 6,692 820 B2 ein optoelektronisches photosensitives organisches Element, wie eine organische Solarzelle oder ein Photodetektor für sichtbares Licht, das eine Exziton-blockierende Schicht hat. Die Blockierung der Exziton an der Grenze zwischen der photoaktiven Schicht und der Elektrode dient dazu, dass ein Quenchen innerhalb der Halbleitermoleküle der aktiven Schicht unterbunden wird. Diese Zwischenschicht dient entsprechend der Erhöhung der Quanteneffizienz.

Bei organischen Photodioden mit großflächigen, unstrukturierten organischen Halbleiterschichten mit polymeren Lochtrans-

port-Komponenten wie beispielsweise P3HT (Poly-3-hexylthiophene) ist der Dunkelstrom deutlich höher als bei anorganischen Detektoren, also beispielsweise bei einer Bias-Spannung von -5V liegen die typischen Dunkelströme im Bereich
5 von 10^{-2} bis 10^{-3} mA/cm².

Trotz der bekannten Zwischenschichten ist das Problem des Dunkelstroms, das bisher eine Markteinführung der organischen Flachbildschirme verhindert, nicht gelöst. Ein niedriger Dunkelstrom ist insbesondere dann wichtig, wenn, wie z.B. bei
10 Röntgendetektoren ein hoher Dynamikbereich abgedeckt wird, d.h. wenn auch sehr geringe Lichtintensitäten über dem Rauschlevel detektiert werden müssen. Ein Dunkelstrombeitrag kann zwar grundsätzlich vom Signal substrahiert werden, führt
15 aber immer zu einem Rauschbeitrag, der bei Messungen mit niedrigen Röntgendosen den Dynamikbereich limitiert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Photodetektor auf organischer Basis zur Verfügung zu stellen, dessen
20 Dunkelstrom reduziert ist.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein photosensitives optoelektronisches Bauelement auf organischer Basis, eine obere und eine untere Elektrode mit dazwischen zumindest einer photoaktiven Schicht umfassend, dadurch gekennzeichnet, dass
25 zwischen der photoaktiven Schicht und der Anode eine Elektronenblockerschicht angeordnet ist, deren HOMO-Niveau an die Anode angepasst ist, die einen HOMO/LUMO Bandabstand von mindestens 2,5 eV und eine Lochmobilität von zumindest 10^{-6}
30 cm²/Vs hat. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung die Anwendung eines Copolymers aus mindestens einer Triarylamin-Einheiten enthaltenden Komponente und einer Fluoren und/oder einer Spirofluoren enthaltenden Komponente in einer Elektronenblockerschicht eines Photodetektors, die zwischen der Anode
35 und der photoaktiven Schicht angeordnet ist.

Im Vergleich zu den bekannten Exziton blockierenden Schichten ist für die Elektronenblockerschicht nach der Erfindung die

Erhöhung der Quanteneffizienz irrelevant, weil es hier nur darauf ankommt, dass in einem gewissen Arbeitsbereich (z.B. zwischen -5V und -2V) eine hohe Quanteneffizienz erzielt wird. Die Verbesserung nach der Erfindung betrifft spezifisch
5 die Eigenschaften eines Photodetektors, der mit negativer Bi-
as-Spannung betrieben wird.

Insbesondere wird nach der Erfindung kein negativer Einfluss für die Anwendung als integrierender Röntgendetektor beobachtet,
10 selbst wenn die Vorwärtsströme durch die Elektronenblockerschicht stark reduziert werden und die Strom-Spannungskennlinien keine ausgeprägte Diodenform mehr zeigen.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung weicht die energetische Lage des HOMO der Elektronenblockerschicht in einem Bereich von +0,5 eV bis -0,5 eV von der Idealposition des HOMOs in der energetischen Mitte des HOMO/LUMO-Bandabstandes der Anode ab.
15

20 Die organischen Photodioden bestehen in der Regel aus einem vertikalen Schichtsystem mit
einer unteren Elektrode (Anode) (beispielsweise Gold, Indium Tin Oxide (ITO), Palladium, Platin) darüber eine
photoaktive Schicht beispielsweise aus einer Schicht eines Blends wie dem P3HT-PCBM-Blend oder mehreren Schichten
25 bei denen zwischen Blend und Anode noch eine oder mehrere zusätzliche Schichten, beispielsweise Lochtransporterschichten (beispielsweise PANI:PSS oder PEDOT:PSS) aufgebracht sind und
einer transparenten oder zumindest semitransparenten Kathode, beispielsweise eine Ca, Ba, Mg, LiF mit einer dünnen
30 Deckschicht aus Silber und/oder Aluminium. Der Blend aus den beiden Komponenten Poly-3-Hexylthiophen P3HT (Absorber- und Lochtransportkomponente) und Phenyl-C61-Buttersäuremethylester PCBM (Elektronenakzeptor und -transportkomponente) wirkt hierbei als so genannte „Bulk Heterojunction“,
35 d.h. die Trennung der Ladungsträger erfolgt an den Grenzflächen der beiden Materialien, die sich innerhalb des gesamten Schichtvolumens ausbilden.

Andere Lochtransport-Komponenten sind weitere Polythiophene wie z.B. anders substituierte Poly-3-alkylthiophene oder auch Polyphenylenvinylene. Andere Elektronenakzeptor-Komponenten sind unsubstituierte Fullerene wie reines C60 und C70 sowie andere Fulleren-Derivate wie z.B: C70-PCBM oder C60-TCBM (Tolyl-C61-Buttersäuremethylester)

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist die Elektronenblockerschicht aus einem Copolymer oder einem Blend (also eine Mischung) zumindest zweier Polymere. Dabei kann es vorteilhaft sein, wenn eine Komponente des Copolymers oder des Polymerblends eine Arylaminkomponente, insbesondere eine Triarylkomponente oder ein arylsubstituiertes Diamin, ist.

Darüber hinaus ist nach einer Ausführungsform eine Komponente eine Fluoren oder eine Spirofluoren-Komponente. Insbesondere bevorzugt ist die Materialklasse der poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylene-diamine) oder PFB der Firma American Dye Source, (www.adsdyes.com) die dort unter der Bezeichnung ADS250BE erhältlich ist. Dieses Material ist außerdem in Nano Letters 2004, Vol.4 No. 12 auf den Seiten 2503 bis 2507, beschrieben.

Durch Einbringen der zusätzlichen Elektronenblockerschicht wird der durch die negativen Ladungsträger verursachte Dunkelstrom effizient reduziert.

Im Folgenden wird die Erfindung noch anhand von Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt ein Standard-Schichtsystem eines organischen Photodetektors, in

Figur 2 ist das zugehörige Potentialniveau-Diagramm skizziert, für den Fall einer negativen Bias-Spannung. Da die aktive Schicht aus einem Blend von zwei Ma-

aterialien besteht, sind die HOMO- und LUMO-Niveaus der beiden Komponenten parallel gezeichnet.

Figur 3 zeigt schließlich ein ähnliches Potentialniveau-Diagramm, aber für den erfindungsgemäßen Device-Aufbau mit einem zusätzlichen Elektronenblocker-Interlayer.

Figur 4 zeigt die Struktur eines bevorzugten Materials für die Elektronenblockerschicht,

Figur 5 zeigt Kennlinien von organischen Photodioden mit und ohne Elektronenblockerschicht ADS250BE im Dunkeln und mit Beleuchtung.

Figur 6 zeigt integriert ausgelesene Ladungssignale eines TFT-Panels mit (a) und ohne (b) organische Photodiode für eine Delayzeit von 20 ms vor dem Auslesepuls.

In Figur 1 ist der typische Aufbau eines organischen Photodetektors zu erkennen. Unten befindet sich das Substrat 1, darauf die Anode 2, beispielsweise aus Gold, darauf die photoaktive Schicht 3, beispielsweise ein Blend, also eine Mischung organischer Komponenten, das eine so genannte bulk-heterojunction bildet. Ganz oben auf liegt die Kathode 4, beispielsweise eine Calcium/Aluminium-Kathode. Gezeigt ist schließlich noch der Kontakt 5, über den die Leitung von der Kathode zur Zuleitung erfolgt.

Figur 2 zeigt ein Potentialniveau-Diagramm für den Fall einer negativen Bias-Spannung. Die aktive Schicht umfasst Fulleren und Polythiophen, deren Homo-Lumo-Niveaus parallel gezeichnet sind, weil die Materialien vermischt sind. Vertikal ist die Energie gezeichnet, an absoluten Werten ist nur die Lage der Kathode und der Anode eingezeichnet. Die unteren Energieniveaus entsprechen den jeweiligen HOMOs der Komponente und die

oberen Energieniveaus geben die LUMOs wieder. Rechts ist die Kathode eingezeichnet, links die Anode.

Figur 3 gibt ein sehr ähnliches Bild wieder, zu erkennen sind wieder die Lage der Elektrodenbänder und die Lage der HOMO/LUMO-Niveaus der organischen Komponenten. Zwischen der Anode und den Energiebändern der organischen photoaktiven Komponenten ist in Figur 3 jedoch noch die HOMO/LUMO Lage der Elektronenblockerschicht eingezeichnet, hier beispielsweise ziemlich genau die Idealposition des HOMO-Energieniveaus treffen, die Lage des HOMOs kann jedoch erfindungsgemäß von dieser Idealposition um bis zu 0,5 eV in positive oder negative Spannungsrichtung abweichen, ohne der Effektivität des Gesamtsystems zu schaden.

15

Der HOMO-Level der Elektronenblockerschicht liegt dabei nahe dem HOMO-Level der Lochtransport-Komponente und gleichzeitig nahe dem Energieniveau des Anodenmaterials, so dass möglichst keine zusätzliche Barriere zur Loch-Extraktion entsteht. Der HOMO-LUMO-Abstand ist gleichzeitig so hoch (> 2.5 eV), dass das LUMO-Niveau eine Barriere für die negativen Ladungsträger darstellt. Mit Pfeilen gezeigt sind die beiden unerwünschten Prozesse, Elektroneninjektion an der Anode und Lochinjektion an der Kathode, die beide zum Dunkelstrom beitragen können und von denen der erste durch die zusätzliche Elektronenblockerschicht wesentlich reduziert wird.

20

Ein geeignetes Material für die Elektronenblockerschicht, mit dem erfolgreiche Tests durchgeführt wurden, ist das in Figur 4 gezeigte Copolymer, das von der Firma American Dye Source unter dem Namen ADS250BE erhältlich ist. Mit einer 30 nm Zwischenschicht dieses Materials konnten Dunkelströme von organischen Photodetektorpixeln von 2×10^{-3} mA/cm² auf 9×10^{-5} mA/cm² reduziert werden (jeweils bei -5V Biasspannung).

25

Die besonderen Eigenschaften dieses Materials liegen in der guten Abstimmung der HOMO- und LUMO-Energien auf die Elektroden- und Blend-Materialien sowie in der guten Lochtransport-

Eigenschaft durch die Triarylamin-Komponente dieses Copoly-
mers. Andere geeignete Materialien, die erfindungsgemäß als
Elektronenblockerschicht in organischen Photodetektor-
Bauteilen Verwendung finden können sind allgemein Copolymere
5 mit Triarylamin-Komponenten und Fluoren-Komponenten sowie Co-
polymere mit Triarylamin-Komponenten und Spirobifluoren-
Komponenten oder Copolymere mit Triarylamin-Komponenten und
Poly-Phenylen-Vinyl-Komponenten. Die bevorzugten Eigen-
schaften dieser Materialklasse liegen in einem hohen
10 HOMO/LUMO-Gap, einem gut angepassten HOMO-Level sowie einer
guten Lochmobilität, so dass die Materialien als Elektronen-
blocker wirken, jedoch gleichzeitig zumindest im Betrieb mit
einer angelegten Rückwärtsspannung eine unverändert hohe
Quanteneffizienz zeigen.

15

Figur 4 zeigt die chemische Strukturformel des Materials mit
den beiden Triarylamineinheiten.

Die Figuren 5 und 6 zeigen die mit dem in Figur 4 gezeigten
20 Material ADS250BE erzielten Ergebnisse für den folgenden Pho-
todetektor-Aufbau:

Das Substrat ist Glas, darauf liegt eine 100 nm Au-Schicht
als Anode, darauf eine 30 nm-Elektronenblockerschicht aus dem
Material ADS250BE darauf die photoaktive Schicht mit einer
25 Schichtdicke von 250 nm hier aus einem Blend von P3HT:PCBM im
Verhältnis von 1:0.75 schließlich noch die Kathode aus einer
3 nm Ca-Schicht und darauf eine 10 nm starke Deckschicht aus
Silber.

30 Als Referenzprobe für den Aufbau wurde der identische Aufbau
ohne die 30 nm-dicke Elektronenblockerschicht genommen.

Figur 5 zeigt die Dunkel- und Hellkennlinien entsprechend
aufgebauter Bauteile mit einer Diodenfläche von 2 x 2 mm. Für
35 die Anwendung in einem organischen Röntgendetektor mit Aktiv-
Matrix-Ansteuerung ist hier vor allem der Bereich der negati-
ven Spannungen zwischen -5 V und -1 V interessant. In diesem
Bereich soll ein hoher Kontrast zwischen Licht- und Dunkel-

signal erreicht werden, d.h. ein möglichst niedriger Dunkelstrom bei möglichst hohem Lichtstrom. Weiterhin ist für eine gute Signal-Linearität ein möglichst konstanter Lichtstromlevel in diesem Spannungsbereich wichtig (d.h. eine möglichst flache Lichtkurve). Die Kurven in Abb. 1 zeigen, dass durch den Einbau des Elektronenblocker-Layers ADS250BE eine Reduktion des Dunkelstroms um einen Faktor von mehr als 5 erreicht wurde. Gleichzeitig wird die Effizienz (also die Lichtstromausbeute) im Spannungsbereich -5 V bis -1V durch diese Elektronenblockerschicht nicht beeinflusst: Sie liegt mit und ohne diese Schicht nahe dem theoretischen Optimum von 100% interner Quanteneffizienz.

Hervorhebenswert ist die Tatsache, dass die Lichtströme bei 0V (und ebenso die Ströme in Vorwärtsrichtung) durch die Elektronenblockerschicht deutlich reduziert sind. Dies bedeutet, dass eine mit dieser Elektrodenblockerschicht aufgebaute Diode nur sehr schlechte Ergebnisse als Solarzelle aufweisen würden. Die Verbesserung betrifft (im Unterschied zu bereits bekannten Zwischenschichten) spezifisch die Eigenschaften eines Photodetektors, der mit negativer Bias-Spannung betrieben wird. Eine Erniedrigung des Dunkelstrom um den Faktor 5 bedeutet gleichzeitig eine Verbesserung der Empfindlichkeit des Sensors (und damit des Dynamikbereiches) um den Faktor 5.

Figur 6 schließlich zeigt den Einfluss der Elektronenblockerschicht an kleineren organischen Dioden-Pixeln, wie sie in pixelierten Flachdetektoren zum Einsatz kommen. Die Stromdichten dieser Pixel wurden im vorliegenden Beispiel indirekt über die ausgelesenen Ladungsmengen eines pixelierten TFT-angesteuerten Aktiv-Matrix-Detektorpanels bestimmt. Der Schicht-Aufbau war dabei analog wie oben für die größeren Dioden beschrieben, nur wurde das reine Glassubstrat durch ein Glassubstrat mit einer a-Si TFT-Matrix ersetzt. An den Datenleitungen befinden sich integrierende Ladungsverstärker, die nach dem Schalten eines Transistors über die Gate-Leitung das entstehende Signal auslesen. Figur 6 zeigt die entsprechenden integrierten Ladungssignale für Pixel mit und ohne Elektro-

nenblockerschicht sowie als Referenz für ein TFT-Panel ohne die organische Photodiode. Die Signale wurden nach einer Integrationszeit von 20 ms ohne Beleuchtung gemessen. Das ohne Elektronenblockerschicht hergestellte Panel zeigt nach dieser
5 Zeit ein deutliches Dunkelstrom-Signal von 12.5 pC über dem Referenzwert, hieraus ergibt sich eine Stromdichte während der 20 ms Integrationszeit von etwa 4×10^{-3} mA/cm². Das Ladungssignal hat die für den Diodendunkelstrom erwartete Form mit einer Zeitkonstante von 23 μ s, die durch das Produkt von
10 Diodenkapazität und ON-Widerstand des Transistors gegeben ist. Das Referenz-Signal b) zeigt dagegen eine andere, wesentlich kürzere Zeitkonstante, da hier Umladungseffekte durch andere Kapazitäten und Widerstände wirksam sind.

15 Das mit einer Elektronenblockerschicht hergestellte Detektor-Panel zeigt nun ein Ladungssignal, welches in Form und Höhe nahezu identisch mit dem Referenzsignal des Panels ohne organische Photodiode ist. An entsprechenden Devices mit Elektro-
nenblockerschicht wurden Dunkelstromdichten von weniger als
20 8×10^{-5} mA/cm² nachgewiesen. Somit wird durch die Verwendung der Elektronenblockerschicht auf pixelierten Photodetektoren eine Verbesserung des Dunkelstroms um mindestens einen Faktor 50 erreicht, ohne dass die Quanteneffizienz des Detektors reduziert wird. Durch diese Performance-Verbesserung können mit
25 dem oben beschriebenen Aufbau auch sehr schwache Lichtsignale detektiert werden, wie sie zum Beispiel in einem Röntgenflachdetektor auftreten, in dem eine Szintillatorschicht die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht konvertiert und dieses dann durch hochempfindliche pixelierte Photodioden ortsaufgelöst
30 gemessen wird.

Die Erfindung betrifft einen organischen Photodetektor mit reduziertem Dunkelstrom, also mit erhöhter Empfindlichkeit insbesondere für niedrige Lichtintensitäten. Durch eine
35 Elektronenblockerschicht in einem Photodetektor wird es erstmals ermöglicht, den Dunkelstrom von Photodetektoren wirksam zu reduzieren. Dazu wird zwischen der Anode und der photoaktiven Schicht eine Elektronenblockerschicht angeordnet, deren

HOMO an das Energieniveau des Anodenmaterials angepasst ist, deren HOMO/LUMO Bandabstand zumindest 2,5 eV beträgt und die eine gute Lochmobilität innerhalb der Schicht zeigt.

Patentansprüche

1. Photosensitives optoelektronisches Bauelement auf organischer Basis, eine obere und eine untere Elektrode mit dazwischen
5 zwischen zumindest einer photoaktiven Schicht umfassend, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der photoaktiven Schicht und der Anode eine Elektronenblockerschicht angeordnet ist, deren HOMO-Niveau an die Anode angepasst ist und die einen HOMO/LUMO Bandabstand von mindestens 2,5 eV und eine Lochmobilität von zumindest 10^{-6} cm²/Vs hat.
10
2. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 1, wobei die energetische Lage des HOMO der Elektronenblockerschicht in einem Bereich von +0,5 eV bis -0,5 eV von der Idealposition
15 des HOMOs in der energetischen Mitte des HOMO/LUMO-Bandabstandes der Anode abweichen kann.
3. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Elektronenblockerschicht ein Copolymer oder ein Blend
20 zumindest zweier organischer Polymere umfasst.
4. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 3, wobei eines der organischen Polymere eine Triarylkomponente umfasst.
- 25 5. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 5, wobei zumindest ein Copolymer eine Fluoren und/oder eine Spirofluoren-Komponente umfasst.
6. Optoelektronisches Bauelement nach einem der vorstehenden
30 Ansprüche, wobei die Elektronenblockerschicht das Polymer ADS250BE der Firma American Dye Source umfasst.
7. Anwendung eines Copolymers aus mindestens einer Triarylamin-Einheiten enthaltenden Komponente und einer Fluoren
35 und/oder einer Spirofluoren enthaltenden Komponente in einer Elektronenblockerschicht eines Photodetektors, die zwischen der Anode und der photoaktiven Schicht angeordnet ist.

8. Anwendung nach Anspruch 7, wobei das Copolymer die Komponente ADS250BE der Firma American Dye Source ist.

9. Anwendung nach Anspruch 7 oder 8 in einem Röntgendetektor.

FIG 1

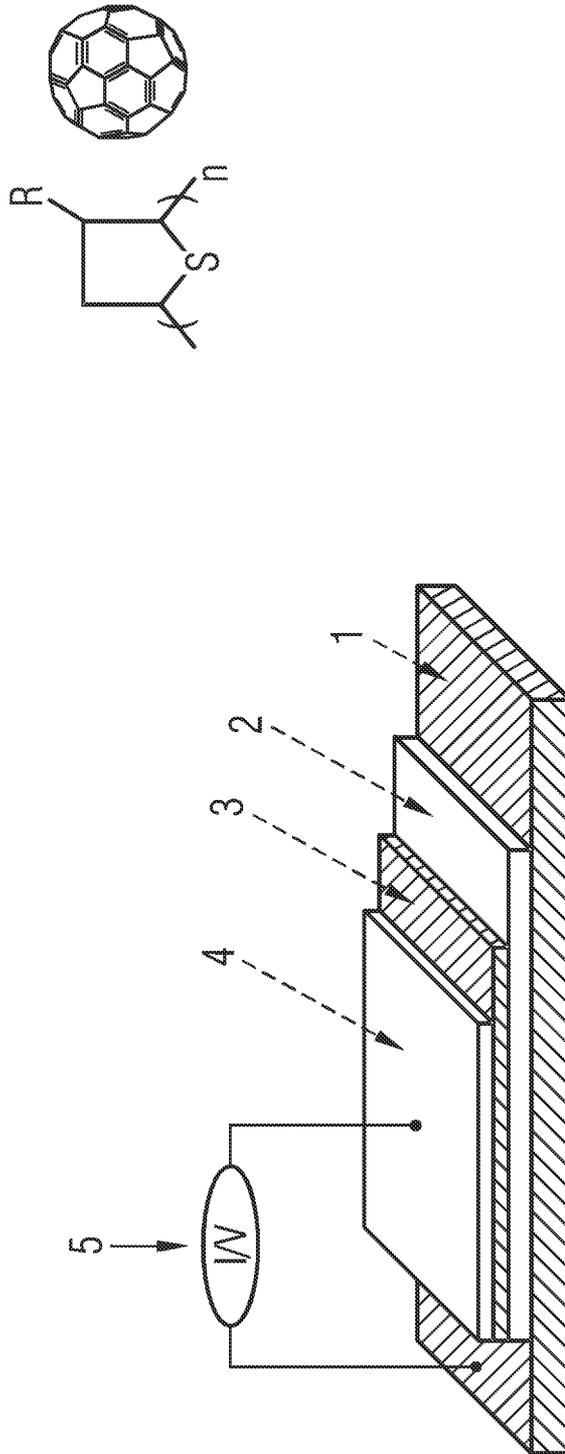


FIG 2

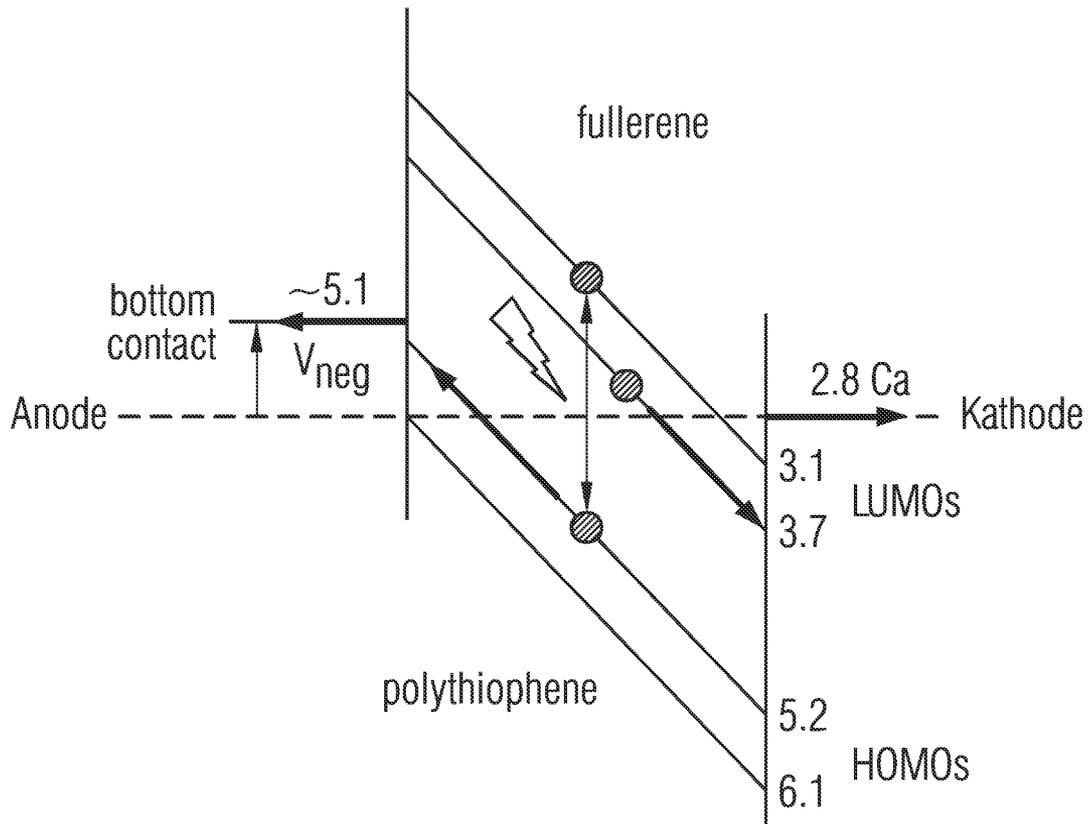


FIG 3

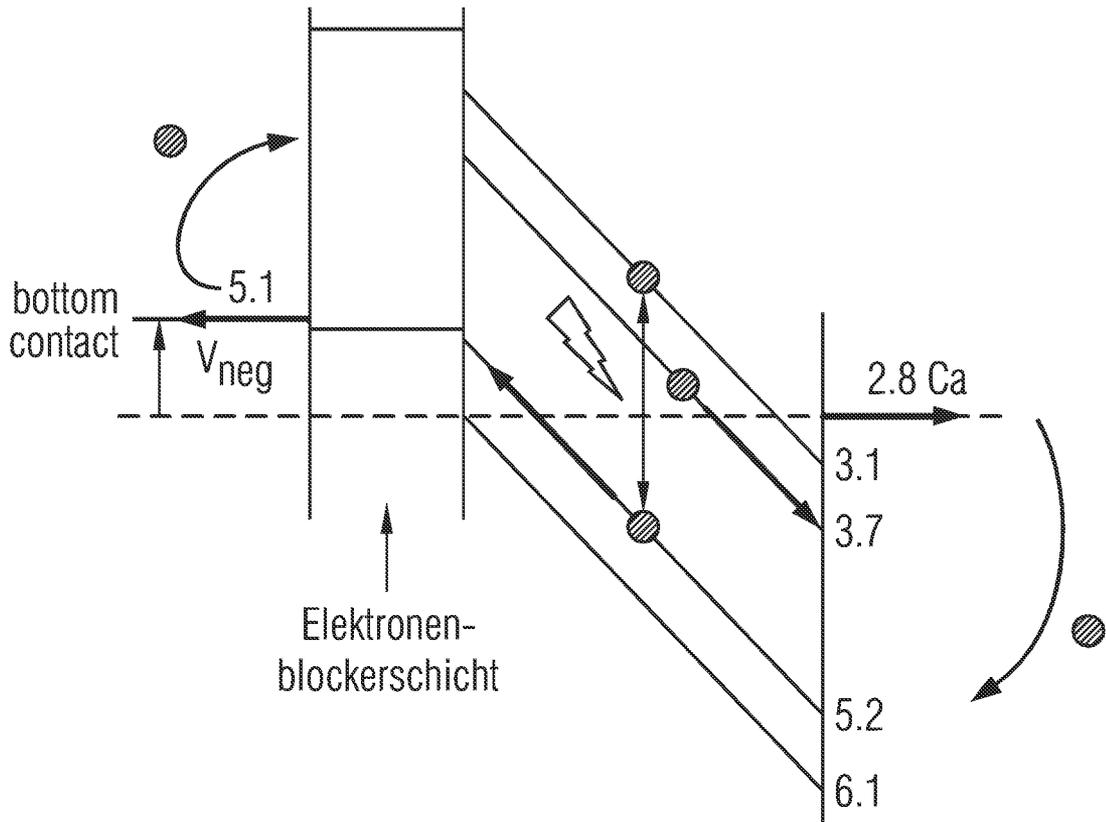


FIG 4

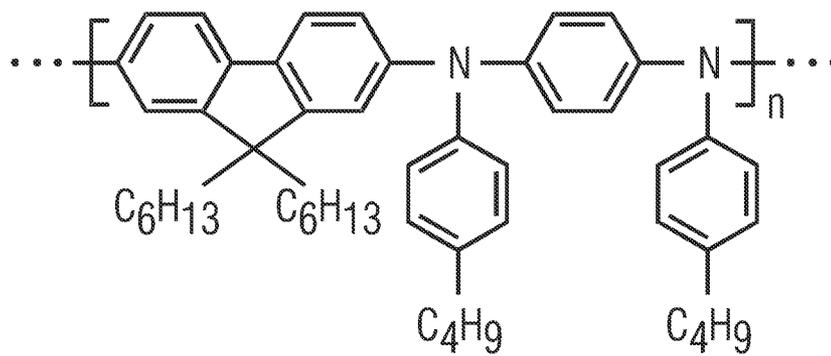


FIG 5

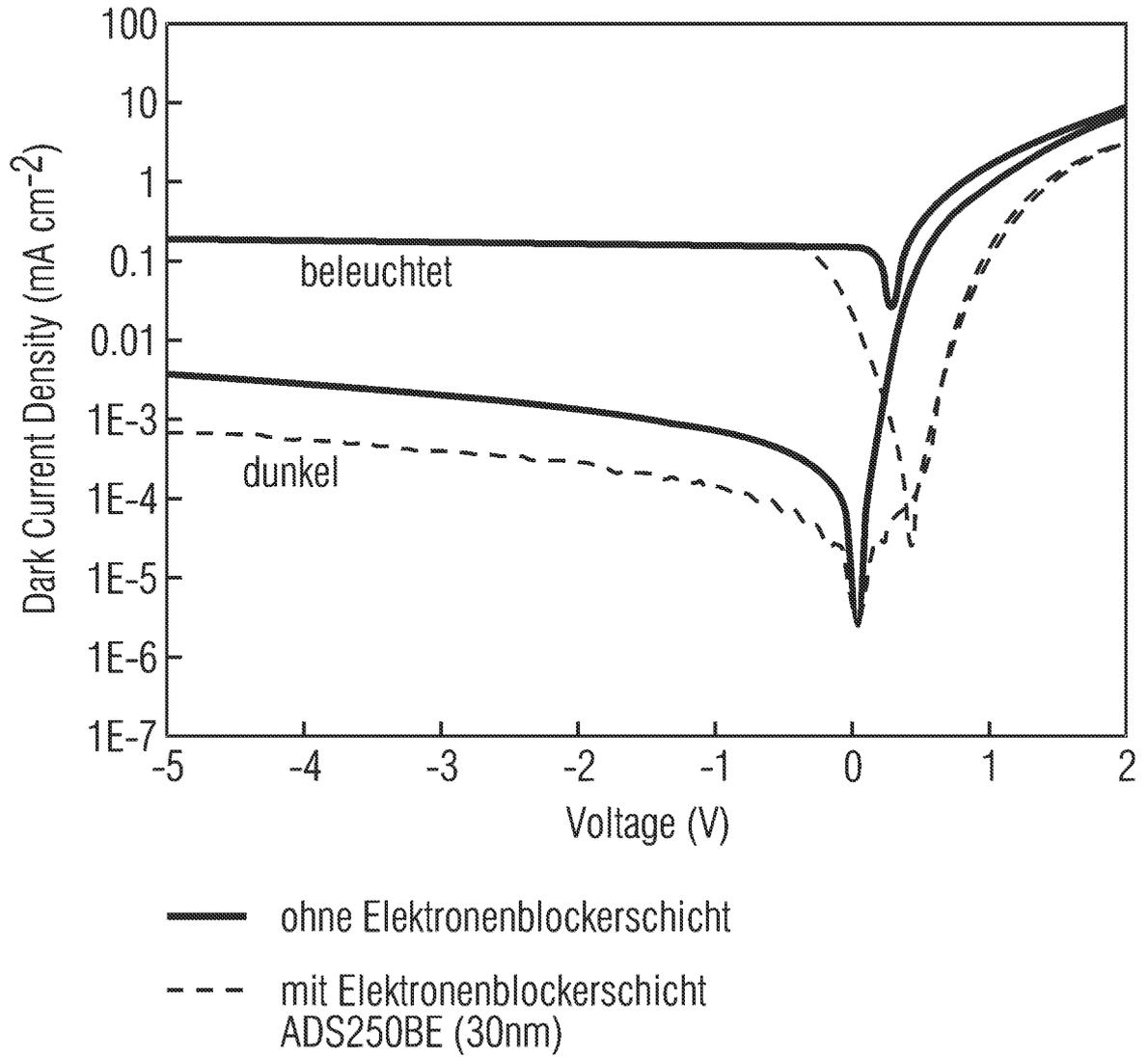


FIG 6A

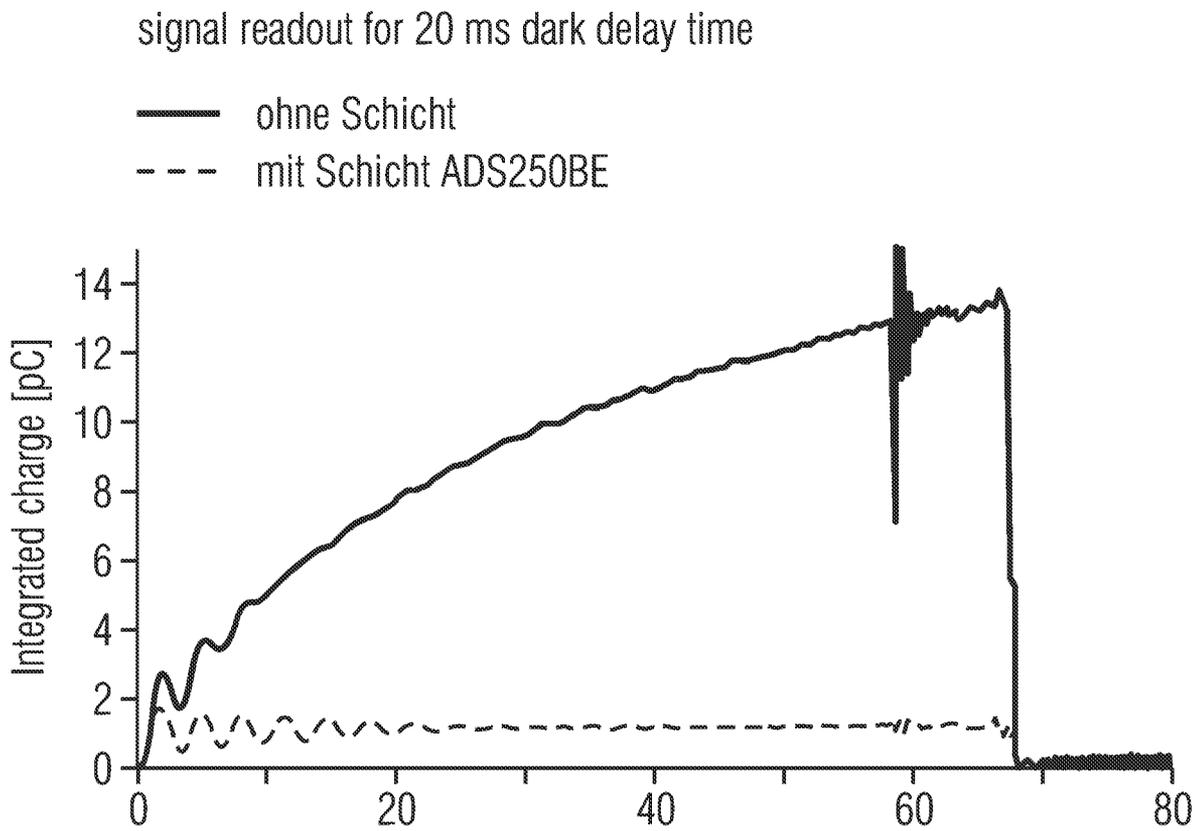
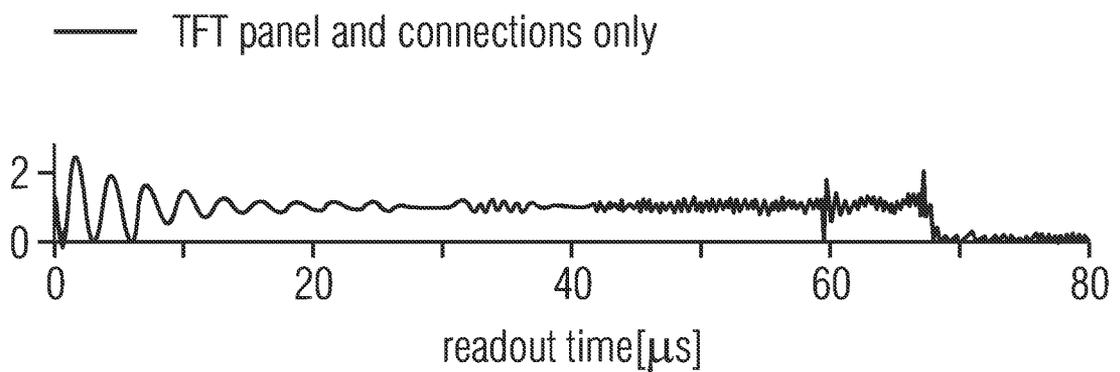


FIG 6B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/065081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/44 H01L51/46

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/084260 A2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TIERNEY BRIAN [GB]; GRIZZI ILARIA [GB]; F) 30 September 2004 (2004-09-30)	1-8
Y	page 1, line 1 - line 23 page 2, line 25 - page 5, line 9 page 7, line 22 - page 9, line 10	9
X	HALLS J., WILSON R.: "Plastic Cells for Energy from the Sun"[Online] 30 November 2004 (2004-11-30), pages 1-128, XP002405608 Retrieved from the Internet: URL: http://www.dti.gov.uk/files/file17307.pdf [retrieved on 2006-11-03]	1-8
Y	page 93, line 12 - page 97, line 14	9
	----- -/--	

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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2006

Date of mailing of the international search report

28/11/2006

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

Welter, Steve

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/059951 A2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; PATEL NALINKUMAR [GB]; CONWAY NATASHA [GB] 30 June 2005 (2005-06-30) page 3, line 5 - page 5, line 11; claim 8	1-8
Y		9
Y	page 10, line 9 - page 12, line 7	9
X	----- WO 2005/049689 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; INBASEKARAN MICHAEL [US]; YU WANGLIN) 2 June 2005 (2005-06-02) page 16, line 32 - page 17, line 1; claim 8	1-5,7
Y		9
Y	----- WO 03/081281 A (NAM SANG-HEE [KR]; KIM JAE-HYUNG [KR]; MUN CHI-WOONG [KR]; LEE HYUNG-W) 2 October 2003 (2003-10-02) claim 1	9
A	----- WO 2004/083277 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TIERNEY BRIAN [GB]; GRIZZI ILARIA [GB]; F) 30 September 2004 (2004-09-30) claim 1	1-8
A	----- YASUNARI NISHIKATA ET AL: "PREPARATION OF POLYIMIDE LANGMUIR-BLODGETT FILMS POSSESSING A TRIPHENYLAMINE UNIT AND THEIR APPLICATION TO PHOTODIODES" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 210 / 211, no. 1 / 2, 15 April 1992 (1992-04-15), pages 296-298, XP000360119 ISSN: 0040-6090 the whole document	1-8
A	----- WO 03/035714 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TOWNS CARL [GB]; MCKIERNAN MARY [GB]; O'D) 1 May 2003 (2003-05-01) claim 1	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/065081

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004084260	A2	30-09-2004	CN 1762062 A EP 1604410 A2 JP 2006521008 T	19-04-2006 14-12-2005 14-09-2006
WO 2005059951	A2	30-06-2005	EP 1695395 A2	30-08-2006
WO 2005049689	A2	02-06-2005	GB 2424896 A WO 2005049548 A1	11-10-2006 02-06-2005
WO 03081281	A	02-10-2003	AU 2002367796 A1 KR 2002035052 A US 2004200972 A1	08-10-2003 09-05-2002 14-10-2004
WO 2004083277	A	30-09-2004	CN 1761693 A EP 1603963 A1 JP 2006520827 T KR 20060066050 A US 2006234083 A1	19-04-2006 14-12-2005 14-09-2006 15-06-2006 19-10-2006
WO 03035714	A	01-05-2003	AT 337354 T EP 1438349 A1 JP 2005506419 T US 2005070710 A1	15-09-2006 21-07-2004 03-03-2005 31-03-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/44 H01L51/46

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/084260 A2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TIERNEY BRIAN [GB]; GRIZZI ILARIA [GB]; F) 30. September 2004 (2004-09-30)	1-8
Y	Seite 1, Zeile 1 - Zeile 23 Seite 2, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 9 Seite 7, Zeile 22 - Seite 9, Zeile 10	9
X	HALLS J., WILSON R.: "Plastic Cells for Energy from the Sun"[Online] 30. November 2004 (2004-11-30), Seiten 1-128, XP002405608 Gefunden im Internet: URL: http://www.dti.gov.uk/files/file17307.pdf [gefunden am 2006-11-03]	1-8
Y	Seite 93, Zeile 12 - Seite 97, Zeile 14	9
	----- -/--	

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

3. November 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2006

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

Welter, Steve

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/059951 A2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; PATEL NALINKUMAR [GB]; CONWAY NATASHA [GB]) 30. Juni 2005 (2005-06-30) Seite 3, Zeile 5 - Seite 5, Zeile 11; Anspruch 8	1-8
Y	Seite 10, Zeile 9 - Seite 12, Zeile 7	9
Y		9
X	WO 2005/049689 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; INBASEKARAN MICHAEL [US]; YU WANGLIN) 2. Juni 2005 (2005-06-02) Seite 16, Zeile 32 - Seite 17, Zeile 1; Anspruch 8	1-5,7
Y		9
Y	WO 03/081281 A (NAM SANG-HEE [KR]; KIM JAE-HYUNG [KR]; MUN CHI-WOONG [KR]; LEE HYUNG-W) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Anspruch 1	9
A	WO 2004/083277 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TIERNEY BRIAN [GB]; GRIZZI ILARIA [GB]; F) 30. September 2004 (2004-09-30) Anspruch 1	1-8
A	YASUNARI NISHIKATA ET AL: "PREPARATION OF POLYIMIDE LANGMUIR-BLODGETT FILMS POSSESSING A TRIPHENYLAMINE UNIT AND THEIR APPLICATION TO PHOTODIODES" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 210 / 211, Nr. 1 / 2, 15. April 1992 (1992-04-15), Seiten 296-298, XP000360119 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument	1-8
A	WO 03/035714 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TOWNS CARL [GB]; MCKIERNAN MARY [GB]; O'D) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Anspruch 1	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/065081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004084260 A2	30-09-2004	CN 1762062 A EP 1604410 A2 JP 2006521008 T	19-04-2006 14-12-2005 14-09-2006
WO 2005059951 A2	30-06-2005	EP 1695395 A2	30-08-2006
WO 2005049689 A2	02-06-2005	GB 2424896 A WO 2005049548 A1	11-10-2006 02-06-2005
WO 03081281 A	02-10-2003	AU 2002367796 A1 KR 2002035052 A US 2004200972 A1	08-10-2003 09-05-2002 14-10-2004
WO 2004083277 A	30-09-2004	CN 1761693 A EP 1603963 A1 JP 2006520827 T KR 20060066050 A US 2006234083 A1	19-04-2006 14-12-2005 14-09-2006 15-06-2006 19-10-2006
WO 03035714 A	01-05-2003	AT 337354 T EP 1438349 A1 JP 2005506419 T US 2005070710 A1	15-09-2006 21-07-2004 03-03-2005 31-03-2005