



(10) **DE 10 2012 209 520 A1** 2013.12.12

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 209 520.9**  
(22) Anmeldetag: **06.06.2012**  
(43) Offenlegungstag: **12.12.2013**

(51) Int Cl.: **C09K 11/06 (2013.01)**  
**C07C 211/65 (2012.01)**  
**H01L 51/54 (2013.01)**

(71) Anmelder:  
**OSRAM Opto Semiconductors GmbH, 93055,  
Regensburg, DE; Siemens Aktiengesellschaft,  
80333, München, DE**

(72) Erfinder:  
**Maltenberger, Anna, 91359, Leutenbach, DE;  
Schmid, Günter, 91334, Hemhofen, DE; Wemken,  
Jan Hauke, 90459, Nürnberg, DE; Pecqueur,  
Sébastien, La Couture, FR**

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

**ADAMENKO, O. [et al.]: Luminescence of  
Salts... In: Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002, Vol. 51,  
S. 994-997**

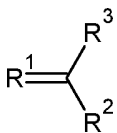
**KIRAKCI, K. [et al.]: A Highly Luminescent...  
In: Eur. J. Inorg. Chem. 2012, S. 3107-3111**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

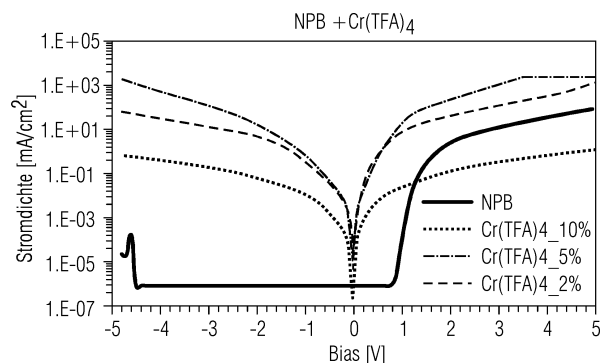
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Metallkomplexe als p-Dotanden für organische elektronische Matrixmaterialien**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen bi- oder polynuclearen Metallkomplex eines Metalls der Gruppen V b/VI b/VII b bzw. Gruppen 5-7 mit mindestens einem Liganden der Struktur:



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, Selen, NH oder NR<sup>4</sup> sein können, wobei R<sup>4</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl oder Aryl und mit R<sup>3</sup> verbunden sein kann; und R<sup>3</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl langkettiges Alkyl, Alkoxy, langkettiges Alkoxy, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl, Arylene, Halogenaryl, Heteroaryl, Heteroarylene, Heterocycloalkylene, Heterocycloalkyl, Halogenheteroaryl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl, Ketoaryl, Halogenketoaryl, Ketoheteroaryl, Ketoalkyl, Halogenketoalkyl, Ketoalkenyl, Halogenketoalkenyl, wobei bei geeigneten Resten eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR<sup>o</sup>-, -SiR<sup>o</sup>R<sup>o</sup>-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO<sub>2</sub>-, -S-CO-, -CO-S-, -CY1=CY2 oder -C≡C- ersetzt sein können und zwar derart, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind, ebenfalls optional mit Aryl- oder Heteroaryl bevorzugt enthaltend 1 bis 30 C Atome ersetzt sind, als p-Dotierungsmittel für Matrixmaterialien elektronischer Bauteile.



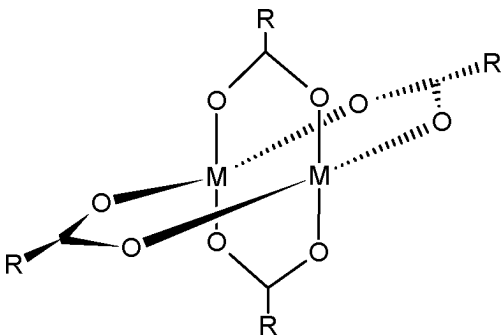
## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung bi- oder polynuclearer Metallkomplexe als p-Dotanden für organisch elektronische Matrixmaterialien.

**[0002]** Innerhalb der organischen Elektronik lassen sich im Wesentlichen zwei wichtige kommerzielle Technologiefelder herausarbeiten. Das erste Technologiefeld beschäftigt sich dabei mit Anwendungen organischer Matrixmaterialien zur Umwandlung von Licht in elektrischen Strom und umgekehrt und das andere Feld fokussiert sich auf den Aufbau elektrischer Bauteile mittels organischem Halbleitermaterial. Beispiele für die erstgenannte Kategorie liefern zum Beispiel Fotodetektoren und organische Solarzellen, schematisch dargestellt in [Fig. 1](#), welche Licht in ein elektrisches Signal oder in elektrischen Strom umwandeln und organische Leuchtdioden (OLEDs), welche Licht mittels organischer elektronischer Materialien erzeugen können (siehe [Fig. 2](#)). In den zweiten Technologiebereich fallen zum Beispiel organische Feldeffekt-Transistoren, schematisch dargestellt in [Fig. 3](#), bei denen eine Dotierung den Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und Halbleitermaterial verringert oder bipolare Transistoren.

**[0003]** Allen Anwendungen ist gemein, dass sie als wesentliche, funktionale Komponente elektrische Transportschichten beinhalten, welche in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Leitungsmechanismen aufweisen. Allgemein unterscheidet man eine intrinsische p-(Loch)- oder eine n-(Elektronen)-Leitfähigkeit der organischen Materialien. Da die elektrischen Eigenschaften dieser organischen Substanzklassen in der Regel für eine hoch effiziente Nutzung der Bauteile unzureichend sind, werden diese mit zusätzlichen Verbindungen versetzt, welche die elektrischen Eigenschaften der Schichten verbessern sollen. Üblicherweise erfolgt dies durch Dotieren mit metallischen oder weiteren organischen Verbindungen. Ein Ansatz zur Erzielung signifikanter Verbesserungen der Leitfähigkeiten ist der Zusatz von Metallkomplexen und insbesondere der Zusatz von Übergangsmetallkomplexen.

**[0004]** So beschreibt zum Beispiel die WO 2005 086251 Dotanden zur Herstellung von n-leitenden Schichten, welche unter anderem auch folgende Struktur aufweisen können:



**[0005]** Die Struktur dieser Verbindungsklasse wird in der Literatur auch als Schaufelradkomplex „paddle wheel complex“ bezeichnet. Insbesondere beschreibt die Veröffentlichung die Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften desselben. Die vorgestellten Verbindungen sollen bezüglich des Matrixmaterials als n-Dotanden einsetzbar sein.

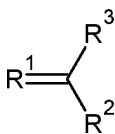
**[0006]** Einen anderen Weg unter Verwendung Lewis-saurer Metallkomplexe zur Dotierung von p-leitenden Transportschichten gibt dagegen Endo et al. (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) L358–L360) an. In dieser Literaturestelle werden organische elektrolumineszierende Vorrichtungen beschrieben, welche eine p-leitende Schicht aufweisen, die mittels einer Co-Dotierung aus  $\text{FeCl}_3$  und Arylamin-Derivaten, wie z.B. N,N'-dinaphthyl-N,N-diphenyl benzidine ( $\alpha$ -NPD), hergestellt werden. Allerdings werden dort auch signifikante Nachteile für das Bauteil, wie Löschung der Lumineszenz und Erhöhung der Eigenabsorption beschrieben.

**[0007]** Eine weitere Möglichkeit zu Ausgestaltung organischer Halbleiter für bipolare Feldeffekttransistoren durch Dotierung wird zudem in der DE 102010041331 offenbart.

**[0008]** Es stellt sich jedoch die Aufgabe, weitere Materialien zu finden, welche als sich als p-Dotanden in organisch elektronische Matrixmaterialien, insbesondere Lochtransportern eignen und die Effizienz von Bauteilen enthaltend diese Schichten erhöhen.

**[0009]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein organisches elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung.

**[0010]** Demgemäß wird ein organisches elektronisches Bauteil mit einer Matrix vorgeschlagen, wobei die Matrix als p-Dotand einen bi- oder polynuclearen Gruppe V b/VI b/VII b bzw. Gruppe 5–7 Metallkomplex enthält, der wiederum mindestens einen Liganden L der folgenden Struktur enthält:



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, Selen, NH oder NR<sup>4</sup> sein können, wobei R<sup>4</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl oder Aryl und mit R<sup>3</sup> verbunden sein kann; und R<sup>3</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl, langkettiges Alkyl, Alkoxy, langkettiges Alkoxy, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl, Arylene, Halogenaryl, Heteroaryl, Heteroarylene, Heterocycloalkylene, Heterocycloalkyl, Halogenheteroaryl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl, Ketoaryl, Halogenketoaryl, Ketoheteroaryl, Ketoalkyl, Halogenketoalkyl, Ketoalkenyl, Halogenketoalkenyl, wobei bei geeigneten Resten eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR<sup>o</sup>-, -SiR<sup>o</sup>R<sup>oo</sup>-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO<sub>2</sub>-, -S-CO-, -CO-S-, -CY<sub>1</sub>=CY<sub>2</sub> oder -C≡C- ersetzt sein können und zwar derart, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind, ebenfalls optional mit Aryl- oder Heteroaryl bevorzugt enthaltend 1 bis 30 C-Atome ersetzt sind (endständige CH<sub>3</sub>-Gruppen werden wie CH<sub>2</sub>-Gruppen im Sinne von CH<sub>2</sub>-H verstanden).

**[0011]** Überraschend hat sich herausgestellt, dass diese Materialien als p-Dotanden für Matrixmaterialien in organischen elektronischen Bauteilen geeignet sind. Insbesondere weisen diese Materialien oftmals einen oder mehrere der folgenden Vorteile auf

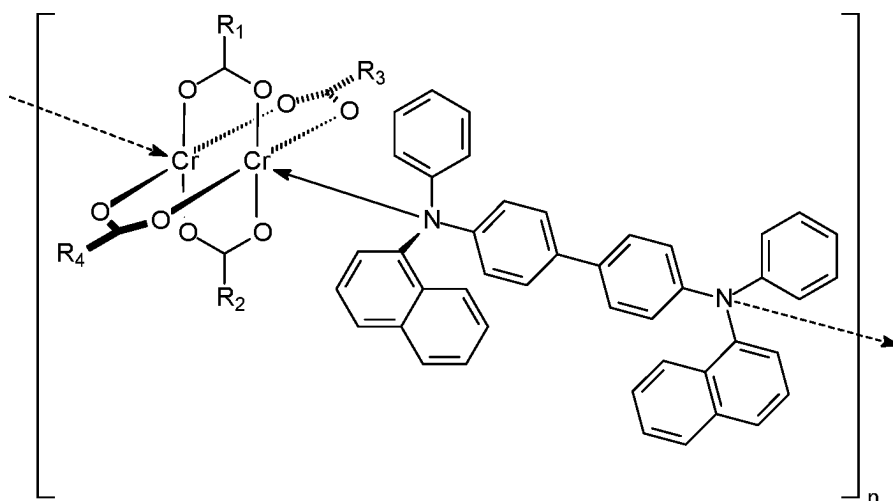
- Die Materialien sind gut zusammen aus zwei getrennten Quellen mit dem Matrixmaterial co-evaporierbar, so dass sich dotierte Matrixschichten definierter Zusammensetzung bilden
- Die Materialien sind auf einfachem Wege erhältlich und benötigen keine aufwendigen Herstellungsprozesse
- Die Dotierstärke ist der Matrix anpassbar
- Die Leitfähigkeit kann über die Konzentration und die Art des Stoffes eingestellt werden.

**[0012]** Überraschenderweise hat sich zudem herausgestellt, dass diese Materialien in dem Fall das sie zur n-Dotierung von Elektronentransportschichten herangezogen werden, zu einer Blockierung der Elektronenleitfähigkeit der Schicht und nicht zu einer Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit, wie im Stand der Technik beschrieben, führen.

**[0013]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet und/oder umfasst die Bezeichnung „organisches elektronisches Bauteil“ insbesondere organische Transistoren, organische lichtemittierende Dioden, lichtemittierende elektrochemische Zellen, organische Solarzellen, Photodioden sowie organische Photovoltaik allgemein.

**[0014]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst oder bedeutet die Bezeichnung „p-Dotand“ insbesondere Materialien, die eine Lewis-Acidität aufweisen und/oder in der Lage sind, Komplexe mit dem Matrixmaterial auszubilden, in denen diese Materialien (wenn auch nur formal) Lewis-acide wirken.

**[0015]** Ein derartiges Metallkomplex-Matrixmaterial (Lochleiter) kann z.B. die folgende Struktur haben (s. hierzu auch Beispiel I):



**[0016]** Unter dem Begriff „V b/VI b/VII b bzw. Gruppe 5–7 Metall“ werden die Metalle der 5. bis 7. Gruppe lt. IUPAC (nach der alten Bezeichnung Gruppe V b/VI b/VII b), d.h. Vanadium, Niob, Tantal (Gruppe 5), Chrom, Molybdän, Wolfram (Gruppe 6), Mangan, Technetium, Rhenium (Gruppe 7) oder Mischungen daraus verstanden. Bevorzugt sind die Metalle der Gruppe 6, d.h. Chrom, Molybdän, Wolfram, besonders bevorzugt Chrom und Molybdän.

**[0017]** Unter dem Begriff „bi- oder polynuclear“ wird insbesondere verstanden, dass der Komplex mehr als eines der oben angegebenen Metalle enthält. Bevorzugt liegt dabei eine Wechselwirkung zwischen den Metallatomen in Form einer Metall-Metall-Wechselwirkung, bzw. einer Metall-Metall-Einfach- oder einer Metall-Metall-Mehrfach-Bindung vor.

**[0018]** Allgemeine Gruppendifinition: Innerhalb der Beschreibung und den Ansprüchen werden allgemeine Gruppen, wie z.B. Alkyl, Alkoxy, Aryl etc. beansprucht und beschrieben. Wenn nicht anders beschrieben, werden bevorzugt die folgenden Gruppen innerhalb der allgemein beschriebenen Gruppen im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet:

alkyl: lineare und verzweigte C1-C8-Alkyle,

langkettige Alkyle: lineare und verzweigte C5-C20 Alkyle

Alkenyl: C2-C6-alkenyl,

Cycloalkyl: C3-C8-cycloalkyl,

Alkoxy: C1-C6-alkoxy,

langkettig Alkoxy: lineare und verzweigte C5-C20 Alkoxy

Alkylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

methylene; 1,1-ethylene; 1,2-ethylene; 1,1-propylidene; 1,2-propylene; 1,3-propylene; 2,2-propylidene; butan-2-ol-1,4-diyl; propan-2-ol-1,3-diyl; 1, 4-butylene; cyclohexane-1,1-diyl; cyclohexan-1,2-diyl; cyclohexan-1,3-diyl; cyclohexan-1,4-diyl; cyclopentane-1,1-diyl; cyclopentan-1,2-diyl; und cyclopentan-1,3-diyl,

Aryl: ausgewählt aus Aromaten mit einem Molekulargewicht unter 300Da.

**[0019]** Arylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: 1,2-phenylene; 1,3-phenylene; 1,4-phenylene; 1,2-naphthylene; 1,3-naphthalenylene; 1,4-naphthylene; 2,3-naphthylene; 1-hydroxy-2,3-phenylene; 1-hydroxy-2,4-phenylene; 1-hydroxy-2,5-phenylene; und 1-hydroxy-2,6-phenylene,

**[0020]** Heteroaryl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: pyridinyl; pyrimidinyl; pyrazinyl; triazolyl; pyridazinyl; 1,3,5-triazinyl; chinoninyl; isochinoninyl; chinoxalanyl; imidazolyl; pyrazolyl; benzimidazolyl; thiazolyl; oxazolidinyl; pyrrolyl; thiophenyl; carbazolyl; indolyl; und isoindolyl, wobei das Heteroaryl mit der Verbindung über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls verbunden sein kann.

**[0021]** Heteroarylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: pyridindiyl; quinolindiyl; pyrazodiyl; pyrazoldiyl; triazolediyl; pyrazindiyl, thiophendiyl; und imidazolediyl, wobei das Heteroarylene als Brücke in der Verbindung über ein beliebiges Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls fungiert, speziell bevorzugt sind: pyridin-2,3-diyl; pyridin-2,4-diyl; pyridin-2,5-diyl; pyridin-2,6-diyl; pyridin-3,4-diyl; pyridin-3,5-diyl; quinolin-2,3-diyl; quinolin-2,4-diyl; quinolin-2,8-diyl; isoquinolin-1,3-diyl; isoquinolin-1,4-diyl; pyrazol-1,3-diyl; pyrazol-3,5-diyl; triazole-3,5-diyl; triazole-1,3-diyl; pyrazin-2,5-diyl; und imidazole-2,4-diyl, thiophen-2,5-diyl, thiophen-3,5-diyl; ein -C1-C6-heterocycloalkyl, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: piperidinyl; piperidine; 1,4-piperazine, te-

trahydrothiophene; tetrahydrofuran; 1,4,7-triazacyclononane; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadecane; 1,4-diaza-7-thiacyclononane; 1,4-diaza-7-oxa-cyclononane; 1,4,7,10-tetraazacyclododecane; 1,4-dioxane; 1,4,7-trithiacyclononane; pyrrolidine; und tetrahydropyran, wobei das Heteroaryl mit dem C1-C6-Alkyl über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls verbunden sein kann.

**[0022]** Heterocycloalkylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

piperidin-1,2-ylene; piperidin-2,6-ylene; piperidin-4,4-ylidene; 1,4-piperazin-1,4-ylene; 1,4-piperazin-2,3-ylene; 1,4-piperazin-2,5-ylene; 1,4-piperazin-2,6-ylene; 1,4-piperazin-1,2-ylene; 1,4-piperazin-1,3-ylene; 1,4-piperazin-1,4-ylene; tetrahydrothiophen-2,5-ylene; tetrahydrothiophen-3,4-ylene; tetrahydrothiophen-2,3-ylene; tetrahydrofuran-2,5-ylene; tetrahydrofuran-3,4-ylene; tetrahydrofuran-2,3-ylene; pyrrolidin-2,5-ylene; pyrrolidin-3,4-ylene; pyrrolidin-2,3-ylene; pyrrolidin-1,2-ylene; pyrrolidin-1,3-ylene; pyrrolidin-2,2-ylidene; 1,4,7-triazacyclonon-1,4-ylene; 1,4,7-triazacyclonon-2,3-ylene; 1,4,7-triazacyclonon-2,9-ylene; 1,4,7-triazacyclonon-3,8-ylene; 1,4,7-triazacyclonon-2,2-ylidene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,4-ylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,8-ylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,3-ylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,5-ylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,2-ylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,2-ylidene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,4-ylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,7-ylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,2-ylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,3-ylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,2-ylidene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadec-1,4-ylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadec-1,7-ylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadec-2,3-ylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadec-1,2-ylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadec-2,2-ylidene; 1,4-diaza-7-thiacyclonon-1,4-ylene; 1,4-diaza-7-thiacyclonon-1,2-ylene; 1,4-diaza-7-thiacyclonon-2,3-ylene; 1,4-diaza-7-thiacyclonon-6,8-ylene; 1,4-diaza-7-thiacyclonon-2,2-ylidene; 1,4-diaza-7-oxacyclonon-1,4-ylene; 1,4-diaza-7-oxacyclonon-1,2-ylene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-2,3-ylene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-6,8-ylene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-2,2-ylidene; 1,4-dioxan-2,3-ylene; 1,4-dioxan-2,6-ylene; 1,4-dioxan-2,2-ylidene; tetrahydropyran-2,3-ylene; tetrahydropyran-2,6-ylene; tetrahydropyran-2,5-ylene; tetrahydropyran-2,2-ylidene; 1,4,7-trithiacyclonon-2,3-ylene; 1,4,7-trithiacyclonon-2,9-ylene; und 1,4,7-trithiacyclonon-2,2-ylidene,

**[0023]** Heterocycloalkyl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: pyrrolinyl; pyrrolidinyl; morpholinyl; piperidinyl; piperazinyl; hexamethyleneimine; 1,4-piperazinyl; tetrahydrothiophenyl; tetrahydrofuranyl; 1,4,7-triazacyclononanyl; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanyl; 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadecanyl; 1,4-diaza-7-thiacyclononanyl; 1,4-diaza-7-oxa-cyclononanyl; 1,4,7,10-tetraazacyclododecanyl; 1,4-dioxanyl; 1,4,7-trithiacyclononanyl; tetrahydropyranyl; und oxazolidinyl, wobei das Heterocycloalkyl mit der Verbindung über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heterocycloalkyls verbunden sein kann.

**[0024]** Amine: die Gruppe-N(R)<sub>2</sub> wobei jedes R unabhängig ausgewählt ist aus: Wasserstoff; C1-C6-alkyl; C1-C6-alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; und phenyl, wobei wenn beide R' C1-C6-alkyl sind, beide R' einen -NC<sub>3</sub> bis NC<sub>5</sub> heterocyclischen Ring bilden können, wobei die restliche Alkylkette einen Alkylsubstituenten am heterocyclischen Ring bildet

**[0025]** Halogen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: F; Cl; Br und I

Halogenalkyl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend mono, di, tri-, poly und perhalogenierte lineare und verzweigte Cl-C<sub>8</sub>-alkyl, insbesondere -CF<sub>3</sub>.

**[0026]** Pseudohalogen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend -CN, -SCN, -OCN, N<sub>3</sub>, -CNO und -SeCN.

**[0027]** Carboxylat: die Gruppe -C(O)OR, wobei R ausgewählt ist aus:

Wasserstoff; C1-C6-alkyl; phenyl; C1-C6-alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

Carbonyl: die Gruppe -C(O)R, wobei R ausgewählt ist aus: Wasserstoff; C1-C6-alkyl; phenyl; C1-C6-alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und amine ausgewählt aus der Gruppe: -NR'<sub>2</sub>, wobei jedes R' unabhängig ausgewählt ist aus: Wasserstoff; C1-C6-alkyl; C1-C6-alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; und phenyl, wobei wenn beide R' C1-C6-alkyl sind, beide R' einen -NC<sub>3</sub> bis NC<sub>5</sub> heterocyclischen Ring bilden können, wobei die restliche Alkylkette einen Alkylsubstituenten am heterocyclischen Ring bildet.

**[0028]** Soweit nicht anders erwähnt, sind die folgenden Gruppen mehr bevorzugte Gruppen innerhalb der allgemeinen Gruppengröße:

alkyl: lineare und verzweigte C1-C6-alkyl,

langkettige Alkyle: lineare und verzweigte C5-C10 alkyl, vorzugsweise C6-C8 alkyle

alkenyl: C3-C6-alkenyl,

cycloalkyl: C6-C8-cycloalkyl,

alkoxy: C1-C4-alkoxy,

langkettig Alkoxy: lineare und verzweigte C5-C10 alkoxy, vorzugsweise lineare C6-C8 alkoxy

Alkylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: methylene; 1,2-ethylene; 1,3-propylene; butan-2-ol-1,4-diyl; 1,4-butylene; cyclohexane-1,1-diyl; cyclohexan-1,2-diyl; cyclohexan-1,4-diyl; cyclopentane-1,1-diyl; und cyclopentan-1,2-diyl,

Aryl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: phenyl; biphenyl; naphthalenyl; anthracenyl; und phenanthrenyl, arylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: 1,2-phenylene; 1,3-phenylene; 1,4-phenylene; 1,2-naphthylene; 1,4-naphthalenylene; 2,3-naphthylene und 1-hydroxy-2,6-phenylene,

Heteroaryl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

pyridinyl; pyrimidinyl; chinoninyl; pyrazolyl; triazolyl; isochinoninyl; imidazolyl; und oxazolidinyl, wobei das Heteroaryl mit der Verbindung über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls verbunden sein kann,

Heteroarylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

pyridin 2,3-diyl; pyridin-2,4-diyl; pyridin-2,6-diyl; pyridin-3,5-diyl; quinolin-2,3-diyl; quinolin-2,4-diyl; isoquinolin-1,3-diyl; isoquinolin-1,4-diyl; pyrazol-3,5-diyl; und imidazole-2,4-diyl,

Heterocycloalkyl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

pyrrolidinyl; morpholinyl; piperidinyl; piperidinyl; 1,4 piperazinyl; tetrahydrofuranyl; 1,4,7-triazacyclononanyl; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanyl; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododecanyl; 1,4,7,10-tetraazacyclododecanyl; und piperazinyl, wobei das Heteroaryl mit der Verbindung über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls verbunden sein kann,

Heterocycloalkylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

piperidin-2,6-ylyene; piperidin-4,4-ylydene; 1,4-piperazin-1,4-ylyene; 1,4-piperazin-2,3-ylyene; 1,4-piperazin-2,6-ylyene; tetrahydrothiophen-2,5-ylyene; tetrahydrothiophen-3,4-ylyene; tetrahydrofuran-2,5-ylyene; tetrahydrofuran-3,4-ylyene; pyrrolidin-2,5-ylyene; pyrrolidin-2,2-ylydene; 1,4,7-triazacyclonon-1,4-ylyene; 1,4,7-triazacyclonon-2,3-ylyene; 1,4,7-triazacyclonon-2,2-ylydene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,4-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,8-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,3-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,2-ylydene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,4-ylyene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,7-ylyene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,3-ylyene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,2-ylydene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,4-ylyene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,7-ylyene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-1,4 ylyene; 1,4-diaza-7-thiacyclonon-2,3-ylyene; 1,4-diaza-7-thiein cyclonon-2,2-ylydene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-1,4-ylyene; 1,4 diaza-7-oxa-cyclonon-2,3-ylyene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-2,2-ylydene; 1,4-dioxan-2,6-ylyene; 1,4-dioxan-2,2-ylydene; tetrahydropyran-2,6-ylyene; tetrahydropyran-2,5-ylyene; und tetrahydropyran-2,2-ylydene, ein -C1-C6-alkyl-heterocycloalkyl, wobei das Heterocycloalkyl ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: piperidinyl; 1,4-piperazinyl; tetrahydrofuranyl; 1,4,7-triazacyclononanyl; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanyl; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododecanyl; 1,4,7,10-tetraazacyclododecanyl; und pyrrolidinyl, wobei das Heterocycloalkyl mit der Verbindung über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heterocycloalkyls verbunden sein kann,

Amin: die Gruppe -N(R)<sub>2</sub>, wobei jedes R unabhängig ausgewählt ist aus: Wasserstoff; C1-C6-alkyl; und benzyl,

Halogen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: F und Cl,

Carboxylat: die Gruppe -C(O)OR, wobei R ausgewählt ist aus Wasserstoff; C1-C6-alkyl; und benzyl,

Carbonyl: die Gruppe: -C(O)R, wobei R ausgewählt ist aus:

Wasserstoff; C1-C6-alkyl; benzyl und amine ausgewählt aus der Gruppe: -NR'<sub>2</sub>, wobei jedes R' unabhängig ausgewählt ist aus:

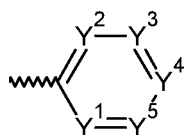
Wasserstoff; C1-C6-alkyl; und benzyl,

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist R<sup>3</sup> Halogenalkyl, besonders bevorzugt Perfluoralkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffen, noch bevorzugter 1 bis 4, Halogenaryl, besonders bevorzugt Perfluoraryl, Halogenalkylaryl, besonders bevorzugt (Per)fluoralkylaryl und Halogenheteroaryl, besonders bevorzugt Perfluorheteroaryl.

**[0029]** Desweiteren seien beispielhaft als Liganden L bevorzugt angeführt fluorierte oder nicht-fluorierte Benzoesäuren wie z.B. 2-(Trifluoromethyl)benzoesäure; 3,5-Difluorbenzoesäure; 3-Hydroxy-2,4,6-triiodobenzoessäure; 3-Fluoro-4-methylbenzoesäure; 3-(Trifluoromethoxy)benzoesäure; 4-(Trifluoromethoxy)benzoesäure; 4-Chloro-2,5-difluorbenzoesäure; 2-Chloro-4,5-difluorbenzoesäure; 2,4,5-Trifluorbenzoesäure; 2-Fluorbenzoesäure; 4-Fluorbenzoesäure; 2,3,4-Trifluorbenzoesäure; 2,3,5-Trifluorbenzoesäure; 2,3-Difluorbenzoesäure; 2,4-Bis(trifluoromethyl)benzoesäure; 2,4-Difluorbenzoesäure; 2,5-Difluorbenzoesäure; 2,6-Bis(trifluoromethyl)benzoesäure; 2,6-Difluorbenzoesäure; 2-Chloro-6-fluorbenzoesäure; 2-Fluoro-4-(trifluoromethyl)benzoesäure; 2-Fluoro-5-(trifluoromethyl)benzoesäure; 2-Fluoro-6-(trifluoromethyl)benzoesäure; 3,4,5-Trifluorbenzoesäure; 3,4-Difluorbenzoesäure; 3,5-Bis(trifluoromethyl)benzoesäure; 3-(Trifluoromethyl)benzoesäure; 3-Chloro-4-fluorbenzoesäure; 3-Fluoro-5-(trifluoromethyl)benzoesäure; 3-Fluorbenzoesäure; 4-Fluoro-2-(trifluoromethyl)benzoesäure; 4-Fluoro-3-(trifluoromethyl)benzoesäure; 5-Fluoro-2-methylbenzoesäure; 2-(Trifluoromethoxy)benzoesäure; 2,3,5-Trichlorobenzoessäure; 4-(Trifluoromethyl)benzoesäure; Pentafluorbenzoesäure; 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoesäure, fluorierte oder nicht-fluorierte Phenylessigsäure wie z.B. 2-Fluor-Phenylessigsäure; 3-Fluor-Phenylessigsäure; 4-Fluor-Phenylessigsäure; 2,3-Difluor-Phenylessigsäure; 2,4-Difluor-Phenylessigsäure; 2,6-Difluor-Phenylessigsäure; 3,4-Difluor-Phenylessigsäure; 3,5-Difluor-Phenylessigsäure; Pentafluor-Phenylessigsäure;

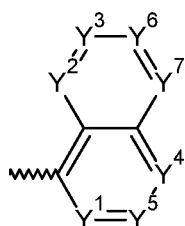
2-Chloro-6-fluor-Phenyllessigsäure; 2-Chloro-3,6-difluor-Phenyllessigsäure; 3-Chloro-2,6-difluor-Phenyllessigsäure; 3-Chloro-4-fluor-Phenyllessigsäure; 5-Chloro-2-fluor-Phenyllessigsäure; 2,3,4-Trifluor-Phenyllessigsäure; 2,3,5-Trifluor-Phenyllessigsäure; 2,3,6-Trifluor-Phenyllessigsäure; 2,4,5-Trifluor-Phenyllessigsäure; 2,4,6-Trifluor-Phenyllessigsäure; 3,4,5-Trifluor-Phenyllessigsäure; 3-Chloro-2-fluor-Phenyllessigsäure;  $\alpha$ -Fluor-Phenyllessigsäure; 4-Chloro-2-fluor-Phenyllessigsäure; 2-Chloro-4-fluor-Phenyllessigsäure;  $\alpha,\alpha$ -Difluor-Phenyllessigsäure; Ethyl 2,2-Difluor-2-phenylacetat; und fluorierte oder nicht-fluorierte Essigsäure wie z.B. Methyltrifluoroacetat; Allyl-trifluoroacetat; Ethyl-trifluoroacetat; Isopropyl-trifluoroacetat; 2,2,2-Trifluoroethyl-trifluoroacetat; Difluoroessigsäure; Trifluoroessigsäure; Methyl-chlorodifluoroacetat; Ethyl-bromodifluoroacetat; Chlorodifluoroessigsäure; Ethyl-chlorofluoroacetat; Ethyl-difluoroacetat; (3-Chlorophenyl)-difluoroessigsäure; (3,5-Difluorophenyl)-difluoroessigsäure; (4-Butylphenyl)-difluoroessigsäure; (4-tert-Butylphenyl)-difluoroessigsäure; (3,4-Dimethylphenyl)-difluoroessigsäure; (3-Chloro-4-fluorophenyl)-difluoroessigsäure; (4-Chlorophenyl)-difluoroessigsäure; 2-Biphenyl-3',5'-difluoroessigsäure; 3-Biphenyl-3',5'-difluoroessigsäure; 4-Biphenyl-3',5'-difluoroessigsäure; 2-Biphenyl-3',4'-difluoroessigsäure; 3-Biphenyl-3',4'-difluoroessigsäure; 4-Biphenyl-3',4'-difluoroessigsäure; 2,2-Difluoro-propionsäure bzw. deren höheren Homologen. Falls die Liganden L saure Gruppen aufweisen; können die Gruppen in einer bevorzugten Ausführungsform deprotoniert vorliegen.

**[0030]** Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform ist  $R^3$  ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:



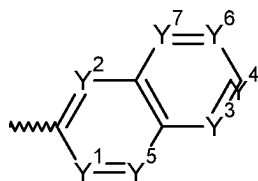
wobei  $Y^1$ - $Y^5$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C-F, C- $CF_3$ , C- $NO_2$ , C-CN, C-Halogen, C-Pseudohalogen oder N.

**[0031]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R^3$  ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:



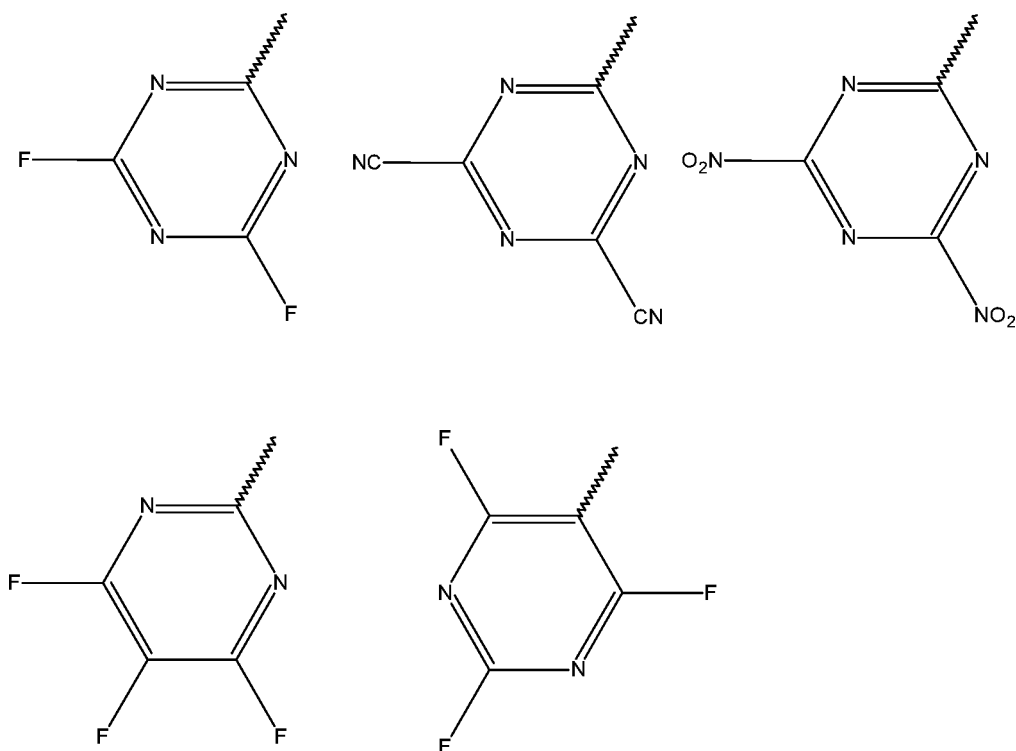
wobei  $Y^1$ - $Y^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C-F, C- $CF_3$ , C- $NO_2$ , C-CN, C-Halogen, C-Pseudohalogen oder N.

**[0032]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R^3$  ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:



wobei  $Y^1$ - $Y^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C-F,  $CF_3$ , C- $NO_2$ , C-CN, C-Halogen, C-Pseudohalogen oder N.

**[0033]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R^3$  ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:



**[0034]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R^3$  ausgewählt aus der Gruppe enthaltend halogenierte, bevorzugt perhalogenierte und/oder pseudohalogenierte Pteridine, Isopteridine, Naphtyridine, Chinoxaline, Azachinoxaline.

**[0035]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann der Metallkomplex mindestens einen Liganden L ausgewählt aus der Gruppe der nicht substituierten, partiell fluorierten oder per-fluorierten organischen Carbonsäuren enthalten. Organische Carbonsäuren können generell ausgewählt werden aus den Gruppen der aliphatisch, gesättigten Monocarbonsäuren; aliphatisch, ungesättigten Monocarbonsäuren; aliphatisch, gesättigten Dicarbonsäuren; aliphatisch, gesättigten Tricarbonsäuren; aliphatisch, ungesättigten Dicarbonsäuren; aromatischen Carbonsäuren; heterocyclischen Carbonsäuren; aliphatisch, ungesättigten, cyclischen Monocarbonsäuren. Besonders bevorzugte partielle oder perfluorierte Liganden L werden ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Verbindungen der Essigsäure, Phenyllessigsäure und/oder Benzoesäure und sind beispielhaft oben angeführt. Besonders bevorzugt ist nicht-fluorierte, partiell fluorierte oder perfluorierte Essigsäure.

**[0036]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens einer der Liganden L zwischen zwei Metallen verbrückend angeordnet.

**[0037]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Metallkomplex (ohne Anwesenheit von Matrixmaterial) lewis-sauer, d.h. er agiert gegenüber dem als Matrixmaterial wirkenden Lochleiter als Elektronenpaar-akzeptor. Dies hat sich für eine Interaktion mit den Matrixmaterialien als besonders bevorzugt herausgestellt.

**[0038]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besitzt der Metallkomplex (ohne Anwesenheit von Matrixmaterial) mindestens eine offene oder teilweise zugängliche Koordinationsstelle. Dies hat sich ebenfalls für eine Interaktion mit den Matrixmaterialien als besonders bevorzugt herausgestellt.

**[0039]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besitzt der Metallkomplex die Summenformel  $M_2L_n$ , (mit  $M$  = Metall und  $L$  = Ligand sowie  $n = 3$  oder  $4$ ), wobei sowohl die Metalle wie die einzelnen Liganden unabhängig voneinander gemäß der obigen Definition ausgewählt sein können.

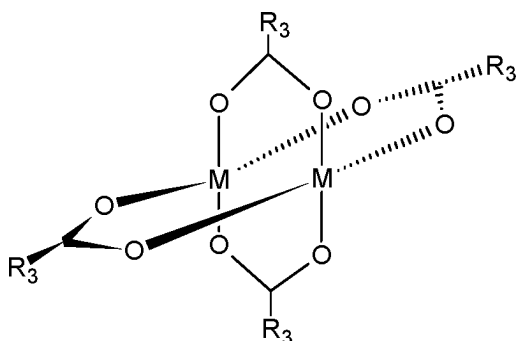
**[0040]** In Metallkomplexen dieser Struktur findet sich eine  $M=M$  Mehrfachbindung, die sich als besonders günstig für die elektrischen und optischen Eigenschaften herausgestellt hat. Bestimmte Metallkomplexe dieses Typs bezeichnet man auch als „Schaufelrad“ („paddle wheel“)-Komplexe, diese sind insbesondere bevorzugt.

**[0041]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind in der Gruppe der Molybdän enthaltenden Metallkomplexe besonders bevorzugt Molybdän-Paddlewheel-Metallkomplexe mit Sauerstoff/Sauerstoff, Sau-



erstoff/Stickstoff oder Stickstoff/Stickstoff verbrückenden Liganden. Desweiteren bevorzugt in der Gruppe der Molybdän-Komplexe können zweikernige Molybdän-Komplexe  $\text{Mo}_2^{4+}$  mit einer nicht-Paddle-Wheel-Struktur, aber mit Metall-Metall-Wechselwirkungen eingesetzt werden. Weitere bevorzugte Liganden für die zweikernigen Molybdän-Komplexe  $\text{Mo}_2^{4+}$  mit einer nicht-Paddle-Wheel-Struktur können zusätzlich zu den oben aufgeführten Liganden besonders bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe der Halogene, Wasser, Wasserstoff, Alkoxide, mehrzählige, chelatierende Liganden oder Mischungen dieser Liganden.

**[0042]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann der Metallkomplex eine zweikernige Schaufelradstruktur aufweisen, Chrom oder Molybdän enthalten und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  aus Sauerstoff bestehen. Metallkomplexe mit Schaufelradstruktur sind in der Literatur bekannt und zum Beispiel in Cotton et al. „Multiple Bonds between Metal Atoms“, Third Edition, 2005, ISBN 0-387-22605-2, beschrieben. Eine bevorzugte erfindungsgemäße Schaufelradstruktur („paddle wheel“) ist beispielhaft in folgender Abbildung gezeigt:



**[0043]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Matrixmaterial des organischen elektronischen Bauteils eines oder mehrere der folgenden Materialien:

NPB (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin),  $\beta$ -NPB (N,N'-Bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin) TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin) Spiro TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin)

Spiro-NPB (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-spiro) DMFL-TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethyl-fluoren)

DMFL-NPB (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethyl-fluoren)

DPFL-TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenyl-fluoren)

DPFL-NPB (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenyl-fluoren)

Spiro-TAD (2,2',7,7'-Tetrakis(n,n-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren)

9,9-Bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluoren 9,9-Bis[4-(N,N-bis-naphthalen-2-yl-amino)phenyl]-9H-fluoren

9,9-Bis[4-(N,N'-bis-naphthalen-2-yl-N,N'-bis-phenyl-amino)-phenyl]-9H-fluoren

N,N'-bis(phenanthren-9-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin 2,7-Bis[N,N-bis(9,9-spiro-bifluorene-2-yl)-amino]-9,9-spiro-bifluoren

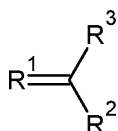
2,2'-Bis[N,N-bis(biphenyl-4-yl)amino]9,9-spiro-bifluoren 2,2'-Bis(N,N-di-phenyl-amino)9,9-spiro-bifluoren

Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexan 2,2',7,7'-tetra(N,N-di-tolyl)amino-spiro-bifluoren N,N,N',N'-tetra-naphthalen-2-yl-benzidin

**[0044]** Diese Materialien haben sich als lochleitende Matrixmaterialien in organischen elektronischen Bauteilen bewährt.

**[0045]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Dotierungsgrad in mol Metallkomplex bezogen auf mol Matrixmaterial von  $\geq 0,1\%$  bis  $\leq 50\%$ . Dies hat sich als zweckmäßig herausgestellt. Bevorzugt beträgt der Dotierungsgrad von  $\geq 0,5\%$  bis  $\leq 15\%$ , noch bevorzugt  $\geq 1\%$  bis  $\leq 5\%$ .

**[0046]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf die Verwendung eines bi- oder polynuclearen Gruppe V b/VI b/VII b bzw. Gruppe 5–7 Metallkomplexes, enthaltend mindestens einen Liganden L der folgenden Struktur:



wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, Selen, NH oder  $NR^4$  sein können, wobei  $R^4$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl oder Aryl und mit  $R^3$  verbunden sein kann; und

**[0047]**  $R^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl, langkettiges Alkyl, Alkoxy, langkettiges Alkoxy, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl, Arylene, Halogenaryl, Heteroaryl, Heteroarylene, Heterocycloalkylene, Heterocycloalkyl, Halogenheteroaryl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Ketoaryl, Halogenketoaryl, Ketoheteroaryl, Ketoalkyl, Halogenketoalkyl, Ketoalkenyl, Halogenketoalkenyl, wobei bei geeigneten Resten eine oder mehrere nicht-benachbarte  $CH_2$ -Gruppen unabhängig voneinander durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^\circ-$ ,  $-SiR^\circ R^\circ-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-OCO-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-CY_1=CY_2$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können und zwar derart, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind, ebenfalls optional mit Aryl- oder Heteroaryl bevorzugt enthaltend 1 bis 30 C Atome ersetzt sind (endständige  $CH_3$ -Gruppen werden wie  $CH_2$ -Gruppen im Sinne von  $CH_2-H$  verstanden).

als p-Dotierungsmittel für Matrixmaterialien elektronischer Bauteile.

**[0048]** Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Bauteile unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in dem Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

**[0049]** Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der nachfolgenden Beschreibung der Figuren und der zugehörigen Beispiele. In den Figuren zeigt:

**[0050]** [Fig. 1](#) schematisch den Aufbau einer organischen Leuchtdiode (**10**). Die Leuchtdiode ist aufgebaut aus einer Glas-Schicht (**1**); Transparent Conductive oxide (TCO)- oder PEDOT:PPS- oder PANI-Schicht (**2**); Loch-Injektor-Schicht (**3**); Loch-Transportschicht (HTL) (**4**); Emitter-Schicht (EML) (**5**); Loch-Blocker-Schicht (HBL) (**6**); Elektronen-Transportschicht (ETL) (**7**); Elektronen-Injektorschicht (**8**) und einer Kathoden-Schicht (**9**);

**[0051]** [Fig. 2](#) schematisch den Aufbau einer organischen Solarzelle mit PIN-Struktur (**20**), welche Licht (**21**) in elektrischen Strom umwandelt. Die Solarzelle besteht aus einer Schicht aus Indium-Zinn-Oxid (**22**); einer p-dotierten Schicht (**23**); einer Absorptions-Schicht (**24**); einer n-dotierten Schicht (**25**) und einer Metall-Schicht (**26**);

**[0052]** [Fig. 3](#) schematisch einen möglichen Querschnitt eines organischen Feld-Effekt-Transistors (**30**). Auf einem Substrat (**31**) ist eine Gate-Elektrode (**32**), ein Gate-Dielektrikum (**33**), ein Source and Drain-Kontakt (**34** + **35**) und ein organischer Halbleiter (**36**) aufgebracht. Die schraffierten Stellen zeigen die Stellen an denen eine Kontaktdotierung hilfreich ist.

**[0053]** [Fig. 4](#) die Stromdichte gegen die Spannung für ein undotiertes Matrixmaterial sowie für mehrere dotierte Matrixmaterialien gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung;

**[0054]** [Fig. 5](#) die Absorption gegen die Wellenlänge für die Materialien aus [Fig. 4](#);

**[0055]** [Fig. 6](#) die Reflektion gegen die Wellenlänge für die dotierten Materialien aus [Fig. 4](#)

**[0056]** [Fig. 7](#) die normierte Emission gegen die Wellenlänge für die dotierten Materialien aus [Fig. 4](#)

**[0057]** [Fig. 8](#) die Stromdichte gegen die Spannung für ein undotiertes Matrixmaterial sowie für mehrere dotierte Matrixmaterialien gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung;

**[0058]** [Fig. 9](#) die Absorption gegen die Wellenlänge für die Materialien aus [Fig. 8](#);

**[0059]** [Fig. 10](#) die Reflektion gegen die Wellenlänge für die dotierten Materialien aus [Fig. 8](#)

**[0060]** [Fig. 11](#) die normierte Emission gegen die Wellenlänge für die Materialien aus [Fig. 8](#)

#### Beispiel I

**[0061]** Beispiel I bezieht sich auf  $Cr_2(O_2CCF_3)_4(Et_2O)_2$ , welches wie folgt hergestellt wurde

**[0062]** Synthese von  $K_4Cr_2(CO_3)_4$ .

**[0063]** Die Vorstufe  $K_4Cr_2(CO_3)_4$  wurde wie folgt hergestellt: Cr-Metall (2,5g; 48,1mmol) wurde in ein Schlenkgefäß, gefüllt 20mL sauerstofffreiem Wasser unter einem Argonstrom gegeben. HCl (8mL; 82,5mmol) wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung färbte sich instantan tiefblau. Anschließend wurde durch Celite gefiltert, um überschüssiges Chrom zu entfernen.

**[0064]** 20mL einer wässrigen  $K_2CO_3$ -Lösung (12g; 87,0mmol), durch welche eine Stunde lang Argonstrom geblasen wurde, wurde zur blauen  $CrCl_2$ -Lösung gegeben, worauf ein orangeroter Feststoff ausfiel, welcher filtriert, dreimal mit Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 94%

Synthese von  $Cr_2(O_2CCF_3)_4(Et_2O)_x (X < 2)$

$K_4Cr_2(CO_3)_4$  (4g; 8,0mmol) und Trifluoressigsäure (3mL; 38,9mmol) wurden 6h in Diethylether im Rückfluß erhitzt. Dabei wurde nach ca. einer Stunde die orange Lösung tiefblau. Nach Filtrieren wurde das Lösemittel entfernt und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Man erhielt ein violettes Pulver. Ausbeute: 86% Das Produkt wurde weiter durch Sublimation gereinigt.

### Verdampfung

**[0065]** ITO-vorstrukturierte Glassubstrate wurden 10 min. einer Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen und dann anschließend so schnell als möglich in den Verdampfer überführt. Der Verdampfer wurde in eine Argon-Glovebox überführt, in der die Sauerstoff- und Wasserkonzentration weniger als 2ppm beträgt.

**[0066]** Alle Verdampfungen wurden bei einem Vakuum von weniger als  $2 \times 10^{-6}$  mbar Basisdruck durchgeführt (Bei der Verdampfung steigt der Druck dann an).

**[0067]** Zunächst wurden sowohl Matrix- wie Dotiermaterial bis kurz vor den Verdampfungspunkt erhitzt, anschließend wurde solange erhitzt, bis eine konstante Verdampfung beobachtet werden konnte.

**[0068]** Die gesamte Verdampfungsrate war ungefähr  $1 \text{ \AA/s}$ , wobei die Verdampfungsrate des Dotiermaterials über die Verdampfungsrate des Matrixmaterials eingestellt wurde.

**[0069]** Nachdem die Shutter geschlossen waren, wurde auf  $40^\circ\text{C}$  abgekühlt, mit Argon evakuiert und die Maske für die Abscheidung der Kathode gewechselt.

**[0070]** Die Elektrode bestand aus einer 150nm dicken Aluminium-Schicht, welche mit einer anfänglichen Verdampfungsrate von  $0,5 \text{ \AA/s}$ , welche langsam auf  $5 \text{ \AA/s}$  gesteigert wurde, aufgebracht wurde.

**[0071]** Die [Fig. 4](#) bis [Fig. 7](#) beziehen sich auf mit  $Cr_2(O_2CCF_3)_4(Et_2O)_x$  (mit  $x < 2$ ) dotiertes sowie undotiertes NPB (= Bis-N,N,N',N'-(naphthyl-phenyl)benzidine). Dabei wurden jeweils 200 nm dicke Schichten von NPB einerseits sowie mit 2%  $Cr_2(O_2CCF_3)_4(Et_2O)_x$ , 5%  $Cr_2(O_2CCF_3)_4(Et_2O)_x$  und 10%  $Cr_2(O_2CCF_3)_4(Et_2O)_x$  dotiertes NPB andererseits hergestellt.

**[0072]** [Fig. 4](#) zeigt die Stromdichte gegen die angelegte Spannung für die vier Materialien. Man sieht schon bei der 2% dotierten Schicht eine Erhöhung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

**[0073]** Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Dotiermaterials wurden die Absorption, die Reflektion und die normierte Emission gemessen ([Fig. 4](#) bis [Fig. 7](#)). Man sieht, dass die Komplexe nahezu transparent sind, was sie geeignet für einen Einsatz in (opto-)elektronischen Bauteilen macht.

### Beispiel II:

**[0074]** Beispiel II bezieht sich auf  $Mo_2(O_2CCF_3)_4$ , welches gemäß F. A. Cotton and J.G. Norman, Jr. Coord. Chem, 1971, 1, 161 hergestellt wurde.

**[0075]** In Analogie zu Beispiel I wurden drei Schichten, einmal bestehend aus einem undotierten Matrixmaterial (HTM-014, Fa. Merck) sowie einer mit 5% und 15%  $Mo_2(O_2CCF_3)_4$  dotierten Schicht HTM-014. Die Schichtdicke war jeweils 200nm.

**[0076]** [Fig. 8](#) zeigt die Stromdichte gegen die angelegte Spannung für die drei Materialien. Man sieht schon bei der 5% dotierten Schicht eine Erhöhung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung.

**[0077]** Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Dotiermaterials wurden die Absorption, die Reflektion und die normierte Emission gemessen ([Fig. 9](#) bis [Fig. 11](#)). Man sieht, dass die Komplexe nahezu transparent sind, was sie geeignet für einen Einsatz in (opto-)elektronischen Bauteilen macht.

**[0078]** Die einzelnen Kombinationen der Bestandteile und der Merkmale von den bereits erwähnten Ausführungen sind exemplarisch; der Austausch und die Substitution dieser Lehren mit anderen Lehren, die in dieser Druckschrift enthalten sind mit den zitierten Druckschriften werden ebenfalls ausdrücklich erwogen. Der Fachmann erkennt, dass Variationen, Modifikationen und andere Ausführungen, die hier beschrieben werden, ebenfalls auftreten können ohne von dem Erfindungsgedanken und dem Umfang der Erfindung abzuweichen.

**[0079]** Entsprechend ist die obengenannte Beschreibung beispielhaft und nicht als beschränkend anzusehen. Das in den Ansprüchen verwendete Wort umfassen schließt nicht andere Bestandteile oder Schritte aus. Der unbestimmte Artikel „ein“ schließt nicht die Bedeutung eines Plurals aus. Die bloße Tatsache, dass bestimmte Maße in gegenseitig verschiedenen Ansprüchen rezitiert werden, verdeutlicht nicht, dass eine Kombination von diesen Maßen nicht zum Vorteil benutzt werden kann. Der Umfang der Erfindung ist in den folgenden Ansprüchen definiert und den dazugehörigen Äquivalenten.

## 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

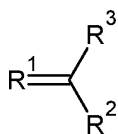
- WO 2005086251 [0004]
- DE 102010041331 [0007]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Endo et al. (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) L358–L360) [0006]
- Cotton et al. „Multiple Bonds between Metal Atoms“, Third Edition, 2005, ISBN 0-387-22605-2 [0042]
- F. A. Cotton and J.G. Norman, Jr. Coord. Chem, 1971, 1, 161 [0074]

## Patentansprüche

1. Organisches elektronisches Bauteil mit einer Matrix, wobei die Matrix als p-Dotand einen bi- oder polynuclearen Gruppe V b/VI b/VII b bzw. Gruppe 5–7 Metallkomplex enthält, der mindestens einen Liganden L der folgenden Struktur enthält:

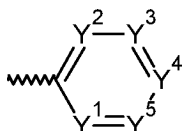


wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, Selen, NH oder  $\text{NR}^4$  sein können, wobei  $\text{R}^4$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl oder Aryl und mit  $\text{R}^3$  verbunden sein kann; und  $\text{R}^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl, langkettiges Alkyl, Alkoxy, langkettiges Alkoxy, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl, Arylene, Halogenaryl, Heteroaryl, Heteroarylene, Heterocycloalkylene, Heterocycloalkyl, Halogenheteroaryl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl, Ketoaryl, Halogenketoaryl, Ketoheteroaryl, Ketoalkyl, Halogenketoalkyl, Ketoalkenyl, Halogenketoalkenyl, wobei bei geeigneten Resten eine oder mehrere nicht-benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen unabhängig voneinander durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{NR}^\circ-$ ,  $-\text{SiR}^\circ\text{R}^\circ-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{OCO}-\text{O}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{S}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{S}-$ ,  $-\text{CY}_1=\text{CY}_2$  oder  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  ersetzt sein können und zwar derart, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind, ebenfalls optional mit Aryl- oder Heteroaryl bevorzugt enthaltend 1 bis 30 C Atome ersetzt sind (endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppen werden wie  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Sinne von  $\text{CH}_2\text{-H}$  verstanden).

2. Bauteil nach Anspruch 1, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Chrom, Molybdän, Wolfram oder Mischungen daraus.

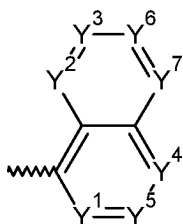
3. Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, wobei  $\text{R}^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Halogenalkyl, Halogenaryl, Halogenalkylaryl, und Halogenheteroaryl.

4. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei  $\text{R}^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend:



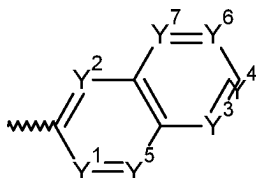
wobei  $\text{Y}^1\text{--Y}^5$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C-F, C- $\text{CF}_3$ , C- $\text{NO}_2$ , C-CN, C-Halogen, C-Pseudohalogen oder N.

5. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei  $\text{R}^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend:



wobei  $\text{Y}^1\text{--Y}^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C-F, C- $\text{CF}_3$ , C- $\text{NO}_2$ , C-CN, C-Halogen, C-Pseudohalogen oder N.

6. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei  $\text{R}^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend:



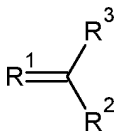
wobei  $Y^1$ – $Y^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C-F,  $CF_3$ , C- $NO_2$ , C-CN, C-Halogen, C-Pseudohalogen oder N.

7. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Metallkomplex mindestens einen Liganden L ausgewählt aus der Gruppe der nicht substituierten, partiell fluorierten oder per-fluorierten organischen Carbonsäuren enthält.

8. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Metallkomplex mindestens einen Liganden L ausgewählt aus der Gruppe der nicht substituierten, partiell fluorierten oder per-fluorierten Essigsäure enthält.

9. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Metallkomplex eine Schaufelradstruktur aufweist und Chrom oder Molybdän enthält und wobei  $R^1$  und  $R^2$  aus Sauerstoff bestehen.

10. Verwendung eines bi- oder polynuclearen Gruppe V b/ VI b/VII b bzw. Gruppe 5–7 Metallkomplexes, enthaltend mindestens einen Liganden L der folgenden Struktur:



wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, Selen, NH oder  $NR^4$  sein können, wobei  $R^4$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl oder Aryl und mit  $R^3$  verbunden sein kann; und  $R^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Alkyl, langkettiges Alkyl, Alkoxy, langkettiges Alkoxy, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl, Arylene, Halogenaryl, Heteroaryl, Heteroarylene, Heterocycloalkylene, Heterocycloalkyl, Halogenheteroaryl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl, Ketoaryl, Halogenketoaryl, Ketoheteroaryl, Ketoalkyl, Halogenketoalkyl, Ketoalkenyl, Halogenketoalkenyl, wobei bei geeigneten Resten eine oder mehrere nicht-benachbarte  $CH_2$ -Gruppen unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, - $NR^{\circ}$ -, - $SiR^{\circ}R^{\circ}$ -, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO<sub>2</sub>-, -S-CO-, -CO-S-, -CY<sub>1</sub>=CY<sub>2</sub> oder -C≡C- ersetzt sein können und zwar derart, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind, ebenfalls optional mit Aryl- oder Heteroaryl bevorzugt enthaltend 1 bis 30 C Atome ersetzt sind (endständige  $CH_3$ -Gruppen werden wie  $CH_2$ -Gruppen im Sinne von  $CH_2$ -H verstanden.) als p-Dotierungsmittel für Matrixmaterialien elektronischer Bauteile.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1

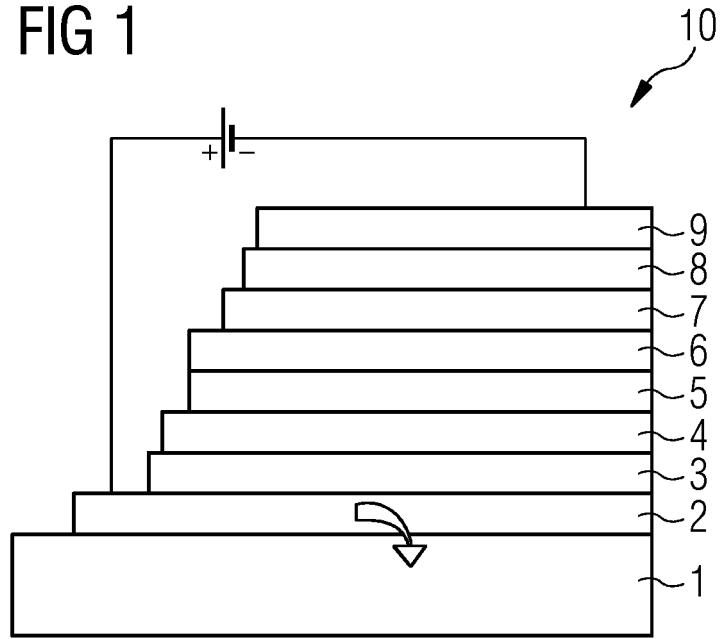


FIG 2

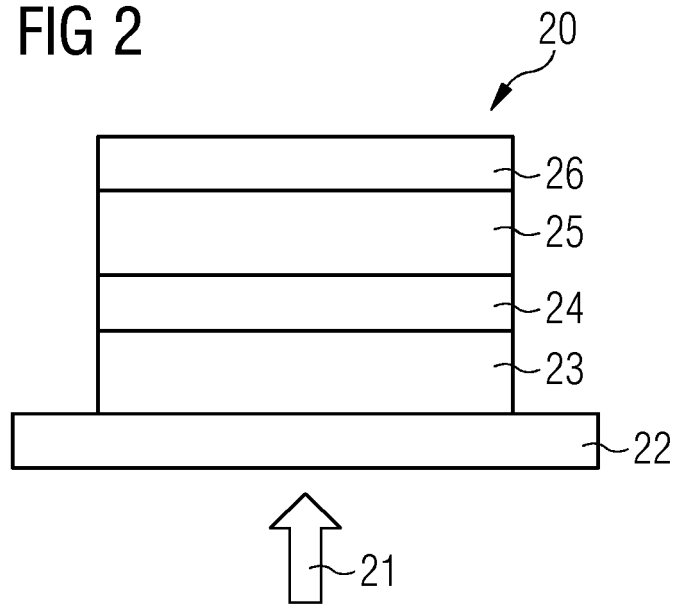


FIG 3

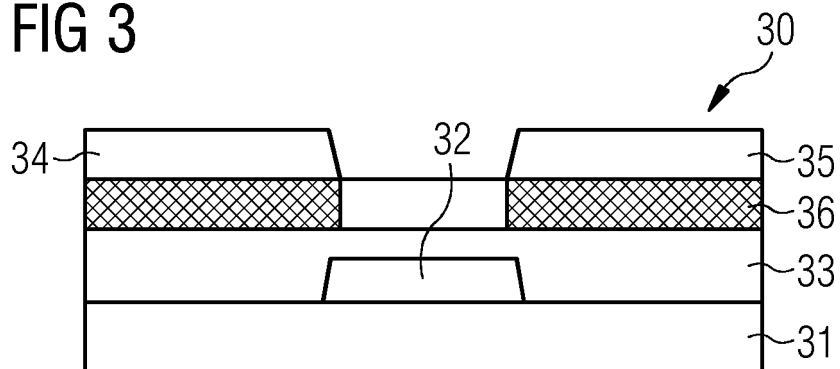




FIG 4

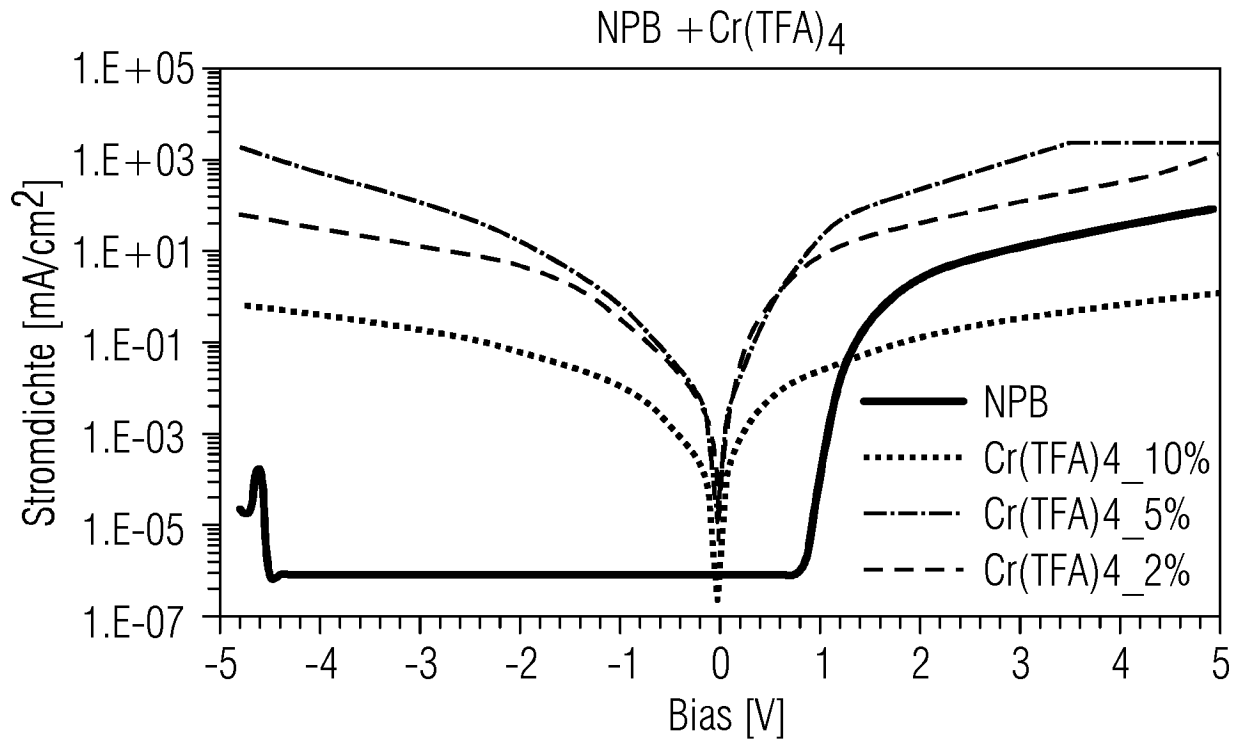


FIG 5

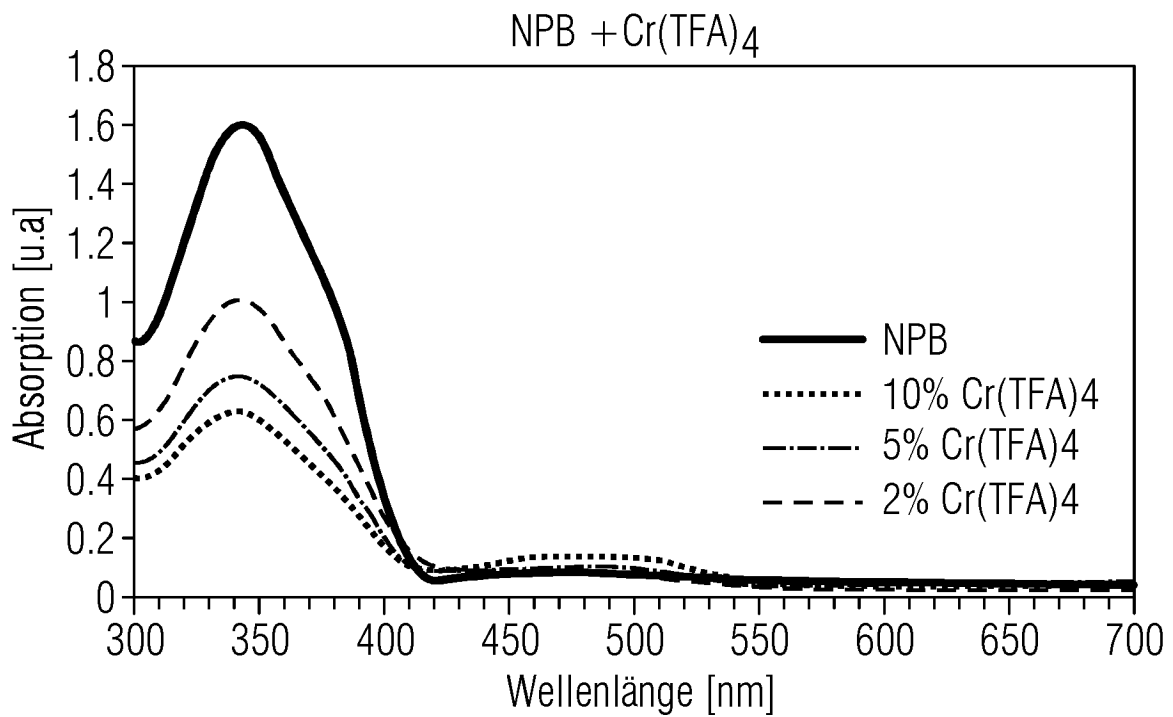


FIG 6

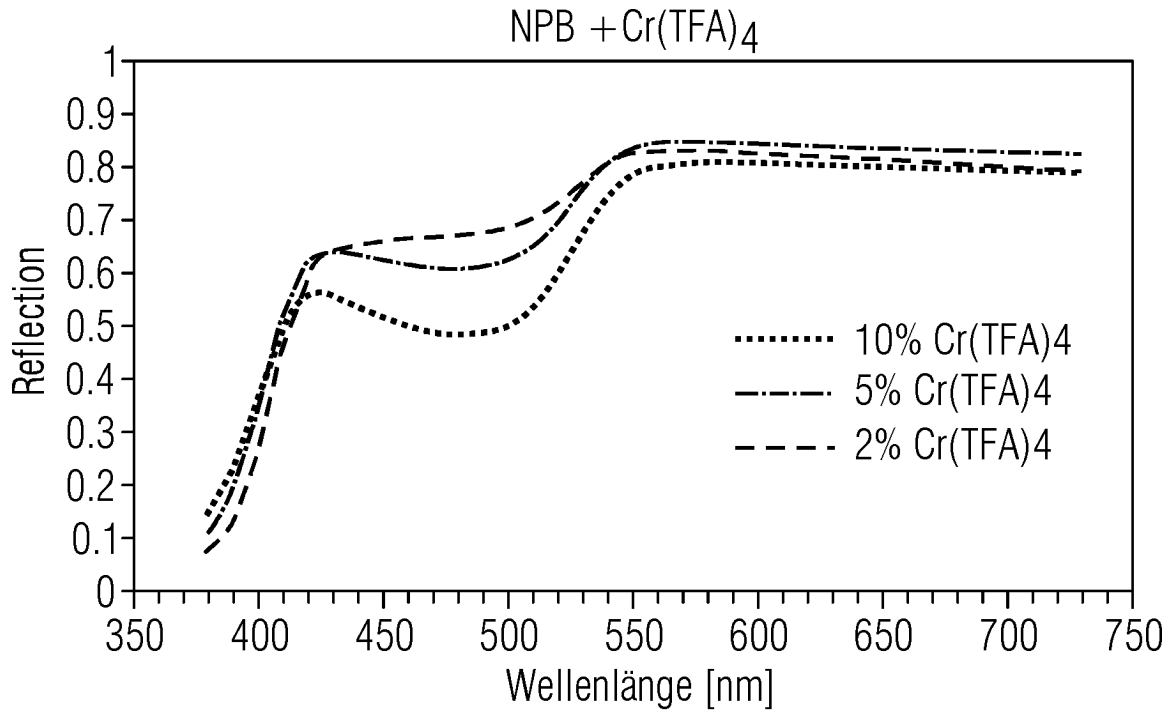


FIG 7

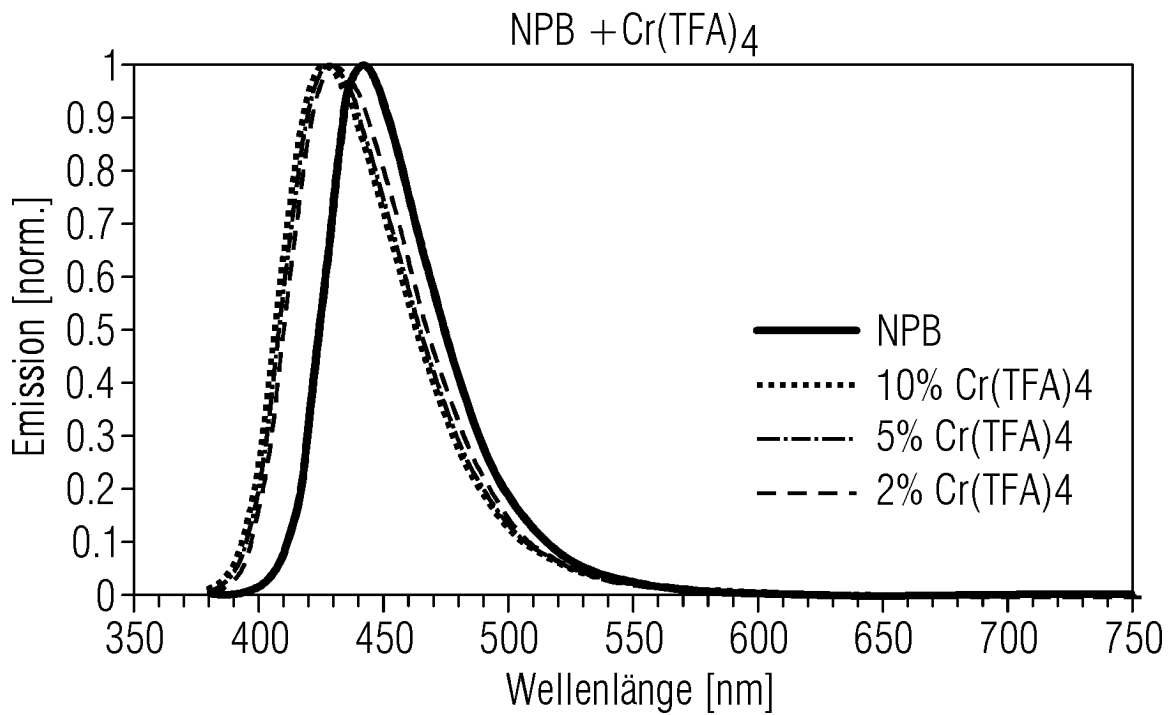


FIG 8

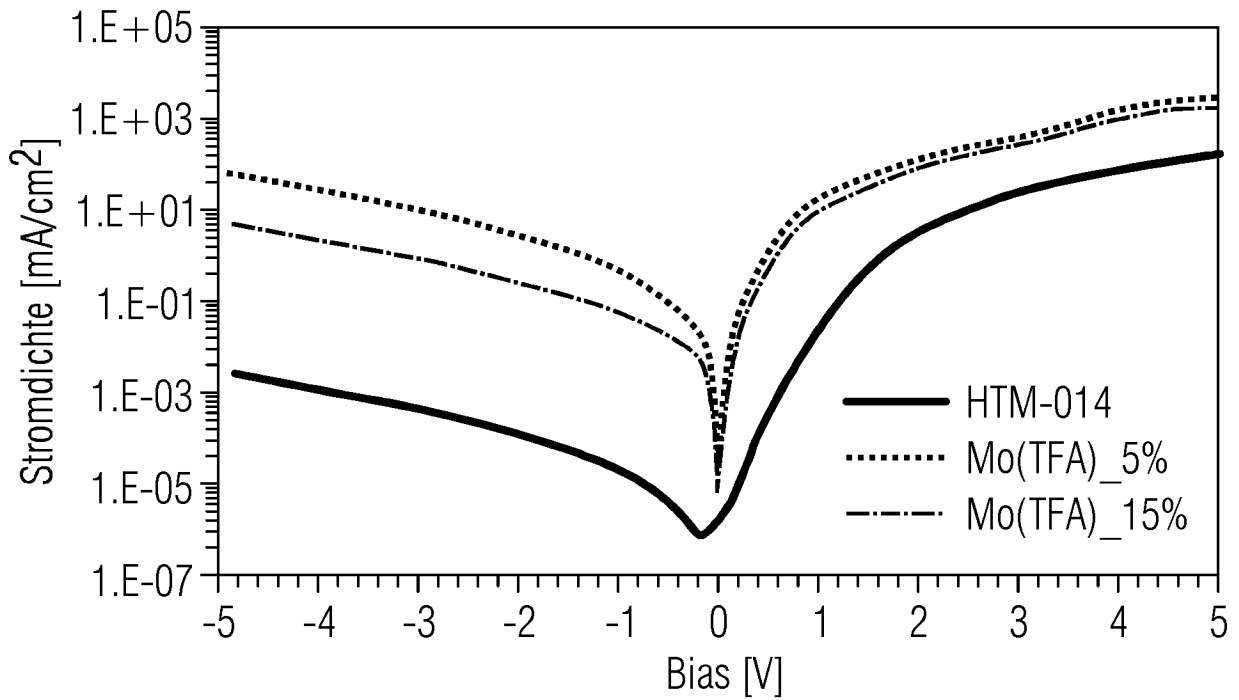


FIG 9

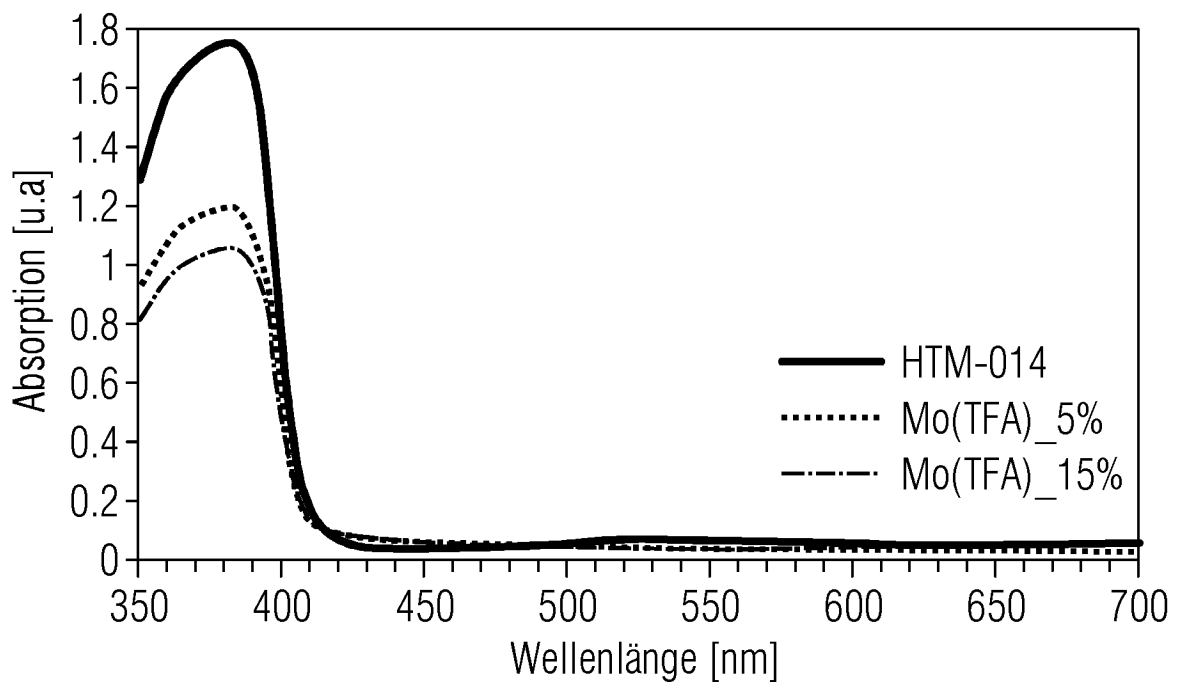


FIG 10

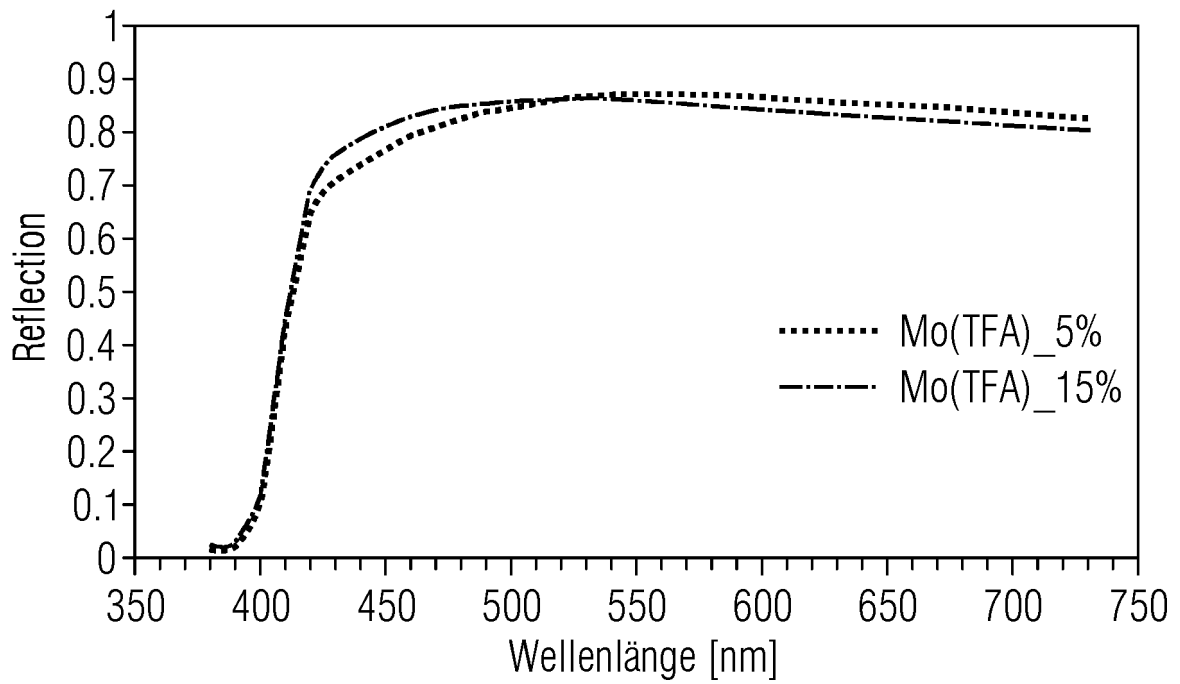


FIG 11

