

(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
27. September 2007 (27.09.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/107306 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/002359

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. März 2007 (16.03.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06005834.4 22. März 2006 (22.03.2006) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZEIKA, Olaf [DE/DE]; Bayreutherstrasse 13, 01187 Dresden (DE). LIMMERT, Michael [DE/DE]; Berggiesshüblerstrasse 9, 01277 Dresden (DE). GRÜSSING, André [DE/DE]; Steubenstrasse 86, 68199 Mannheim (DE). LUX, Andrea [DE/DE]; Beilstrasse 28, 01277 Dresden (DE). HARTMANN, Horst [DE/DE]; Wollnerstrasse 4, 01326 Dresden (DE). WERNER, Ansgar [DE/DE]; Altenberger Strasse 20, 01277 Dresden (DE).

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

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

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

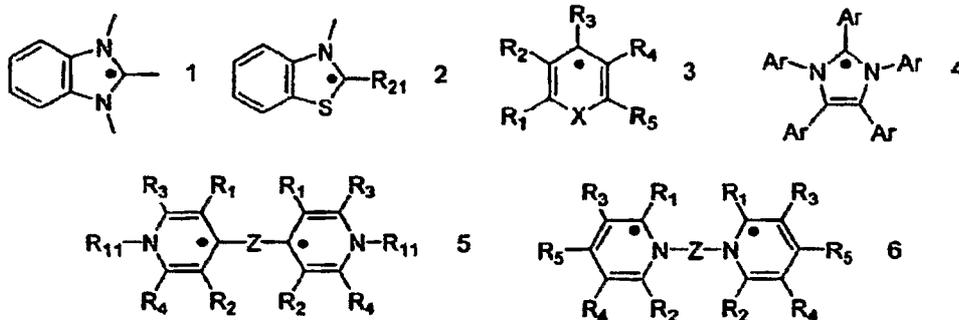
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: USE OF HETEROCYCLIC RADICALS FOR DOPING ORGANIC SEMICONDUCTORS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON HETEROCYCLISCHEN RADIKALEN ZUR DOTIERUNG VON ORGANISCHEN HALBEITERN



(57) Abstract: The present invention relates to the use of heterocyclic radicals or diradicals, their dimers, oligomers, polymers, dispiro compounds and polycycles for use as dopant for doping an organic semiconductive matrix material, where the dopants have a structure based on the following formulae.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von heterocyclischen Radikalen oder Diradikalen, deren Dimeren, Oligomeren, Polymeren, Dispiroverbindungen und Polycyclen zur Verwendung als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials wobei die Dotanden eine Struktur gemäß der folgenden Formeln aufweisen.



WO 2007/107306 A1

Verwendung von heterocyclischem Radikal oder Diradikal, deren Dimeren, Oligomeren, Polymeren, Dispiroverbindungen und Polyzyklen als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von heterocyclischen Radikalen oder Di-
5 radikalen, deren Dimeren, Oligomeren, Polymeren, Dispiroverbindungen und Polycyclen zur
Verwendung als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, als
Blockerschicht, als Ladungsinjektionsschicht, als Elektrodenmaterial, als Speichermaterial
oder als Halbleitermaterial selbst in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen.

Es ist bekannt, organische Halbleiter durch Dotierung hinsichtlich ihrer elektrischen Eigen-
10 schaften, insbesondere ihrer elektrischen Leitfähigkeit, zu verändern, wie dies auch bei anor-
ganischen 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 Halblei-
15 ters erreicht. Eine Dotierung führt hierbei zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von Ladungs-
transporterschichten, 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. FeCl_3) sind
bei organischen Matrixmaterialien aufgrund ihrer hohen Diffusionskoeffizienten meist
nachteilig, da die Funktion und Stabilität der elektronischen Bauelemente beeinträchtigt wird.
20 Ferner ist es bekannt, Dotanden über chemische Reaktionen in dem halbleitenden Matrixma-
terial freizusetzen, um Dotanden bereitzustellen. Das Oxidationspotential der derart freige-
setzten Dotanden ist jedoch für verschiedene Anwendungsfälle, wie insbesondere für organi-
sche Leuchtdioden (OLED), oftmals nicht ausreichend. Ferner werden bei Freisetzung der
Dotanden auch weitere Verbindungen und/oder Atome, beispielsweise atomarer Wasserstoff,
25 erzeugt, wodurch die Eigenschaften der dotierten Schicht bzw. des korrespondierenden elek-
tronischen Bauelementes beeinträchtigt werden.

Ferner haben als Dotanden verwendete Verbindungen oftmals nicht ein ausreichend niedriges
Ionisierungspotential für den jeweiligen Anwendungsfall.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch die Verwendung bestimmter heterocyclischer Radikale oder Diradikale, deren Dimere, Oligomere, Polymere, Dispiroverbindungen und Polycyclen, verbesserte organische halbleitende Matrixmaterialien, Blockerschichten, Ladungsinjektionsschichten, Elektrodenmaterialien, Speichermaterialien oder Halbleiterschichten selbst, insbesondere in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, bereitzustellen. Insbesondere sollen die verwendeten Radikale, Diradikale und Derivate ausreichend niedrige Oxidationspotentiale aufweisen, ohne störende Einflüsse auf das Matrixmaterial sein und eine wirksame Erhöhung der Ladungsträgeranzahl im Matrixmaterial bereitstellen und vergleichsweise einfach handhabbar sein.

10 Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung liegen in der Bereitstellung von organischen halbleitenden Materialien und von elektronischen Bauelementen oder optoelektronischen Bauelementen, in denen die offenbarten Radikale und Diradikale verwendet werden können.

Die erste Aufgabe wird durch die Verwendung gemäß Anspruch 1 gelöst. Die weiteren Aufgaben werden durch die Gegenstände der weiteren unabhängigen Ansprüche gelöst, während
15 bevorzugte Ausführungsformen in den Unteransprüchen wiedergegeben sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff „Dimere“ Verbindungen verstanden, die durch Reaktion zweier Monoradikale oder Diradikale miteinander entstehen.

Unter dem Begriff „Oligomere“ sind Verbindungen zu verstehen, die aus mehreren Diradikalen aufgebaut sind, wobei ein erstes Radikalende eines Diradikals mit einem ersten eines weiteren Diradikals reagiert und ein zweites Ende des somit neu entstandenen, größeren Diradikals wiederum mit einem zweiten weiteren Diradikal reagiert. Die Enden solcher Oligomeren können durch Monoradikale umgesetzt sein.

Unter dem Begriff „Polymer“ sollen Verbindungen verstanden werden, die gegenüber Oligomeren aus einer größeren Anzahl von Diradikalen aufgebaut sind.

Eine „Dispiroverbindung“ ist gemäß der vorliegenden Erfindung ein intramolekulares Additionsprodukt eines Diradikals, dessen Radikalzentren von Strukturelementen solcher Art beabstandet sind, daß besagtes Strukturelement die formell Radikal tragenden, also miteinander reagierenden Kohlenstoffatome verbindet.

- 5 Unter dem Begriff „Polyzyklus“ ist ein intramolekulares Additionsprodukt eines Diradikals zu verstehen, dessen Radikalzentren von Strukturelementen solcher Art beabstandet sind, daß besagtes Strukturelement andere als die formell Radikal tragenden, also miteinander reagierenden Kohlenstoffatome verbindet (d.h. mindestens ein dazu mindestens alpha-ständiges Atom).
- 10 Die Reste R_{1-9} und R_{11} können bevorzugt substituiertes Aryl sein, wobei die Substituenten vorzugsweise elektronenschiebende Reste sind, beispielsweise Dialkylamin, Julolidyl, Diarylamin, Alkylarylamin, Diheterocyclylamin, Diheteroalkylamin, Alkoxy, Aryloxy, Alkylmercaptyl, Arylmercaptyl, Alkyl, Sililyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogenocycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Trialkylsililylalkinyl oder Styryl.
- 15 Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei erfindungsgemäßer Verwendung der offenbarten heterocyclischen Verbindungen ein wesentlich stärkerer und/oder stabilerer Dotand als bei bisher bekannten Donorverbindungen vorliegt, wobei die heterocyclischen Radikale und Diradikale, deren Dimere, Oligomere, Dispiroverbindungen oder Polyzyklen in neutraler Form als ein n-Dotand gegenüber einem organischen halbleitenden Matrixmaterial eingesetzt
- 20 werden. Insbesondere wird die Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten bei erfindungsgemäßer Verwendung 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 offenbarten heterocyclischen Verbindungen in einer dotierten Schicht die den jeweiligen heterocyclischen Radikalen und Diradi-
- 25 kalen zugehörigen Kationen gebildet werden, insbesondere durch den Transfer von mindestens einem Elektron vom jeweiligen heterocyclischen Radikal und Diradikal, dessen Dimer, Oligomer, Dispiroverbindung oder Polyzyklus auf das umgebende Matrixmaterial. Ebenso werden dabei Anionen des Matrixmaterials gebildet, die auf dem Matrixmaterial beweglich sind.
- 30 Auf diese Weise gewinnt das Matrixmaterial eine Leitfähigkeit, die gegenüber der Leitfähig-

keit 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
5 Dotierung läßt sich die Leitfähigkeit solcher Matrixmaterialien auf größer 10^{-8} S/cm, häufig $> 10^{-6}$ S/cm erhöhen. Dies gilt insbesondere für Matrixmaterialien, die ein Reduktionspotential von kleiner als -1 V vs. Fc/Fc⁺, bevorzugt kleiner -1.7 V vs. Fc/Fc⁺, insbesondere kleiner -2.1 V vs. Fc/Fc⁺ zeigen. Die Angabe Fc/Fc⁺ bezieht sich auf das Redoxpaar Ferrocen/ Ferrocenium, das als Referenz in einer elektrochemischen Potentialbestimmung, zum Beispiel Zykel-
10 voltammetrie eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß wurde ferner festgestellt, daß die beschriebenen heterocyclischen 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, oder als Halbleiterschicht in
15 elektronischen Bauelementen eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäße Verwendung ermöglicht eine photo- bzw. lichtinduzierte irreversible Dotierung von organischen Halbleitern mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verwendung, insbesondere die Erzeugung der genannten Radikale und Diradikale durch Spaltung ihrer Dimere bzw. Oligomere oder Dispiroverbindungen mittels elektromagnetischer Strahlung und eine nachfolgende irreversible Dotie-
20 rung von n-leitenden Halbleitern. Bei erfindungsgemäßer Verwendung stellen die beschriebenen heterocyclischen Verbindungen vorzugsweise isolierte Moleküle dar, die somit bevorzugt in der jeweiligen halbleitenden Schicht als isolierte Moleküle vorliegen, die nicht durch chemische Bindungen untereinander und/oder an eine Matrix oder an eine andere Komponente fixiert sind. Die erfindungsgemäßen Dotanden weisen eine überraschend hohe Stabilität in
25 Bezug auf ihre Reaktivität mit der Atmosphäre auf.

Syntheseverfahren

Die Radikale, Diradikale und Derivate derselben lassen sich nach bekannten Verfahren synthetisieren, teilweise sind sie auch kommerziell erhältlich. Die Synthese solcher Verbindungen ist beispielsweise in folgenden Literaturstellen beschrieben, die hiermit jeweils vollum-

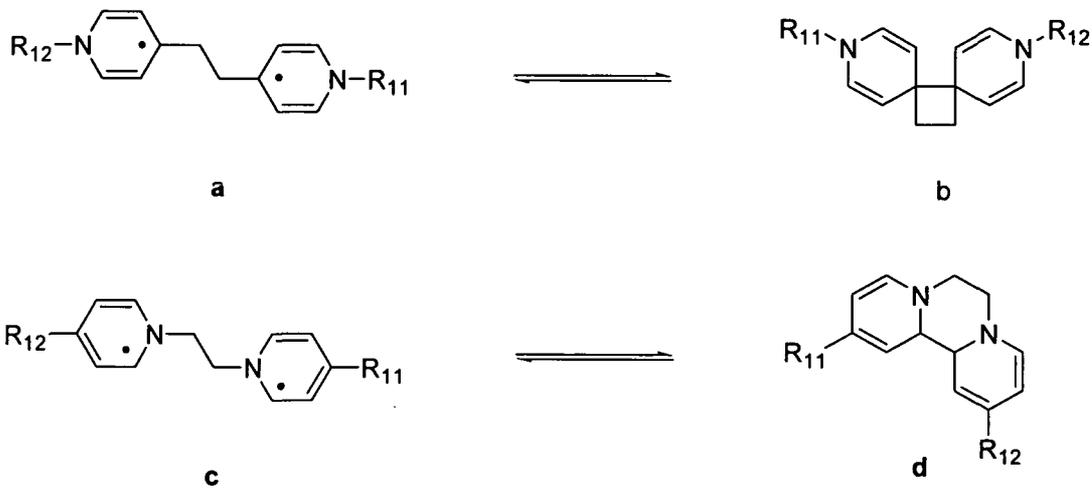
fänglich als Referenz in der Anmeldung mit eingeschlossen sind. Es versteht sich, dass die genannten Literaturstellen nur beispielhaft angegeben sind.

Benzimidazole können unter anderem leicht aus o-Phenylendiamin und entsprechenden Carbonsäurederivaten M.R. DeLuca, S.M.Kerwin *Tetrahedron* **53** 457-64 (1997) oder Aldehyden (M.Curini et al. *Synlett* **10** 1832-4 2004) synthetisiert werden. Siehe auch: M.R.Grimmett „Imidazole and Benzimidazole Synthesis“ Academic Press; Harcourt Brace & Company, Publishers, London, San Diego, New York, Boston. o-Phenylendiamine sind käuflich oder beispielsweise nach der Methode von Suschitsky et al., *J.C.S.Chem. Comm.* 1977 189-90, darstellbar. Eine Darstellung von Benzthiazolen kann in Analogie über die o-Mercaptoaniline dargestellt werden.

Perarylierte Imidazole lassen sich nach H.Baumgärtel et al. aus Benzoinen, Anilinen und Benzoessäurechlorid herstellen (*Ber. Bunsenges.* (1972) 76/2 94-100; *Chem. Ber.* (1968) 101 3504).

Die Alkylierungen der bzw. des N-Atoms in den heterocyclischen Fünfringen gelingt mit Dimethyl- bzw. Diethylsulfat in Gegenwart von Basen, H. Quast, E. Schmitt *Chem. Ber.* 101 4012-14 (1968) oder mit Alkylhalogeniden. Die entsprechenden kationischen Produkte (Heteroarenium-Verbindungen) können als Perchlorat, Tetrafluoroborat, Halogenid, Tetraphenylborat oder Hexafluorophosphat isoliert werden.

Die oben genannten Radikale lassen sich chemisch mittels Alkalimetallen bzw. den Alkalimetallamalgamen oder elektrochemisch aus den entsprechenden heteroaromatischen Kationen durch Reduktion herstellen, T.Muramatsu et al. *Chemistry Letters* **1996** 151-2; Pragst et al. *J. Electroanal. Chem.*, 180 **1984** 141-56; V.Wintgens, J.Pouliquen, J.Kossanyi, *New J.Chem.* **1986** 10/6 345-50. In der Regel dimerisieren bzw. polymerisieren die Radikale jedoch rasch oder bilden Dispiroverbindungen **b** sowie Tricyclen **d**, T.Muramatsu, A.Toyota, M.Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127 4572-3; T.Muramatsu, Y.Ikegami, K.Hanaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989** 111 5782-7. Die Lage des Gleichgewichtes hängt auch von der Länge und Art der Brücke und damit der Ringspannung, sowie dem energetischen Zustand insbesondere der Temperatur ab.

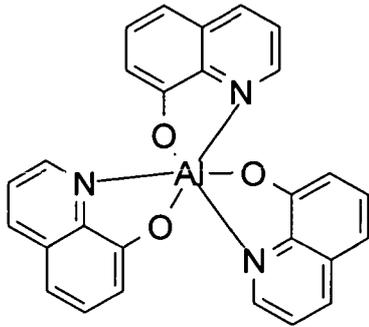


Bis-[3-methyl-2-alkyl-1,2-dihydro-benzthiazolyl-(2)]-und Bis-[3-methyl-2-aryl-1,2-dihydro-benzthiazolyl-(2)]-Verbindungen lassen sich direkt über Benzthiazoliumsalze und entsprechende Grignard-Verbindungen darstellen, A.Kinya; S, Hiroaki; I. Naoki; Bull. Chem. Soc. Japan (1979) 52/1 156-9.

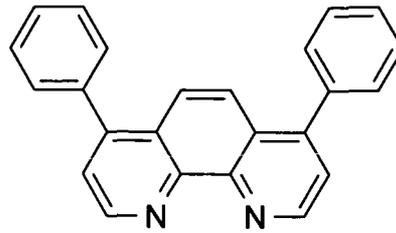
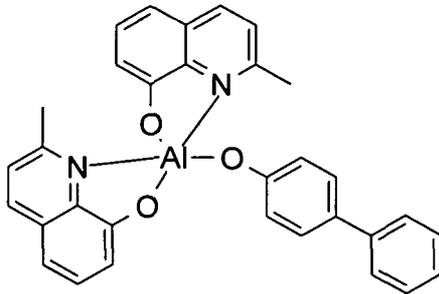
Einige besonders stabile Radikale, z.B. Pyridylradikale, lassen sich auch so isolieren, W.M.Schwarz, E.M, Kosower, I.Shain, J. Am.Chem.Soc. 33 3164 (1961)

Dotierung

Als n-dotierbare Matrixmaterialien können unter anderem Quinolinatokomplexe, beispielsweise des Aluminiums oder anderer Hauptgruppenmetalle, wobei der Quinolinatoligand auch substituiert sein kann, eingesetzt werden. Insbesondere kann das Matrixmaterial Tris(8-hydroxy-quinolinato)-aluminium sein. Auch andere Aluminiumkomplexe mit O- und/oder N-Donoratomen können gegebenenfalls eingesetzt werden.



tris (8-hydroxy-quinolinato)-aluminium

BPhen= bathophenanthroline
(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline)
C₂₄H₁₆N₂

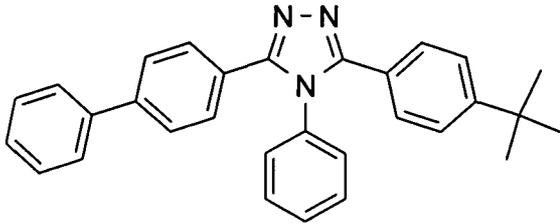
Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenyl-phenolato)-aluminium-(III)

Die Quinolinatokomplexe können beispielsweise einen, zwei oder drei Quinolinatoliganden enthalten, wobei die anderen Liganden vorzugsweise mit O- und/oder N-Donoratomen an das
5 Zentralatom komplexieren, wie beispielsweise obenstehender Al-Komplex.

Als Matrixmaterial können auch Phenanthroline eingesetzt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Insbesondere kann Bphen als Matrixmaterial eingesetzt werden.

Als Matrixmaterial können auch Heteroaromaten wie insbesondere Triazole eingesetzt werden, gegebenenfalls auch Pyrrole, Imidazole, Triazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine und
10

dergleichen. Die Heteroaromaten sind vorzugsweise substituiert, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Insbesondere kann untenstehendes Triazol als Matrixmaterial eingesetzt werden.



3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole

C₃₀H₂₇N₃

- 5 Vorzugsweise besteht das verwendete Matrixmaterial vollständig aus einem Metallphthalocyanin-Komplex, insbesondere ZnPc, einem Porphyrin-Komplex, oder einem Buckminsterfulleren, insbesondere Fulleren C₆₀.

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
 10 geeignete andere organische Matrixmaterialien verwendet werden können, die halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Dotierungskonzentration

Vorzugsweise liegt der Dotand in einer Dotierungskonzentration von $\leq 1:1$ zu dem Matrixmolekül bzw. der monomeren Einheit eines polymeren Matrixmoleküls vor, vorzugsweise in
 15 einer Dotierungskonzentration von 1:2 oder kleiner, besonders bevorzugt von 1:5 oder kleiner oder 1:10 oder kleiner. Die Dotierungskonzentration kann sich 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 betragen, beispielsweise in dem Bereich von 1:10 bis 1:100 oder 1:25 bis 1:50, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Durchführung der Dotierung

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

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

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. Die Auswahl solcher Precursor-Verbindung kann sich danach richten, dass der Dotand in dieser Verbindung nicht als Radikal vorliegt. Dies kann die Handhabbarkeit des Dotanden verbessern. Die Bestrahlung kann mittels elektromagnetischer Strahlung, insbesondere sichtbarem Licht, UV-

Licht oder IR-Licht erfolgen, beispielsweise jeweils Laserlicht, oder auch durch andere Strahlungsarten. Durch die 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.

Auf diese Weise können somit n-dotierte Schichten von organischen Halbleitern hergestellt werden, die vielfältig einsetzbar sind.

Halbleitende Schicht

Mittels der erfindungsgemäß verwendeten elektronenreichen Radikale, Diradikale und deren Derivate können halbleitende Schichten erzeugt werden, die gegebenenfalls eher linienförmig ausgebildet sind, wie z.B. als Leitfähigkeitspfade, Kontakte oder dergleichen. Die Verbindungen können hierbei als n-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 Dotanden auch im wesentlichen in reiner Form vorliegen, beispielsweise als reine Schicht.

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.

Vorzugsweise werden die genannten elektronenreichen Radikale, Diradikale und Derivate erfindungsgemäß als n-Dotanden eingesetzt, z.B. in einem Verhältnis $\leq 1 : 1$ oder $\leq 1 : 2$.
5 Mittels der erfindungsgemäß als n-Dotanden eingesetzten elektronenreichen Verbindungen können beispielsweise bei der Verwendung von Fulleren C_{60} 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^{-1} S/cm. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von höher 10^{-8} S/cm
10 erzielt, beispielsweise 10^{-6} S/cm. Bisher war es nicht möglich, diese Matrix mit organischen Donoren zu dotieren, da das Reduktionspotential der Matrix zu gering ist. Die Leitfähigkeit von undotiertem Phthalocyanin-Zink beträgt hingegen maximal 10^{-10} S/cm.

Es versteht sich, dass die Schicht oder das Gebilde mit den Dotanden jeweils ein oder mehrere verschiedene derartige elektronenreiche Radikale, Diradikale und Derivate enthalten kann.

15 Elektronisches Bauelement

Unter Verwendung der beschriebenen Verbindungen zur Herstellung n-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 n-dotierten organischen Halbleiterschicht hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung werden von dem Begriff „elektronische Bauelemente“
20 auch optoelektronische Bauelemente mit umfasst. Durch die 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
25 verbessert und/oder die Verbesserung der Ladungsträgerinjektion von Kontakten in die dotierte Schicht erreicht werden.

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 elektronenreichen Radikale und deren Derivate hergestellt sind.

In dem elektronischen Bauelement kann eine n-dotierte Schicht auf Basis eines organischen Matrixmaterials beispielsweise in folgenden Schichtstrukturen vorliegen, wobei vorzugsweise die Basismaterialien oder Matrixmaterialien der einzelnen Schichten jeweils organisch sind:

M-i-n: Metall-Isolator-n-dotierter Halbleiter, wobei die Schicht M den Metallgrundkontakt bildet und beispielsweise ITO, Au, Ag, Al usw. sein kann. Der Deckkontakt bildet mit der n-dotierten Schicht einen ohmschen Kontakt und kann beispielsweise aus Al bestehen. Die Schicht „i“ steht für eine undotierte Schicht.

n-i-M: es gelten die Ausführungen zur M-i-n Struktur, im Unterschied hierzu ist jedoch der ohmsche Kontakt auf dem Substrat vorgesehen.

p-i-n: p-dotierter Halbleiter–Isolator-n-dotierter Halbleiter,

n-i-p: n-dotierter Halbleiter–Isolator-p-dotierter Halbleiter.

„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.

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

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.

Mit Hilfe der beschriebenen n-Dotanden können insbesondere organische Dioden vom Typ Metall-Isolator-n-dotierte Halbleiter (min) oder auch gegebenenfalls vom pin-Typ hergestellt werden, beispielsweise auf der Basis von Phthalozyaninzink. Diese Dioden zeigen ein Rektifizierungsverhältnis von 10^5 und höher. Ferner können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dotanden 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), und wobei für das n-dotierte Halbleitermaterial ein beschriebenes elektronenreiches Radikal oder dessen Derivat eingesetzt wird.

Die elektronenreichen Radikale und Derivate können erfindungsgemäß 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.

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.

Anwendungsbeispiele

Es werden ein äußerst elektronenreiches Radikal oder dessen Oligomer, vorzugsweise Dimer, sowie Diradikale bzw. deren Dispiroverbindungen und Tricyclen bereitgestellt.

Das vorgelegte Radikal, Dimer, Oligomer oder die Dispiroverbindung sowie der Tricyclus wird gleichzeitig mit dem Matrixmaterial verdampft. Gemäß dem Ausführungsbeispiel ist das

Matrixmaterial jeweils Phthalocyanin-Zink oder Fulleren C₆₀. Der n-Dotand und Matrixmaterial können derart verdampft werden, dass die auf einem Substrat in einer Vakuumverdampfungsanlage niedergeschlagene Schicht ein Dotierungsverhältnis von n-Dotand zu Matrixmaterial von 1:10 aufweist.

- 5 Die jeweils mit dem n-Dotanden dotierte Schicht des organischen Halbleitermaterials ist auf einer ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) aufgebracht, welche auf einem Glassubstrat angeordnet ist. Nach Aufbringung der n-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
- 10 sogenannten invertierten Schichtaufbau haben kann, wobei die Schichtenabfolge ist: Glassubstrat – Metallkathode -n-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. Am Ende des Verdampfungsvorganges wurden einige Devices mit UV-Strahlung belichtet, wonach ein irreversibler Leit-
- 15 fähigkeitsanstieg festgestellt werden konnte. Hier können beispielsweise Halogenlampen oder Quecksilberdrucklampen zum Einsatz kommen.

Beispiel 1:

Das neutrale Dimer 1,1',2,2',4,4',6,6'-Octamethyl-4,4'-bis[1,4-dihydropyridinyl-(4)] wurde zur Dotierung von ZnPc als Matrixmaterial verwandt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von

20 Matrix und Dotand mit ZnPc hergestellt. Das Reduktionspotential von ZnPc beträgt ca. -1.3V vs. Fc/Fc⁺.

Die Leitfähigkeit betrug $9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$.

Beispiel 2:

Das Fulleren C60 wurde mit dem 1,3-Di-(4-anisyl)-2,4,5-triphenylimidazolyl-Radikal im Verhältnis 10:1 dotiert. Die Leitfähigkeit lag bei $2 \times 10^{-5} \text{S/cm}$. Das Reduktionspotential von C60 beträgt ca. -1.0V vs. Fc/Fc^+ .

5 Beispiel 3:

Das neutrale Dimer 2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-4,4'-bi-4H-pyran wurde durch konventionelle Verfahren hergestellt.

Das Dimer wurde dann mit C60 als Matrixmaterial in eine Verdampferquelle gefüllt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch
10 Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit C60 hergestellt.

Die Leitfähigkeit lag bei $3 \times 10^{-5} \text{S/cm}$.

Beispiel 4:

Das neutrale Dimer Bis-[1,2,3-trimethyl-1,2-dihydro-benzimidazolyl-(2)] wurde durch konventionelle Verfahren hergestellt.

15 Das Dimer wurde dann mit ZnPc als Matrixmaterial in eine Verdampferquelle gefüllt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit ZnPc hergestellt.

Die Leitfähigkeit lag bei $6 \times 10^{-4} \text{S/cm}$.

Beispiel 5:

Das neutrale Dimer Bis-[1,2,3-trimethyl-1,2-dihydro-benzimidazolyl-(2)] wurde durch konventionelle Verfahren hergestellt.

Das Dimer wurde dann mit C60 als Matrixmaterial in eine Verdampferquelle gefüllt. Dotierte
5 Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit C60 hergestellt.

Die Leitfähigkeit lag bei $2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$.

Beispiel 6:

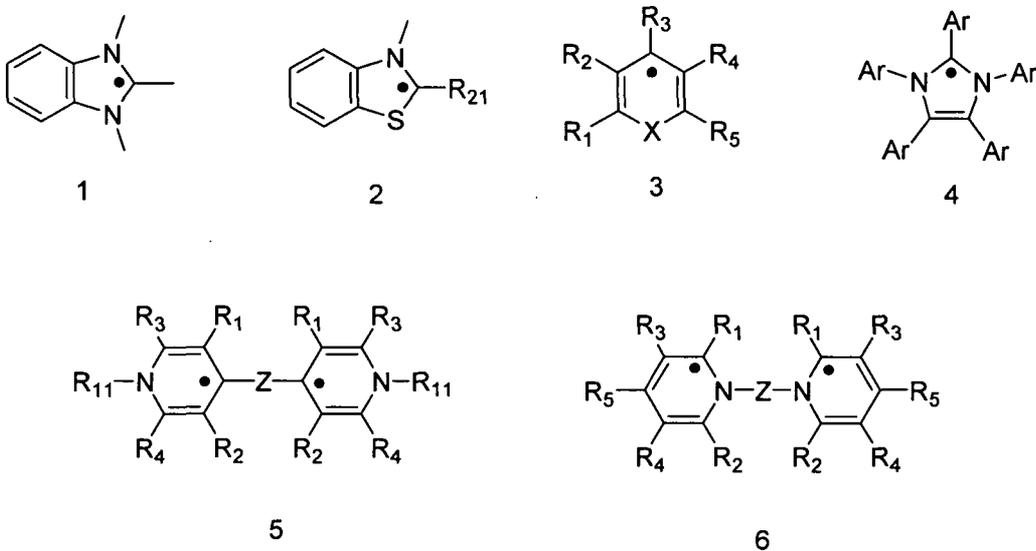
Das neutrale Dimer Bis-[1,2,-dimethyl-1,2-dihydro-benzthiazolyl-(2)] wurde durch konventionelle Verfahren hergestellt. Das Dimer wurde dann mit C60 als Matrixmaterial in eine Verdampferquelle gefüllt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit C60 hergestellt.
10

Die Leitfähigkeit lag bei $3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$.

15 Die in der vorstehenden Beschreibung und 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.

Ansprüche

1. Verwendung von heterocyclischem Radikal oder Diradikal, deren Dimeren, Oligome-
ren, Polymeren, Dispiroverbindungen und Polycyclen als Dotand zur Dotierung eines
organischen halbleitenden Matrixmaterials, als Blockerschicht, als Ladungsinjektions-
schicht, als Elektrodenmaterial, als Speichermaterial oder als Halbleiterschicht selbst
5 in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, dadurch gekennzeichnet,
daß das heterocyclische Radikal oder Diradikal eine Struktur gemäß der folgenden
Formel aufweist:



10

wobei X = O, S oder NR₁₁ ist; Z Alkyl, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, ist; Ar unabhängig
voneinander Phenyl, Anisyl oder Tosyl ist; R₁-R₉ und R₁₁ unabhängig ausgewählt sind
aus, substituiert oder unsubstituiert, Aryl, Heteroaryl, Heterocyclyl, Diarylamin, Dihe-
teroarylamin, Dialkylamin, Heteroarylalkylamin, Arylalkylamin, H, Cycloalkyl, Halo-
gencycloalkyl, Spiroverbindung, Heterocycloalkyl, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Trialkyl-
silyl, Triarylsilyl, Halogen, Styryl, Alkoxy, Aryloxy, Thioalkoxy, Thioaryloxy, Silyl
15 und Trialkylsilylalkinyl, oder R₁₋₉ und R₁₁, allein oder in Kombination, Teil eines
Ringsystems, (hetero)aliphatisch oder (hetero)aromatisch, sind; und R₂₁ Methyl, Ethyl,
Butyl, Phenyl, 4-Tosyl, 4-Anisyl oder 4-Chlorphenyl ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 - R_9 und R_{11} ausgewählt sind aus, substituiert oder nicht substituiert, Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthranyl, Thienyl, Imidazolyl, Pyrrolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Oxazolyl, Piperidyl, Pyrrolidyl, Morpholyl und Thiomorpholyl.
- 5 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polycyclus ein Tricyclus ist.
4. Organisches halbleitendes Material enthaltend zumindest eine organische Matrixverbindung und einen Dotanden, dadurch gekennzeichnet, daß als Dotand zumindest eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 verwendet wird.
- 10 5. Organisches halbleitendes Material nach Anspruch 4, 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 1:100.000, bevorzugt 10:1 und 1:1000, besonders bevorzugt 1:1 und 1:100, beträgt.
- 15 6. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement mit einem elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, daß für den elektronisch wirksamen Bereich zumindest eine Verbindung der Ansprüche 1 bis 3 verwendet wird.
7. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronisch wirksame Bereich ein organisches halbleitendes
20 Matrixmaterial aufweist, welches mit zumindest einem Dotanden zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften des halbleitenden Matrixmaterials unter Verwendung zumindest einer Verbindung der Ansprüche 1 bis 3 dotiert wird.
8. Elektronisches oder optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 6 oder 7 in Form einer organischen Licht-emittierenden Diode, einer photovoltaischen Zelle, einer or-

ganischen Solarzelle, einer organischen Diode, eines organischen Feldeffekttransistors oder eines photoinitierten bzw. magnetischen Speichers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002359A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/00

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	VAID T P ET AL: "Investigations of the 9,10-diphenylacridyl radical as an isostructural dopant for the molecular semiconductor 9,10-diphenylanthracene" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 15, no. 22, 7 October 2003 (2003-10-07), pages 4292-4299, XP002355671 ISSN: 0897-4756 figure 2	1-8
X	US 2005/072971 A1 (MARROCCO MATTHEW L ET AL) 7 April 2005 (2005-04-07) paragraph [0074]	1-8
	----- -/-- -----	

 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

10 May 2007

Date of mailing of the international search report

24/05/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolfbauer, Georg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002359

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	V. WINTGENS ET AL.: "REDUCTION OF PYRYLIUM SALTS: STUDY BY ESR AND UV-VISIBLE SPECTROSCOPY, OF THE REVERSIBLE DIMERIZATION OF THE PYRANLY RADICAL" NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 10, no. 6, 1986, pages 345-350, XP008068094 cited in the application the whole document -----	1
A	T. MURAMATSU ET AL.: "Preparation and Properties of a Novel Heterocyclic Dispiro Compound, 3,10-Diaza-N,N-dimethyldispiro[5.0.5.3]pen tadeca-1,4,8,11-tetraene" CHEMISTRY LETTERS, 1996, pages 151-152, XP008068093 cited in the application the whole document -----	1
A	US 2005/061232 A1 (WERNER ANSGAR ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) the whole document -----	1
A	US 5 922 396 A (THOMPSON ET AL) 13 July 1999 (1999-07-13) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/002359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005072971 A1	07-04-2005	DE 112004001858 T5 WO 2005034199 A2	10-08-2006 14-04-2005
US 2005061232 A1	24-03-2005	CA 2476168 A1 CN 1591926 A DE 10338406 A1 EP 1508903 A2 JP 2005063960 A KR 20050020663 A	18-02-2005 09-03-2005 24-03-2005 23-02-2005 10-03-2005 04-03-2005
US 5922396 A	13-07-1999	US 5811833 A	22-09-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	VAID T P ET AL: "Investigations of the 9,10-diphenylacridyl radical as an isostructural dopant for the molecular semiconductor 9,10-diphenylanthracene" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 15, Nr. 22, 7. Oktober 2003 (2003-10-07), Seiten 4292-4299, XP002355671 ISSN: 0897-4756 Abbildung 2	1-8
X	US 2005/072971 A1 (MARROCCO MATTHEW L ET AL) 7. April 2005 (2005-04-07) Absatz [0074]	1-8

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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Mai 2007	24/05/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Wolfbauer, Georg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	V. WINTGENS ET AL.: "REDUCTION OF PYRYLIUM SALTS: STUDY BY ESR AND UV-VISIBLE SPECTROSCOPY, OF THE REVERSIBLE DIMERIZATION OF THE PYRANLY RADICAL" NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, Bd. 10, Nr. 6, 1986, Seiten 345-350, XP008068094 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	T. MURAMATSU ET AL.: "Preparation and Properties of a Novel Heterocyclic Dispiro Compound, 3,10-Diaza-N,N-dimethyldispiro[5.0.5.3]pen tadeca-1,4,8,11-tetraene" CHEMISTRY LETTERS, 1996, Seiten 151-152, XP008068093 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 2005/061232 A1 (WERNER ANSGAR ET AL) 24. März 2005 (2005-03-24) das ganze Dokument	1
A	US 5 922 396 A (THOMPSON ET AL) 13. Juli 1999 (1999-07-13) das ganze Dokument	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/002359

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005072971 A1	07-04-2005	DE 112004001858 T5 WO 2005034199 A2	10-08-2006 14-04-2005
US 2005061232 A1	24-03-2005	CA 2476168 A1 CN 1591926 A DE 10338406 A1 EP 1508903 A2 JP 2005063960 A KR 20050020663 A	18-02-2005 09-03-2005 24-03-2005 23-02-2005 10-03-2005 04-03-2005
US 5922396 A	13-07-1999	US 5811833 A	22-09-1998