



(10) **DE 10 2019 004 310 B4** 2023.01.26

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2019 004 310.3**
(22) Anmeldetag: **18.06.2019**
(43) Offenlegungstag: **24.12.2020**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.01.2023**

(51) Int Cl.: **H10K 85/00** (2023.01)
B82B 3/00 (2006.01)
H10K 30/00 (2023.01)
H10K 50/00 (2023.01)
H10K 10/00 (2023.01)
H10N 10/856 (2023.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Karlsruher Institut für Technologie, 76131
Karlsruhe, DE**

(74) Vertreter:
**Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB,
80639 München, DE**

(72) Erfinder:
**Ebenhoch, Bernd, Dr., 76227 Karlsruhe, DE;
Koppitz, Manuel, 89073 Ulm, DE; Cid, Ingrid Amer,
Drongen, BE; Jaeger, Lukas, 76131 Karlsruhe, DE;
Colsmann, Alexander, 76135 Karlsruhe, DE**

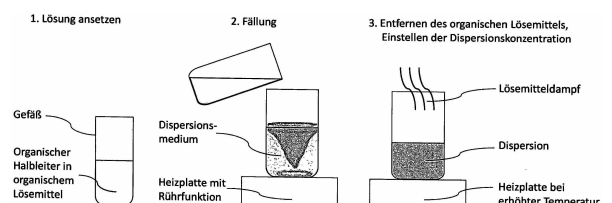
(56) Ermittelter Stand der Technik:

**GÄRTNER, Stefan: Organische Nanopartikel
zum Aufbau photoaktiver Schichten Organischer
Solarzellen. In: KIT Scientific Publishing,
Karlsruhe (2017)**

**HAN, X. [et al.]: Enhanced performance of
inverted organic solar cell by a solution-based
fluorinated acceptor doped P3HT:PCBM layer. In:
Org. Electron. Vol. 14, 2013, S. 1116–1121.**

(54) Bezeichnung: **Synthese und Stabilisierung organischer Halbleiternanopartikel durch geringe elektrische Dotierung**

(57) Hauptanspruch: Nanopartikeldispersion, umfassend
(i) mindestens ein Dispersionsmedium und
(ii) Nanopartikel, welche mindestens ein organisches Halbleitermaterial und mindestens ein Dotierungsmittel enthalten, wobei das Dotierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 20 mol% bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials vorliegt und die Nanopartikel einen absoluten Betrag des Zeta-Potentials von 20 mV oder mehr aufweisen.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Nanopartikeldispersion, umfassend mindestens ein Dispersionsmedium und Nanopartikel, wobei die Nanopartikel mindestens ein organisches Halbleitermaterial und mindestens ein Dotierungsmittel enthalten.

[0002] Organische Halbleitermaterialien sind auf organischen Verbindungen beruhende Halbleitermaterialien, welche in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz kommen, wie etwa in organischen Leuchtdioden, organischen Transistoren, organischen Photodetektoren, organischen thermoelektrischen Generatoren oder organischen Solarzellen. Die organischen Halbleitermaterialien werden üblicherweise durch Vakuumsublimation oder aus organischen Lösungsmitteln durch Druckprozesse verarbeitet. Druckprozesse sind hierbei aufgrund ihres geringeren Materialverbrauchs sowie ihres geringen Energiebedarfs von Vorteil. Allerdings sind die verwendeten Lösungsmittel meist weder umweltfreundlich noch gesundheitsverträglich. Um die organischen Halbleitermaterialien auch in umweltfreundlichen und gesundheitsverträglichen Flüssigkeiten bereitzustellen, können die organischen Halbleitermaterialien in Form von Nanopartikeln in Medien wie Wasser oder Alkoholen dispergiert werden (S. Gärtner et al., Adv. Mater. 2014, 26 (38), 6653-6657; S. Gärtner et al., Nanoscale 2016, 8 (12), 6721-6727).

[0003] Bislang ist die Herstellung von Nanopartikeldispersionen jedoch technisch aufwändig und auf einige wenige Materialien beschränkt. Bei der Herstellung der Nanopartikel bereitet insbesondere die Stabilisierung der dispergiert vorliegenden Nanopartikel Probleme. Grundsätzlich sorgt eine elektrostatische Abstoßung für die Stabilität der Nanopartikel (D. Hanaor et al., J. Eur. Ceram. Soc. 2012, 32(1), 235-244). Ist die Ladung der Nanopartikel jedoch zu gering, so stoßen sich die Nanopartikel nicht ausreichend voneinander ab, was innerhalb kurzer Zeit zu einer Aggregation der Nanopartikel im Dispersionsmedium führt. Hierdurch sind die Nanopartikeldispersionen in der Regel nicht mehr für den Einsatz in den vorstehenden Anwendungen geeignet.

[0004] Im Stand der Technik ist eine Vielzahl von verschiedenen Ansätzen zur Stabilisierung von Nanopartikeln beschrieben. Am weitesten verbreitet ist die Zugabe von amphiphilen Stabilisatoren, wie etwa Tensiden mit einer polaren und einer unpolaren Gruppe, um die Nanopartikel in Mizellen einzuschließen (K. Landfester et al., Adv. Mater. 2002, 14(9), 651-655; S. Ulum et al., Nano Energy 2013, 2(5), 897-905; S. Gärtner, „Organische Nanopartikel zum Aufbau photoaktiver Schichten Organischer Solarzellen“, Dissertation, Karlsruher Institut für Technolo-

gie, 2016). Ferner können auch langkettige Moleküle als stabilisierende Liganden an die Oberfläche der Nanopartikel synthetisiert werden, wobei diese durch ihre Sterik verhindern, dass sich die Nanopartikel zu nahe kommen und somit aggregieren können (Z.-M. Dang et al., J. Colloid Interface Sci. 2008, 322 (2), 491-496). Weiterhin kommt zur Stabilisierung der Nanopartikel auch eine Dispersion in Säuren oder Basen in Frage. Aufgrund der Polarität des sauren oder basischen Mediums kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung (D. Hanaor et al., J. Eur. Ceram. Soc. 2012, 32(1), 235-244). Schließlich existieren noch Konzepte zur Nanopartikelsynthese, bei denen mit Hilfe starker Akzeptoren, wie etwa Tetracyanochinodimethan (TCNQ), geladene anorganische oder organische Komplexe gebildet werden. Beispielhaft sind hier Kupfer:Tetracyanochinodimethan (Cu:TCNQ) und Tetrathiafulvalen:Tetracyanochinodimethan (TTF:TCNQ) genannt (D. de Caro et al., New J. Chem. 2011, 35(6), 1315-1319; T. Onodera et al., CrystEngComm 2012, 14(22), 7586-7589).

[0005] Den vorstehend beschriebenen Ansätzen ist jedoch gemein, dass sie allesamt gewisse Nachteile aufweisen. So führen einige dieser Ansätze zu einer starken Modifizierung der Nanopartikeloberfläche. Wenn die Nanopartikel aus der Flüssigphase abgetrennt werden, verbleiben nicht selten Rückstände der Stabilisatoren auf der Oberfläche der Nanopartikel, was sich negativ auf deren elektrische Leitfähigkeit auswirken kann. Die Verwendung von stabilisierenden Liganden, welche an die Nanopartikeloberfläche synthetisiert werden, verhindert weitgehend die Injektion von Ladungsträgern in die Nanopartikel. Eine derartige Modifizierung der Oberfläche ist insbesondere bei der Anwendung der Nanopartikel in optoelektronischen Bauteilen unerwünscht. In sauren oder basischen Dispersionsmedien werden Ladungen aus dem jeweiligen Dispersionsmedium an die Nanopartikel abgegeben, um auf diese Weise eine Stabilisierung der Nanopartikel zu bewirken. Allerdings verbleiben reaktive Ionen als Rückstand in der Dispersion, welche sich nicht verdampfen lassen. Solch ionische Rückstände, herrührend von den eingesetzten Säuren oder Basen, werden schließlich in die optoelektronischen Bauteile eingebracht, was sich wiederum negativ auf deren elektrische Eigenschaften auswirkt. Weiterhin ist eine Komplexbildung mit Hilfe von starken Akzeptoren bislang nur für Metalle oder kleine organische Moleküle gelungen, welche hochkristalline Ordnungen bilden. Aufgrund des hohen Anteils der Akzeptoren entstehen hierbei hochdotierte elektrisch leitfähige Nanopartikel, welche jedoch keinen halbleitenden Charakter mehr besitzen, sondern vielmehr metallische Eigenschaften aufweisen. Es besteht somit ein Bedarf nach verbesserten Ansätzen, um die vorstehend beschriebenen Probleme zu umgehen, wie sie bei der Herstellung von Nano-

partikeldispersionen organischer Halbleitermaterialien mit Hilfe der im Stand der Technik bekannten Verfahren auftreten.

[0006] Was die Zugabe eines Dotierungsmittels anbelangt, ist aus dem Stand der Technik lediglich bekannt, dass hierdurch etwa die Leistungseigenschaften einer organischen Solarzelle verbessert werden können (X. Han et al., Org. Electron. 2013, 14(4), 1116-1121). Inwiefern sich durch die Zugabe eines Dotierungsmittels die in einer Nanopartikeldispersion enthaltenen Nanopartikel stabilisieren lassen, ist jedoch aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

[0007] Entsprechend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Nanopartikeldispersion auf Basis mindestens eines organischen Halbleitermaterials bereitzustellen, wobei die in der Nanopartikeldispersion enthaltenen Nanopartikel ausreichend stabilisiert sein sollen, sodass eine Aggregation unterbleibt.

[0008] Die vorstehend beschriebene Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelöst. Insbesondere wird erfindungsgemäß eine Nanopartikeldispersion bereitgestellt, umfassend

- (i) mindestens ein Dispersionsmedium und
- (ii) Nanopartikel, welche mindestens ein organisches Halbleitermaterial und mindestens ein Dotierungsmittel enthalten,

wobei das Dotierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 20 mol% bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials vorliegt und die Nanopartikel einen absoluten Betrag des Zeta-Potentials von 20 mV oder mehr aufweisen.

[0009] Die erfindungsgemäße Nanopartikeldispersion weist vorteilhafterweise eine geringe Aggregationsneigung und damit eine erhöhte Stabilität auf. Erreicht wird dies durch die Zugabe eines Dotierungsmittels in vergleichsweise geringer Menge, welches zunächst freie Ladungsträger in dem organischen Halbleitermaterial erzeugt. Auch wenn der genaue Mechanismus der Nanopartikelbildung bislang ungeklärt ist, wird davon ausgegangen, dass während der Bildung der Nanopartikel diese Ladungsträger an das Dispersionsmedium abgegeben werden. Durch die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger in dem organischen Halbleitermaterial wird eine starke Ionisierung der Nanopartikel bewirkt. Auf diese Weise können Nanopartikel auch solcher organischer Halbleitermaterialien in ausreichend stabilisierter Form erhalten werden, welche bislang unzugänglich waren. Da lediglich eine vergleichsweise geringe Dotierung des organischen Halbleitermaterials vorliegt, bleiben dessen optische

und elektrische Eigenschaften nahezu unverändert, wodurch sich die erfindungsgemäße Nanopartikeldispersion besonders für den Einsatz in optoelektronischen Anwendungen, wo sie hohen Anforderungen genügen muss, eignet.

[0010] Die erfindungsgemäße Nanopartikeldispersion, wie vorstehend definiert, umfasst mindestens ein Dispersionsmedium. Folglich kann es sich hierbei um ein einzelnes Dispersionsmedium oder um ein Gemisch zweier oder mehrerer Dispersionsmedien handeln. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das mindestens eine Dispersionsmedium nicht weiter eingeschränkt, solange es eine homogene Phase bildet.

[0011] Bei dem mindestens einen Dispersionsmedium kann es sich etwa um eine Flüssigkeit oder um ein Gemisch mehrerer Flüssigkeiten handeln, in welcher das für die Bildung der Nanopartikel verwendete organische Halbleitermaterial unlöslich ist. Alternativ kann es sich bei dem mindestens einen Dispersionsmedium auch um ein Gas oder um ein Gemisch mehrerer Gase handeln, mit welchem die Nanopartikel ein Aerosol bilden. Der Einfachheit halber wird vorliegend ein solches Aerosol, welches auf einem gasförmigen Dispersionsmedium beruht, ebenfalls als Dispersion bezeichnet.

[0012] In einer Ausführungsform der vorstehend definierten Nanopartikeldispersion ist das mindestens eine Dispersionsmedium aus Wasser, einem Alkohol oder einem Gemisch davon ausgewählt. Grundsätzlich eignet sich hierfür auch jedes andere organische Lösungsmittel, sofern dieses ausreichend polar ist. Die Löslichkeit des organischen Halbleitermaterials in dem Dispersionsmedium sollte hierbei 0,1 g/L oder weniger, bevorzugt 0,01 g/L oder weniger und noch mehr bevorzugt 0,001 g/L oder weniger betragen, wobei die Löslichkeit auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials sowie auf die Gesamtmenge des Dispersionsmediums bezogen ist. Unter der Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials ist die Menge des mindestens einen organischen Halbleitermaterials zu verstehen, d.h. die Menge aller in der erfindungsgemäßen Nanopartikeldispersion vorhandenen organischen Halbleitermaterialien. Entsprechend ist unter der Gesamtmenge des Dispersionsmediums die Menge des mindestens einen Dispersionsmediums zu verstehen, d.h. die Menge aller in der erfindungsgemäßen Nanopartikeldispersion vorhandenen Dispersionsmedien.

[0013] Neben dem mindestens einen Dispersionsmedium umfasst die erfindungsgemäße Nanopartikeldispersion, wie vorstehend definiert, Nanopartikel, welche mindestens ein organisches Halbleitermaterial und mindestens ein Dotierungsmittel enthalten. Weder das mindestens eine organische Halbleiter-

material noch das mindestens eine Dotierungsmittel sind gemäß der vorliegenden Erfindung besonderen Einschränkungen unterworfen.

[0014] In einer Ausführungsform der vorstehend definierten Nanopartikeldispersion ist das mindestens eine organische Halbleitermaterial aus linear oder zweidimensional konjugierten Polymeren, Kohlenwasserstoffketten, organischen Ringsystemen, Organometallkomplexen, organischen dendritischen Molekülen, heterozyklischen Oligomeren und Fullerenen ausgewählt. Grundsätzlich kann neben dem mindestens einen organischen Halbleitermaterial weiterhin auch ein anorganisches Halbleitermaterial vorhanden sein.

[0015] Ohne hierauf beschränkt zu sein, kann es sich bei dem mindestens einen organischen Halbleitermaterial um Polymere wie P3HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)); CAS-Nummer: 104934-50-1), PTB7 (Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl]][3-fluor-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophendiyl]); CAS-Nummer: 1266549-31-8), PBDB-T (Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)-benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophen-4,8-dion)); CAS-Nummer: 1415929-80-4), MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyle]; CAS-Nummer: 138184-36-8), PDY-132 („Super Yellow light-emitting PPV copolymer“, Livlux®, CAS-Nummer: 26009-24-5) oder F8BT (Poly(9,9-dioctylfluoren-alt-benzothiadiazol); CAS-Nummer: 210347-52-7), um Fullerene wie PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-Buttersäuremethylester; CAS-Nummer: 160848-22-6), PC₇₁BM ([6,6]-Phenyl-C₇₁-Buttersäuremethylester; CAS-Nummer: 609771-63-3) oder IC₆₀BA (Inden-C₆₀-Bisaddukt; CAS-Nummer: 1207461-57-1), oder um Gemische der vorstehenden organischen Halbleitermaterialien handeln.

[0016] Das mindestens eine organische Halbleitermaterial weist vorzugsweise eine energetische Lücke zwischen dem höchsten besetzten Zustand (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Zustand (LUMO) von 0,5 bis 4,0 eV auf. Im Falle von organischen Leuchtdioden liegen bevorzugte Bereiche der energetischen Lücke bei 2,5 bis 3,0 eV für eine Emission im blauen Spektralbereich, bei 2,2 bis 2,5 eV für eine Emission im grünen Spektralbereich, bei 2,0 bis 2,2 eV für eine Emission im gelben Spektralbereich und bei 1,8 bis 2,0 eV für eine Emission im roten Spektralbereich. Im Falle von organischen Solarzellen liegt die bevorzugte energetische Lücke im Bereich von 1,0 bis 2,0 eV.

[0017] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist in den Nanopartikeln neben dem mindestens einen organischen Halbleitermaterial ferner mindestens ein Dotierungsmittel enthalten, d.h. das mindestens

eine organische Halbleitermaterial ist mit dem mindestens einen Dotierungsmittel modifiziert. Das mindestens eine Dotierungsmittel kann hierbei aus p-Dotierungsmitteln oder aus n-Dotierungsmitteln ausgewählt sein. Es handelt sich bei dem mindestens einen Dotierungsmittel entsprechend um einen Elektronenakzeptor, welcher zu einer p-Dotierung führt, oder um einen Elektronendonator, welcher zu einer n-Dotierung führt. Um eine p-Dotierung zu erreichen, muss die Elektronenaffinität des Dotierungsmittels höher sein als die Ionisierungsenergie des organischen Halbleitermaterials. Um hingegen eine n-Dotierung zu erreichen, muss die Ionisierungsenergie des Dotierungsmittels geringer sein als die Elektronenaffinität des organischen Halbleitermaterials. Als Mittel zur p-Dotierung, d.h. als Elektronenakzeptor, können, ohne hierauf beschränkt zu sein, beispielsweise Cyanidsalze, Nitrile, Halogene, (poly-)fluorierte Fullerene, (poly-)fluorierte Naphthaline und Naphthalinbisimide eingesetzt werden. Als Mittel zur n-Dotierung, d.h. als Elektronendonator, können, ohne hierauf beschränkt zu sein, beispielsweise Iodidsalze, Benzimidazolradikale, Alkalimetalle und Metallkomplexe eingesetzt werden. Als exemplarisches Dotierungsmittel ist hier noch F₄TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluortetracyanochinodimethan; CAS-Nummer: 29261-33-4) genannt. F₄TCNQ ist ein starker Elektronenakzeptor und kann somit als p-Dotierungsmittel eingesetzt werden. Das mindestens eine Dotierungsmittel, wie es gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist jedoch weder auf die vorstehend genannten Elektronenakzeptoren noch auf die vorstehend genannten Elektronendonatoren beschränkt.

[0018] Erfindungsgemäß wird bei der Dotierung des organischen Halbleitermaterials, etwa mit einem Elektronenakzeptor oder mit einem Elektronendonator, nur eine vergleichsweise geringe Menge des Dotierungsmittels verwendet, was die Halbleitercharakteristik der Nanopartikel nahezu unverändert lässt. Hierdurch ist es möglich, das Dotierungsmittel in geringen Mengen sowohl amorphen oder geordneten (kristallinen) Halbleitern als auch organischen konjugierten Polymeren beizumischen. Bereits bei einer Gesamtmenge des Dotierungsmittels von 0,01 bis 20 mol% bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials wird eine Nanopartikeldispersion erhalten, welche eine geringe Aggregationsneigung und damit eine erhöhte Stabilität aufweist. Handelt es sich bei dem mindestens einen organischen Halbleitermaterial um ein Polymer, bezieht sich die molare Konzentration bzw. der Stoffmengenteil in mol% auf das Molekulgewicht der Wiederholungseinheit.

[0019] Unter der Gesamtmenge des Dotierungsmittels ist hier die Menge des mindestens einen Dotierungsmittels zu verstehen, d.h. die Menge aller in der erfindungsgemäßen Nanopartikeldispersion vorhan-

denen Dotierungsmittel. Abhängig von den jeweils verwendeten organischen Halbleitermaterialien und Dispersionsmedien kann die Gesamtmenge des Dotierungsmittels etwa bei 0,01 bis 0,1 mol%, bei 0,1 bis 0,5 mol%, bei 0,5 bis 1 mol%, bei 1 bis 5 mol%, bei 5 bis 10 mol% oder bei 10 bis 20 mol% liegen. Auch kann die Gesamtmenge des Dotierungsmittels etwa bei 0,1 bis 10 mol% oder bei 0,5 bis 5 mol% liegen.

[0020] Die Nanopartikel der erfindungsgemäßen Nanopartikeldispersion weisen einen absoluten Betrag des Zeta-Potentials von 20 mV oder mehr, bevorzugt von 30 mV oder mehr und noch mehr bevorzugt von 40 mV oder mehr auf, wobei das Zeta-Potential nach oben hin nicht weiter eingeschränkt ist. Das Zeta-Potential, welches ein Maß für die elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel in der Nanopartikeldispersion ist, kann je nach Dotierungsmittel positive oder negative Werte annehmen. Wird als Dotierungsmittel ein Elektronenakzeptor verwendet, d.h. liegt eine p-Dotierung vor, ist das Zeta-Potential der Nanopartikel typischerweise negativ. Wird als Dotierungsmittel hingegen ein Elektronendonator verwendet, d.h. liegt eine n-Dotierung vor, ist das Zeta-Potential der Nanopartikel typischerweise positiv. Für die Stabilität der Nanopartikel ist somit stets der eigentliche Zahlenwert des Zeta-Potentials, also dessen absoluter Betrag, von Bedeutung. Je größer der absolute Betrag des Zeta-Potentials, desto größer die elektrostatische Abstoßung und damit auch die Stabilität der Nanopartikel in der Nanopartikeldispersion. Bereits bei einer vergleichsweise geringen Dotierung, d.h. bei einer Gesamtmenge des Dotierungsmittels von 0,01 bis 20 mol% bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials, sind der absolute Betrag des Zeta-Potentials und damit die elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel ausreichend groß, um eine Aggregation der Nanopartikel zu verhindern. Als Untergrenze für das Zeta-Potential wird hierbei ein Wert von $|\pm 20|$ mV angegeben, dem die Nanopartikel der erfindungsgemäßen Nanopartikeldispersion genügen. Bestimmt wird das Zeta-Potential der Nanopartikel geeigneterweise mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung, wie nachstehend näher beschrieben.

[0021] Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Nanopartikeldispersion mit einem kohärenten Laser bestrahlt und die Streuintensität wird über einen vorgegebenen Zeitraum gemessen. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung der Nanopartikel entsteht eine zeitliche Änderung der Interferenz und damit auch der gemessenen Intensität. Durch zeitliche Korrelation der Streuintensität lassen sich die Geschwindigkeit der Nanopartikel sowie ihr hydrodynamischer Durchmesser bestimmen. Beim Anlegen eines externen elektrischen Wechselfeldes wird die Brown'sche Molekularbewegung der Nanopartikel in

der Dispersion durch eine Driftbewegung überlagert. Diese hängt von der Ladung der Nanopartikel ab und kann mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des Zeta-Potentials der Nanopartikel herangezogen werden. Das Zeta-Potential spiegelt somit die Ladung der Nanopartikel und deren Coulomb'sche Abstoßung wider. Das Verfahren zur Bestimmung des Zeta-Potentials ist standardisiert (ISO 13099-2:2012).

[0022] Die Nanopartikel der erfindungsgemäßen Nanopartikeldispersion lassen sich weiterhin durch ihre mittlere Partikelgröße, d.h. den mittleren Nanopartikeldurchmesser, ausgedrückt durch den Z-Average, sowie durch ihren Polydispersionsindex näher beschreiben. Typischerweise weisen die Nanopartikel einen Z-Average von 300 nm oder weniger, bevorzugt von 200 nm oder weniger und noch mehr bevorzugt von 100 nm oder weniger auf. Was die Untergrenze des Z-Average anbelangt, ist die erfindungsgemäße Nanopartikeldispersion nicht weiter eingeschränkt. Unterschreitet der Z-Average einen Wert von 10 nm, treten Quanteneffekte auf, welche die Eigenschaften, insbesondere die Energie der Zustände und die Absorptions- und Emissionsspektren, verändern. Diese Quanteneffekte lassen sich in organischen Leuchtdioden und organischen Solarzellen sogar zielgerichtet einsetzen. In diesem Fall etwa beträgt der Z-Average der Nanopartikel von 1 bis 10 nm und bevorzugt von 2 bis 5 nm.

[0023] Weiterhin weisen die Nanopartikel typischerweise einen Polydispersionsindex von 0,5 oder weniger, bevorzugt von 0,3 oder weniger und noch mehr bevorzugt von 0,2 oder weniger auf. Der Polydispersionsindex (PDI) ist ein Maß für die Verteilung der Partikelgröße. Je geringer der PDI, desto schmaler die Verteilung. Was die Untergrenze des Polydispersionsindex anbelangt, ist die erfindungsgemäße Nanopartikeldispersion nicht weiter eingeschränkt.

[0024] Die mittlere Partikelgröße in Form des Z-Average sowie der Polydispersionsindex werden ebenfalls mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt, wie vorstehend im Zusammenhang mit dem Zeta-Potential angegeben. Der Z-Average sowie der PDI werden hierbei nach einem standardisierten Verfahren (ISO 22412:2008) bestimmt. Betrachtet man kleine Nanopartikel, erzeugen diese Rayleigh-Streuung. Hieraus können sowohl der Z-Average als auch der Polydispersionsindex näherungsweise durch Formel (1) bzw. Formel (2), wie nachstehend angegeben, abgeschätzt werden, wobei d den Durchmesser eines bestimmten Nanopartikels und n die Anzahl der untersuchten Nanopartikel bezeichnen (A. Nematollahzadeh et al., J. Appl. Polym. Sci. 2012, 125(1), 189-199):

$$Z - \text{Average} = \frac{\sum d_i^6}{\sum d_i^5} \quad (1)$$

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad \text{mit } D_w = \frac{\sum d_i^4}{\sum d_i^3} \quad \text{und } D_n = \frac{\sum d_i}{n} \quad (2)$$

[0025] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Nanopartikeldispersion ist nicht weiter eingeschränkt. Dem Fachmann sind entsprechende Verfahren bekannt, welche etwa auf einer Fällungsmethode, dargestellt in **Fig. 1**, oder auf einer Laserablationsmethode, dargestellt in **Fig. 2**, beruhen.

[0026] Bei der Fällungsmethode wird das organische Halbleitermaterial in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und gegebenenfalls weiter verdünnt. Durch die Zugabe des Dotierungsmittels in geringer Menge werden bereits in der Lösung freibewegliche Ladungsträger im organischen Halbleitermaterial erzeugt. Die das organische Halbleitermaterial und das Dotierungsmittel enthaltende Lösung wird anschließend in das gerührte Dispersionsmedium gegeben. Während sich das Lösungsmittel und das Dispersionsmedium durchmischen, verringert sich die Löslichkeit des organischen Halbleitermaterials, so dass dieses in Form von Nanopartikeln ausfällt. Während der Fällung, d.h. während sich das organische Halbleitermaterial zu Nanopartikeln zusammenlagert, werden die Ladungsträger, welche sich in Folge der Dotierung freibeweglich auf dem organischen Halbleitermaterial befinden, an das Dispersionsmedium abgegeben. Hierdurch baut sich ein elektrostatisches Potential auf, was zu einer elektrostatischen Abstoßung der Nanopartikel führt und damit deren Aggregation verhindert. Das Lösungsmittel wird anschließend durch Erwärmen verdampft, wodurch die Nanopartikel schließlich mit einer definierten Konzentration im Dispersionsmedium verbleiben. Entsprechend hat das bei der Fällungsmethode verwendete Lösungsmittel einen niedrigeren Siedepunkt als das Dispersionsmedium. Ohne hierauf beschränkt zu sein, kann es sich bei dem Lösungsmittel etwa um Tetrahydrofuran, Chloroform, Dichlormethan oder Toluol handeln.

[0027] Bei der Laserablationsmethode wird das organische Halbleitermaterial, welches bereits in geringer Menge dotiert ist, in Schichtform oder als Wafer in das Dispersionsmedium getaucht und mit intensiven Laserimpulsen bestrahlt. Das abgetragene organische Halbleitermaterial bildet im Dispersionsmedium Nanopartikel. Durch die Anwesenheit des Dotierungsmittels entstehen freibewegliche Ladungsträger im organischen Halbleitermaterial, welche während der Bildung der Nanopartikel an das Dispersionsmedium abgegeben werden. Hierdurch baut sich, wie dies auch bei der Fällungsmethode der Fall ist, ein elektrostatisches Potential auf, welches schließlich zu einer Stabilisierung der Nanopartikel im Dispersionsmedium führt.

[0028] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der vorstehend definierten Nanopartikeldispersion zur Herstellung eines optoelektronischen Bauteils. Bei dem optoelektronischen Bauteil kann es sich beispielsweise um eine organische Leuchtdiode, einen organischen Transistor, einen organischen Photodetektor, einen organischen thermoelektrischen Generator oder eine organische Solarzelle handeln.

[0029] Für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen bedarf es Nanopartikel auf Basis organischer Halbleitermaterialien, welche definierte optische und elektronische Eigenschaften aufweisen, etwa definierte Absorptions- und Emissionsspektren zeigen. Dies bedeutet wiederum, dass je nach Anwendung ein passendes organisches Halbleitermaterial verwendet werden muss. Mit den im Stand der Technik etablierten Ansätzen ist es nicht immer möglich, entsprechende Nanopartikeldispersionen hiervon mit ausreichender Stabilität herzustellen. Mit dem vorstehend beschriebenen Ansatz ist dies hingegen möglich. So erweitert die erfindungsgemäße Stabilisierung von Nanopartikeln organischer Halbleitermaterialien durch Zugabe einer vergleichsweise geringen Menge eines Dotierungsmittels das Spektrum möglicher Nanopartikeldispersionen. Insbesondere kann die Nanopartikeldispersion gemäß der vorliegenden Erfindung auch mit organischen Halbleitermaterialien bereitgestellt werden, für welche die Bildung von Nanopartikeln bislang unzugänglich war.

[0030] Die Figuren zeigen:

Fig. 1 zeigt die Herstellung einer Nanopartikeldispersion mit Hilfe der Fällungsmethode.

Fig. 2 zeigt die Herstellung einer Nanopartikeldispersion mit Hilfe der Laserablationsmethode.

Fig. 3 zeigt die Größenverteilung von Nanopartikeln auf Basis des organischen Halbleitermaterials P3HT bei An- bzw. Abwesenheit des Dotierungsmittels F₄TCNQ.

Beispiele

[0031] Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung, ohne jedoch hierauf beschränkt zu sein.

Bildung von Nanopartikeln auf Basis von P3HT:
IC₆₀BA

[0032] Die Auswirkung des Dotierungsmechanismus auf die Nanopartikelbildung wurde anhand des organischen Halbleitergemisches P3HT:IC₆₀BA näher untersucht. Die beiden organischen Halbleitermaterialien P3HT und IC₆₀BA (Massenverhältnis von P3HT zu IC₆₀BA: 1:1) wurden zu diesem Zweck in Tetrahydrofuran bei einer Gesamtkonzentration von 1 g/L gelöst und dann in Wasser gefällt.

[0033] Die Größe der Nanopartikel ohne Dotierungsmittelzugabe betrug etwa 380 nm. Mit einem Zeta-Potential von -4 mV erwies sich die Dispersion als nicht ausreichend stabil. Bei einer Zugabe von 0,1 Gew.-% F₄TCNQ als Dotierungsmittel bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials, was etwa einem Stoffmengenteil von 0,05 mol% entsprach, sank der Nanopartikeldurchmesser auf etwa 290 nm und die Dispersion wies ein Zeta-Potential von -50 mV auf, wodurch eine ausreichende Stabilisierung erreicht wurde. Dieser Trend setzte sich bei Zugabe von 0,5 Gew.-% bzw. 0,26 mol% des Dotierungsmittels F₄TCNQ mit einem Nanopartikeldurchmesser von etwa 164 nm und einem Zeta-Potential von -74 mV fort. Vergleichsweise geringe Mengen des Dotierungsmittels reichten demnach aus, um verhältnismäßig kleine Nanopartikel zu bilden und die entsprechenden Dispersionen zu stabilisieren. Insgesamt verringerte sich durch die Dotierung nicht nur der Nanopartikeldurchmesser, auch der Polydispersitätsindex sank von 0,26 ohne Dotierung auf 0,08 bei Zugabe von 0,5 Gew.-% bzw. 0,26 mol% des Dotierungsmittels F₄TCNQ. Die Nanopartikelbildung erfolgte somit homogener und die Bildung von Aggregaten konnte vermieden werden. Wurde die Menge des zugegebenen Dotierungsmittels weiter erhöht, stieg der Nanopartikeldurchmesser wieder an, was jedoch keinen Einfluss auf die Stabilität der Dispersionen hatte. Diese blieben weiterhin ausreichend stabil.

Bildung von Nanopartikeln auf Basis von P3HT

[0034] Im Folgenden wurde der Einfluss des Dotierungsmittels F₄TCNQ auf die Größenverteilung von Nanopartikeln auf Basis des organischen Halbleitermaterials P3HT näher untersucht. Hierzu wurden zunächst zwei Ausgangslösungen von P3HT in Chloroform mit einer Konzentration von jeweils 0,2 g/L hergestellt, wobei zur ersten Lösung kein Dotierungsmittel und zur zweiten Lösung F₄TCNQ als Dotierungsmittel zugegeben wurde. Die Menge des Dotierungsmittels betrug in der zweiten Lösung 0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials, was etwa einem Stoffmengenteil von 0,31 mol% entsprach. Beide Lösungen wurden separat in Ethanol (EtOH) gefällt und die Nanopartikelgröße sowie deren Verteilung wurden mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Durch die Dotierung mit dem Elektronenakzeptor F₄TCNQ zeigte sich eine deutliche Verringerung der Nanopartikelgröße in Form des Z-Average von 94 nm ohne Dotierung zu einem Z-Average von 29 nm mit Dotierung. Durch die Dotierung stieg der Polydispersionsindex im Vergleich zu den Nanopartikeln, welche ohne Dotierung hergestellt wurden, von 0,12 auf 0,28 geringfügig an. Auch hier zeigte sich, dass durch eine vergleichsweise geringe Dotierung die Nanopartikelgröße signifikant reduziert werden konnte.

[0035] Fig. 3 zeigt die Größenverteilung der Nanopartikel, welche mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt wurde. Die Datenpunkte stellen hierbei die Größenklassen der Nanopartikel dar. Die durchgezogenen Linien stellen an diese Datenpunkte angepasste Log-Normalfunktionen dar. Wie vorstehend erwähnt, wiesen die aus undotiertem P3HT gebildeten Nanopartikel einen Z-Average von 94 nm auf. Durch die Dotierung mit F₄TCNQ (0,5 Gew.-% bzw. 0,31 mol%) verringerte sich der Z-Average auf 29 nm.

Patentansprüche

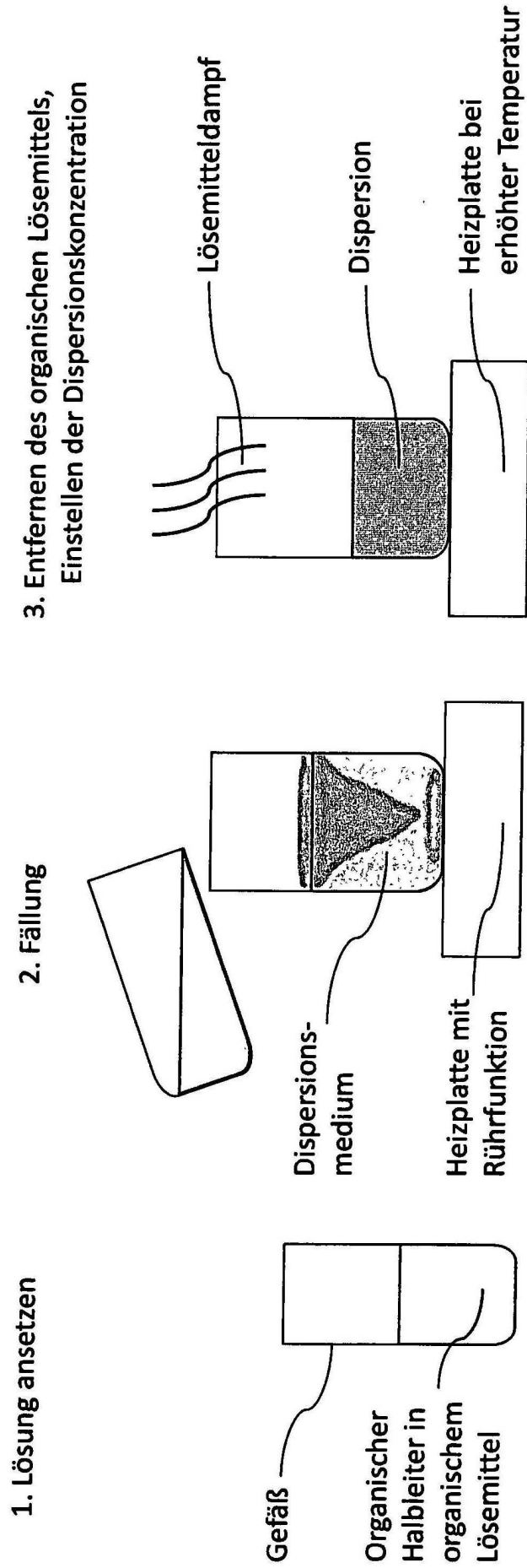
1. Nanopartikeldispersion, umfassend
 - (i) mindestens ein Dispersionsmedium und
 - (ii) Nanopartikel, welche mindestens ein organisches Halbleitermaterial und mindestens ein Dotierungsmittel enthalten, wobei das Dotierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 20 mol% bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Halbleitermaterials vorliegt und die Nanopartikel einen absoluten Betrag des Zeta-Potentials von 20 mV oder mehr aufweisen.
2. Nanopartikeldispersion nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine Dispersionsmedium aus Wasser, einem Alkohol oder einem Gemisch davon ausgewählt ist.
3. Nanopartikeldispersion nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine organische Halbleitermaterial aus linear oder zweidimensional konjugierten Polymeren, Kohlenwasserstoffketten, organischen Ringsystemen, Organometallkomplexen, organischen dendritischen Molekülen, heterozyklischen Oligomeren und Fullerenen ausgewählt ist.
4. Nanopartikeldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das mindestens eine Dotierungsmittel ein p-Dotierungsmittel, ausgewählt aus Cyanidsalzen, Nitrilen, Halogenen, (poly-)fluorierten Fullerenen, (poly-)fluorierten Naphthalinen und Naphthalinbisimidin, oder ein n-Dotierungsmittel, ausgewählt aus Iodidsalzen, Benzimidazolradikalen, Alkalimetallen und Metallkomplexen, ist.
5. Nanopartikeldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Nanopartikel eine mittlere Partikelgröße in Form des Z-Average von 300 nm oder weniger aufweisen.
6. Nanopartikeldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Nanopartikel einen Polydispersionsindex von 0,5 oder weniger aufweisen.
7. Verwendung der Nanopartikeldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines optoelektronischen Bauteils.

8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei das optoelektronische Bauteil eine organische Leuchtdiode, ein organischer Transistor, ein organischer Photodetektor, ein organischer thermoelektrischer Generator oder eine organische Solarzelle ist.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1



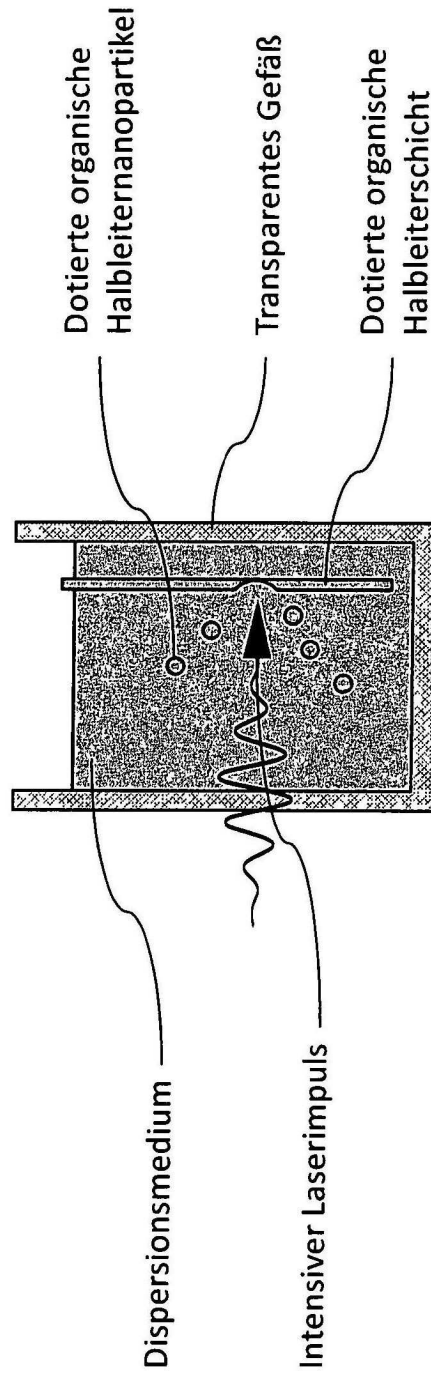


Fig. 2

Fig. 3

