

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5421249号
(P5421249)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 255/51 (2006. 01)

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 1 L 51/05 (2006. 01)

H O 1 L 51/30 (2006. 01)

H O 1 L 51/42 (2006. 01)

C O 7 C 255/51 C S P

H O 5 B 33/14 A

H O 5 B 33/22 D

H O 1 L 29/28 1 O O A

H O 1 L 29/28 2 2 O A

請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-513645 (P2010-513645)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月2日 (2008. 7. 2)
 (65) 公表番号 特表2010-533646 (P2010-533646A)
 (43) 公表日 平成22年10月28日 (2010. 10. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2008/001080
 (87) 国際公開番号 W02009/003455
 (87) 国際公開日 平成21年1月8日 (2009. 1. 8)
 審査請求日 平成23年6月10日 (2011. 6. 10)
 (31) 優先権主張番号 102007031220. 4
 (32) 優先日 平成19年7月4日 (2007. 7. 4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 503180100
 ノヴァレッド・アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国、01307 ドレスデ
 ン、タッツベルク、49
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 ザイカ、オラフ
 ドイツ連邦共和国、01187 ドレスデ
 ン、パイロイターシュトラッセ 13
 (72) 発明者 ファルティン、イナ
 ドイツ連邦共和国、01099 ドレスデ
 ン、ホイヤースヴェルデアー シュトラ
 セ 18

最終頁に続く

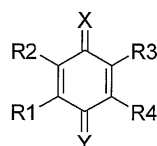
(54) 【発明の名称】 キノイド化合物、ならびに半導体基質材料、電子素子および光電子素子におけるキノイド化合物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構造 1 :

【化 1】



1

を有するキノイド化合物であって、

$R_1 - R_4$ のそれぞれは互いに独立して、ハロゲン、CN、完全にハロゲン化された C_{1-10} アルキル基、電子求引性のアリール基、および電子求引性のヘテロアリール基から選択され、

X および Y は、

【化 2】



から選択され、

Ar は、アクセプタ置換された完全にハロゲン化された芳香族炭化水素である、キノイド化合物。

【請求項 2】

$R_1 - R_4$ は、完全にフッ素化された $C_1 - C_{10}$ アルキル基、およびフッ素から選択 10
されることを特徴とする請求項 1 に記載のキノイド化合物。

【請求項 3】

Ar はアクセプタ置換された完全にフッ素化された芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項 2 に記載のキノイド化合物。

【請求項 4】

電子構造素子および光電子構造素子における、有機半導体基質材料を p - ドープするためのドーパントまたは電荷注入層としての、請求項 1 に記載のキノイド化合物の、使用。

【請求項 5】

有機基質化合物および p - ドープ している有機半導体材料であって、該 p - ドー 20
パントが、請求項 1 に記載の化合物であることを特徴とする有機半導体材料。

【請求項 6】

ドーパント対基質分子のドーピングモル比、またはドーパント対重合体基質分子の単体ユニットのドーピング比が、1 : 1 から 1 : 100であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機半導体材料。

【請求項 7】

機能的かつ電氣的に活性な領域を有する電子構造素子または光電子構造素子であって、電氣的に活性な該領域が、請求項 1 に記載の化合物を含んでいることを特徴とする電子構造素子または光電子構造素子。

【請求項 8】

電氣的に活性な上記領域が、請求項 1 に記載の化合物を少なくとも 1 つ用いて上記半導体材料の電子的特性を変化させるために、少なくとも 1 つのドーパントを用いてドーピングされた有機半導体基質材料を含んでいることを特徴とする請求項 7 に記載の電子構造素子または光電子構造素子。

【請求項 9】

有機発光ダイオード、光電池、有機太陽電池、有機ダイオードまたは有機電界効果トランジスタの形態である、請求項 7 に記載の電子構造素子または光電子構造素子。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、キノイド化合物、ならびに電子構造素子および/または光電子構造素子における、有機半導体基質材料のドーピングのためのドーパント、電荷注入層、正孔ブロッカー層、電極材料、輸送材料自体または記憶材料としてのキノイド化合物の使用に関する。また、本発明は、有機半導体材料および電気構造素子もしくは光電気構造素子に関する。

【0002】

シリコン半導体などの無機半導体と同様に、有機半導体材料についても、それらの電気特性、特に導電性を変化させるためにドーピングを用いることは周知である。ここで、使用されるドーパントの種類に依存する、当初は非常に低い導電性の増大、つまり半導体材料のフェルミ準位の変化は、基質材料に荷電粒子を生じさせることによって実現される。この場合、ドーピングは、電荷移動層の導電性を増大させて抵抗損の低下を生じ、そして、各コンタクト部位と有機層との間における荷電粒子の移動度が向上する。アルカリ金属 50

(例えばセシウム)またはルイス酸(例えば FeCl_3 、 SbCl_5)などの無機ドーパントは、それらの高い拡散係数に起因して、電子素子の機能および安定性に悪影響を及ぼすので、有機基質材料には一般的に不都合である。D. Oeter, Ch. Ziegler, W. Goepel, Synthetic Metals (1993), 61 147-50、Y. Yamamoto et al., (1965) 2015、J. Kido et al., Jpn J. Appl. Phys., 41 (2002) L358-60を参照のこと。さらに、後者のドーパントは、工業的な使用に際して非常に困難を生じるほどの、高い蒸気圧を有している。また、技術的に実際に興味深い正孔伝導体材料のドーピングにとって、これらの化合物の還元電位が低すぎるが多い。さらに、上記ドーパントの極めて激しい反応性が工業的な使用を困難にしている。

10

【0003】

本発明の主な目的は、現在の技術上の欠点を克服し、ドーパント、電荷注入層、正孔ブロッカー層、電極材料、輸送材料自体、または記録材料として使用可能な化合物を提供することである。上記化合物は、十分に高い還元電位を有し、基質材料に対する妨害作用を有しておらず、基質材料において荷電粒子数を効率的に増大させ、取り扱いが比較的容易であることが好ましい。

【0004】

本発明のさらなる目的は、これらの化合物の使用に関する見込みを示すこと、ならびに開示される化合物が使用され得る有機半導体材料および電子構造素子もしくは光電子構造素子を提供することである。

20

【0005】

例えば、実質的に同じ化合物であるが、他の酸化状態だけが異なるジアニオンおよびラジカルアニオンは、そのキノイド化合物の誘導体と理解されるべきである。

【0006】

第1の目的は請求項1に係るキノイド化合物によって解決される。さらなる目的は、さらなる独立請求項の主題によって解決され、好ましい実施形態が従属請求項に示されている。

【0007】

驚くべきことに、新規なキノイド構造が、有機半導体基質材料と逆のp-ドーパントとして中性の形態において使用されるときに、本発明に係るキノイド化合物は、従来公知のアクセプタ化合物よりも非常に高い強度および/または安定性を有するドーパントを生成することが分かった。

30

【0008】

特に、本発明に係る化合物を用いた場合に電荷移動層の導電率が大きく上昇するか、および/または電子構造素子として適用した場合にコンタクトと有機層との間の電荷粒子の移動が大きく向上する。本発明にしたがって上記キノイド構造をドーブ層に用いると、特に、特定の周囲の物質から電子が少なくとも1つ移動することによって、CT錯体が形成されると想定されるが、この想定に制限されない。また、基質材料を移動可能な、基質材料のカチオンが形成される。このように、基質材料は、ドーブされていない基質材料の導電率と比較して向上した導電率を獲得する。ドーブされていない基質材料の導電率は、一般に 10^{-8} S/cm 未満であり、特に 10^{-10} S/cm 未満であることが多い。ここで、基質材料の純度が十分に高いことに留意するべきである。このような純度は、従来の方法、例えば勾配昇華法を用いて実現され得る。このような基質材料の導電率は、ドーピングによって 10^{-8} S/cm 、しばしば 10^{-5} S/cm を超えて向上され得る。これは、特に、 Fc/Fc^+ に対して -0.5 V 、好ましくは 0 V 、特に好ましくは $+0.2 \text{ V}$ を超える酸化電位を有する基質材料に当てはまる。 Fc/Fc^+ という表記は、電気化学的な電位の測定(例えばシクロボルタンメトリー)において基準として使用されるフェロセン/フェロセニウムの酸化還元対を示している。

40

【0009】

また、上記キノイド化合物は正孔注入層として使用され得る。したがって例えば、陽極

50

／アクセプタ／正孔輸送体という層構造が生成され得る。正孔輸送体は単一層または混合層であり得る。また特に、正孔輸送体はアクセプタを用いてドーピングされ得る。陽極は例えばITOであり得る。アクセプタ層は例えば0.5 nm～100 nmの厚さであり得る。

【0010】

さらに、本発明によれば、上述のキノイド化合物が、電子構造素子における注入層、好ましくは電極と半導体層との間にあるドーピングされ得る注入層として使用され得ることが分かった。また、本発明によれば、上述のキノイド化合物が、好ましくは電子構造素子におけるエミッタ層と輸送層との間にある、遮断層として使用され得ることが分かった。本発明にしたがって使用される化合物は、大気とのそれらの反応性に比して非常に高い安定性を有する。

10

【0011】

(ドーピング)

例えばフタロシアニン錯体(例えばZn(ZnPc)、Cu(CuPc)、Ni(NiPc)または他の金属)が、p-ドーピング可能な基質材料として使用され得、フタロシアニン配位子は置換され得る。また、ナフトシアニンおよびポルフィリンの他の金属錯体が、必要に応じて使用され得る。さらに、アリール化アミンもしくはヘテロアリール化アミン、またはベンジジン誘導体がまた、基質材料として使用され得る。これらのアミンまたはベンジジン誘導体は、置換体または非置換体であり得、例えばTPD、a-NPD、TDATAであり得、特にスピロ結合を有するもの(例えばスピロTTB)であり得る。特に、a-NPDおよびスピロTTBが基質材料として使用され得る。

20

【0012】

【化 1】

TPD	TDATA	ZnPc
λ ⁶ π-TTB	α-NPD	

【0013】

多環式の芳香族炭化水素に加えて、複素環式の芳香族化合物（例えば、特にイミダゾール、チオフェン、チアゾール誘導体、ヘテロトリフェニレン）、またはこれ以外の他の化合物が、基質材料として使用され得、ダイマー、オリゴマーまたはポリマーの複素環式芳香族化合物が、必要に応じて基質材料として使用され得る。複素環式の芳香族化合物は、好ましくは置換されており、特にアリール置換（例えばフェニル置換またはナフチル置換）されている。また、複素環式の芳香族化合物は、スピロ化合物であり得る。

【0014】

また、例示した基質材料は、互いに混合されるか、または他の物質と混合されて本発明の構成に使用され得ることが理解される。また、半導体特性を有する他の適切な有機基質材料が使用され得ることが理解される。

【0015】

（ドーピング濃度）

上記ドーパントは、ポリマー基質分子のモノマー単位または基質分子に対して、好まし

くは 1 : 1 以下、好ましくは 1 : 2 以下、特に好ましくは 1 : 5 以下または 1 : 10 以下のドーピング濃度である。ドーピング濃度は、上述の範囲に限定されることなく、1 : 1 から 1 : 100 , 000 までの範囲、特に 1 : 5 から 1 : 10 , 000 または 1 : 10 から 1 : 1 , 000 までの範囲、例えば 1 : 10 から 1 : 100 または 1 : 25 から 1 : 50 までの範囲であり得る。

【0016】

(ドーピングの実施)

本発明にしたがって使用される化合物を用いた特定の基質材料のドーピングは、以下の (a) ~ (e) の工程の 1 つまたはこれらの組合せによって実施され得る。

(a) 基質材料供給源およびドーパントの供給源を用いた真空中における混合蒸着。

(b) 基板上に対する基質材料および p - ドーパントの順次堆積、およびこれに続く特に熱処理によるドーパントの内部への拡散。

(c) p - ドーパントの溶液による基質層のドーピング、およびこれに続く特に熱処理による溶媒の蒸発。

(d) 基質材料層の表面に形成されたドーパントの層による、基質材料の表面ドーピング。

(e) 基質分子およびドーパントの溶液の生成、およびこれに続く従来の方法 (例えば、溶媒の蒸発または遠心分離) によるこの溶液の層の生成。

【0017】

また、上記ドーピングは、必要に応じて、熱処理および / または放射線照射の間にドーパントを放出する前駆化合物から当該ドーパントが蒸着されるように実施され得る。例えば、ドーパントの放出中に CO または窒素などを出す前駆化合物として、カルボニル化合物または二窒素化合物などを使用し得る。また、塩 (例えばハロゲン化物など) などの他の適切な前駆体を使用し得る。蒸着に必要な熱は、放射線照射によって実質的に供給され得る。また、放射線は、蒸着される化合物、前駆物質または化合物錯体 (例えば電荷移動錯体) の特定の帯域に絞って照射されて、錯体の解離 (例えば励起状態への遷移) によって化合物の蒸着を促進し得る。しかし、上記錯体は、特に、解離しない特定の条件における蒸着、または基板上への付与に対して、十分に安定であり得る。他の適切な工程を使用してドーピングを実施し得ることが理解される。

【0018】

したがって、このようにして、種々の用途に使用可能な有機半導体の p - ドーピング層が生成され得る。

【0019】

(半導体層)

半導体層は、本発明にしたがって使用されるキノイド構造によって形成され得、当該半導体層は、必要に応じて、例えば導電路またはコンタクトなどのようにむしろ直線状に設計される。上記キノイド構造は、ここでは基質材料として機能し得る他の化合物とともに、そのドーピング濃度が 1 : 1 以下であり得る p - ドーパントとして使用され得る。また、使用されるドーパントは、特定の他の化合物または成分より多量に存在し得る。すなわち、当該ドーパントの比率が、特定の他の化合物または成分に対して 1 : 1 を超える比率 (例えば 2 : 1 以上、5 : 1 以上、10 : 1 以上、20 : 1 以上またはそれ以上) になり得る。特定の他の成分は、ドーピング層を生成する場合に基質材料として使用され得る成分であり得るが、これに限定されない。また、使用されるドーパントは、必要に応じて実質的に同質の純粋な形態として (例えば単一層として) 存在し得る。

【0020】

ドーパントを含んでいる領域、または実質的もしくは完全にドーパントからなる領域は、例えば上述の基板上に配置された有機半導体材料および / または無機半導体材料と、導電的な接触を生じ得る。

【0021】

特に上記キノイド構造は、本発明にしたがって p - ドーパントとして、例えば 1 : 1 以

10

20

30

40

50

上または 1 : 2 以上の比において好ましく使用される。例えば、ZnPC、スピロTTB、または a - NPD を基質半導体層として用いる場合に、本発明にしたがって p - ドーパントとして使用される電子求引性化合物によって、室温において 10^{-5} S/cm 以上（例えば 10^{-3} S/cm 以上、例えば 10^{-2} S/cm ）の範囲の導電率が実現され得る。フタロシアニン亜鉛を基質として用いる場合に、 10^{-8} S/cm を超える導電率、例えば 10^{-6} S/cm が実現された。一方、ドーピングされていないフタロシアニン亜鉛の導電率は、最大でも 10^{-10} S/cm である。

【0022】

上記ドーパントを含んでいる層または構造は、1 つ以上の異なるキノイド構造を含有し得ると理解される。

10

【0023】

（電子構造素子）

特に層または導電路の形態に形成され得る p - ドープされた有機半導体材料を、上述の化合物を用いて生成する場合、導電路を含んでいる電子装置または複数の電子構造素子が、p - ドーピング有機半導体層を用いて製造され得る。また、本発明から鑑みて、“電子構造素子”は、光電子構造素子を包含する。構造素子の機能的かつ電氣的に活性な領域の電氣的特性（例えば導電率または発光特性など）は、上述の化合物を用いることによって有利に変化させられ得る。こうすることによって、ドーピング層の導電率が向上し得るか、および/またはドープ層へのコンタクトの電荷粒子注入が向上され得る。

20

【0024】

本発明は、上記電子求引性キノイド構造によって生成された、特に有機発光ダイオード（OLED）、有機太陽電池、電界効果トランジスタ、有機ダイオード（特に、例えば $10^3 - 10^7$ 、好ましくは $10^4 - 10^7$ または $10^5 - 10^7$ という高い整流比を有する有機ダイオード）、および有機電界効果トランジスタを包含する。電子求引性基もしくはアクセプタ基、または電子求引性構造は、それらが水素より強い電子求引性作用を有していることについて、本発明にしたがって理解される。“電子求引性のアリール基およびヘテロアリール基”は、ベンゼンより低い電子密度を有し、電子が不足している芳香族化合物および/または複素環式の芳香族化合物を意味する。

【0025】

電子構造素子において、有機基質材料に基づく p - ドーピング層は、例えば、各層の基材または基質材料が有機物であることが好ましい、以下の層構造を示し得る。

30

p - i - n : p - ドープ半導体 - 真性半導体 - n - ドーピング半導体。

n - i - p (n - ドーピング半導体 - 真性半導体 - p - ドーピング半導体)。

“i”は同様に非ドープ層であり、“p”は p - ドープ層である。コンタクト材料は、ここでは正孔を注入しており、p 側に例えばITOもしくはAuの層もしくはコンタクトが設けられ得るか、またはコンタクト材料は、電子を注入しており、n 側にITO、AlもしくはAgの層もしくはコンタクトが設けられ得る。

【0026】

上述の構造において i 層は必要に応じて省いてもよく、その場合、p - n 遷移または n - p 遷移を有する層配列が形成され得る。

40

【0027】

しかし、上述した化合物の使用は上述の実施形態の例に限定されない。特に、追加の好適な層の導入によって、層構造が補われ得るか、または変更され得る。特にこのような層配列（特に pin 構造または nip 構造）を有する OLED は、上記化合物を用いて形成され得る。

【0028】

特に、金属 - 絶縁体 - p - ドーピング半導体型 (min) の有機ダイオード、または必要に応じて pin 型の有機ダイオードが、上述の p - ドーパント（例えばフタロシアニン亜鉛に基づくドーパント）の助けを受けて、生成され得る。これらのダイオードは、 10^5 以上の整流比（上記構造部の逆方向への電流フローに対する、輸送方向への電流フロー

50

の相対的な整流比)を示す。さらに、同じ半導体材料がp - ドープ側およびn - ドープ側に使用される(ホモp - n遷移)p - n遷移を有する電子構造素子が、上記化合物を用いて生成され得る。

【0029】

しかし、本発明に係る化合物はまた、他の成分より多く含まれている(例えば純粋な形態または実質的に純粋な形態における注入層として)場合に、電子構造素子における層、導電層または点接触などに使用され得る。

【0030】

本発明の他の目的および利点が、以下の例を用いて例示的に記載されている。これらの例は単に例示であって、本発明の範囲を限定するものではない。

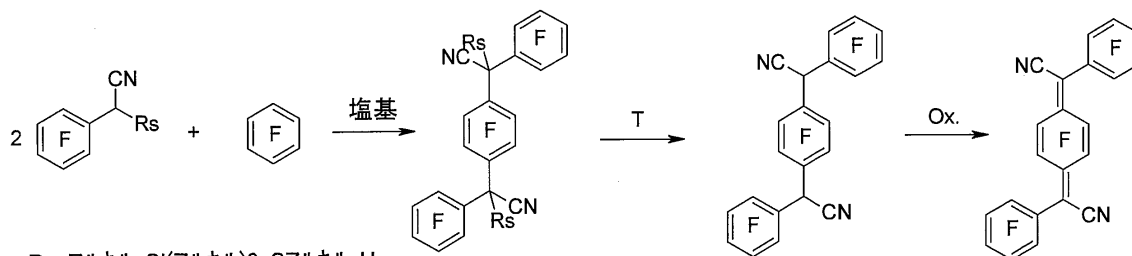
【0031】

(キノイド化合物の調製)

本発明に係るキノイド化合物は、公知の工程にしたがう酸化によって、適切なジヒドロ化合物から合成され得る。当該ジヒドロ化合物は、電子が不足している芳香族化合物または複素環式の芳香族化合物から、CH酸性化合物の求核性置換によって調製され得る。(1) L. Bruccsis, K. Friedrich, Chem. Ber. 109 (1976) 2469-74、(2) S. Yamaguchi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 3036-7、(3) E. L. Martin US 3558671を参照のこと。ここでは、本発明に係るキノイド化合物の合成は、以下の反応式における、ヘキサフルオロベンゼンaおよびシアノテトラフルオロベンゼンアセトニトリル化合物bの例を用いて示される。

【0032】

【化2】



Rs=アルキル、Si(アルキル)₃、Sアルキル、H

【0033】

CH酸性反応物における保護基(例えばアルキル、ベンジル、トリアルキルシリルまたはチオアルコキシ)は、第2の置換にとって有利であり得る。

【0034】

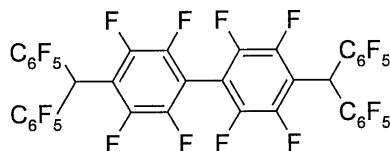
[合成の例]

(ジヒドロ化合物)

4,4'-デカフルオロジベンズヒドリエン(Decafluorodibenzhydrienl)-2,3,5,6,2',3',5',6'-オクタフルオロ-ビフェニレンの合成

【0035】

【化3】



【0036】

2当量のジペンタフルオロフェニル-t-ブチルメタンの少量のグリム(glyme)溶液を、保護気体の条件において氷冷しながら、2当量の水素化ナトリウムのグリムの懸

10

20

30

40

50

濁液におだやかに混合する。添加が完了した後に、混合物を室温において30分以上にわたって攪拌する。1当量のデカフルオロピフェニルを短時間に加えて、混合物を60°Cにおいて3時間にわたって加熱する。冷却した後に、混合物を、水を用いて沈殿させ、少量のメタノールおよびエーテルを用いて洗浄する。得られた生成物を、保護気体の雰囲気、沸騰しているジフェニルエーテル、およびブタンの分離という条件において数分間にわたって、黄色かがったオレンジ色の生成物に転換させる。当該生成物は、冷却後に吸引によって取り出され得る。Fp. は250 未満である。

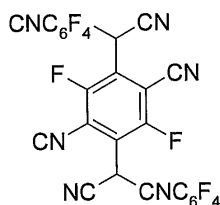
【0037】

3, 6-ビス[1-シアノ-1-(4-シアノ-テトラフルオロフェニル)-メチレン]-2, 5-ジフルオロ-フェニル-1, 4-ジカルボニトリルの合成

10

【0038】

【化4】



【0039】

2.5 mmolのテトラフルオロテレフタロニトリルおよび5.1 mmolのNaHを、アルゴン雰囲気下において50 mlのジメトキシエチレンに懸濁させた。5 mlのジメトキシエチレンに溶解させた6.0 mmol (1.28 g)の2-t-ブチル-4'-シアノテトラフルオロフェニルアセトニトリルを、5°Cにおいてこの混合物に滴下した。室温において30時間にわたって攪拌した後、混合物を200 mlの氷水に注ぎ、塩酸を用いて酸性化した。得られた紫色の固体をろ過して真空中において乾燥させた。この生成物を適切な溶媒からの再結晶化によって精製し、続いて250 において、ジフェニルエーテルにてブタンを分離した。冷却後にエーテルを加え、混合物をさらに低温にした。沈殿した生成物を吸引によって取り出し、真空中において乾燥させた(収量: 1.55 g)。ESI-MS分析(陰性検出、MeOH/0.5 mMのNH₄OAc溶液からの直接注入): m/z = 587 [M-H]⁻, 293 [M-2H]²⁻。

20

30

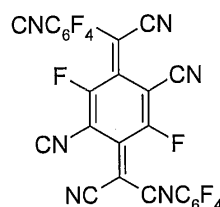
【0040】

(キノイド化合物の合成(酸化))

3, 6-ビス[1-シアノ-1-(4-シアノ-フェニル)-メチリデン]-2, 5-ジフルオロ-シクロヘキサ-1, 4-ジエン-1, 4-ジカルボニトリルの合成

【0041】

【化5】



40

【0042】

対応するジヒドロ化合物をさらに精製することなく混合して、氷酢酸を用いて完全に溶液化させ、0 まで冷却した硝酸および臭化水素酸の混合物を添加した。添加の終了後に、上記混合物を室温においてさらに攪拌し、固体が沈殿し始めるまで水と混合し、室温において攪拌した。オレンジ色の固体を吸引によって取り出し、水を用いて洗浄し、真空中で乾燥させた(すべての段階を通した収量: 76%)。DI-MS(EI): m/z = 586 [M]⁺. ¹⁹F-NMR(CD₃CN): δ = -100.5 (m, 2F), -1

50

27.7 (m, 4F), -131.6 (m, 4F) ppm.

【0043】

(ドーピングにおける応用例)

電子が非常に不足しており、電子求引性の非常に高いキノイド化合物が、非常に高純度な状態において提供される。

【0044】

レシーバーに入れた、電子が不足しているキノイド化合物を、基質材料と同時に蒸着させる。例示的な実施形態によれば、基質材料はフタロシアニン亜鉛、スピロTTB、またはa-NDPである。p-ドーパントおよび基質材料は、真空蒸着システムにおいて基板上に凝結した層が、p-ドーパント：基質材料 = 1：10のドーピング比を有するように蒸着され得る。

10

【0045】

p-ドーパントを用いてドーピングした有機半導体材料の特定の層は、ガラス基板上に設けられたITO層（インジウムスズ酸化物）上に形成される。p-ドーピングした有機半導体層の形成後に、金属陰極が例えば適切な金属の蒸着によって形成されて、有機発光ダイオードを作製する。有機発光ダイオードは、積層順がガラス基板 - 金属陰極 - p-ドーピング有機層 - 透明な導電性の被覆層（例えばITO）である、いわゆる反転層構造を有し得ることが理解される。用途に応じて、上述の各層の間にさらなる層が設けられ得ることが理解される。

【0046】

3,6-ビス[1-シアノ-1-(4-シアノ-フェニル)-メチリデン]-2,5-ジフルオロ-シクロヘキサ-1,4-ジエン-1,4-ジカルボニトリルを使ったドーピング

20

ドーピングの効果は、3,6-ビス[1-シアノ-1-(4-シアノ-フェニル)-メチリデン]-2,5-ジフルオロ-シクロヘキサ-1,4-ジエン-1,4-ジニトリル（5mol%）の、スピロTTBを用いたCo蒸着、および得られた混合層の導電率の測定によって確認された。ドーピング層の導電率は $1.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0047】

上述の記載および特許請求の範囲に開示されている本発明の特徴は、様々な実施形態において本発明を実施するために、個別にかつ任意の組合せにおいて必須であり得る。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/786 (2006.01) H 0 1 L 31/04 D
 H 0 1 L 29/78 6 1 8 B
 H 0 1 L 29/78 6 1 8 F

(72)発明者 ルックス, アンドレア
 ドイツ連邦共和国, 0 1 2 7 7 ドレスデン, セバスティアン - バッハ - シュトラーセ 4
 (72)発明者 ヴィルマン, シュテファン
 ドイツ連邦共和国, 0 1 2 7 7 ドレスデン, ヴィンターベルガーシュトラーセ 1 1 0

審査官 目代 博茂

(56)参考文献 特開平 0 4 - 3 3 8 7 6 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 1 6 7 1 7 5 (J P , A)
 特開平 0 5 - 0 6 5 2 8 2 (J P , A)
 Chemistry of Materials, 1 9 9 7 年, 9(7), 1620-1629
 Journal of Organic Chemistry, 1 9 9 1 年, 56(18), 5445-5448

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 C 0 7 C
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)