

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-530773

(P2008-530773A)

(43) 公表日 平成20年8月7日(2008.8.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 2 2 O A	3 K 1 0 7
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28 1 O O A	
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B	
	HO 5 B 33/22 D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-553446 (P2007-553446)	(71) 出願人	503180100 ノヴァレッド・アクチエンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成17年2月4日 (2005.2.4)		ドイツ連邦共和国、01307 ドレスデン、タッツベルク、49
(85) 翻訳文提出日	平成19年10月3日 (2007.10.3)	(74) 代理人	110000338 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/DE2005/000189	(72) 発明者	ツァイカ, 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
(87) 国際公開番号	W02006/081780	(72) 発明者	ハルトマン, ホルスト ドイツ連邦共和国 01326 ドレスデン、ヴォルナーシュトラッセ 4
(87) 国際公開日	平成18年8月10日 (2006.8.10)	(72) 発明者	ヴァール, タチヤナ ドイツ連邦共和国 01217 ドレスデン、ルートヴィッヒーレン-アレー 2 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体への添加物

(57) 【要約】

本発明は、有機半導体基板材料をドーピングする添加物に関するものであり、添加物は、有機メソメリーキノンまたはキノン誘導体化合物からなる群より選ばれる。

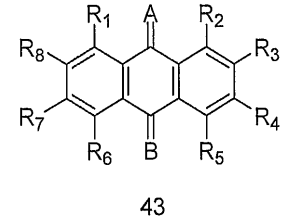
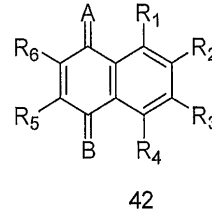
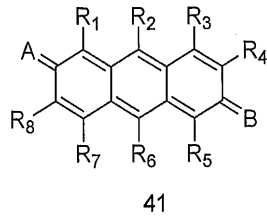
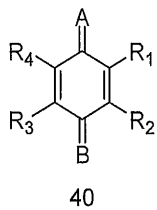
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

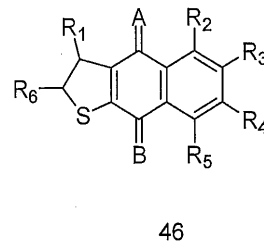
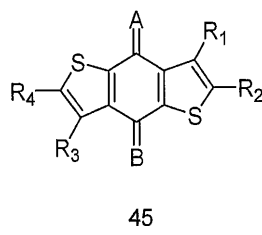
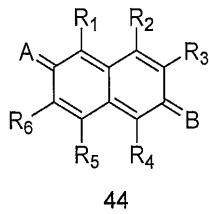
有機半導体基板材料をドーピングする添加物であって、

上記添加物は、下記の構造のうちの一つを有する有機メソメリーキノン化合物からなる群より選ばれ；

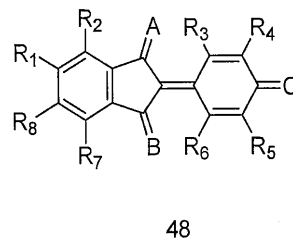
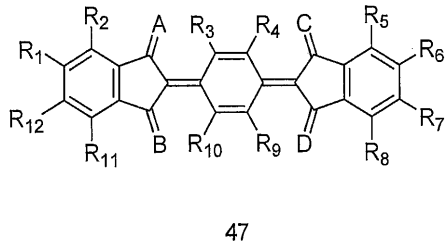
【化 1】



10



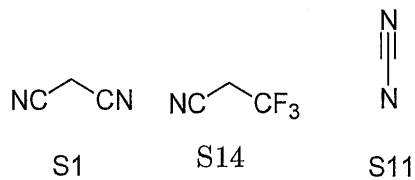
20



30

構造(40)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立してC1、CN、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、 NO_2 、 CF_3 、パーフルオロアルキル基、 SO_3R および/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し、AおよびBは

【化 2】



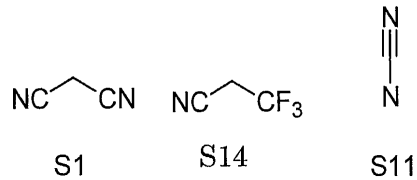
40

より選ばれ；

構造(41)中、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立してC1、F、CN、 NO_2 、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、 NO_2 、NO、パーフルオロアルキル基、 SO_3R および/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し；

構造(42)中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立してC1、F、CN、 NO_2 、NO、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、 NO_2 、パーフルオロアルキル基、 SO_3R および/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し、AおよびBは

【化 3】

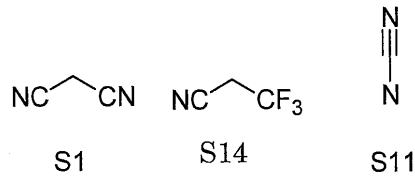


からなる基より選ばれ；

構造(43)中、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立してC1、F、パーフルオロアルキル基、CN、NO₂、NO、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、NO₂、パーフルオロアルキル基、SO₃Rおよび/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し、AおよびBは

10

【化 4】



からなる基より選ばれ；

構造(44)中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立してC1、F、CN、NO₂、NO、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、NO₂、パーフルオロアルキル基、SO₃Rおよび/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し；

20

構造(45)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立してC1、F、NO₂、NO、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、NO₂、パーフルオロアルキル基、SO₃Rおよび/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し；

構造(46)中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立してC1、F、CN、NO₂、NO、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、NO₂、パーフルオロアルキル基、SO₃Rおよび/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し；

30

構造(47)中、 $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立してC1、F、CN、NO₂、NO、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、NO₂、パーフルオロアルキル基、SO₃Rおよび/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し、または、構造(47)中、 R_1 、 R_3 、 R_9 および R_{12} はハロゲン原子、 R_2 、 $R_4 \sim R_8$ 、 R_{10} および R_{11} はそれぞれ独立してC1、F、CN、NO₂、NO、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、NO₂、パーフルオロアルキル基、SO₃Rおよび/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し；

40

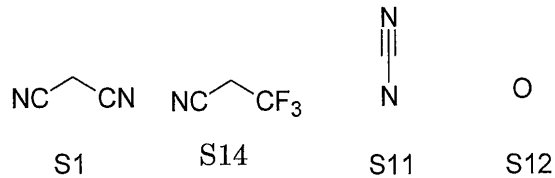
構造(48)中、 $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立してC1、F、CN、NO₂、NO、パーフルオロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、該アリール基および該ヘテロアリール基はCN、NO₂、パーフルオロアルキル基、SO₃Rおよび/またはハロゲン原子より選ばれる1個又はそれ以上の置換基を有し；

上記添加物は、テトラフルオロテトラシアノ-キノンジメタン(F₄TCQ)よりも、同じ蒸発条件下において低い揮発性を有している添加物。

【請求項 2】

上記構造(41)および(43)~(48)中、置換基A、B、CおよびDは、同一でありまたは異なっており、かつ、

【化 5】



からなる群より選ばれる請求項 1 に記載の添加物。

【請求項 3】

上記パーフルオロアルキル基は CF_3 であり、かつ、上記ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である請求項 1 または 2 に記載の添加物。

10

【請求項 4】

上記添加物は、キノイド環および 1、2 又は 3 個の芳香族環を有するキノイド系 (quinoid system) である請求項 1 に記載の添加物。

【請求項 5】

上記芳香族環は、1 個又はそれ以上のヘテロ原子を有している請求項 4 に記載の添加物。

【請求項 6】

有機半導体基板材料の電気特性を変化させるために、該有機半導体基板材料をドーピングする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の添加物の用途。

20

【請求項 7】

上記有機半導体基板材料 (matrix) は、正孔を導く材料 (hole-conducting) であることを特徴とする請求項 6 に記載の添加物 (compound) の用途。

【請求項 8】

上記有機半導体基板材料 (matrix material) は、部分的にまたは完全に、フタロシアニン金属錯体、ポルフィリン錯体、オリゴチオフェン化合物、オリゴフェニル化合物、オリゴフェニレンビニレン化合物、オリゴフルオレン化合物、ペンタセン化合物、トリアールアミン単位を有する化合物および/またはスピロ-ビフルオレン (spiro-bifluorene) 化合物からなっていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の添加物 (compound) の用途。

30

【請求項 9】

基質分子 (matrix molecule) に対する添加物のドーピングモル比およびポリマー基質分子 (polymeric matrix molecule) のうちのモノマー単位 (monomeric unit) は、1 : 1 ~ 1 : 10, 000であることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の添加物 (compound) の用途。

【請求項 10】

有機基質分子 (organic matrix molecule) と、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の 1 個又はそれ以上の添加物 (compound) であることを特徴とする有機添加物を含む有機半導体材料。

【請求項 11】

基質分子 (matrix molecule) に対する添加物のドーピングモル比およびポリマー基質分子 (polymeric matrix molecule) のうちのモノマー単位 (monomeric unit) は、1 : 1 ~ 1 : 10, 000であることを特徴とする請求項 10 に記載の有機半導体材料。

40

【請求項 12】

有機半導体基板材料の電気特性を変化させるために、有機添加物でドーピングされ、ドーピングは、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の添加物 (compound) のうちの少なくとも 1 個又はそれ以上を用いて行われる有機半導体基板材料を有する電子部品。

【請求項 13】

有機発光ダイオード (OLED)、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である請求項 12 に記載の電子部品。

50

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、有機半導体基板材料 (organic semiconducting matrix material) の電気特性を変化させるために、該有機半導体基板材料をドーピングする添加物 (ドーパント)、該添加物の用途、ドーピングされた半導体基板材料、および、該半導体基板材料を用いた電子部品に関するものである。

【0002】

シリコン半導体のドーピングは、数十年前からすでに知られている。これらの方法により、シリコン半導体の最初は非常に低い導電率が増加することになる。そして、導電率の増加は、使用される添加物の種類や半導体のフェルミ準位の変化だけでなく、シリコン半導体基板材料中での電荷キャリアの発生によっても達成される。

10

【0003】

しかしながら、数年前に、有機半導体についても同様に、ドーピングによって導電率が強い影響を受けるかもしれないということが明らかにされた。そのような有機半導体基板材料は、良好な電子供給性を有する化合物 (ドナー) または良好な電子受容性を有する化合物 (アクセプター) のどちらか一方を作り出すかもしれない。電子供給材料をドーピングすることによって、例えばテトラシアノキノジメタン (tetracyanoquinonedimethane / TCNQ)、2,3,5,6-テトラフルオロテトラシアノ-1,4-ベンゾキノジメタン (2,3,5,6-tetrafluorotetracyano-1,4-benzoquinonedimethane / F4TCNQ) 等といった強い電子受容体になることが知られている。そのことは、M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73 (22), 3202-3204 (1998)、および、J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73 (6), 729-731 (1998) に開示されている。電子移動過程に関しては、電子の数や、電子供給性基板の導電率が比較的著しく変化する際の電子移動度が原因となり、電子供給性基板 (正孔運搬材料) の中に、いわゆる正孔が形成される。例えば、N, N' - パーアリアルベンジジン (N,N'-perarylated benzidines) TPD、または、TDATA物質のようなN, N', N'' - パーアリアルスターバースト化合物 (N,N',N''perarylated starburst compounds)、さらに、とりわけフタロシアニン亜鉛 (zinc phthalocyanine / ZnPc) のような特定のフタロシアニン金属等が正孔運搬特性を有する基板材料として知られている。

20

30

【0004】

しかしながら、以前から知られている上記化合物は、ドーピングされた半導体の有機層またはこの種類のドーピングされた層を適用した電子部品の製造に技術的に用いる際に不都合を有している。それは、大規模な技術的生産プラントの中での製造工程または技術的スケールにおける製造工程は、常に正確に制御 (コントロール) することができるとは限らず、その結果、望ましい生産品質または生産物の望まない許容範囲を得るために、高度な制御や調整をすれば、製造工程で費用がかさむことになるからである。さらに、発光ダイオード (light-emitting diodes / OLEDs)、電界効果トランジスタ (field-effect transistors / FETs) またはそれらの太陽電池 (素子) (solar cells) のような電子部品構造に関して、以前から知られている有機供与体 (ドナー) を使用する際に不都合が生じる。それは、添加物の取扱いにおける生産の困難性が、電子部品における望まない異成分または電子部品の望まない老化という結果を招くかもしれないからである。しかし、同時に、使用される添加物が、適切な電子親和力および他の特定用途に適した特性を有しているということが知られている。それは、例えば、特定の条件下で、添加物が、導電率または有機半導体層の他の電気特性を決定するのに役立つからである。

40

【0005】

それゆえ、本発明の目的は、有機半導体にドーピングする有機添加物 (ドーパント) を提供することである。そして、上記有機添加物は、生産過程における取扱いをより簡単にし、その結果、有機半導体材料を用いた電子部品を再現性があるように生産することができる。

50

【0006】

本発明によれば、上記の目的は、請求項1に記載された添加物によって達成される。より好ましい実施形態は、従属請求項に開示されている。

【0007】

本発明の添加物は、半導体層において、驚くほど非常に高い電子親和性、熱安定性、昇華性および拡散抵抗を示している。そして、それらの特性の結合は、予期することができなかつたものである。

【0008】

ここで、揮発度（揮発性）は、同様の条件下で測定される蒸発速度（例えば 2×10^{-4} Pa の圧力、指定の蒸発温度、例えば 150 °C）、または、同様の条件以外の条件下で、単位時間当たりの層厚みの増加（nm/s）として測定される蒸発速度として決定されてもよい。本発明によれば、化合物の揮発度は、好ましくは F4-TCNQ の 0.95 倍（times）以下または 0.9 倍以下、より好ましくは 0.8 倍以下、さらに好ましくは 0.5 倍以下、特に好ましくは 0.1 倍以下または 0.05 倍以下または 0.01 倍以下またはそれ以下である。

10

【0009】

本発明によれば、化合物と共に蒸発する基板の蒸発速度は、例えば石英（quartz）の厚さを観察することによって決定されてもよい。そして、石英は、例えば OLEDs の生産に習慣的に使用される。特に、基板材料および添加物の蒸発速度の割合（比率）は、ドーピング割合を調整するために、2つの別個の石英における厚さを観察することによってそれぞれ独立に測定されてもよい。

20

【0010】

それぞれの実施形態において、F4-TCNQ の蒸発速度の割合に対応する揮発度は、純粋な化合物の蒸発速度の割合または ZnPc 等の基板材料に与えられる揮発度を参照してもよい。

【0011】

本発明に使用される化合物は、好ましくは相対的または実質的に分解できないように、乾燥（濃縮）させる方法により得られるということは言うまでもない。しかしながら、特定の環境の下では、その前駆体は、添加物の源として選択的に用いられてもよい。そして、その前駆体は、本発明に使用される化合物、例えば塩を加えた酸、揮発性もしくは不揮発性の無機もしくは有機酸、または、それらの電荷移動錯体を解放する。そして、酸または電子の供与体（ドナー）は、好ましくは、添加物として働く揮発性の酸またはそれらの電荷移動錯体ではないか、または、わずかだけが添加物として働く揮発性の酸またはそれらの電荷移動錯体である。

30

【0012】

添加物は、与えられた基板材料（例えば、フタロシアニン亜鉛、または、さらに以下に言及される他の基板材料）における、例えばとりわけドーピング濃度（添加物：基板のモル比、層の厚み、電流）といった条件が、同様の条件以外の条件下で、F4-TCNQ とちょうど同じ導電率、または、好ましくは F4-TCNQ よりも高い導電率が生じるという方法で選択されることが好ましい。その導電率（s/cm）は、例えば、添加物としての F4-TCNQ における導電率の 1.1 倍、1.2 倍、1.5 倍、2 倍と同じか、または、それよりも高いことが好ましい。

40

【0013】

本発明に使用される添加物は、温度が室温（20 °C）から 100 °C に変化し、導電率（s/cm）が 100 °C での値の 20% 以上、好ましくは 30% 以上、特に好ましくは 50% または 60% 以上を維持した後に、半導体有機基板材料をドーピングするという方法で選択されることが好ましい。

【0014】

類似した条件下での高い蒸発温度および低い揮発度が原因となり、生産過程はより制御される。それゆえ、生産過程はより小さい努力およびより大きな再現性が達成される。そ

50

の上、キノンの準備および添加物としてのキノン誘導体が原因となり、その生産過程は有機半導体材料の十分な導電率を可能にする。そして、その有機半導体材料は、低い拡散係数でのそれぞれの部品において、好ましい電子親和力の添加物を有する。そして、その生産過程は、その部品の構造を、長期間コンスタントに維持することが確実である。さらに、ドーピングされた層に接触して注入される電荷キャリアは、添加物によって改良される。さらに、本発明の化合物により、ドーピングされた有機半導体材料およびこれを用いた電子部品は、長期間の安定性が改良される。これは例えば、添加物濃度の経時的な減少に関係している。さらに、これはドーピングされた層の安定性に関係している。そして、そのドーピングされた層は、電気光学部品のドーピングされていない層に近接（隣接）して存在し、その結果、高度な長期間安定性、例えば与えられた波長での発光収率、太陽電池の効率等のような電気光学特性の安定性を有する電気光学部品となる。

10

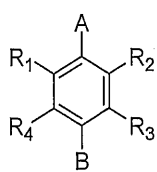
【 0 0 1 5 】

〔 添加物 (dopan) の準備 〕

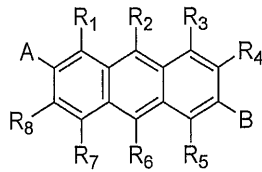
本発明の添加物の準備として必須のものは、以下の構造であるキノイド構造 40 ~ 48 の合成前駆体としてのジヒドロキノン (dihydroquinon) 誘導体である。

【 0 0 1 6 】

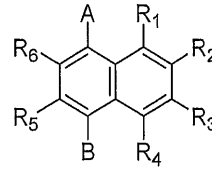
【 化 1 】



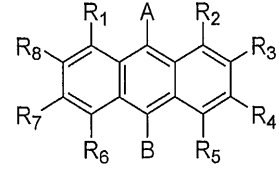
40a



41a

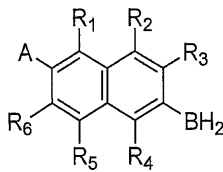


42a

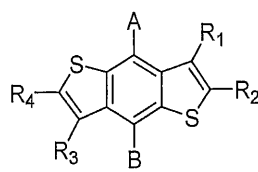


43a

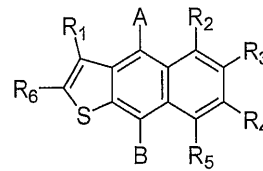
20



44a

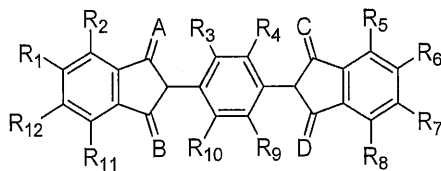


45a

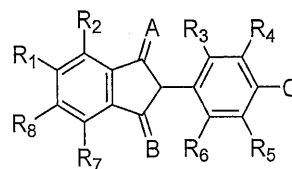


46a

30



47a



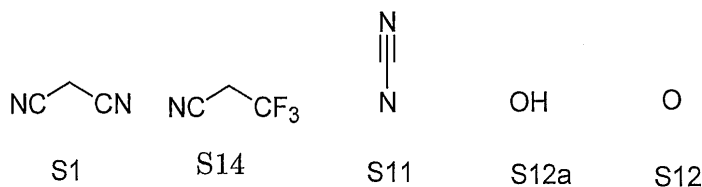
48a

40

この点について、置換基 A, B, C, D は、以下のものを表してもよい。

【 0 0 1 7 】

【 化 2 】



S1

S14

S11

S12a

S12

50

置換基 S 1 2 は、4 7 a および 4 8 a の構造においては必須である。

【 0 0 1 8 】

キノン誘導体を基礎とする添加物（ドーパント）は、以下のように準備されてもよい。

【 0 0 1 9 】

1, 4 - キノンは、対応するヒドロキノン (W. T. Sumerford, D. N. Dalton, J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1330; J. Miller, C. Vasquez, 1991 Patent US 506836; K. Koch, J. Vitz, J. Prakt. Chem. 2000, 342/8825-7)、または、フッ素化および/または塩素化された芳香族化合物 (A. Roedig et al. Chem. B. 1974, 107, 558-65; O.I. Osina, V.D. Steingarz, Zh. Org. Chem. 1974, 10, 329; V.D. Steingarz et al. Zh. Org. Chim. 1970, 6/4, 833) の酸化によって最も効果的に準備されるであろう。

10

【 0 0 2 0 】

1, 3 - インダンジオン (indanedione) 化合物は、「V. Khodorkovsky et al. (V. K hodorkovsky et al. Tetrahedron Lett. 1999, 40, 4851-4)」に開示された方法によって合成される。

【 0 0 2 1 】

N, N' - ジシアノ - 1, 4 - キノンジイミンは、1, 4 - キノン化合物に、N, N' - ビストリメチルシリルカルボジイミド (N,N'-bistrimethylsilylcarbodiimide) を作用させるか、特有の N, N' - ジシアノ - 1, 4 - ジアミン化合物 (G. O. Adreetti, S. B radamante, P. C. Pizzarri, G. A. Pagani, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 12Q, 309-14) を酸化するかどちらか一方により入手することができる。N, N' - ジシアノ - 1, 4 - ジアミン化合物は、フェニレン - 1, 4 - ジアミンをシアノハロゲン化物 (cyanohalogenides) でシアン化すること、または、対応するチオ尿素誘導体を脱硫することによって得られてもよい。

20

【 0 0 2 2 】

単一のテトラシアノキノンジメタンは、水分離器において、酢酸アンモニウム緩衝液を用いてベンゼン中で 1, 4 - シクロヘキサンジオン (1,4-cyclohexanedione) を濃縮 (縮合) し、その後、臭素で酸化することによって準備されてもよい (D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3370)。さらに、Hertler およびその協力者は、これらの化合物は、1, 4 - キシレンおよびその類似物を、側鎖の臭素化、シアン化合物による置換、炭化ジエチルエステル (carbonic diethyl ester) を用いた濃縮 (縮合)、カルボン酸メチルエステルグループ (carboxylic acid methyl ester groupings) のシアン化合物グループ (cyanide groups) への変換、および、その後の酸化をすることによって合成できると示した (J. Org. Chem. 1963, 28, 2719)。

30

【 0 0 2 3 】

受容体置換 (acceptor-substituted) されたテトラシアノキノンジメタンは、t - ブチル - マロン酸ジニトリルおよび受容体置換 (acceptor-substituted) された 1, 4 - ジハロゲン芳香族化合物のナトリウム塩から準備 (tram) されてもよい (R. C. Wheland, E. L. Martin, J. Org. Chem., 1975, 40, 3101)。

【 0 0 2 4 】

さらに、テトラシアノキノンジメタンは、パラジウム触媒を作用させた 1, 4 - ジハロゲン芳香族化合物にマロジニトリルアニオン (malodinitrile anion) を作用させ、その後、酸化することによって準備される (S. Takahashi et al., Tetrahedron Letters, 1985, 26, 1553)。

40

【 0 0 2 5 】

チノイド - 1, 4 - ポリフェニレン (chinoide 1,4-polyphenylene) は、「E. A. Shalom, J. Y. Becker, I. Agranat, Nouveau Journal de Chimie 1979, 3, 643-5」に開示された方法で準備される。

【 0 0 2 6 】

ヘテロアネレートキノン (heteroanellated quinones) は、多段階合成経路によって準備される (B. Skibo et al., J. Med. 1991, 34, 2954-61; H. Bock, P. Dickmann, H. F.

50

Herrmann, Z. Natur-forsch. 1991, 46b, 326-8, J. Drucey, P. Schmidt, Helv. Chim. Acta 1950, 140, 1080-7)。

【 0 0 2 7 】

架橋キノイド化合物は、「M. Matstoka, H. Oka, T. Kitao, Chemistry Letters, 1990, 2061-4; J. Dieckmann, W. R. Hertler, R. E. Benson, J. A. C. S. 1963, 28, 2719-24; K. Takahashi, S. Tarutani, J. C. S. Chem. Comm. 1994, 519-20; N.N. Woroschzov, W. A. Barchasch, Doklady Akad. SSSR 1966, 166/3, 598」に開示された方法によって準備される。

【 0 0 2 8 】

アネレートされた (anellated) T C N Q 化合物は、「M. Matsuoka, H. Oka, T. Kitao, Chemistry Letters, 1990, 2061-4; B.S. Ong, B. Koeshkerian, J. Org. Chem. 1984, 495002-3」に開示された方法によって準備される。

【 0 0 2 9 】

ピラジノ (pyrazino) T C N Q 化合物は、パラジウム触媒を作用させた 5 , 8 - ジョードキノキサリンに、マロン酸の中間体 (malodi medium) のナトリウム塩を作用させることによって準備されてもよい (T. Miyashi et al., J. Org. Chem. 1992, 57, 6749-55)。

【 0 0 3 0 】

他のヘテロアネレート (heteroanellated) 誘導体のみならずピラジノ (pyrazino) T C N Q 化合物も、多種の方法で準備されてもよい (Y. Yamashita et al., Chemistry Letters, 1986, 715-8, F. Wudl et al., J. Org. Chem. 1977, 421666-7)。

【 0 0 3 1 】

アネレートされた (anellated) D C N Q I 化合物は、対応するキノンによって合成されてもよい (J. Tsunetsuga et al., Chemistry Letters, 2002, 1004-5)。

【 0 0 3 2 】

ヘテロアネレートされた (heteroanellated) D C N Q I 化合物は、対応するキノンによって合成されてもよい (T. Suzuki et al., J. Org. Chem. 2001, 66, 216-24; N. Martin et al., J. Org. Chem. 1996, 61, 3041-54; K. Kobayashi et al., Chemistry Letters, 1991, 1033-6; K. Kobayashi, K. Takahashi, J. Org. Chem. 2000, 65, 2577-9)。

【 0 0 3 3 】

複素環のキノイド誘導体は、「N. F. Haley, J. C. S. Chem. Comm. 1979, 1031, F. Weyland, K. Henkel Chem. B. 1943, 76, 818; H. J. Knackmuss, Angew. Chem. 1973, 85, 16; K. Fickentscher, Chem. B. 1969, 102, 2378-83, D. E. Burton et al., J. Chem. Soc. (C) 1968, 1268 - 73」に開示された方法によって準備されてもよい。

【 0 0 3 4 】

残留物 (residues) X , Y とは異なるキノイド構造は、多種の反応基 (working groups) によって合成される (T. Itoh, N. Tanaka, S. Iwatsuki, Macromolecules 1995, 28, 421-4; J. A. Hyatt, J. Org. Chem. 1983, 48, 129-31; M. R. Bryce et al., J. Org. Chem. 1992, 57, 1690-6; A. Schonberg, E. Singer, Chem. Ber. 1970, 103, 3871-4; S. Iwatsuki, T. Itoh, H. Itoh, Chemistry Letters, 1988, 1187-90; T. Itoh, K. Fujikawa, M. Kubo, J. Org. Chem. 1996, 61, 8329-31; S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Sato, T. Higuchi, Macromolecules, 1987, 20, 2651-4; T. Itoh et al., Macromolecules 2000, 33, 269-77; B. S. Ong, B. Koeshkerian, J. Org. Chem. 1984, 495002-3; H. Juneck, H. Hambock, B. Hornischer, Mh. Chem. 1967, 98, 315-23; P. W. Pastors et al., Doklady Akad. SSSR 1972, 204, 874-5; A. R. Katritzky et al., Heterocyclic Chem. 1989, 26, 1541-5; N. N. Vorozhtsov, V. A. Barkash, S. Pl. Anichkina, Doklady Akad. SSSR 1966, 166, 598)。

【 0 0 3 5 】

テトラアセチルキノンメタン (tetracetylquinonemethane) 化合物およびそれらの還元された化合物は、1 , 4 - ベンゾキノンおよびアセチルアセトンによって得られてもよい

10

20

30

40

50

(J. Jenik, Chemicky prumysl 1985 35/60 1547, R. J. Wikholm, J. Org. Chem. 1985, 50,382-4; E. Bernatek, S. Ramstad, Acta Chem. Scand. 1953,7,1351-6)。

【 0 0 3 6 】

ジトリフルオロアセトアミド (ditrifluoroacetamides) は、トリフルオロ酢酸と芳香族 1, 4 - ジアミンとを作用させることによって準備されてもよい (R. Adams, J. M. Stewart, J. A. C. S. 1952,20,3660-4)。ジイミン (diime) は、P b (I V) - アセテート (acetate) で酸化することによって得られてもよい。

【 0 0 3 7 】

別のジイミド (diimide) およびアミド (amide) 構造は、「B. C. McKusick et al., J. A.C.S. 1958, 80, 2806-15」に開示された方法によって準備される。

【 0 0 3 8 】

[基板材料 (matrix materials)]

正孔運搬材料 H T のような有機半導体材料への適切な添加物は、本発明に記載されている。そして、その添加物は、O L E D s または有機太陽電池に習慣的に使用されている。半導体材料は、元来、正孔を移動させるものであることが好ましい。後述する記載は、ジオキサボリン (dioxaborine) タイプの添加物のみならず、キノンタイプの添加物にも適用することができるであろう。

【 0 0 3 9 】

基板材料は、部分的に (1 0 重量% よりも多くもしくは 2 5 重量% よりも多く)、実質的に (5 0 重量% よりも多くもしくは 7 5 重量% よりも多く) または完全に、フタロシアニン金属錯体、ポルフィリン錯体、とりわけポルフィリン金属錯体、オリゴチオフエン、オリゴフェニル、オリゴフェニレンビニレンまたはオリゴフルオレン化合物からなっていることもよい。そして、オリゴマーは、2 ~ 5 0 0 またはそれ以上のモノマー単位から構成されていることが好ましく、2 ~ 1 0 0、2 ~ 5 0、2 ~ 1 0 のモノマー単位から構成されていることがより好ましい。その他の構成として (alternatively) 随意的に、オリゴマーは、4 よりも多い、6 よりも多い、1 0 よりも多いまたはそれ以上のモノマー単位から構成されていてもよい。とりわけその他の構成として (alternatively)、上記の範囲のうち、例えば 4 もしくは 6 ~ 1 0、6 もしくは 1 0 ~ 1 0 0、または、1 0 ~ 5 0 0 のモノマー単位から構成されていてもよい。そのモノマーおよびオリゴマーは、置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。その他の構成として (alternatively)、トリ

【 0 0 4 0 】

基板材料に使用されているフタロシアニン金属錯体またはポルフィリン錯体は、中心の基 (group) に金属原子を有しているか、または、B の基 (group) に金属原子を有していることもよい。金属原子 M e は、どの場合にも、限界なく、例えばオキソ (oxo) (M e = O)、ジオキソ (dioxo) (O = M e = O)、イミン、ジイミン、ヒドロキソ (hydroxo)、ジヒドロキソ (dihydroxo)、アミノまたはジアミノ錯体の形成において、4、5 または 6 倍調整されていてもよい。フタロシアニン錯体またはポルフィリン錯体は、どの場合にも、部分的に水和されていてもよい。しかし、メソメリー環系 (mesomeric ring system) は、阻害 (邪魔) されていないことが好ましい。フタロシアニン錯体は、例えばマグネシウム、亜鉛、鉄、ニッケル、コバルト、マグネシウム、銅またはバナジル (= V O) のような中心原子を含んでいてもよい。同一のまたは異なる金属原子および酸素を含む金属原子は、ポルフィリン錯体の場合において存在していてもよい。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

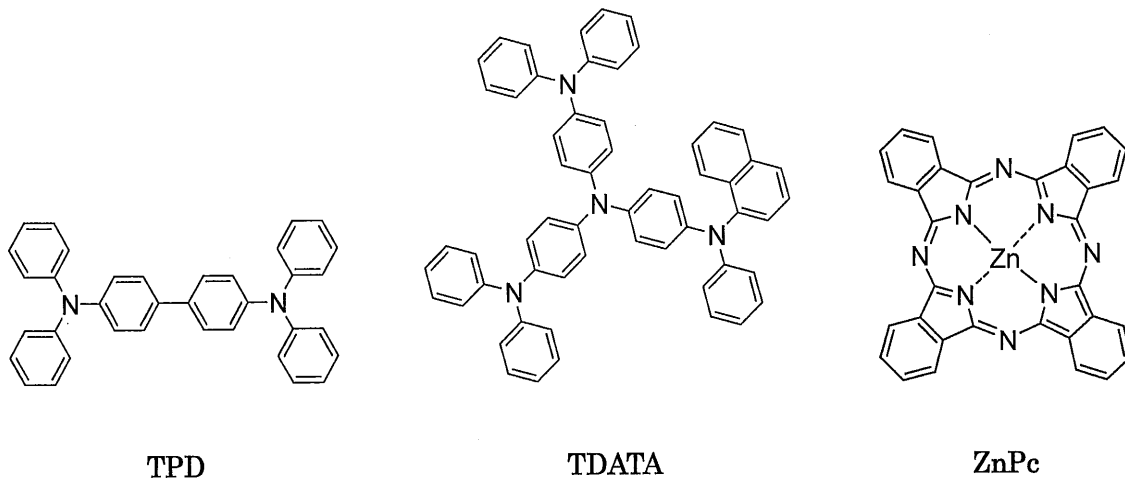
50

とりわけ、そのようなドーピングすることができる正孔運搬材料HTは、ベンジジンをアリール化してもよい。例えば、N,N'-パーアリールベンジジン(N,N'-perarylated benzidines)、または、TPD(アリール基の1つ、それ以上または全てが芳香族ヘテロ原子を有していてもよい)のような他のジアミン、TDATA(アリール基の1つ、それ以上または全てが芳香族ヘテロ原子を有していてもよい)化合物のようなN,N',N''-パーアリールスターバースト化合物(N,N',N''-perarylated starburst compounds)といった適切にアリール化されたスターバースト化合物等が挙げられる。とりわけ、アリール残留物(aryl residues)は、上述した化合物、フェニル、ナフチル、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ペリダジン(peridazine)、ピリミジン、ピラジン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、フラン、ピロール、インドールまたはそれらの類似物のそれぞれによって構成されてもよい。それぞれの化合物のフェニル基は、部分的にまたは完全に、チオフェン基に置換されてもよい。

10

【0042】

【化3】



20

【0043】

使用されている基板材料は、完全に、フタロシアニン金属錯体、ポルフィリン錯体、トリアリールアミン単位を有する化合物またはスピロ-ビフルオロ(spiro-bifluoro)化合物からなっていることが好ましい。

30

【0044】

半導体特性を有する他の適切な有機基板材料、とりわけ正孔を導く材料(hole-conducting materials)が使用されてもよいということが理解される。

【0045】

〔ドーピング〕

ドーピングは、とりわけ、添加物に対する基質分子(matrix molecule)のモル比、または、オリゴマー基板材料の場合には添加物に対する基質モノマー(matrix monomers)の数量比が、1:1~1:100000、好ましくは1:1~1:100000、特に好ましくは1:5~1:10000、例えば1:10~1:1000、約1:50~1:1000またはその他の構成として(alternatively)1:25~1:50であるという方法で行う。

40

【0046】

〔添加物(ドーパント)の蒸発(揮発)〕

本発明で使用される添加物を用いた、それぞれの基板材料(好ましくは、正孔を導く材料(hole-conducting materials)HTとして表されている)のドーピングは、以下の方法の1つまたは組み合わせによって実現されてもよい。

- (a) HTのうち1つの源および添加物のうち1つのものを用いた、真空下での混合蒸発
- (b) HTおよび添加物の連続的な堆積、その後の熱処理による添加物の拡散

50

(c) 添加物の溶液によるHT層のドーピング、その後の熱処理による溶媒の蒸発

(d) HT層の表面に発生させた添加物の層による、HT層の表面のドーピング；ドーピングは、添加物が前駆体の化合物中で蒸発する方法に影響を受けるであろう。そして、前駆体の化合物は、熱処理および/または放射線照射により添加物を解放する。

【0047】

放射線照射は、電磁放射線の装置に影響を受けるであろう。そして、電磁放射線は、とりわけ、可視光、UV光もしくはIR光、例えばそれぞれの場合におけるレーザー光、または、その他の構成として(alternatively)他の種類の放射線である。蒸発に必要とされる熱は、実質的には、放射線照射によって与えられてもよい。その代わりに、化合物、前駆体、蒸発した電荷移動錯体のような化合物錯体が、特定の部分(band)に放射線照射されてもよい。そして、放射線照射は、錯体の解離による化合物の蒸発、例えば励起状態への変換を容易にするために行われる。以下に示される蒸発(揮発)状態は、放射線照射をしなくてもよく、同様の蒸発(揮発)状態は、比較として使用されるということが理解されている。

10

【0048】

以下の例が、前駆体の化合物として使用されてもよい。

(a) 添加物(ドーパント)中の混合物または化学量論のもしくは混合された結晶化合物、および、高い蒸発温度を有する不活性な不揮発性物質、例えばポリマー、分子ふるい(molecular sieve)、酸化アルミニウム、シリカゲル、オリゴマーまたは他の有機もしくは無機物質等；添加物は、主にファンデルワールスカおよび/または水素架橋結合によって上記物質と結合している。

20

(b) 添加物中の混合物または化学量論のもしくは混合された結晶化合物、および、高い蒸発温度を有する比較的電子供与性で不揮発性の化合物V、例えば比較的電子リッチな電子移動錯体中におけるポリ芳香族化合物もしくはヘテロ芳香族化合物、または、他の有機もしくは無機物質等；添加物と化合物Vの間には、比較的完全な電荷移動が生じる。

(c) 添加物中の混合物または化学量論のもしくは混合された結晶化合物、および、添加物と共に蒸発し、ドーピングされた物質HTと同等のまたはドーピングされた物質HTよりも高いイオン化エネルギーを有する物質。

【0049】

有機基板材料中の物質は、正孔のトラップ(traps)を形成しない。ここで、本発明によれば、上記物質は、基板材料と同一、例えばフタロシアニン金属、ベンジジン誘導体であってもよい。さらに、ヒドロキノ、1,4-フェニレンジアミンまたは1-アミノ-4-ヒドロキシベンゼン(1-amino-4-hydroxybenzenes)または他の化合物のような適切な揮発性の上記物質は、キンヒドロンまたは他の電荷移動錯体を形成する。

30

【0050】

〔電子部品〕

ドーピングされた有機半導体材料を準備するという本発明による有機部品を使用すれば、多数の電子部品またはそれらを含んだ措置を生産することができる。そして、ドーピングされた有機半導体材料は、例えば、電気伝導経路または層を形成する際に配置されてもよい。特に、本発明の添加物は、発光ダイオード(light-emitting diodes/OLEDs)、有機太陽電池、有機ダイオード、有機電界効果トランジスタの製造に使用されてもよい。特に、それらは、 $10^3 \sim 10^7$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^7$ または $10^5 \sim 10^7$ 倍に調整されてもよい。本発明の添加物は、ドーピングされた層の導電率および/またはドーピングされた層に導く(contacts)電荷キャリア注入性を改良する。特に、OLEDsにおいて、部品はそれに限定されることなく、ピン構造(pin structure)または逆の構造を有していてもよい。しかしながら、本発明の添加物の使用は、上述した有利な例に限定されない。

40

【0051】

前述の明細書および請求項に開示された本発明の特徴は、それぞれ独立に、および、それらを組み合わせて、様々な実施形態で本発明を実現する材料であってもよい。

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2005/000189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L51/30		
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) IPC 7 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, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 463 130 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 29 September 2004 (2004-09-29) paragraphs '0034!, '0110!	1-13
X	PFEIFFER M ET AL: "Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 63, no. 1, June 2000 (2000-06), pages 83-99, XP004201249 ISSN: 0927-0248 page 83 - page 85	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 October 2005		Date of mailing of the international search report 14/10/2005
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, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2005/000189

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 061 264 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 29 September 1982 (1982-09-29) the whole document	1-5
E	EP 1 538 684 A (NOVALED GMBH) 8 June 2005 (2005-06-08) the whole document	1-13
A	KOBAYASHI, K. AND GAJUREL, C. L.: "Thiophene-fused tetracyanoquinodimethanes as electron acceptors for conducting charge-transfer salts" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 24, 1986, pages 1779-1780, XP008053605 the whole document	1
A	WO 03/010778 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 6 February 2003 (2003-02-06) page 6, paragraph 3	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2005/000189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1463130	A	29-09-2004	CN 1532959 A 29-09-2004 JP 2004281408 A 07-10-2004 US 2004183066 A1 23-09-2004
EP 0061264	A	29-09-1982	DE 3264840 D1 29-08-1985
EP 1538684	A	08-06-2005	CA 2462745 A1 04-06-2005 CN 1624948 A 08-06-2005 DE 10357044 A1 14-07-2005 JP 2005167175 A 23-06-2005 US 2005121667 A1 09-06-2005
NO 03010778	A	06-02-2003	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2005/000189

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01L51/30		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 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, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 463 130 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 29. September 2004 (2004-09-29) Absätze '0034!; '0110!	1-13
X	PFEIFFER M ET AL: "Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 63, Nr. 1, Juni 2000 (2000-06), Seiten 83-99, XP004201249 ISSN: 0927-0248 Seite 83 - Seite 85	1-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Abschließdatum des Internationalen Recherchenberichts
10. Oktober 2005		14/10/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 940-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Wolfbauer, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/DE2005/000189

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 061 264 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 29. September 1982 (1982-09-29) das ganze Dokument	1-5
E	EP 1 538 684 A (NOVALED GMBH) 8. Juni 2005 (2005-06-08) das ganze Dokument	1-13
A	KOBAYASHI, K. AND GAJUREL, C. L.: "Thiophene-fused tetracyanoquinodimethanes as electron acceptors for conducting charge-transfer salts" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, Bd. 24; 1986, Seiten 1779-1780, XP008053605 das ganze Dokument	1
A	WO 03/010778 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 6. Februar 2003 (2003-02-06) Seite 6, Absatz 3	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000189

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1463130	A	29-09-2004	CN 1532959 A 29-09-2004
			JP 2004281408 A 07-10-2004
			US 2004183066 A1 23-09-2004
EP 0061264	A	29-09-1982	DE 3264840 D1 29-08-1985
EP 1538684	A	08-06-2005	CA 2462745 A1 04-06-2005
			CN 1624948 A 08-06-2005
			DE 10357044 A1 14-07-2005
			JP 2005167175 A 23-06-2005
			US 2005121667 A1 09-06-2005
WO 03010778	A	06-02-2003	KEINE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC11 DD73 DD78 DD80 FF14