

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5559044号  
(P5559044)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.	F I
<b>HO 1 L 51/50 (2006.01)</b>	HO 5 B 33/22 D
	HO 5 B 33/14 A

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-512514 (P2010-512514)	(73) 特許権者	599133716
(86) (22) 出願日	平成20年6月18日 (2008.6.18)		オスラム オプト セミコンダクターズ
(65) 公表番号	特表2010-530618 (P2010-530618A)		ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ
(43) 公表日	平成22年9月9日 (2010.9.9)		ル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/DE2008/001033		Osram Opto Semiconductors GmbH
(87) 国際公開番号	W02008/154914		ドイツ連邦共和国、93055 レーゲン
(87) 国際公開日	平成20年12月24日 (2008.12.24)		スブルグ、ライプニッツシュトラッセ 4
審査請求日	平成23年4月25日 (2011.4.25)		Leibnizstrasse 4, D
(31) 優先権主張番号	102007028238.0		-93055 Regensburg,
(32) 優先日	平成19年6月20日 (2007.6.20)		Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 復代理人	100114292
			弁理士 来間 清志
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導性マトリックス材料、有機半導性材料及び有機発光ダイオードのための p-ドーパントとしての金属錯体の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射線放出装置のための正孔輸送性有機マトリックス材料のドーピングのための p-ドーパントとしての、ルイス酸特性を有し、かつ、電子対受容体として作用し、金属錯体のリガンドが、電子吸引性置換基を有する、カルボン酸又はカルボン酸アニオンである、多核金属錯体の使用。

【請求項 2】

前記金属錯体の中心原子が、中性の又は荷電した遷移金属原子である、請求項 1 記載の使用。

【請求項 3】

少なくとも 1 の中心原子が、第 6 ~ 9 副族から選択されている、請求項 1 又は 2 記載の使用。

【請求項 4】

少なくとも 1 の中心原子がロジウムである、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 5】

前記金属錯体で、少なくとも 1 のリガンドが 2 個の中心原子に配位結合している、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 6】

少なくとも 1 の中心原子が、リガンドにより平面四配位に取り囲まれている、請求項 1

10

20

から5までのいずれか1項記載の使用。

【請求項7】

金属錯体が対称的に構成されている、請求項1から6までのいずれか1項記載の使用。

【請求項8】

少なくとも1の金属錯体がパドルホイール型構造を有する、請求項1から7までのいずれか1項記載の使用。

【請求項9】

少なくとも1の有機マトリックス材料及び請求項1から8までのいずれか1項記載のp-ドーパントを含有する、有機半導性材料。

【請求項10】

p-ドーパントとポリマーのマトリックス分子のモノマー単位とのモル比が、1:1~1:10000である、請求項9記載の有機半導性材料。

【請求項11】

p-ドーパントとして請求項1から8までのいずれか1項記載の少なくとも1種以上の金属錯体を使用する、有機マトリックス材料及びp-ドーパントを含有する有機半導性材料の製造方法。

【請求項12】

請求項9又は10記載の有機半導性材料を含有する放射線放出装置。

【請求項13】

放射線放出装置が、2個の電極、正孔輸送層及び発光層を含有する有機発光ダイオードであり、正孔輸送層が請求項1から8までのいずれか1項記載の1種以上の金属錯体を含有する、請求項12記載の放射線放出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導性マトリックス材料、有機半導性材料及び有機発光ダイオードのためのp-ドーパントとしての金属錯体の使用に関する。

【0002】

有機マトリックス材料中で導電性を高めるために有機半導性材料を電子受容体でドーピングすることは、例えばWO 2005/086251から公知である。ここでは、金属錯体、特に多核金属錯体、例えばいわゆるパドルホイール型錯体(paddle-wheel)が、その強力なドナー特性のために、電子注入のためのn-ドーパントとして記載されている。

【0003】

しかしながら、正孔注入層のドーピングのためのp-ドーパントを提供するという要求が存在する。

【0004】

本発明の課題は、従って、正孔輸送性マトリックスのためのp-ドーパントを報告し、この種のドーピングされた正孔輸送性マトリックス材料の放射線放出装置、特に有機発光ダイオード(OLED)中での使用を開示することである。

【0005】

この課題は、独立請求項の特徴により、特にルイス酸特性を有する中性の金属錯体の正孔輸送性有機マトリックス材料中でのp-ドーパントとしての使用により、解決される。更に、この課題は、p-ドーパントとしてルイス酸特性を有する前述のような金属錯体との関連を有する有機半導性材料の提供により解決される。最後に、この課題は、本発明による有機マトリックス材料の少なくとも1の層を有するOLEDsの報告により解決される。

【0006】

本発明の主題は、有機半導性マトリックス材料のp-ドーパントとしてのルイス酸特性を有する中性の金属錯体の使用である。更に、本発明の主題は、p-ドーパントとして金属錯体0.1~50(層厚%)の割合を有する正孔輸送性有機マトリックス材料からなる

10

20

30

40

50

、正孔輸送層である。最後に、本発明の主題は、p - ドーパントとして金属錯体を含有する、ドーピングされた正孔輸送材料の少なくとも1の層を含有する、OLEDである。

【0007】

ルイス酸は、電子対受容体として作用する化合物である。ルイス塩基は、これに応じて、電子対を供与することができる電子対供与体である。特に、金属錯体のルイス - 酸 - 特性は、次いでこの相応するルイス塩基を提示する（又は含有する）、正孔輸送性有機マトリックス材料に関して、定められるべきである。

【0008】

金属錯体は、金属原子又は金属イオンが1種以上のリガンドにより配位結合している化合物である。通常は、この金属錯体は、金属有機化合物、即ち、リガンドの少なくとも一部が炭素を含有し、かつ、しばしば炭化水素も含有している、錯体である。

10

【0009】

有利には、金属錯体は、多核錯体、特に少なくとも1の金属 - 金属結合を有する錯体である。

【0010】

有利な一実施態様によれば、金属錯体の少なくとも1の中心原子は、白金金属、以下の元素を含む群から選択されている：ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金。特に、ロジウム錯体が有利である。

【0011】

有利な一実施態様によれば、この中心原子は、中性の又は荷電した遷移金属原子、特に正に荷電した遷移金属原子である。

20

【0012】

正孔導体とは、OLEDにおいて正孔輸送性に作用する典型的な材料、例えばNPB (N, N - ジ - 1 - ナフチル - ジフェニル - ベンジジン、HOMO = 5.5 eV ; LUMO = 2.4 eV) 又はNaphdata (4, 4, 4 - トリス (N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ) - トリフェニルアミン ; HOMO = 5.1 eV ; LUMO = 2.3 eV) が理解される。このドーピングは以下においては相対的な層厚において挙げられ、即ち、x %とは、このドーパントのドーピング割合が、このマトリックスの堆積速度に関してx %であることを意味する。

【0013】

有利には、中性の金属錯体として、いわゆる「paddle-wheel / パドルホイール型」構造を有する錯体を使用され、その際特に有利には2核以上の金属錯体であって、少なくとも1の金属 - 金属結合を有するものが使用され、これは例えば、"Cotton FA, Gruhn NE, Gu J, Huang P, Lichtenberger DL, Murillo Ca, Van Dorn LO及びWilkinson CC: 「Closed Shell Molecules That Ionize More Readily Than Cesium」、Science, 2002, 298; 1971-1974から知られている。同様に、この構造はWO 2005/086251にも記載されている。ここではしかしながら、パドルホイール型構造「paddle-wheel」を有する多核の金属錯体がn - ドーパントとして作用することから出発している。しかしながらこれは、全てのパドルホイール錯体又はここに挙げられた構造に当たっているわけではなく、例えばこれは本出願において示されることができる。

30

40

【0014】

WO 2005/086251 A2においては、パドルホイール型構造を有する錯体が、典型的なn - ドーパントとして紹介されている。強力なルイス酸特性を有する金属錯体の典型的な代表物であり、本出願においてp - ドーパントとして保護されるべきである、ジロジウム - テトラ - トリフルオロアセタート (PDW - 2) のn - ドーパントとしての使用可能性を検査すべく以下のような実験が実施されている；

I TO (イリジウム - スズ - 酸化物 = イリジウムドーブした酸化スズ) 電極に対して、熱蒸発により、電子導体BCP (= 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントリン) の150 nmの層厚の層を析出した。適当な電極として、150 nmの層厚のアルミニウム層を使用した。図1はこの結果を示し、4 mm<sup>2</sup>の大きさの構成要素

50

を測定し、四角で示した典型的な特性曲線が生じる（図1、四辺形）。

【0015】

第2の実験においては、BCP層を共蒸発により10%のPDW-2をドーピング導入する。丸により図1中に示された特性曲線は、純粋なBCPの特性曲線とはほんの少しだけ異なる。これにより、PDW-2は一般的には、n-ドーパントとして使用可能でなく、特にOLED及びこの中で使用される典型的な電子導体であって、典型的にはHOMO 5.8~6.2 eV、典型的なLUMO 3.0~2.4 eVを有するOLED又はこの中で使用される電子導体において使用可能でない。

【0016】

上記の実験と同様に、PDW-2は、共蒸発により、正孔導体NPB (=ビス-N, N, N - (ナフチルフェニル)ベンジジン)中にドーピング導入される。0%のドーピング(黒丸)、1%(四角)、5%(三角)及び10%(白丸)は、図2に示された特性曲線から生じる。

【0017】

これらは、PDW-2による正孔輸送性のマトリックス材料のp-ドーピングのための可能性を一義的に実証する。あきれるほどに、アルミニウムからは正孔が注入されることができず(x軸の負の分枝)、これにより、 $3 \cdot 10^{-7}$ の整流係数が生じる。効率的なドーピングのためには、相対的な層厚数%のみで十分である(特に0~50%、特に有利には0~15%)。NPB中の1~10%PDW-2の特性曲線は、ほぼ同一である。この特性曲線は、更に極めて険しい。より高い電圧ではこの特性曲線は飽和し、これにより電流限界性の挙動が生じる。

【0018】

有機マトリックス材料のp-ドーパントでのドーピングは、有機発光ダイオードにとって決定的な関連がある。有機発光ダイオードのルミネッセンス( $cd/m^2$ )、効率( $cd/A$ )及び寿命(h)は、発光層中の励起子密度及び荷電担体注入の品質に強力に依存し、特にこれらによって制限もされる。ドーピングされた輸送層は、この輸送層について全体の構造に対して運転のために必要な電圧の一部しか減少しない( $<<30\%$ )という利点を有する。特に有利には、この減少する電圧は、それどころか、10のべき乗分だけ又はそれよりも少なく、この結果、輸送層に対して電圧減少は観察されない。

【0019】

図3は、個々の機能層を有するOLEDの構造を示す。注目すべきは、この最も下側かつ同時に最も厚い層1が、基板、例えば水晶、ガラス又は金属シート又はポリマーシートからなる基板を作製することである。この上に、透明な電極2、例えば、透明な導電性酸化物からなる電極がある。透明な導電性酸化物(transparent conductive oxides、略してTCO)は透明な導電性材料であり、通常、例えば亜鉛酸化物、錫酸化物、カドミウム酸化物、チタン酸化物、インジウム酸化物またはインジウム錫酸化物ITOなどの金属酸化物である。ZnO、SnO<sub>2</sub>またはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの2成分の金属酸素化合物のほか、Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、CdSnO<sub>3</sub>、ZnSnO<sub>3</sub>、MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、GaInO<sub>3</sub>、Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはIn<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>などの3成分の金属酸素化合物や、種々の透明導電性酸化物の混合物もTCO群の材料に属する。さらに、TCOは必ずしも化学量論的な組成に相応することではなく、p型ドーピングまたはn型ドーピングとすることもできる。トップの発光ダイオードの場合には、この電極(2)は(透明でない)、金属からなる層であることができる。この基板は、次いで、例えば、透明でない金属シートであることができる。図3中には、例えばITOアノードが示されている。この下側の電極上には、正孔導体層3があり、この層は本発明によれば、有機マトリックス材料から形成されていて、この層は、ルイス酸を提示する金属錯体でドーピングされている。

【0020】

正孔輸送層3上には、OLEDの本来活性のある層が存在し、発光層4である。この上には、更に電子輸送層5及び対電極6が存在する。この発光層4は、例えば、有機機能層であることができ、例えば、ポリマー、例えばポリ(p-フェニレン-ビニレン)(PP

10

20

30

40

50

V) 又はいわゆる低分子量の小分子(「small molecules」)、例えばトリス(8-ヒドロキシキノラト)-アルミニウム(Alq)を基礎とすることができる。更に、例えば燐光性三重項発光子は、例えばトリ(フェニルピリジノ)イリジウム(III)であることができ、これはマトリックス材料ビス-N,N-(カルバゾイルピフェニル(CPB))中にドーピング導入されている。この発光層は、4つの個々の発光層からなることができ、その際、例えば赤、緑又は青色の光が放出される。前述の層1~6の他に、更に、カプセル化によるOLEDの保護も目的に適う。

#### 【0021】

電気的な導体7を介して電極が電圧供給源と連結している。

#### 【0022】

大表面積の発光要素では、電荷注入の均質性が重要な役割を果たす。粒子、クリスタリット又は先端部(Spitze)は場の過剰上昇を引き起こし、これにより、発光要素の破壊を生じることができる。「ダークスポット(dark spots)」のための可能性のある出発点を生じる可能性がある。例えば2核のロジウムアセタートを基礎とする「パドルホイール」-錯体中に埋め込まれている正孔注入層は、予期しない高い電流負担能力を固有の電流限度と関連して示す層を生じる可能性がある。

#### 【0023】

有利には、ロジウム錯体、例えばRh<sub>2</sub><sup>4+</sup>核及び金属-金属結合を有する金属錯体化合物が使用され、この化合物はその高いルイス酸特性のために、p-ドーパント及び電子受容体として作用する。

#### 【0024】

特に有利には、ジロジウムテトラトリフルオロアセタート(図4)であり、これは、その有利な昇華特性のために極めて良好に適する。化学文献[F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton "Multiple Bonds between Metal Atoms" 第3版, Springer Science and Business Media, Inc. 2005. 465-611]中では、予期しないことに、結晶学的にも、非置換芳香族でさえもRh<sub>2</sub><sup>4+</sup>核のためのドナーとして軸方向で使用できることが示された。実験部分は、NPB又はNaphda ta (Naphda ta = 4, 4, 4-トリス((N-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン)のPDW-2でのドーピングが、上記した実験において、この工程がp-ドーピングを引き起こすことを示すことができた。

#### 【0025】

図4は、芳香族系ヘキサメチルベンゼンが配位しているRh<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>の構造を示す。

#### 【0026】

この構造について、Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup>錯体に対して等電性の金属錯体も、特に更に類似の大きさを有するこのような物質、例えば中心原子としてRu<sub>2</sub><sup>2+</sup>イオンを有する類似体も同等にp-ドーパントとして適する。これらは、一方ではパドルホイール構造をそして他方ではこのような錯体の極めて高いルイス酸酸性度を生じさせる。特に適しているのは、p-ドーパントとして適する、直接的に芳香族系、例えば荷電していない芳香族系に配位結合できる中心原子又は金属錯体である。従って、中心原子としては特に第6~第9副族の金属が考慮される。

#### 【0027】

パドルホイール錯体では、少なくとも2個、大抵はちょうど2個の金属中心原子、特に遷移金属原子が、それぞれ1個のリガンド原子が少なくとも2個の金属中心原子に結合している、一、二、三、四又はそれ以上の多座の(特に二座の)リガンドを通じて橋掛けしている。金属原子は、ここでは、半径に応じて、大抵は前記リガンドと4回配位結合している。パドルホイール錯体のルイス酸特性は、特に、少なくとも1の金属原子に対してゆるいか又は空の配位部位が存在し、ここで例えば図4中に示したように芳香族環の付加が生じることができることにより付与される。金属原子の配位取り囲みは、1個の金属-金属結合並びにリガンドに対する4個のエカトリアル結合が存在すると有利である。従って

10

20

30

40

50

、通常は、このアキシアルな位置が、ゆるいか又は空の配位部位を有し、これにより錯体はリガンド及び中心原子に応じてルイス酸である。

【0028】

リガンドとしては、特に全ての二座又はそれより多座のリガンド、有利には電子吸引性リガンドが適する。例えば、電子吸引性カルボン酸のアニオン、例えば  $\text{CHal}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ 、特に  $\text{CF}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$  及び  $\text{CCl}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$  (式中、 $z$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $\text{Hal}$  はハロゲン原子である)、 $(\text{CR}^1, \text{R}^2, \text{R}^3)\text{COOH}$  (式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ相互に独立してアルキル、例えば特に有利には H、メチル、エチル、プロピル、*i*-イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル) 並びに安息香酸及びその置換した類似体 (*o*、*p*、*m*-フルオロ安息香酸、*o*、*p*、*m*-シアノ安息香酸、ニトロ安息香酸、アルキル安息香酸で、フッ素化したか又は部分フッ素化したアルキル基を有するもの、場合により 1 回又は複数回置換した、ピリジンカルボン酸、その他) であることができる。

10

【0029】

本発明により使用される金属錯体は、有利には、相互に独立して蒸発可能である分子である。この際、個々の金属錯体はそれぞれ相互に又は他の成分、例えばマトリックス材料と結合していることができることは無論である。

【0030】

純粋に形式的に、この PDW-2 の価電子は、次のように算出されることができる：4 個の、1 個の負電荷を有する二座のリガンドを有する基 IX 中では、金属-金属についで次のようなイメージが生じる：

20

$4 \times 4 e =$  リガンドからの 16 電子、

$1 \times 2 e =$  Rh-Rh の間の単結合からの 2 電子、

$2 \times 9 e =$  ロジウムからの 18 電子

合計 36 電子、これにより、それぞれの Rh は希ガス配置を有し、即ち、同じリガンドで他の金属に対して合計 36 は安定な選択肢である：

第 6 属の金属：金属-金属四重結合、即ち、 $2 \times$ 、 $1 \times$  結合を有する。

第 7 属の金属：金属-金属三重結合、即ち、 $2 \times$ 、 $1 \times$  結合、 $1 \times$  \* を有する

。

第 8 属の金属：金属-金属二重結合、即ち、 $2 \times$ 、 $1 \times$  結合、 $1 \times$  \*、 $1 \times$  \* を有する。

30

第 9 属の金属：金属-金属一重結合、即ち、 $2 \times$ 、 $1 \times$  結合、 $1 \times$  \*、 $2 \times$  \* を有する。

【0031】

この際、個々の金属錯体はそれぞれ相互に又は他の成分、例えばマトリックス材料と結合していることができることは無論である。ドナー-アクセプター相互作用の結合形成及び分子サイズにより、マトリックス中にドーパントが固定される。

【0032】

有機マトリックス材料として、全ての慣用の正孔輸送性マトリックスが適し、例えば NPB; Naphdata; N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン; N,N'-ビス(ナフタレン-2-イル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン; N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン; N,N'-ビス(メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-スピロピフルオレン; N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-スピロピフルオレン; N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジメチルフルオレン; N,N'-ビス(3-ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジフェニルフルオレン; N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジフェニルフルオレン; N,N'-ビス(3-ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジメチル-フルオレン; 2,2,7,7-テトラキス(N,N-ジ

40

50

フェニルアミノ) - 9, 9 - スピロピフルオレン; 9, 9 - ビス[4 - (N, N - ビス - ビフェニル - 4 - イル - アミノ)フェニル] - 9H - フルオレン; 9, 9 - ビス[4 - (N, N - ビス - ナフタレン - 2 - イル - アミノ)フェニル] - 9H - フルオレン; 9, 9 - ビス[4 - (N, N - ビス - ナフタレン - 2 - イル - N, N - ビス - フェニル - アミノ) - フェニル] - 9H - フルオレン; 2, 2, 7, 7 - テトラキス[(N - ナフタレニルフェニル(フェニル) - アミノ) - 9, 9 - スピロピフルオレン; N, N - ビス(フェナントレン - 9 - イル) - N, N - ビス(フェニル) - ベンジジン; 2, 7 - ビス[N, N - ビス(9, 9 - スピロ - ビフルオレン - 2 - イル) - アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン; 2, 2 - ビス[N, N - ビス(ピフェニル - 4 - イル) - アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン; 2, 2 - ビス[N, N - ビス(N, N - ジ - フェニル) - アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン; フタロシアニン - 銅錯体; 4, 4, 4 - トリス(N - 3 - メチルフェニル - N - フェニル - アミノ)トリフェニルアミン; 4, 4, 4 - トリス(N - (2 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ)トリフェニルアミン; 4, 4, 4 - トリス(N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ)トリフェニルアミン; 4, 4, 4 - トリス(N, N - ジフェニル - アミノ)トリフェニルアミン; 酸化チタンフタロシアニン; 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノ - キノジメタン; ピラジノ[2, 3 - f][1, 10]フェナントロン - 2, 3 - ジカルボニトリル; N, N, N, N - テトラキス(4 - メトキシフェニル)ベンジン; 2, 7 - ビス[N, N - ビス(4 - メトキシ - フェニル)アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン; 2, 2 - ビス[N, N - ビス(4 - メトキシ - フェニル)アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン; 1, 3 - ビス(カルバゾール - 9 - イル)ベンゼン; 1, 3, 5 - トリス(カルバゾール - 9 - イル)ベンゼン; 4, 4, 4 - トリス(カルバゾイル - 9 - イル)トリフェニルアミン; 4, 4 - ビス(カルバゾール - 9 - イル)ピフェニル1; 4, 4 - ビス(9 - カルバゾイル) - 2, 2 - ジメチルピフェニル; 2, 7 - ビス(カルバゾール - 9 - イル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン及び2, 2, 7, 7 - テトラキス(カルバゾール - 9 - イル) - 9, 9 - スピロピフルオレン。

#### 【0033】

この実験的に見出した電流限界は、これまでには、ドーピングに適した材料系についての刊行物のいずれにも観察されていない。この観点は大表面積の有機発光ダイオードにとって特に重要であり、というのはこれは発光ダイオードの均質化を引き起こすからである。基材材料中での粒子又は先端部に関して過剰に高められた場合は、電流限度を有する層により平衡化され、というのは、この最大の電流はもはや適用された場に依存しないからである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図1】図1は、ITO電極に対して、熱蒸発により、電子導体BCPの150nmの層厚の層を析出し、適当な電極として150nmの層厚のアルミニウム層を使用した場合のこの結果を示す図である。

【図2】図2は、PDW-2を共蒸発により、正孔導体NPB中にドーピング導入した場合の特性曲線を示す図である。

【図3】図3は、個々の機能層を有するOLEDの構造を示す図である。

【図4】図4は、芳香族系ヘキサメチルベンゼンが配位しているRh<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>の構造を示す図である。

【図5】図5は、PDW-2を共蒸発により正孔輸送体NPB中にドーピング導入し、PDW-2、0%、1%、5%及び10%及び100%のドーピングのために、示された特

10

20

30

40

50

性曲線を示す図である。

【図6】図6は、図5について示した層の光ルミネッセンススペクトルを示す図である。

【図7】図7は、ダイオードの効率が顕著に改善されることを示す図である。

【図8】図8は、供給電圧の減少により、光密度  $1000 \text{ cd/m}^2$  が、ドーピングされた正孔注入層を用いて既に  $6.18 \text{ V}$  で、そして、ドーピングされていない正孔注入層を用いて  $7.10 \text{ V}$  で初めて達成されることを示す図である。

【図9】図9は、PDW-2は構造において図5に対する例に類似して、例えば他の文献公知のドーパント、例えば  $\text{MoO}_3$  又は  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  と同じように有力であることを示す図である。

【図10】図10は、電荷担体密度は、他の正孔導体、例えば  $\text{Naphd ata}$  において、ドーパント PDW-2 により同様に高められることができることを示す図である。

【図11】図11は、図7に対する例に類似して構成された正孔注入層中にNPBの代わりに  $\text{Naphd ata}$  を有する発光ダイオードを示す図である。

【図12】図12は、供給電圧の減少により、光密度  $1000 \text{ cd/m}^2$  が、ドーピングされた正孔注入層を用いて既に  $10.6 \text{ V}$  で、そして、ドーピングされていない正孔注入層を用いて  $13.9 \text{ V}$  で初めて達成されることを示す図である。

【0035】

以下において本発明は更に幾つかの実験結果に基づき詳説される。

【0036】

図5のための例

上で記載された実験と同様にPDW-2を共蒸発により正孔輸送体NPB (=ピス-N, N, N, N - (ナフチルフェニル)ベンジジン) 中にドーピング導入した。PDW-2、0%、1%、5%及び10%及び100%のドーピングのために、図5に示された特性曲線が生じた。

【0037】

UVスペクトル中に付加的な帯域が  $550 \sim 600 \text{ nm}$  の範囲中に示され、これはPDW-2によるNPBのドーピング能力による。

【0038】

図6は、前述の実施例において図5について示した層の光ルミネッセンススペクトルを示す。  $342 \text{ nm}$  のUV光での層の励起は、このNPB層の蛍光を連続的に減少させる。他のドーパントとの調和においてPDW-2もこの蛍光を鎮めた。

【0039】

図7のための例

ITO (インジウム - スズ - 酸化物 = インジウムドーピングした酸化スズ) 電極に相次いで熱蒸発により続くシートを析出し、有機発光ダイオードを組み立てる ( $\text{Alq} = \text{アルミニウムトリシヒドロキシキノリナート}$ 、 $\text{LiF} = \text{フッ化リチウム}$ )。

a.  $50 \text{ nm}$  NPB;  $40 \text{ nm}$  NPB;  $40 \text{ nm}$  Alq;  $0.7 \text{ nm}$  LiF;  $200 \text{ nm}$  Al (黒丸)

b.  $50 \text{ nm}$  NPB: PDW-2 [10%];  $40 \text{ nm}$  NPB;  $40 \text{ nm}$  Alq;  $0.7 \text{ nm}$  LiF;  $200 \text{ nm}$  Al (白丸)。

【0040】

ドーピングされた正孔注入層の使用により、I-V特性曲線において、  $10 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度を達成するために電圧  $5.77 \text{ V}$  が  $5.03 \text{ V}$  に減少された。このダイオードの効率は、これにより顕著に改善され、このことは図7から明らかである。

【0041】

この供給電圧の減少により、光密度  $1000 \text{ cd/m}^2$  が、ドーピングされた正孔注入層を用いて既に  $6.18 \text{ V}$  で、そして、ドーピングされていない正孔注入層を用いて  $7.10 \text{ V}$  で初めて達成される (図8)。

【0042】

図9のための例

10

20

30

40

50

P D W - 2 は構造において図 5 に対する例に類似して、例えば他の文献公知のドーパント、例えば  $M o O_3$  又は  $F_4 T C N Q$  と同じように有力であり、これは例えばここで示した比較が示すとおりである。

【 0 0 4 3 】

図 1 0 のための例

電荷担体密度は、他の正孔導体、例えば *N a p h d a t a* において、ドーパント P D W - 2 により同様に高められることができる。

【 0 0 4 4 】

一過的な暗電流測定は、10%の P D W - 2 のドーピングの際に *N a p h d a t a* においてこの移動度がほぼ一定のままであることを示す。図 1 0 に対するこの例が実証するとおり、この有機発光ダイオードのために提供される電荷担体密度は、強力に上昇し、これは、有機発光ダイオードの特性曲線に対して極めて有利に作用する。

(  $\sigma$  = 伝導度、 $\mu$  = 移動度、 $n$  = 電荷担体の数、 $e$  = 電気素量 )。

【 0 0 4 5 】

図 1 1 のための例

図 7 に対する例に類似して構成された発光ダイオードは正孔注入層中に N P B の代わりに *N a p h d a t a* を有する。

a . 5 0 n m *N a p h d a t a* ; 4 0 n m N P B ; 4 0 n m A l q ; 0 . 7 n m L i F ; 2 0 0 n m A l ( 黒丸 )

b . 5 0 n m *N a p h d a t a* : P D W - 2 [ 1 0 % ] ; 4 0 n m N P B ; 4 0 n m A l q ; 0 . 7 n m L i F ; 2 0 0 n m A l ( 白丸 ) 。

【 0 0 4 6 】

ドーパされた正孔注入層の使用により、I - V 特性曲線において、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度を達成するために電圧 11.6 V が 8.0 V に減少された。このダイオードの効率はこれにより顕著に改善される ( 図 1 1 ) 。

【 0 0 4 7 】

図 1 2 のための例

この供給電圧の減少により、光密度  $1000 \text{ cd} / \text{m}^2$  が、ドーパされた正孔注入層を用いて既に 10.6 V で、そして、ドーパされていない正孔注入層を用いて 13.9 V で初めて達成される ( 図 1 2 ) 。

【 0 0 4 8 】

この実験的に見出された電流限界は、これまでには、ドーパントに適した材料系についての刊行物のいずれにも観察されていない。この観点は、大表面積の有機発光ダイオードにとって特に重要であり、というのはこれは発光ダイオードの均質化を引き起こすからである。基材材料中での粒子又は先端部に関する高められた場合は、電流限度を有する層により平衡化され、というのは、この最大の電流はもはや適用された場に依存しないからである。

【 0 0 4 9 】

本発明はとりわけ、この使用される材料が O L E D 相容性であり、かつ、例えば有利な金属 - 金属結合を有する 2 核の金属錯体中に形式的にこの電荷が分子中の電流輸送の際に 2 個の金属原子に分割され、これは全体の層の安定性に寄与する、ことにより優れている。

【 0 0 5 0 】

本発明は、有機半導性マトリックス材料、有機半導性材料及び有機発光ダイオードのための p - ドーパントとしての金属錯体の使用に関する。本発明は、この際、有機マトリックス材料中で p - ドーパントとしてルイス酸として機能する、金属錯体の使用を開示する。

【 0 0 5 1 】

本発明は、実施例に基づく説明により限定されない。更に、本発明は、新規のそれぞれの特徴部並びに特徴部のそれぞれの組み合わせを含み、これは特に、これらの特徴又は組

10

20

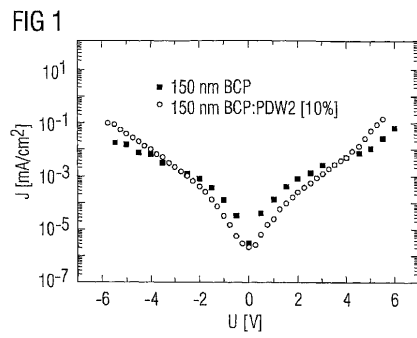
30

40

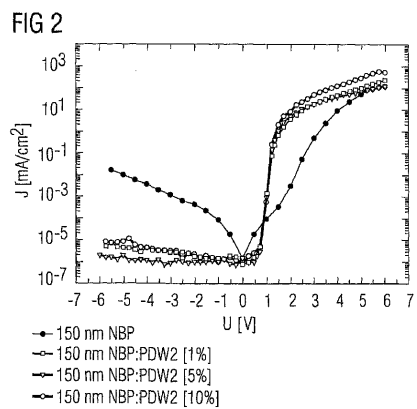
50

み合わせ自体が、特許請求の範囲又は実施例において明示的に記載されていない場合にも、特許請求の範囲における特徴部のそれぞれの組み合わせを包含する。

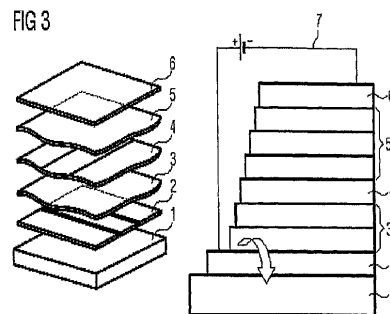
【 図 1 】



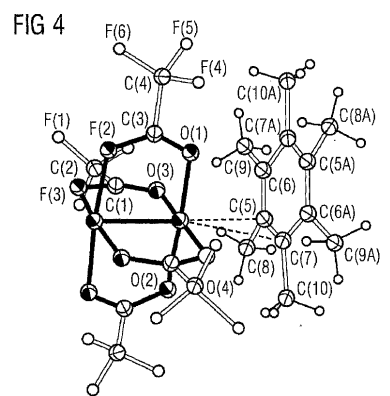
【 図 2 】



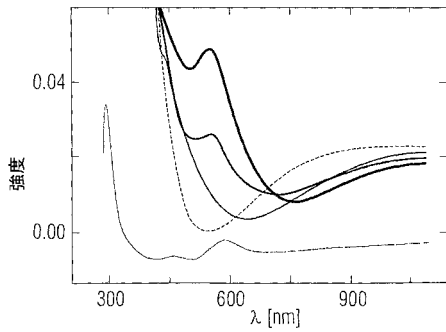
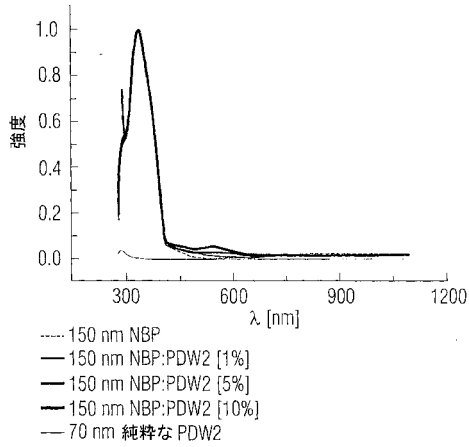
【 図 3 】



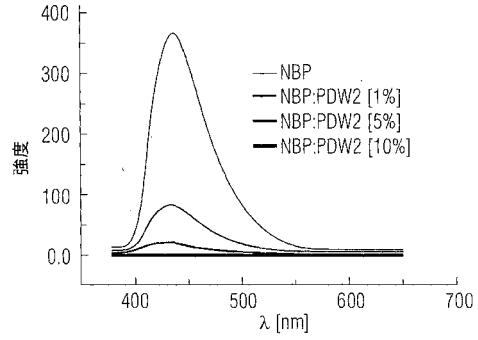
【 図 4 】



【 図 5 】

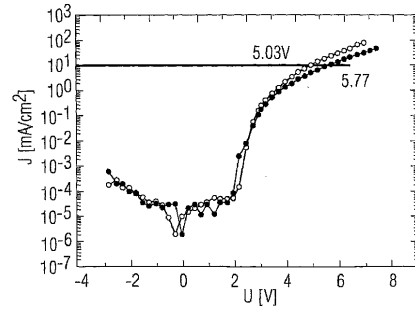


【 図 6 】

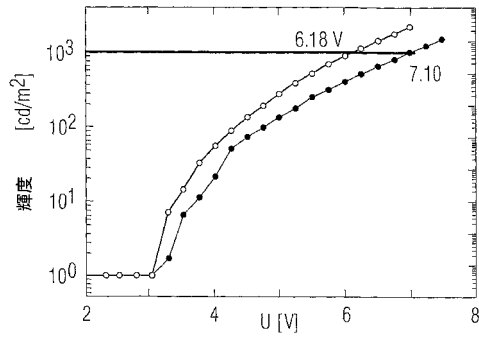


【 図 7 】

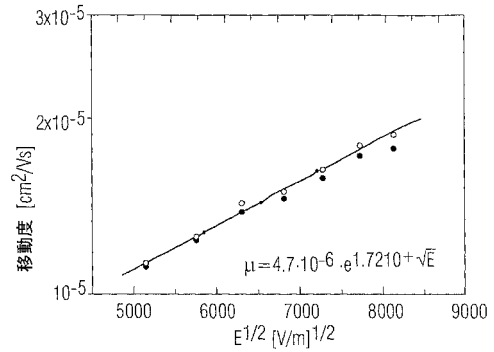
FIG 7



【 図 8 】



【 図 10 】

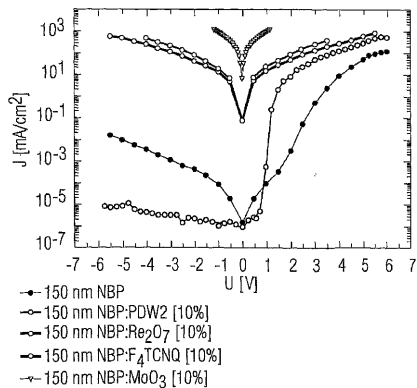


$$\mu = 0.786 \cdot \frac{d^2}{t_{trans} [V \cdot V_{bi}]}$$

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

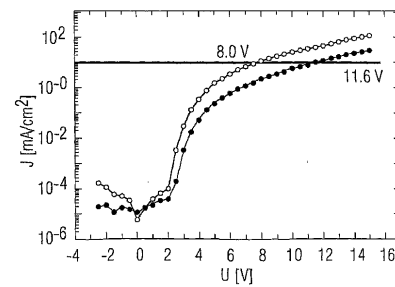
【 図 9 】

FIG 9

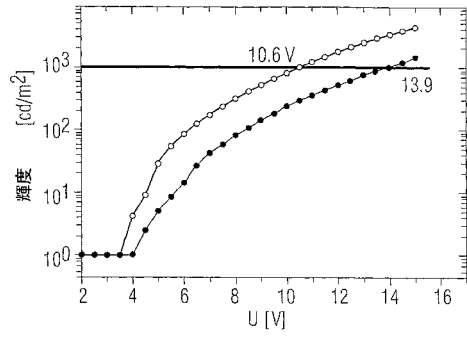


【 図 11 】

FIG 11



【図12】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100112793  
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ギュンター シュミット  
ドイツ連邦共和国 ヘムホーフェン ランゲ シュトラーセ 13
- (72)発明者 ラルフ クラウゼ  
ドイツ連邦共和国 ドレスデン アッカーマンシュトラーセ 1 / 3 1 3

審査官 井亀 諭

- (56)参考文献 特表2010-510179(JP,A)  
特表2010-510645(JP,A)  
国際公開第2008/061518(WO,A2)  
国際公開第2008/061517(WO,A2)  
国際公開第2005/086251(WO,A2)  
国際公開第2007/054345(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 51/50

专利名称(译)	使用金属配合物作为有机半导体基质材料，有机半导体材料和有机发光二极管的p-掺杂剂		
公开(公告)号	<a href="#">JP5559044B2</a>	公开(公告)日	2014-07-23
申请号	JP2010512514	申请日	2008-06-18
[标]申请(专利权)人(译)	奥斯拉姆奥普托半导体有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗光电半导体GESELLSCHAFT手套Beshurenkuteru有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗光电半导体GESELLSCHAFT手套Beshurenkuteru有限公司		
[标]发明人	ギユンターシュミット ラルフクラウゼ		
发明人	ギユンター シュミット ラルフ クラウゼ		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/002 H01L51/0084 H01L51/5052		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A		
代理人(译)	克利马清 矢野俊夫 星 公弘 二宫和也HiroshiYasushi		
优先权	102007028238 2007-06-20 DE		
其他公开文献	JP2010530618A JP2010530618A5		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

金属络合物用作有机半导体基质材料的p-掺杂剂，有机半导体材料和有机发光二极管。还公开了使用金属络合物作为路易斯酸作为有机基质材料中的p-掺杂剂。

【 图 4 】

FIG 4

