

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5339329号
(P5339329)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/22	D
G09F 9/30	(2006.01)	H05B 33/14	A
H01L 27/32	(2006.01)	G09F 9/30	3 6 5 Z
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	6 9 O
C07D 495/04	(2006.01)	C07D 495/04	1 O 1

請求項の数 5 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2008-4897(P2008-4897)

(22) 出願日

平成20年1月11日(2008.1.11)

(65) 公開番号

特開2008-244430(P2008-244430A)

(43) 公開日

平成20年10月9日(2008.10.9)

審査請求日

平成22年11月11日(2010.11.11)

(31) 優先権主張番号

11/622,020

(32) 優先日

平成19年1月11日(2007.1.11)

(33) 優先権主張国

米国(US)

(73) 特許権者

510134581

群創光電股▲ふん▼有限公司

Innolux Corporation

台灣苗栗縣竹南鎮新竹科學園區科學路16
0號No. 160 Kesyue Rd., C
hu-Nan Site, Hsinchu
Science Park, Chu-N
an 350, Miao-Li Coun
ty, Taiwan, R.O.C.

(74) 代理人

230104019

弁護士 大野 聖二

(74) 代理人

100106840

弁理士 森田 耕司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像表示システム

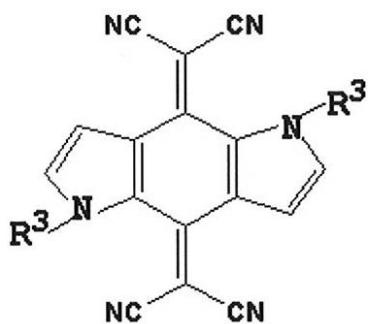
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

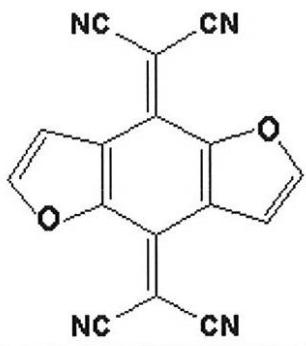
正孔注入層を有する有機エレクトロルミネセントダイオードを含む画像表示システムであって、前記正孔注入層が、下記の化学式を有する化合物を含む、システム。

ここで、式中のXは独立していると共にO、N-R³またはSであり、かつ、R³は水素またはハロゲン原子である。

【化 1】

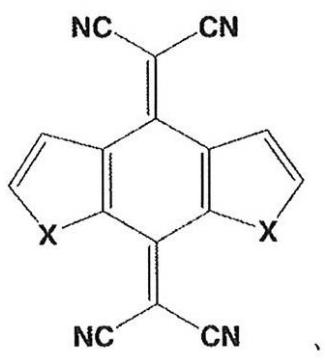


【化 2】



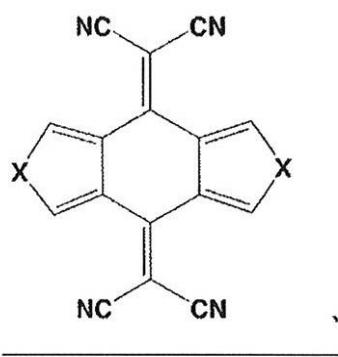
10

【化 3】



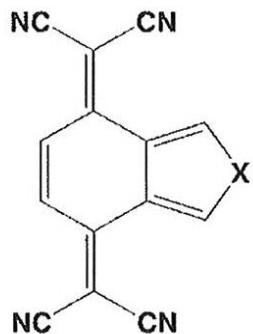
20

【化 4】



30

【化 5】

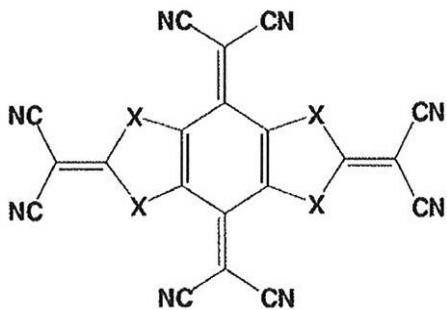


40

または

50

【化6】



10

【請求項2】

前記化合物が前記正孔注入層のp-ドーパントとなる請求項1記載のシステム。

【請求項3】

ディスプレイパネルをさらに含み、前記有機エレクトロルミネセントダイオードが、前記ディスプレイパネルの一部を構成する請求項1記載のシステム。

【請求項4】

電子デバイスをさらに含み、前記電子デバイスが

前記ディスプレイパネルと、

前記ディスプレイパネルに接続されると共に、前記ディスプレイパネルへ入力を供給して前記ディスプレイパネルに画像を表示させるように動作する入力装置と、を含む請求項3記載のシステム。

20

【請求項5】

前記電子デバイスが携帯電話、デジタルカメラ、PDA(携帯情報端末)、ノートブックコンピュータ、デスクトップコンピュータ、テレビジョン、自動車用ディスプレイ(car display)またはポータブルDVDプレイヤーである請求項4記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は画像表示システムに関し、より詳細には有機エレクトロルミネセントダイオードを含む画像表示システムに関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネセントダイオード(organic electroluminescent diode)は自己発光かつ高輝度で、視野角が広く、応答がより速く、製造プロセスが簡単であることから、工業的なディスプレイによく用いられている。近年、携帯電話、携帯情報端末(personal digital assistant)およびノートブックコンピュータなどの電子製品の発展と広範な応用に伴い、消費する電力がより低くかつ占めるスペースのより小さなフラットディスプレイデバイスに対する需要が高まっている。

【0003】

40

しかしながら、従来の有機エレクトロルミネセントダイオードは、一般的に真性半導体材料に依存し、かつ非ドープ正孔注入層を有しており、同じタイプの液晶ディスプレイ(LCD)と比べ、駆動電圧と消費電力が高い。有機エレクトロルミネセントダイオードの駆動電圧および消費電力を減らすため、非特許文献1にp-i-n構造を有するOLEDが記載されている。具体的に言うと、そのOLEDはp-ドープ正孔注入層を有する。

【0004】

Stephen R. Forrestは、p-ドーパントとしてのF4-TCNQ(2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane)、およびp-ドープ層のホストとしてのm-MTDATA(4,4',4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)-トリフ

50

エニルアミン(4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)-triphenylamine)を用いて、電流密度100cd/m²で約2ボルトを超えない駆動電圧を達成するp-i-n OLEDを開示している。F4-TCNQは熱安定性が低く、蒸発時に分解し易いことから、OLEDの信頼性および性能が落ちる。さらに、F4-TCNQの蒸着温度は低いため、F4-TCNQのドーパント量は制御し難い。

【0005】

よって、広範な用途に対応するため、熱安定性およびオプトエレクトニクス特性が改善された新規な材料をp-ドーパントとして用いるp-i-n ODELを開発することが必要である。

【非特許文献1】Huangら、Low Voltage Organic Electroluminescent Devices Using p-i-n Structures, Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 1, pp 139-141 (2002) 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

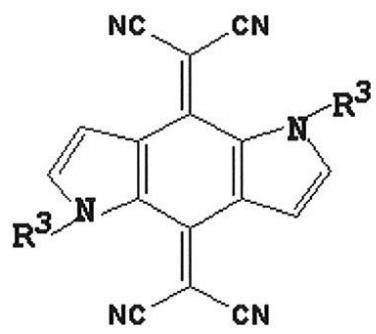
画像表示システムを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

システムの代表的な実施形態は、正孔注入層を有する有機エレクトロルミネセントダイオードを含む。その正孔注入層は下記の化学式で示される構造を有する化合物を含む。ここで、式中のXは独立していると共にO、N-R³またはSであり、かつ、R³は水素またはハロゲン原子である。

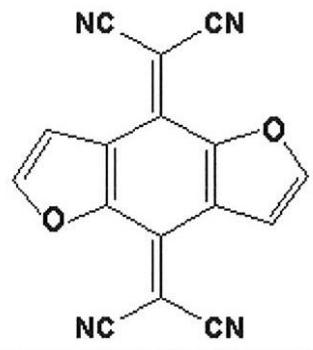
【化1A】



20

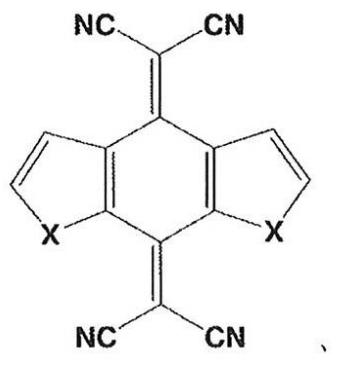
30

【化1B】

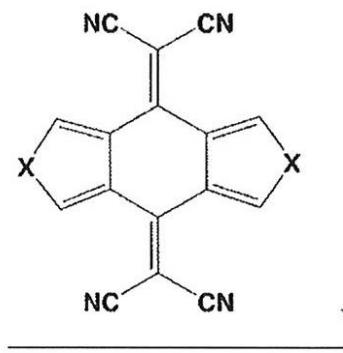


40

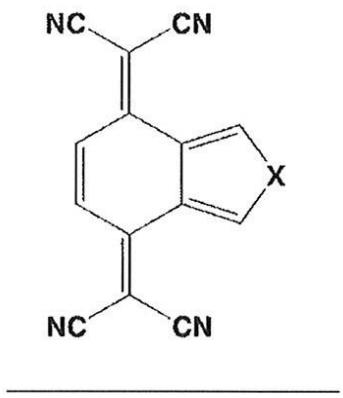
【化 1 C】



【化 1 D】

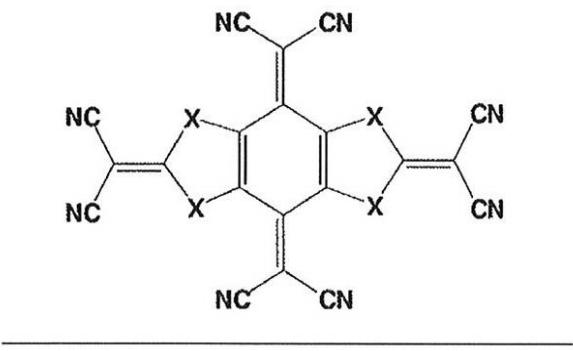


【化 1 E】

または

【化 2】

40



50

【0008】

有機エレクトロルミネセントダイオードを含むシステムのもう一つの代表的な実施形態は、陽極、陽極上に形成されるエレクトロルミネセント層、およびエレクトロルミネセント層上に形成される陰極を含む。エレクトロルミネセント層は陽極上に直接形成されるp-ドープ正孔注入層を含む。p-ドープ正孔注入層は、p-ドーパントとして機能する上記の化学式で示される構造を有する化合物を含む。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、有機エレクトロルミネセントダイオードの信頼性および性能が改善された画像表示システムが提供される。 10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下の記載は本発明を実施する上で最良の形態である。本記載は本発明の一般的な原理を説明する目的でなされたものであって、限定の意味に解されるべきものではない。本発明の範囲は添付された特許請求の範囲を参照することで最良に判断される。

【0011】

図1は本発明の1実施形態による有機エレクトロルミネセントダイオード100の断面である。有機エレクトロルミネセントダイオード100は、例えばガラス、プラスティックまたはセラミックなどの絶縁材の基板110を含む。さらに、基板110は半導体基板、透明または任意で不透明体であってもよく、具体的には有機エレクトロルミネセントダイオード100がボトムエミッショングまたはデュアルエミッショングの有機エレクトロルミネセントデバイスである場合には透明基板、有機エレクトロルミネセントダイオード100がトップエミッショングの有機エレクトロルミネセントデバイスである場合には不透明基板とすることができます。 20

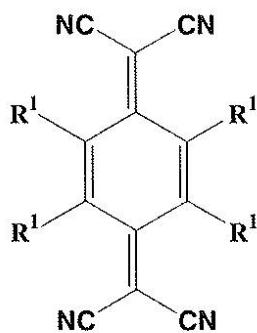
【0012】

例えば陽極電極120である第1の電極は、基板110上に形成され、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、アルミニウム亜鉛酸化物(AZO)、酸化亜鉛(ZnO)、Li、Mg、Ca、Al、Ag、In、Au、Ni、Pt、またはそれらの合金を含む透明電極、金属電極またはそれらの組み合わせとすることができ、例えばスパッタリング、電子ビーム蒸着、熱蒸着または化学蒸着などの方法で形成される。 30

【0013】

図1に示すように、エレクトロルミネセント層130は陽極電極120上に形成され、エレクトロルミネセント層130は少なくともp-ドープ正孔注入層131および発光層132を含み、さらに、正孔輸送層133、電子輸送層134、および電子注入層135を含んでいてもよい。エレクトロルミネセント層130は、例えば小分子材料、ポリマー、または有機金属錯体などの有機半導体材料であり、熱真空蒸着(thermal vacuum evaporation)、スピンドーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、インジェクション充填(injection-fill)、エンボス加工、スタンピング、物理蒸着、または化学蒸着によって形成することができる。発光層132は発光材料およびこの発光材料中にドープされたエレクトロルミネセントドーパントを含むものとでき、発光層中の電子・正孔再結合の下でエネルギー輸送やキャリヤー捕獲を行う。発光材料は蛍光性またはリン光性とすることができます。詳細には、p-ドープ正孔注入層131は、p-ドーパントおよびホストとしての正孔注入材料を有しており、このうちp-ドーパントは正孔注入材料中にドープされる。正孔注入層は、構造(化学式(I)、(II)および(III)で示される)を有するp-ドーパントとしての化合物を含む。 40

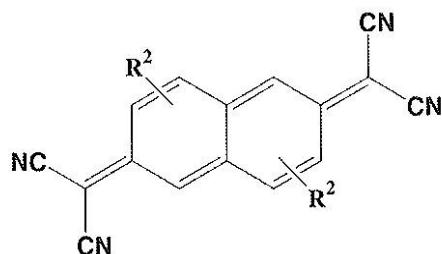
【化3】



10

化学式(I)

【化4】



20

化学式(II)

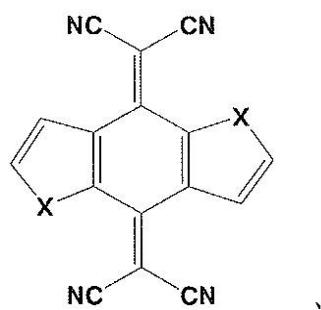
少なくとも一方の隣接する2つのR¹基が、それらの連結する炭素原子とつながって、4から20の原子を有する飽和環系を形成し、残りのR¹およびR²は同じまたは異なっており、水素またはハロゲン原子を含む。さらに、飽和環系はベンゼン基(benzenic group)、テニル基(thenyl group)、ピロール基(pyrrol group)、フラン基(furan group)、含硫環状基(sulfur-containing cyclic group)、およびジチイン環(dithiin ring)からなるグループより選ばれたものとすることができます。任意で、飽和環系の炭素原子と結合している水素原子の少なくとも1つをハロゲン原子で置換することができる。

【0014】

30

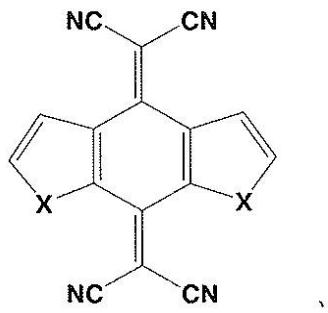
さらに、化学式(I)で示される構造を有する化合物は、例えば、

【化5】



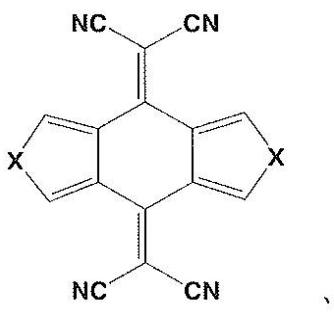
40

【化6】



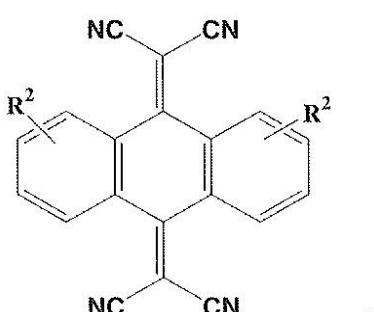
10

【化7】



20

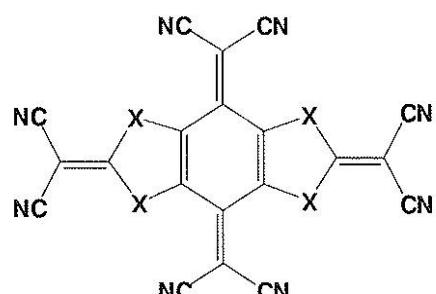
【化8】



30

または

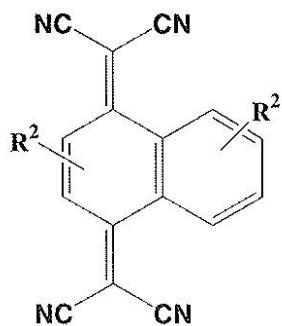
【化9】



40

などのシアノ置換誘導体とすることができます、このうち、Xは独立していると共にO、N-R³またはSであってよく、かつR²およびR³は水素またはハロゲン原子である。さらに、化学式(I)で示される構造を有する化合物は、例えば、

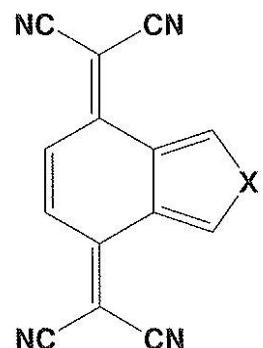
【化10】



10

または

【化11】



20

などのシアノ置換誘導体とすることもでき、このうち、Xは独立していると共にO、N - R³ またはSであってよく、かつR² およびR³ は水素またはハロゲン原子である。

【0015】

陰極としての第2の電極140はエレクトロルミネセント層130（例えば電子注入層135）上に形成される。第2の電極140（陰極）は、（電子注入層135を介し）エレクトロルミネセント層130に電子を注入することができ、例えばCa、Ag、Mg、Al、Li、またはそれらの合金などの低仕事関数材料であり、スパッタリング、電子ビーム蒸着、熱蒸着、または化学蒸着などにより形成される。

30

【0016】

多数の修正や変更は当業者には明白なはずであるので、以下の実施例はその範囲を限定することなく本発明をより充分に説明することを意図している。

【実施例】

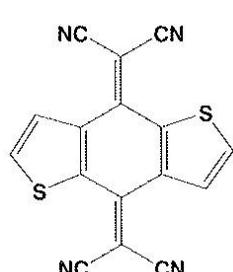
【0017】

p - ドーパントの合成

実施例1

化合物(A)

【化12】



40

の合成

最初に、0.635 g の 4,8 - ビス(ジシアノメチレン)-4,8 - ジヒドロベンゾ[1,2 - b : 4,5 - b']ジチチオフェン-4,8 - ジオン、3.8 g のマロノニトリ

50

ル(malononitrile)、および10mlのピリジンを瓶に入れ、200mlのクロロホルムに溶かした。瓶に0.8mlのTiCl₄を加えてから、その混合物を加熱し、攪拌しながら5時間還流した。冷却後、得られた混合物に対し抽出を行い、つまり、ろ過、抽出、濃縮および乾燥を行って、融点332の赤色有機化合物(A)を得た。

【0018】

有機エレクトロルミネセントダイオードの作製

比較例1

厚さ100nmのインジウムスズ酸化物(ITO)フィルムを備えたガラス基板を準備し、超音波攪拌により清浄剤、アセトンおよびイソプロパノールで洗浄した。窒素を吹き付けて乾燥した後、そのITOフィルムをUV/Oゾン処理した。次に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層およびアルミニウム電極を10⁻⁵PaでITOフィルム上に順次形成し、封止後、有機エレクトロルミネセントダイオード(1)を得た。明確するために、この例により形成された材料および層について以下に説明する。

【0019】

正孔注入層は厚さが1500nmで、HI406(出光Co.,Ltd.より製造および販売)から成る。正孔輸送層は厚さが20nmで、NPB(N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine))から成る。発光層は厚さが31nmで、BD102(出光Co.,Ltd.より製造および販売)でドープしたBH120(出光Co.,Ltd.より製造および販売)(BH120/BD102=100/3.5)と、RD01(出光Co.,Ltd.より製造および販売)でドープしたBH120(BH120/RD01=200/7)と、から成る。電子輸送層は厚さが13nmで、(トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム)から成る。電子注入層は厚さが1nmで、LiFから成る。アルミニウム電極の厚さは150nmである。

【0020】

比較例1に記載した有機エレクトロルミネセントダイオード(1)の光学特性をPR650(Photo Research Inc.より購入)およびMinolta LS110により測定した。その測定結果が表1および図2に示されている。

【0021】

比較例2

厚さ100nmのインジウムスズ酸化物(ITO)フィルムを備えたガラス基板を準備し、超音波攪拌により清浄剤、アセトンおよびイソプロパノールで洗浄した。窒素を吹き付けて乾燥した後、そのITOフィルムをUV/Oゾン処理した。次に、p-ドープ正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、およびアルミニウム電極を10⁻⁵PaでITOフィルム上に順次形成し、封止後、有機エレクトロルミネセントダイオード(2)を得た。明確るために、この例により形成された材料および層について以下に説明する。

【0022】

p-ドープ正孔注入層は厚さが1500nmで、ドーパントとしてのF4-TCNQと、正孔注入材料ホストとしてのHI406と、から成り、このうちF4-TCQNとHI406の重量比は100:2.5である。正孔輸送層は厚さが20nmで、NPB(N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)から成る。発光層は厚さが31nmで、BD102(出光Co.,Ltd.より製造および販売)でドープしたBH120(出光Co.,Ltd.より製造および販売)(BH120/BD102=100/3.5)と、RD01(出光Co.,Ltd.より製造および販売)でドープしたBH120(BH120/RD01=200/7)と、から成る。電子輸送層は厚さが13nmで、(トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム)から成る。電子注入層は厚さが1nmで、LiFから成る。

10

20

30

40

50

アルミニウム電極の厚さは 150 nm である。

【0023】

比較例 2 に記載した有機エレクトロルミネセントダイオード (2) の光学特性を P R 6 50 (Photo Research Inc. より購入) および Minolta LS 110 により測定した。その測定結果が表 1 および図 2 に示されている。

【0024】

実施例 2

厚さ 100 nm のインジウムスズ酸化物 (ITO) フィルムを備えたガラス基板を準備し、超音波攪拌により清浄剤、アセトンおよびイソプロパノールで洗浄した。窒素を吹き付けて乾燥した後、その ITO フィルムを UV / オゾン処理した。次に、p - ドープ正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、およびアルミニウム電極を 10⁻⁵ Pa で ITO フィルム上に順次形成し、封止後、有機エレクトロルミネセントダイオード (3) を得た。明確とするために、この例により形成された材料および層について以下に説明する。

【0025】

p - ドープ正孔注入層は厚さが 1500 nm で、ドーパントとしての有機化合物 (A) (実施例 1 にて合成) と、正孔注入材料ホストとしての HI 406 (出光) と、から成り、このうち有機化合物 (A) の重量比率は 4 % である。正孔輸送層は厚さが 20 nm で、N P B (N, N' - ジ - 1 - ナフチル - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン) から成る。発光層は厚さが 31 nm で、B H 120 : BD 102 (100 : 3.5) / BH 120 : RD 01 (200 : 7.5) から成る。電子輸送層は厚さが 13 nm で、(トリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウム) から成る。電子注入層は厚さが 1 nm で、LiF から成る。アルミニウム電極の厚さは 150 nm である。

【0026】

比較例 2 に記載した有機エレクトロルミネセントダイオード (3) の光学特性を P R 6 50 (Photo Research Inc. より購入) および Minolta LS 110 により測定した。その測定結果が表 1 および図 2 に示されている。

【表 1】

有機エレクトロルミネセントダイオード	ターンオン 電圧 (V)	輝度 (max, cd/m ²)	効率 (cd/A)
比較例 1 (ドーパントなし)	6	3100	4.69
比較例 2 (F 4 - TCNQ をドープ)	5	3100	6.04
実施例 2 (有機化合物 (1) をドープ)	4	14000	6.54

【0027】

図 2 は有機エレクトロルミネセントダイオード (1 ~ 3) の輝度に対し動作電圧をプロットしたグラフを表している。図 2 と表 1 を参照すると、有機エレクトロルミネセントダイオード (3) (実施例 2) の駆動電圧は有機エレクトロルミネセントダイオード (2) (比較例 2) よりも低くなっている。

【0028】

特定のドーパント、例えば本発明の 1 実施形態における正孔注入層の上記化合物 (A) は、高い熱安定性および高い蒸着温度 (170 °C を超える) を示すことから、該特定のドーパントを用いた有機エレクトロルミネセントダイオードの信頼性および性能が改善される。さらに、該特定のドーパントの高い蒸着温度のために、そのドーピング量の制御が容易になる。

【0029】

図 3 は画像表示システムのもう 1 つの実施形態を示しており、この場合、ディスプレイパネル 200 または電子デバイス 400 として実施される。上述の有機エレクトロルミネ

10

20

30

40

50

セントダイオードは、OLEDパネルであり得るディスプレイパネルに組み込むことができる。図3に示すように、ディスプレイパネル200は、例えば図1に示した有機エレクトロルミネセントダイオード100である有機エレクトロルミネセントダイオードを含む。このディスプレイパネル200は、種々の電子デバイス（この場合、電子デバイス400）の一部を構成することができる。一般に、電子デバイス400はディスプレイパネル200および入力装置300を含み得る。さらに、入力装置300はディスプレイパネル200に動作可能に接続し、入力信号（例えば、画像信号）をディスプレイパネル200へ供給して画像を生成させる。電子デバイス400は例えば、携帯電話、デジタルカメラ、携帯情報端末（PDA）、ノートブックコンピュータ、デスクトップコンピュータ、テレビジョン、自動車用ディスプレイ（car display）、またはポータブルDVDプレーヤーであっても良い。10

【0030】

本発明を実施例により、および好ましい実施形態の点から記載したが、本発明は開示した実施形態に限定はされないと解されるべきである。それとは反対に、（当業者に明らかであるような）各種変更および類似のアレンジをカバーすることが意図されている。故に、添付の特許請求の範囲は、かかる各種変更および類似のアレンジが全て包含されるよう、最も広い意味に解釈されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明による有機エレクトロルミネセントダイオードの1実施形態の断面を示している。20

【図2】比較例1～2および実施例2に開示されたエレクトロルミネセントデバイスの輝度に対し電圧をプロットしたグラフを示している。

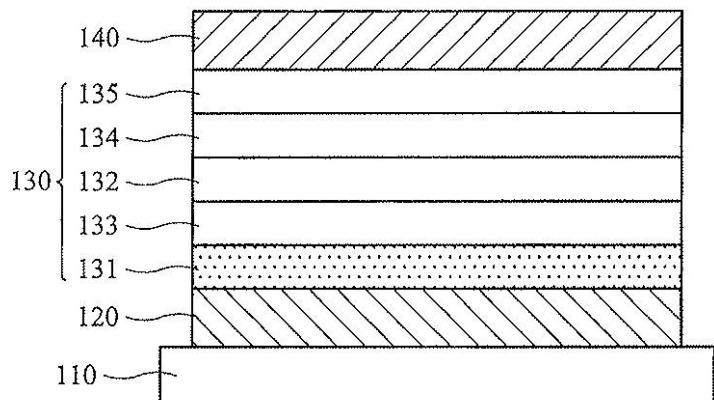
【図3】ディスプレイ画像システムのもう1つの実施形態を図式的に示している。

【符号の説明】

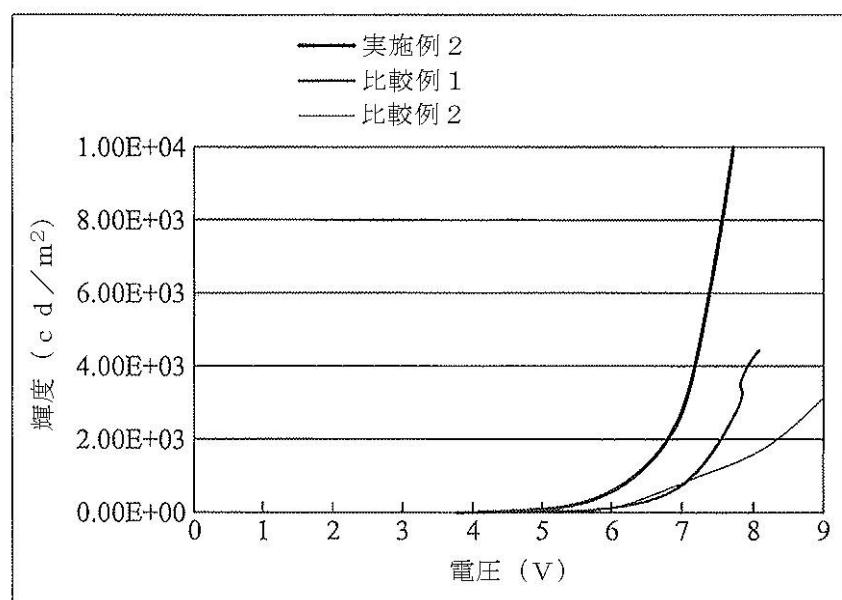
【0032】

100	有機エレクトロルミネセントダイオード
110	基板
120	陽極電極
130	エレクトロルミネセント層
131	p-ドープ正孔注入層
132	発光層
133	正孔輸送層
134	電子輸送層
135	電子注入層
140	第2の電極（例えば陰極）
200	ディスプレイパネル
300	入力装置
400	電子デバイス

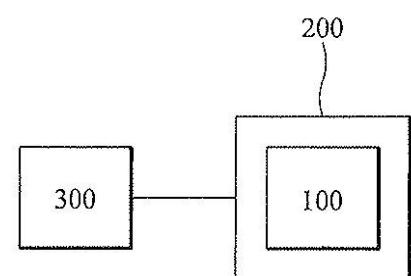
【図1】

100

【図2】



【図3】

400

フロントページの続き

(74)代理人 100115808
弁理士 加藤 真司
(74)代理人 100113549
弁理士 鈴木 守
(74)代理人 100117444
弁理士 片山 健一
(74)代理人 100131451
弁理士 津田 理
(74)代理人 100115679
弁理士 山田 勇毅
(72)発明者 陳 良吉
台湾台北市大安区建國南路一段286巷3號2樓
(72)発明者 徐 湘倫
台湾苗栗市國福路21巷9號

審査官 横川 美穂

(56)参考文献 特開2006-114544 (JP, A)
国際公開第2007/077766 (WO, A1)
国際公開第2006/081780 (WO, A1)
特表2008-530773 (JP, A)
特開2000-330315 (JP, A)
特開平11-095465 (JP, A)
特開平09-015881 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 51 / 50
C 07 D 495 / 04
C 09 K 11 / 06
G 09 F 9 / 30
H 01 L 27 / 32
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	图像显示系统		
公开(公告)号	JP5339329B2	公开(公告)日	2013-11-13
申请号	JP2008004897	申请日	2008-01-11
[标]申请(专利权)人(译)	统宝光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	统宝光电股▲ふん▼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	群创光电股▲ふん▼有限公司		
[标]发明人	陳良吉 徐湘倫		
发明人	陳 良吉 徐 湘倫		
IPC分类号	H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32 C09K11/06 C07D495/04		
CPC分类号	H01L51/0051 H01L51/5088 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A G09F9/30.365.Z C09K11/06.690 C07D495/04.101 G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB08 3K107/CC21 3K107/CC31 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD78 4C071/AA01 4C071/AA08 4C071/BB01 4C071/BB05 4C071/CC22 4C071/EE13 4C071/FF23 4C071/JJ01 4C071/LL05 5C094/AA22 5C094/AA24 5C094/AA43 5C094/BA27 5C094/FB01 5C094/HA05 5C094/HA08		
代理人(译)	森田浩二 加藤真司 铃木 守 片山宪一 津田诚		
优先权	11/622020 2007-01-11 US		
其他公开文献	JP2008244430A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供包含有机电致发光二极管的图像显示系统。解决方案：图像显示系统包括有机电致发光二极管，其具有空穴注入层，其中有机EL的空穴注入层含有由下式表示的化合物：两个相邻的R₁基团中的至少一个与碳原子键合，它们键合形成具有4-20个原子的饱和环系统。

