

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5847157号  
(P5847157)

(45) 発行日 平成28年1月20日(2016.1.20)

(24) 登録日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(51) Int.Cl.

F 1

**H01L 51/50 (2006.01)**H05B 33/22  
H05B 33/14D  
A**H01L 51/42 (2006.01)**

H01L 31/04

D

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-501693 (P2013-501693)  
 (86) (22) 出願日 平成23年3月31日 (2011.3.31)  
 (65) 公表番号 特表2013-527599 (P2013-527599A)  
 (43) 公表日 平成25年6月27日 (2013.6.27)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/001645  
 (87) 國際公開番号 WO2011/120709  
 (87) 國際公開日 平成23年10月6日 (2011.10.6)  
 審査請求日 平成26年3月14日 (2014.3.14)  
 (31) 優先権主張番号 102010013495.3  
 (32) 優先日 平成22年3月31日 (2010.3.31)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 514272140  
 オスラム オーエルイーディー ゲゼルシ  
 ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ  
 ツング  
 OSRAM O LED GmbH  
 ドイツ連邦共和国 レーゲンスブルク ヴ  
 エルナーヴェルクシュトラーゼ 2  
 Wernerwerkstrasse 2  
 , D-93049 Regensburg,  
 Germany  
 (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  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機半導体デバイス用の正孔伝導層用のドーパント及びその使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機電子デバイス用の正孔伝導層であって、  
 正孔伝導体マトリックス中へ、中心原子と配位子とを含む平面四角形の単核遷移金属錯体  
 を含むドーパントが導入されており、その際に、前記中心原子が銅であり、かつ前記配位  
 子が、アセチルアセトナート (acac)、6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオ  
 ロ-2,2-ジメチル-3,5-オクタンジオナート (fod) 及び 2,2,6,6-テ  
 トラメチル-3,5-ヘプタンジオナート (dpm) の群から選択されている、有機電子  
 デバイス用の正孔伝導層。

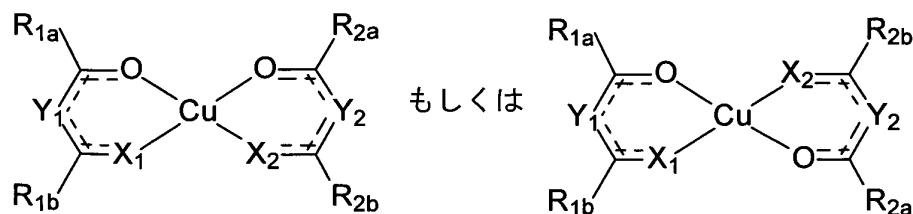
## 【請求項 2】

有機電子デバイスにおける、請求項1記載の正孔伝導層の使用。

## 【請求項 3】

ドープされた正孔伝導層を有する有機電子自己発光デバイスであって、  
 そのドープ物質が、単核であり、かつ平面四角形であり、かつ次の式：

## 【化1】



[式中、

Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は互いに独立して、N、C-R又はC-Hからなり、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、互いに独立してO又はN-Rであり、R、R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>は互いに独立して、非分枝鎖状の、分枝鎖状の、縮合された、環状の又は完全にか又は部分的に置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基、置換又は非置換の芳香族又はヘテロ環である]を有する遷移金属錯体を含む、ドープされた正孔伝導層を有する有機電子自己発光デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機電子デバイス、特に発光デバイス、例えば有機発光ダイオード(OLED)又は有機発光電気化学セル(OLEED)又は有機電界効果トランジスタ又は有機太陽電池又は有機光検出器の場合の、正孔注入層用の新種の有機金属材料に関する。

## 【0002】

正孔伝導層の伝導率を高めるための電子受容体での有機材料のドープについては、文献にしばしば説明されている(例えばG. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, Journal of Applied Physics 95, 5773-5777 (2004)参照)。

## 【0003】

ドープすることにより、前記材料の伝導率は、数桁高められることができる。

## 【0004】

さらなる、とりわけ費用のかからない、正孔輸送層用のドーパントへの根本的な需要が存在する。

## 【0005】

本発明の課題は、正孔伝導体材料において使用するためのさらなるドーパントを提供することである。

## 【0006】

前記課題の解決及び本発明の対象は、故に、有機電子デバイスにおいて使用するための、少なくとも1種の正孔伝導性マトリックスと、ドーパントとしての少なくとも1種の平面四角形の単核遷移金属錯体とを含む、ドープされた正孔伝導層を生み出すことである。さらに、本発明の課題は、この種の正孔伝導層の使用、並びに最後に有機電子デバイスを示すことである。

## 【0007】

本発明の一実施態様によれば、前記ドーパントは、中心原子として銅、パラジウム、白金、コバルト又はニッケル原子を有する平面四角形の単核遷移金属錯体である。

## 【0008】

平面四角形(quadratisch planar)とは、ここでは、結晶構造分析による四面体錯体配置から通常の測定不正確さよりも大きく逸脱している各錯体形を呼ぶ。その中心原子の周りの前記配位子の平らな配置に決して限定されているものではない。

## 【0009】

好ましくは、前記正孔伝導性マトリックスに比べて相対的に深いLUMOを有する配位子になる、それというのもこれらの化合物は、前記マトリックス中でより高いルイス酸性度に傑出しているからである。それゆえ、そこではそのドープ効果が特に際立っている。

10

20

30

40

50

## 【0010】

その平面四角形の特性に基づいて、前記錯体は、同じ実験式の場合にそれらのシス形又はトランス形で存在することができる。一般的に、特に小さな置換基Rの場合に、双方の異性体は同じく良好にドープする。以下に、双方の異性体に代わってそのトランス異性体のみが議論される。

## 【0011】

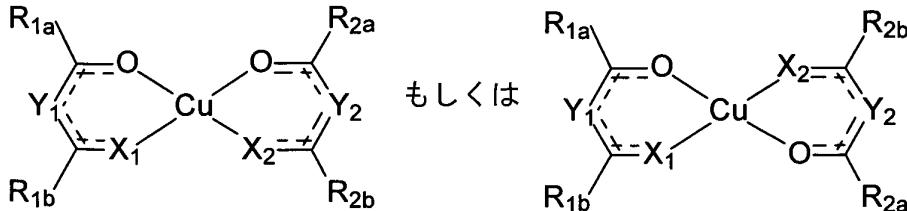
平面四角形の遷移金属錯体の全ての種類について例示的に挙げられるのは、中心原子としての銅 $2+$ を有する単核錯体の種類である。

## 【0012】

前記化合物の平面四角形の特性を強めるために、橋かけされた又は"二座の"配位子、例えばそのアセチルアセトナートが、好ましい。中心原子としての銅の場合に、このことは、例えばパラジウムの場合よりも、もちろんより重要である、それというのも、パラジウムはいずれにせよ平面四角形の金属錯体を形成する傾向を示すからである。10

## 【0013】

## 【化1】



## 一般構造式 I

## 【0014】

式Iは、本発明による平面四角形の銅(I)錯体の一例を示す。同じ実験式の場合に、前記錯体はシス形又はトランス形で存在することができる。

## 【0015】

構造式I中で、橋Y<sub>1</sub>もしくはY<sub>2</sub>は互いに独立して、NもしくはC-Rからなっていてよく、その際にRは、以下にR<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>について議論されるような、任意の脂肪族又は芳香族の置換基であってよい。30

## 【0016】

特に好ましいのは橋C-Hである。この橋は全ての実施例において使用される。

## 【0017】

X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、互いに独立してO又はN-Rであってよく、その際にRは、後で例えばR<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>について議論されるような、任意の脂肪族又は芳香族の置換基であってよい。特に好ましいのは、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>=Oである。この際に、Y<sub>i</sub>=C-R(i=1及び/又は2)では、アセトニルアセトナート錯体が形成される。特に、この種類の電子不足の代表例は、正孔伝導体材料のためのここで開示されたドープ物質の中で好ましい種類を形成する。X<sub>i</sub>=N-R(i=1及び/又は2)では、シップ塩基錯体が形成される。

## 【0018】

置換基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>は互いに独立して、-水素又は-重水素、メチル基、エチル基、概括して非分枝鎖状の、分枝鎖状の、縮合された(デカヒドロナフチル基)、環状の(シクロヘキシル基)又は完全にか又は部分的に置換されたアルキル基(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)であってよい。これらのアルキル基は、エーテル基(エトキシ基、メトキシ基等)、エステル基、アミド基、カーボネート基等又はまたハロゲン、特にFを有していてよい。本発明の意味で、置換又は非置換の脂肪族環又は環系、例えばシクロヘキシルである。

## 【0019】

R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>は、飽和系に限定されておらず、置換又は非置換の芳香族、50

例えばフェニル、ジフェニル、ナフチル、フェナントリル等又はベンジル等も含む。置換基として考慮に値するヘテロ環の一覧は、第1表に示されている。その明快さのために、前記芳香族の母体のみが示されている。原則的に、この母体はさらなる基Rで置換されていてよく、このRは、ここで定義された基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>から類似して誘導されることができる。

## 【0020】

第1表：

【表1】

 フラン	 チオフェン	 ピロール	 オキサゾール	 チアゾール	 イミダゾール	 イソオキサゾール	 イソチアゾール	 ピラゾール		
 ピリジン	 ピラジン	 ピリミジン	 1,3,6トリアジン	 ピリリウム	 $\alpha$ -ピロン	 $\gamma$ -ピロン				
 ベンゾ[b]フラン	 ベンゾ[b]チオフェン	 インドール	 2H-イソインドール	 ベンゾチアゾール	 2-ベンゾチオフェン					
 1H-ベンゾイミダゾール	 1H-ベンゾトリアゾール	 1H-イミダゾール	 1,3-ベンズオキサゾール	 2-ベンゾフラン	 7H-プリン					
 キノリン	 イソキノリン	 キナゾリン	 キノキサリン	 フタラジン						
 1,2,4-ベンゾトリアジン	 ピリド[2,3-d]ピリミジン	 ピリド[3,2-d]ピリミジン								
 アクリジン	 フェナジン	 ベンゾ[g]ブテリジン								
 9H-カルバゾール	 ビピリジン及び誘導体 $\theta$ -2X <sub>1</sub> /環 = N									

## 【0021】

第1表は、基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>として互いに独立して考慮に値する置換又は非置換のヘテロ環が選び出されることを示す。その明快さのために、その基本単位のみが示されている。前記配位子への結合は、その母体の結合可能な各位置で行われることができる。極めて特に好ましいのは、電子不足の変型であり、置換基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>

10

20

30

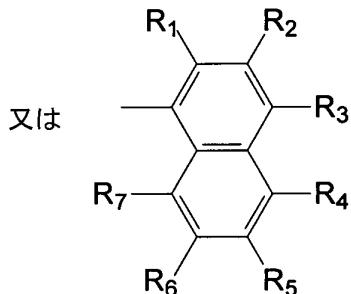
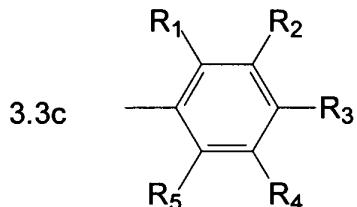
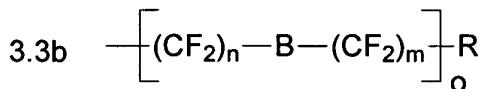
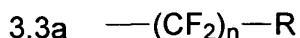
40

50

が、フッ素を有する電子吸引性置換基を結合炭素上に直接有する場合である（式3.3a～3.3c参照）。

【0022】

【化2】



【0023】

式I I Iは、基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>についての特に好ましい置換基の多様なタイプを示す。

【0024】

その際に、式3.3a中で、n=1～20であってよく、特に好ましいのは、R=Fでn=2である。さもなければ、Rは、基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>のように選択されることができる。特に好ましいのは、ここでは脂肪族鎖及び／又は芳香族である。

【0025】

式3.3b中で、n、m、oは独立して0～20であってよく、特に好ましいのは、しかしながらR=F及びB=Oでn=m=2及びoが1～5の範囲内である。さもなければ、Rは、基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>のように選択されることができる。特に好ましいのは、ここでは脂肪族鎖及び／又は芳香族である。

【0026】

式3.3c中で、R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は互いに独立して、基R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>、R<sub>2a</sub>及びR<sub>2b</sub>のように選択されることができる。特に好ましいのは、しかしながら、R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>が互いに独立してH又はFである完全にか又は部分的にフッ素化された系である。

【0027】

前記錯体の合成には、より詳細に立ち入っていない、なぜならこれらの合成は極めて徹底的に調査されているからである。（引用文：書籍"The Chemistry of Metal CVD, T. Kodas, M. Hampden Smith, VCH 1994, ISBN 3-527-29071-0, p.178-192）。特に、これらの錯体は、半導体工業における銅CVD（化学蒸着）のための前駆物質として利用される。多くの易揮発性誘導体は故に商業的に得ることができる。

【0028】

前記正孔輸送層の製造のためには、本発明による材料は、0.1～50%、好ましくは5%～30%の濃度で前記正孔輸送材料中へドープされる。前記層の堆積は、その気相並びに液相から行われることができる。

【0029】

気相から堆積される正孔輸送材として、この場合に次のものが考慮に値するが、しかしこれらに限定されるものではない：

N,N'-ビス(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

10

20

30

40

50

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(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(ナフタレン - 1 - イル) - N , N - ビス(フェニル) - 2 , 2 - ジメチルベンジン	
N , N - ビス(3 - メチルフェニル) - N , N - ビス(フェニル) - 9 , 9 - スピロビフルオレン	
2 , 2 , 7 , 7 - テトラキス(N , N - ジフェニルアミノ) - 9 , 9 - スピロビフルオレン	10
N , N - ビス(ナフタレン - 1 - イル) - N , N - ビス(フェニル) - ベンジン	
N , N - ビス(ナフタレン - 2 - イル) - N , N - ビス(フェニル) - ベンジン	
N , N - ビス(3 - メチルフェニル) - N , N - ビス(フェニル) - ベンジン	
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(ナフタレン - 1 - イル) - N , N - ビス(フェニル) - 9 , 9 - スピロビフルオレン	
ジ - [ 4 - (N , N - ジトリル - アミノ) - フェニル ] シクロヘキサン	
2 , 2 , 7 , 7 - テトラ(N , N - ジ - トリル)アミノ - スピロ - ビフルオレン	
9 , 9 - ビス[ 4 - (N , N - ビス - ビフェニル - 4 - イル - アミノ)フェニル ] - 9 H - フルオレン	20
2 , 2 , 7 , 7 - テトラキス[N - ナフタレニル(フェニル) - アミノ] - 9 , 9 - スピロビフルオレン	
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 - スピロビフルオレン	
2 , 2 - ビス[N , N - ビス(ビフェニル - 4 - イル)アミノ] - 9 , 9 - スピロビフルオレン	
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	
N , N , N , N - テトラ - ナフタレン - 2 - イル - ベンジン	30
2 , 2 - ビス(N , N - ジ - フェニル - アミノ) - 9 , 9 - スピロビフルオレン	
9 , 9 - ビス[ 4 - (N , N - ビス - ナフタレン - 2 - イル - アミノ)フェニル ] - 9 H - 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 ] - 9 H - フルオレン	
酸化チタンフタロシアニン	
銅フタロシアニン	
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	
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	40
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	
ピラジノ[ 2 , 3 - f ] [ 1 , 10 ] フェナントロリン - 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 - スピロビフルオレン	
2 , 2 - ビス[N , N - ビス(4 - メトキシ - フェニル)アミノ] - 9 , 9 - スピロビ	50

## フルオレン

N, N -ジ(ナフタレン-2-イル)-N, N -ジフェニルベンゼン-1, 4 -ジアミン

N, N -ジ-フェニル-N, N -ジ-[4-(N, N -ジ-トリル-アミノ)フェニル]ベンジジン

N, N -ジ-フェニル-N, N -ジ-[4-(N, N -ジ-フェニル-アミノ)フェニル]ベンジジン。

### 【0030】

これらの一分子正孔輸送材料は、液相からも堆積することができるか又は以下に挙げる高分子材料に混合することができる。その塗膜形成特性は、低分子材料及び高分子材料が混合される場合に改善される。それらの混合比は0~100%にある。

10

### 【0031】

とりわけ液相から堆積される高分子正孔輸送材は、例示的には次のものであるが、しかしこれに限定されるものではない：P E D O T、P V K、P T P D、P 3 H T 及びP A N I (P V K = ポリ(9-ビニルカルバゾール)、P T P D = ポリ(N, N -ビス(4-ブチルフェニル)-N, N -ビス(フェニル)-ベンジジン)、P 3 H T = ポリ(3-ヘキシルチオフェン)及びP A N I = ポリアニリン) 下記参照、

### 【0032】

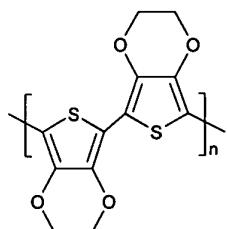
第2表

#### 【表2】

20

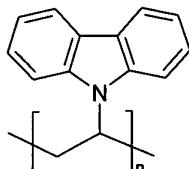
PEDOT = ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)

CAS: 126213-51-2

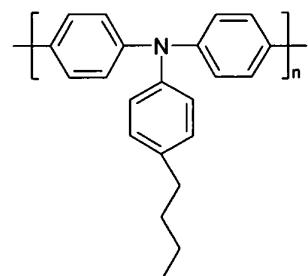


PVK = ポリ(9-ビニルカルバゾール)

CAS: 25067-59-8

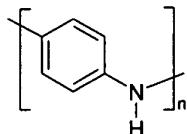


PTPD = ポリ(N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン)



PANI = ポリアニリン

CAS: 25233-30-1



P3HT = ポリ(3-ヘキシルチオフェン)

CAS: 104934-50-1

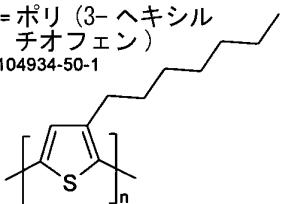


図1 典型的な正孔輸送ポリマー

30

### 【0033】

第2表は、好ましくは液相から堆積される、典型的な正孔輸送性ポリマーを示す。

40

### 【0034】

挙げた材料は、任意の混合物として存在してもよい。

### 【0035】

溶剤として、普通の有機溶剤、しかしながらとりわけクロロベンゼン、クロロホルム、ベンゼン、アニソール、トルエン、キシレン、T H F、酢酸メトキシプロピル、フェントール類、メチルエチルケトン、N -メチルピロリドン、-ブチロラクトン等が考慮に値する。

### 【0036】

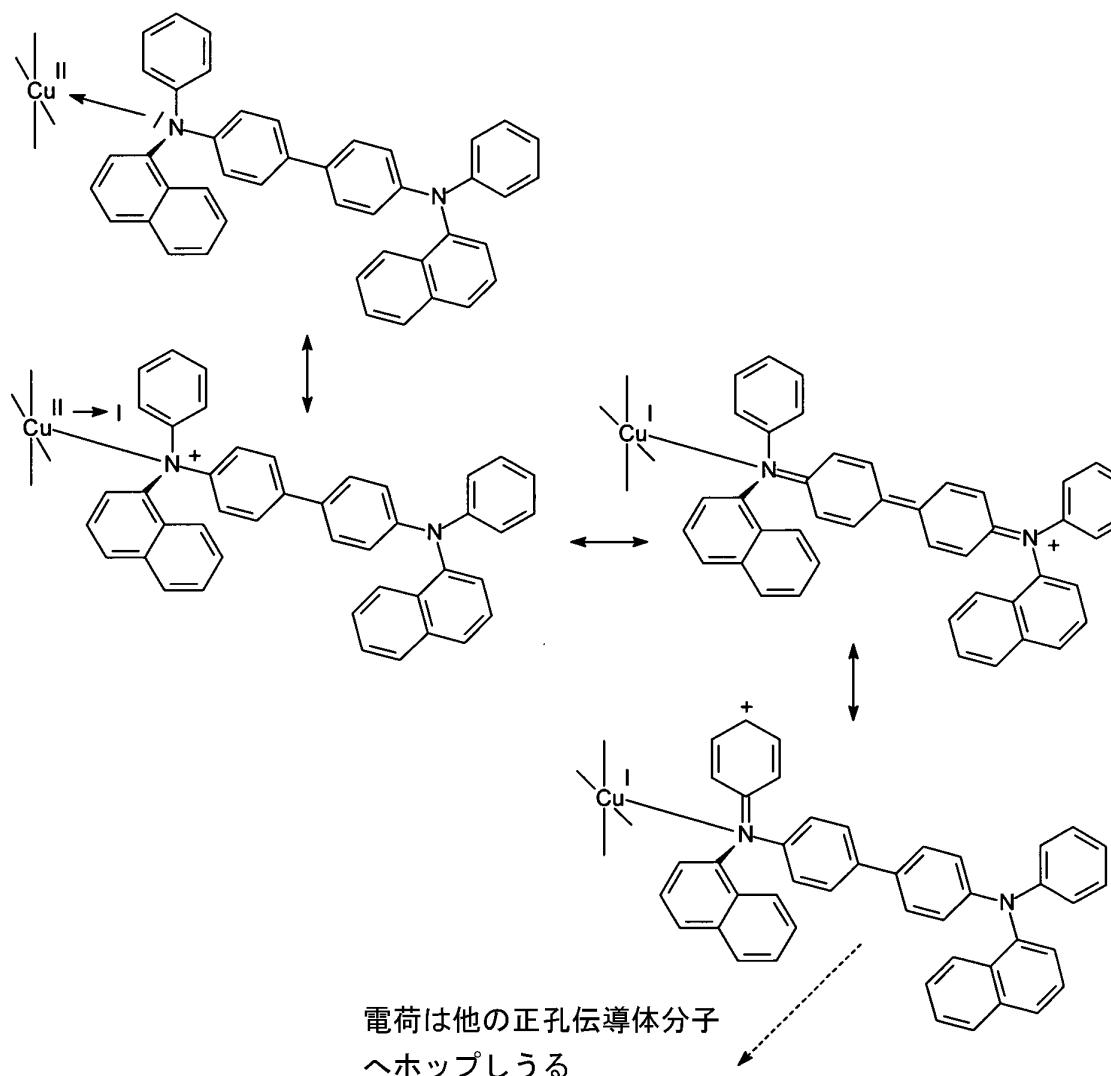
形式的に、前記ドープは、前記平面四角形の遷移金属錯体の軸方向の位置への1~2個の正孔伝導体分子(ここではN P B)の配位により表されることができる。

50

## 【0037】

前記銅 $2+$ 錯体の例で説明すると、それは次のように思われる：

## 【化3】



## 【0038】

前記平面四角形の遷移金属錯体の形のここで初めて示されたドーパントにより、安価で容易に入手可能な化合物が初めて、ドーパント添加のこの技術へ導入されることができる。

## 【0039】

例えば、前記銅 $2+$ 化合物の多くは容易に入手可能である、それというのも、これらは半導体工業における銅CVD方法で利用されるからである。そのうえ、その製造方法は十分に完成されており、前記ドーパントはしばしば好都合になり、それを用いて製造されたデバイスは、遮断された状態で中性型を有し、かつ最後に、前記材料は、前記気相又は液相からのドープされた正孔伝導体の堆積に適している。

## 【0040】

以下に、本発明はさらに5つの実施例及び図1～図7に基づいてより詳細に説明される：

## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

【図1】OLEECの構成の略示図。

【図2】NPB（参考曲線）及びCu(acac)<sub>2</sub>でドープされたNPBの電流-電圧特性曲線。

40

50

【図3】N P B 及び Cu (acac)<sub>2</sub>でドープされたN P B の吸収スペクトルについての特性曲線。

【図4】N P B 及び Cu (acac)<sub>2</sub>でドープされたN P B のフォトルミネセンススペクトルについての特性曲線。

【図5】N P B 及び Cu (tfac)<sub>2</sub>でドープされたN P B の電流 - 電圧特性曲線。

【図6】N P B 及び2つの濃度の Cu (tfac)<sub>2</sub>でドープされたN P B の吸収スペクトル。

【図7】N P B 及び Cu (tfac)<sub>2</sub>でドープされたN P B のPLスペクトル。

【0042】

図1は、O L E E C の構成を略示的に示す。

10

【0043】

O L E D 7 はたいていの場合に、2つの有機補助層の間の有機層3、電子輸送層5及び正孔輸送層6の単純な導入により、構成されている。前記層3、5及び6を含む前記O L E D のこの有機活性部分は、そうすると2個の電極2と4との間に置かれる。電圧の印加する際に光が出る。O L E D の前記好ましくは1種の活性な発光層3は、発光種が包埋されているマトリックスからなる。前記層3は、例えば赤、緑、青の発光体用の、層スタックも含む。

【0044】

透明基板1上に、下部透明電極2、例えばアノードが存在する。その次に、正孔輸送層6が来て、そのドープは本発明の対象である。前記有機活性層の、前記正孔伝導層と反対の側に電子注入層5が存在し、その上に上部電極4、例えば金属電極がある。

20

【0045】

O L E D 7 は通例、封止されているが、これはここでは示されていない。

【0046】

例1

前記正孔伝導層をドープするための既に挙げた5個の銅 - アセチルアセトナートを、精製及び昇華点の調査のために昇華装置中で1.0E-5 mbar未満のベース圧力で昇華させた。これらの昇華は、次の表に列挙した前記材料の昇華温度及び色変化に関する結果を与えた：

【0047】

30

【表3】

材料	出発色	昇華範囲	昇華後の色
Cu(acac) <sub>2</sub>	ブルー - ライラック	110-120 °C	ブルー - ライラック
Cu(tfac) <sub>2</sub>	ライラック	95-100 °C	ライラック
Cu(hfac) <sub>2</sub>	暗いグリーン	70 °C @ 1E-2mbar	グリーン - ブラック
Cu(fod) <sub>2</sub>	グリーン	60-70 °C	グリーン
Cu(dpm) <sub>2</sub>	ライラック	70-80 °C	ライラック

40

第4表：5個の銅 - アセチルアセトナートの昇華点及び色特性

【0048】

これらの実験は、双方の材料Cu (acac)<sub>2</sub>及びCu (tfac)<sub>2</sub>がその真空加工に好適であることを示す。

【0049】

さらに、これに関連して、T H F、トルエン及びクロロベンゼンへの5個の銅 - アセチルアセトナートの溶解度を調査して、考えられる溶液加工を明らかにした。この場合に、全ての材料が、挙げた溶剤中に短時間で完全に溶解可能であり、ひいては溶液加工のためにも考慮に値することがわかった。

50

## 【0050】

例えば、クロロベンゼンから、ドーパントとしての  $Cu(hfac)_2$  溶液は成果をあげて、すなわち有意なドープ効果を伴って、使用された。同じように、クロロベンゼン中の溶液からの  $Cu(fod)_2$  を試験することができ、その際にそしてまた有意なドープ効果が観察されることができた。その溶剤濃度は双方の場合に約 1.5 % であり、かつその層厚は 90 ~ 100 nm であった。

## 【0051】

例 2

I TO (インジウム - スズ - 酸化物 = 酸化スズドープされた酸化インジウム) 電極 (下部透明電極 2) 上へ、熱蒸発により、正孔伝導体 NPB (= ビス - N, N, N, N - (ナフチル - フェニル) ベンジン) の 200 nm の厚さの層を堆積させた。スクリム電極 (Gelegenlektroden) として、150 nm の厚さのアルミニウム層 (上部電極 4) を利用した。4 mm<sup>2</sup> の大きさのデバイスは、黒の菱形で印をつけた電流 - 電圧特性曲線 (IV 特性曲線)、図 2 に示されている参考曲線を与えた。

10

## 【0052】

2 つのさらなる実験において、ドーパント  $Cu(acac)_2$  を蒸発速度に対して 5 % 及び 10 % の濃度で NPB 中へドープした。前記デバイスの基板、層厚及びサイズは、第一の実験に挙げたとおりであった。

## 【0053】

前記 5 % 濃度を有するデバイスはその際に、四角で印をつけた特性曲線を与え、かつ前記 10 % 濃度を有するデバイスは三角で印をつけた特性曲線を与えた。

20

## 【0054】

図 2 は、前記実験のグラフによる要約、すなわち NPB (参考曲線) 及び  $Cu(acac)_2$  でドープされた NPB の電流 - 電圧特性曲線を示す。

## 【0055】

双方の濃度について、前記ドープが、前記 IV 特性曲線に影響を及ぼすことが示されることがある。

## 【0056】

前記 5 % の特性曲線 (四角) の負の電圧についての軽度の上昇を伴う非対称な挙動は、前記ドープがデバイス中の効果の原因であることを示すが、選択された濃度はしかし十分ではない。前記 10 % の特性曲線 (三角) の対称的な挙動は、成功したドープの典型的な徴候であるが、しかし特に正の電圧についての電流密度の明らかな上昇が認識されることができない。

30

## 【0057】

例 3

例 2 の実験中に、非ドープ NPB 及び  $Cu(acac)_2$  でドープされた NPB 層を附加的にそれぞれ石英ガラス板上に堆積させた。これらの試料は、電気的な接点を有さず、かつ前記個々の層の吸収スペクトル及び発光スペクトルの測定にのみ利用する。

## 【0058】

純 NPB 層 (参考曲線) はその際に、吸収スペクトルもしくはフォトルミネセンススペクトルについて図 3 に示された黒の菱形で印をつけた特性曲線を与えた。5 % ドープ  $Cu(acac)_2$  を有する試料は、四角で示されたスペクトルを与え、かつ 10 % ドープ  $Cu(acac)_2$  を有する試料は、三角で印をつけたスペクトルを与えた。

40

## 【0059】

吸収スペクトル (図 3) の比較で、純 NPB が、吸収極大 (344 nm) で約 3 倍高い吸収を有することがわかる。 $Cu(acac)_2$  でドープされた層は、そのために 410 ~ 440 nm の範囲内で純 NPB に対して高められた吸収を有する。このことは電荷移動錯体の形成、ひいてはドープ効果を指摘する。吸収スペクトル中で、5 % の試料は、10 % の試料よりも幾分より高い吸収を有するが、しかし全体的に双方が極めて近くで隣り合い、かつ例 2 にその電気的な特性曲線に基づいて示されたドープ効果を有する。

50

**【 0 0 6 0 】**

図3は、N P B及びCu( a c a c )<sub>2</sub>でドープされたN P Bの吸収スペクトルを示す。

**【 0 0 6 1 】**

P Lスペクトル(図4)の比較で、前記Cu( a c a c )<sub>2</sub>でドープされた試料が、前記純N P B試料よりも高い発光を有することがわかる。同時に、より低い波長への前記発光の最小限のシフトが観察されることがある。純N P Bは、444 nmで発光するのにに対し、前記5%もしくは10%のドープされた層は440 nmもしくは438 nmで発光する。ドープに基づく前記発光のシフトは、そしてまた電荷移動錯体に基づいて説明されることがある。ここでもちろん新規であることは、前記銅 - アセチルアセトナートの発光を強化する効果である。強化はその点では普通ではない、それというのもドーパントは本来、発光阻害剤(消光剤)として知られているからである。10

**【 0 0 6 2 】**

## 例4

例2に類似して、2つのさらなる実験において、ドーパントCu( t f a c )<sub>2</sub>を蒸発速度に対して5%及び10%の濃度でN P B中へドープした。前記デバイスの基板、層厚及びサイズは、例1に挙げたとおりであった。

**【 0 0 6 3 】**

前記5%濃度を有するデバイスはその際に、四角で示された特性曲線を与え、かつ前記10%濃度を有するデバイスは三角で印を付けた特性曲線を与えた。黒の菱形で印をつけた特性曲線は再び、前記純N P Bからの参考デバイスを示す。20

**【 0 0 6 4 】**

双方の濃度については、電流密度の上昇並びに対称性の類似した挙動がわかり、このことの双方とも存在しているドープ効果を示す。前記5%の曲線の水平な領域は、この場合に、前記デバイスの側の電流制限ではなくて、その測定装置のコンプライアンス(測定制限)である。前記10%の試料に対して5%の試料のより高い電流密度は、そのドーパント濃度の最適値が10%未満であることを示す。最適な濃度は、しかし不可避に5%~10%である必要はなく、むしろ、よりいっそう低くてもよく、それにより、よりいっそう大きなドープ効果を引き起こすことができる。

**【 0 0 6 5 】**

Cu( a c a c )<sub>2</sub>を用いる例2及びCu( t f a c )<sub>2</sub>を用いるこの例の実験の比較は、錯体中の前記配位子のフッ素化が前記ドープ効果を改善することを示す。故に、Cu( h f a c )<sub>2</sub>を用いていっそうさらなる改善が可能であることが考えられる。例1に述べたように、Cu( h f a c )<sub>2</sub>はもちろん真空加工のためだけなく、溶液加工のためだけにも考慮に値する(次の例参照)。30

**【 0 0 6 6 】**

図5は、N P B及びCu( t c a c )<sub>2</sub>でドープされたN P Bの電流 - 電圧特性曲線を示す。

**【 0 0 6 7 】**

## 例5

例4の実験中に、非ドープN P B及びCu( t f a c )<sub>2</sub>でドープされたN P B層を附加的にそれぞれ石英ガラス板上に堆積させた。これらの試料は、電気的な接点を有さず、かつ前記個々の層の吸収スペクトル及び発光スペクトルの測定にのみ利用する。40

**【 0 0 6 8 】**

前記純N P B参考層はその際に、吸収スペクトルもしくはフォトルミネセンススペクトルについて黒の菱形で印をつけた特性曲線を与えた。5%ドープCu( t f a c )<sub>2</sub>を有する試料は、四角で示されたスペクトルを与え、かつ10%ドープCu( t f a c )<sub>2</sub>を有する試料は、三角で印をつけたスペクトルを与えた。

**【 0 0 6 9 】**

吸収スペクトル(図6)の比較で、純N P Bが、吸収極大(344 nm)で約3~4倍50

より高い吸収を有することがわかる。前記  $Cu(tfaC)_2$  でドープされた層は、そのために 410 ~ 440 nm の範囲内で純 NPB に対して高められた吸収を有し、前記吸収はついで 450 ~ 550 nm の間で再び純 NPB よりも低い。このことは電荷移動錯体の形成、ひいてはドープ効果を指摘する。吸収スペクトル中で、前記 10 % の試料は、前記 5 % の試料よりも幾分より高い吸収を有するが、しかし全体的に双方が純 NPB よりも明らかにより低く、かつ例 4 に電気的な特性曲線に基づいて示されたドープ効果を有する。例 4 におけるドープ効果は、前記 10 % の試料についてはより少なく、かつここでも、このことは、前記 5 % の試料と比較して前記吸収中でのより少ない降下により明らかになる。

## 【0070】

10

PL スペクトル（図 7）の比較で、前記  $Cu(tfaC)_2$  でドープされた試料が、例 3 と同様に前記純 NPB 試料よりもより高い発光を有することがわかる。同時に、ここでも、より低い波長への前記発光のシフトが観察されることができる。純 NPB は 444 nm で発光するのに対し、5 % もしくは 10 % のドープされた層は 436 nm もしくは 434 nm で発光する。ドープに基づく前記発光のシフトは、そしてまた前記電荷移動錯体に基づいて説明されることができる。ここでもそしてまた新規であることは、前記銅 - アセチルアセトナートの発光を強化する効果である。強化は既に述べたように本来普通ではない、それというのもドーパントは本来、発光阻害剤（消光剤）として知られているからである。

## 【0071】

20

図 6 は、NPB 及び 2 つの濃度の  $Cu(tfaC)_2$  でドープされた NPB の吸収スペクトルを示す。

## 【0072】

図 7 は最後に、NPB 及び  $Cu(tfaC)_2$  でドープされた NPB の PL スペクトルを示す。

## 【0073】

有機電子デバイス、例えば特に有機発光ダイオード（図 1）、のルミネセンス ( $cd/m^2$ )、効率 ( $cd/A$ ) 及び寿命 ( $h$ ) は、前記発光層中の励起子密度及びその電荷キャリヤ注入の品質に著しく依存し、かつとりわけこれらによつても制限される。本発明は、正孔伝導性マトリックス中へ包埋される平面四角形の単核遷移金属錯体からなる、例えば銅 2 + 錯体の、正孔注入層を記載する。

30

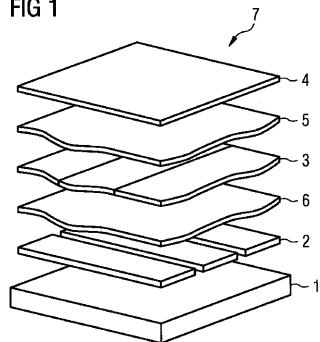
## 【符号の説明】

## 【0074】

1 透明基板、 2 電極、 3 有機層、 4 電極、 5 電子輸送層、 6 正孔輸送層、 7 OLED

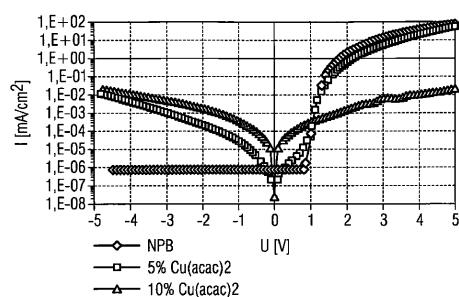
【図1】

FIG 1

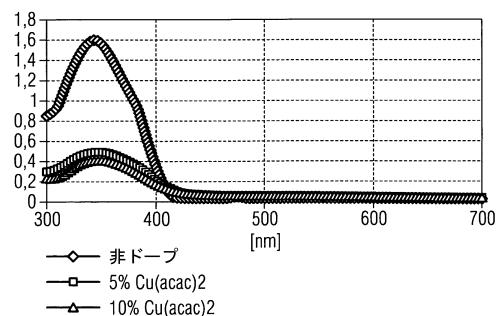


【図2】

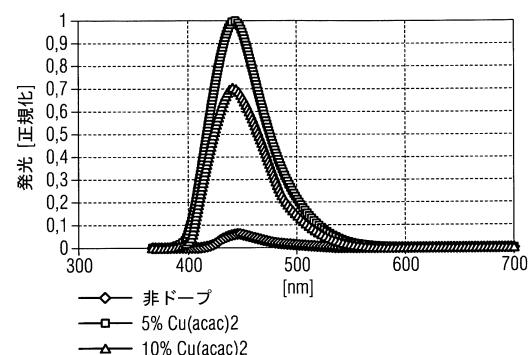
FIG 2



【図3】

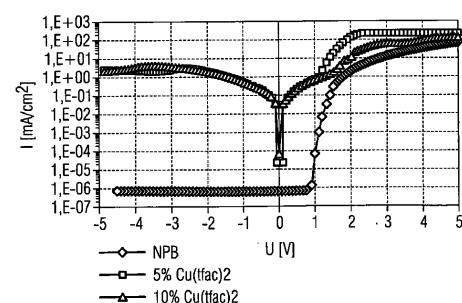


【図4】

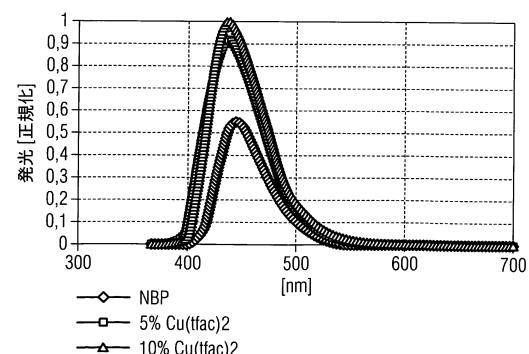


【図5】

FIG 5

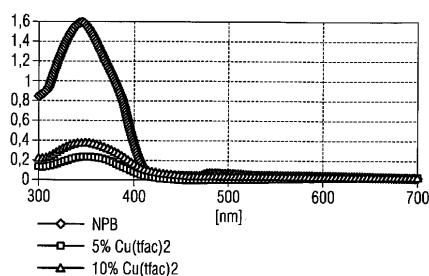


【図7】



【図6】

FIG 6



---

フロントページの続き

(72)発明者 ダーフィト ハートマン  
　　ドイツ連邦共和国 エアランゲン ヘーアフレッケンシュトラーセ 40  
(72)発明者 ザビーネ シュシュコヴスキ  
　　ドイツ連邦共和国 ダハスバッハ ヴェストリング 31ベー  
(72)発明者 アンドレアス カーニツ  
　　ドイツ連邦共和国 ヘヒシュタット ナッケンドルフ 27  
(72)発明者 アナ マルテンベルガー  
　　ドイツ連邦共和国 ロイテンバッハ アム ケッペル 21  
(72)発明者 ヴィープケ ザーファート  
　　ドイツ連邦共和国 ヘアツォーゲンアウラッハ ベアクシュトラーセ 38アー  
(72)発明者 ギュンター シュミート  
　　ドイツ連邦共和国 ヘムホーフエン ランゲ シュトラーセ 13  
(72)発明者 ヤン ハウケ ヴェムケン  
　　ドイツ連邦共和国 ニュルンベルク リター - フォン - シュー - プラツツ 17

審査官 井龜 諭

(56)参考文献 特開2011-060998(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 01 L 51 / 50  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )