(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2009-515346
(P2009-515346A)
(43)公表日　平成21年4月9日(2009.4.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	B	3K107
C09K 11/06	(2006.01)	H05B	33/14	A	
		C09K	11/06	690	
		C09K	11/06	660	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 26 頁）

(21)出願番号　特願2008-539353 (P2008-539353)
(86)(22)出願日　平成18年11月10日 (2006.11.10)
(85)翻訳文提出日　平成20年7月4日 (2008.7.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2006/010816
(87)国際公開番号　WO2007/054345
(87)国際公開日　平成19年5月18日 (2007.5.18)
(31)優先権主張番号　05024515.8
(32)優先日　平成17年11月10日 (2005.11.10)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

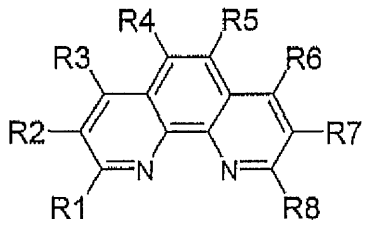
(71)出願人　503180100
ノヴァレッド・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、０１３０７　ドレスデン、タッツベルク、４９
(74)代理人　110000338
特許業務法人原謙三国際特許事務所
(72)発明者　ヴェルナー，アンスガー
ドイツ連邦共和国，０１２７７　ドレスデン，アルテンベルガー　シュトラーセ　２０
(72)発明者　ルックス，アンドレア
ドイツ連邦共和国，０１２７７　ドレスデン，セバスチャン－バッハ－シュトラーセ　４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ドープされた有機半導体材料およびこれを備える有機発光ダイオード

(57)【要約】
本発明は、ドープされた半導体材料に関する。上記半導体材料は、少なくとも１種類の有機マトリックス材料から構成されており、上記有機マトリックス材料は、特定のフェナントロリン誘導体から構成される置換基を有している。さらに、本発明は半導体材料として、有機発光ダイオードに関する。

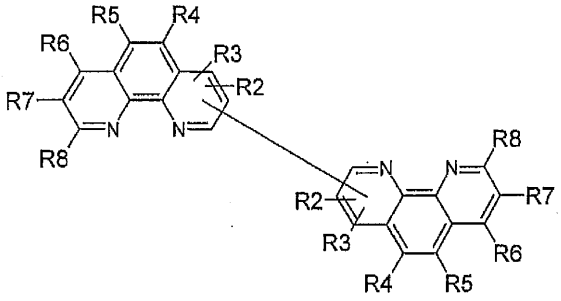
【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１種類の有機マトリックス材料によって構成された、ドープされた有機半導体材料において、
上記有機マトリックス材料は少なくとも１種類のドーパントを含んでおり、以下の構造Ｉ、構造IIおよび構造IIIにて示される複数のフェナントロリン誘導体からなる群から選ばれ、
【化１】



構造Ｉ

上記構造Ｉにおいて、Ｒ３およびＲ６は、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－$ＳＯ_{2}$Ｒｘからなる群から独立して選択され、
上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、
環結合に用いられていない、全ての$ｓｐ^{2}$－混成している炭素原子は、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－$ＳＯ_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、
上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基または$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基であり、
Ｒ１、Ｒ２、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ７およびＲ８は、全てが同時にハロゲンではなく、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－$ＳＯ_{2}$Ｒｘからなる群から独立して選択され、
上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、
環結合に用いられていない、全ての$ｓｐ^{2}$－混成している炭素原子は、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－$ＳＯ_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、
上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基または$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基であり、

【化２】



構造II

上記構造IIは、単結合を介し２つのフェナントロリン単位が互いに結合された２量体であり、それぞれのフェナントロリン単位における上記単結合は、それぞれのフェナントロリン環の２，３，４，５，６，７，８または９位に配置されており、

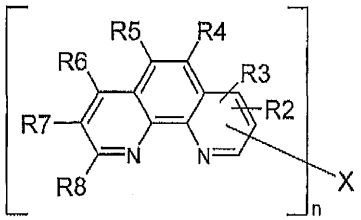
置換基Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７およびＲ８は、全てが同時にハロゲンではなく、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－$ＳＯ_{2}$Ｒｘからなる群から独立して選択され、

上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、

環結合に用いられていない、全ての$ｓｐ^{2}$－混成している炭素原子は、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－$ＳＯ_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、

上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基または$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基であり、

【化３】



構造III

上記Ｘは、単結合を介しそれぞれのフェナントロリン単位と結合されており、それぞれのフェナントロリン単位における上記単結合は、それぞれのフェナントロリン環の２，３，４，５，６，７，８または９位に配置されており、

上記ＸはＢ、Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｎ、Ｏ、ＳおよびＰからなる群から選ばれる中心元素であって、上記ｎは１から上記選ばれた中心元素の最大の原子価までの整数であり、

または、上記Ｘは中心構成単位であって、通常のシクロアルカン、架橋を有するシクロアルカン、芳香族系構造、ヘテロ芳香族構造、または、スピロ結合を有する多環式構造であって、上記ｎは１からフェナントロリン単位の最大数までの整数であり、

置換基Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７およびＲ８は、全てが同時にハロゲンではなく、Ｈ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－ＮＯ$_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－ＳＯ$_{2}$Ｒｘからなる群から互いに独立して選択され、

上記ＲｘおよびＲｙは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、

環結合に用いられていない、全てのｓｐ^{2}－混成している炭素原子は、Ｈ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－ＮＯ$_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－ＳＯ$_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、

上記ＲｘおよびＲｙは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基またはＣ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基であることを特徴とするドープされた有機半導体材料。

【請求項２】

上記有機マトリックス材料が可逆的に還元可能であることを特徴とする請求項１に記載のドープされた有機半導体材料。

【請求項３】

上記有機マトリックス材料が還元される際に安定化し、酸化還元に対し不活性であることを特徴とする請求項１に記載のドープされた有機半導体材料。

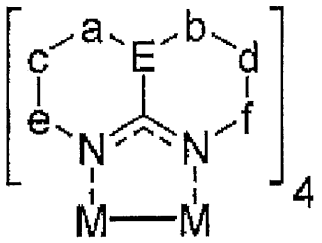
【請求項４】

上記ドーパントが金属錯体であることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料。

【請求項５】

上記金属錯体は、以下の構造IVで示され、

【化４】



構造IV

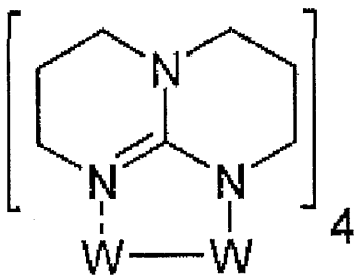
上記Ｍは遷移金属であり、好ましくはＭｏまたはＷであり、

上記構造IVにおいて：構成要素ａ～構成要素ｆは、構成要素ａが－ＣＲ$_{9}$Ｒ$_{10}$－、構成要素ｂが－ＣＲ$_{11}$Ｒ$_{12}$－、構成要素ｃが－ＣＲ$_{13}$Ｒ$_{14}$－、構成要素ｄが－ＣＲ$_{15}$Ｒ$_{16}$－、構成要素ｅが－ＣＲ$_{17}$Ｒ$_{18}$－、構成要素ｆが－ＣＲ$_{19}$Ｒ$_{20}$－であり、

上記Ｒ$_{9}$～Ｒ$_{20}$はそれぞれ互いに独立して、水素、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のシクロアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、－ＮＲＲもしくは－ＯＲであり、

上記Ｒは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のシクロアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基

であり、
好ましくは、R_9、R_{11}、R_{13}、R_{15}、R_{17}、R_{19}は水素であり、R_{10}、R_{12}、R_{14}、R_{16}、R_{18}、R_{20}は、C_1－C_{20}のアルキル基、C_1－C_{20}のシクロアルキル基、C_1－C_{20}のアルケニル基、C_1－C_{20}のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、－ＮＲＲもしくは－ＯＲであってもよく、
または、構成要素ｃおよび／またはｄに関し、炭素がケイ素に置換されていてもよく、
または、構成要素ａ、構成要素ｂ、構成要素ｅもしくは構成要素ｆがＮＲであり、上記ＲがC_1－C_{20}のアルキル基、C_1－C_{20}のシクロアルキル基、C_1－C_{20}のアルケニル基、C_1－C_{20}のアルキニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基であってもよく、
または、構成要素ａおよび構成要素ｆ、もしくは、構成要素ｂおよび構成要素ｅがＮＲであり、上記ＲがC_1－C_{20}のアルキル基、C_1－C_{20}のシクロアルキル基、C_1－C_{20}のアルケニル基、C_1－C_{20}のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基であってもよく、
構成要素ａ－ｃ、構成要素ｂ－ｄ、構成要素ｃ－ｅおよび構成要素ｄ－ｆの各結合において、構成要素ａ－ｃおよび構成要素ｃ－ｅの結合が同時に不飽和ではなく、かつ、構成要素ｂ－ｄおよび構成要素ｄ－ｆの結合が同時に不飽和でなくともよく、
構成要素ａ－ｃ、構成要素ｂ－ｄ、構成要素ｃ－ｅおよび構成要素ｄ－ｆの各結合は、飽和または不飽和の環構造の一部であってよく、
上記環構造はヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎ、Ｐ、Ｓｅ、Ｇｅ、Ｓｎを含んでいてもよく、
または、構成要素ａ－ｃ、構成要素ｂ－ｄ、構成要素ｃ－ｅおよび構成要素ｄ－ｆの各結合は、ヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｉ、Ｎを含んでいてもよい芳香族または芳香族が縮合した環構造の一部であってもよく、
上記原子Ｅは、Ｃ、Ｎ、Ｐ、ＡｓおよびＳｂからなる群から選ばれる中心元素であり、
構成要素ａ－Ｅ－ｂは、ヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎ、Ｐ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎを含んでいてもよい飽和または不飽和環構造の一部であってよく、
または、構成要素ａ－Ｅ－ｂは、ヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎを含む芳香族環構造の一部であってよいことを特徴とする請求項４に記載のドープされた有機半導体材料。
【請求項６】
上記ドーパントが、下記の構造IVａ
【化５】



構造IVａ ＝ $W(hpp)_4$

であることを特徴とする請求項５に記載のドープされた有機半導体材料。
【請求項７】
上記ドーパントが、アルカリ金属、および／または、アルカリ土類金属であり、好ましくはセシウムであることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料。
【請求項８】
上記有機マトリックス材料は、上記ドーパントのイオン化電位（ＨＯＭＯ）から０～０

．５Ｖ、好ましくは０～０．３Ｖ、特に好ましくは０～０．１５Ｖの差を有する最低空軌道（ＬＵＭＯ）であるエネルギー準位を有することを特徴とする請求項１～７の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料。

【請求項９】

上記有機マトリックス材料が、上記ドーパントのイオン化電位（ＨＯＭＯ）よりも低いＬＵＭＯのエネルギー準位を有することを特徴とする請求項１～８の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料。

【請求項１０】

上記ドーパントの濃度が０．５～２５質量％、好ましくは１～１０質量％、特に好ましくは２．５～５質量％であることを特徴とする請求項１～９の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料。

【請求項１１】

上記有機マトリックス材料のガラス転位温度Ｔｇが、４，７‐ジフェニル‐１，１０‐フェナントロリンのガラス転位温度よりも高いことを特徴とする請求項１～１０の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料。

【請求項１２】

上記有機マトリックス材料の蒸発温度が少なくとも２００℃であることを特徴とする請求項１～１１の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料。

【請求項１３】

請求項１～１２の何れか１項に記載のドープされた有機半導体材料を備えることを特徴とする有機発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、ドープされた有機半導体材料および、上記ドープされた有機半導体材料を備える有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）に関する。

【０００２】

１９８９年に有機発光ダイオードおよび太陽電池の実証がなされたため（C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)）、これらを構成する有機薄層について徹底した研究がなされている。これらの有機薄層は、上記の応用例に対し有益な特性を有している。例えば、有機発光ダイオードに対し十分なエレクトロルミネッセンス、有機太陽電池に対し、可視光の範囲での高い吸収係数、非常に単純な電子回路に対し、デバイスの材料調製および製品のコスト効率などが挙げられる。また、ディスプレイ用途として有機発光ダイオードが用いられることは、現在商業的にも重要である。

【０００３】

（光）電子多層構成製品の性能はとりわけ、上記有機薄層の荷電粒子を輸送する能力によって決定される。発光ダイオードの場合、作動時の電荷輸送層での抵抗損は綿密に伝導率と関連しており、一方では、必要な作動電圧に直接影響を及ぼし、他方では、上記（光）電子多層構成製品に及ぼす熱的負荷または応力を決定する。

【０００４】

さらに、有機層の荷電粒子密度に依存して、金属接点の近傍において、バンドの伸張が生じる。これにより、荷電粒子の注入が促進されるので、接触抵抗を減少させることができる。有機太陽電池に関しても同様の観点から、荷電粒子に対し上記の輸送特性から決定される効果が導き出される。

【０００５】

また、適切なアクセプター材料を用い（ｐ－ドープ）、ホール輸送層をドープする、および／または、ドナー材料を用い（ｎ－ドープ）、電子輸送層をドープすることによって、有機固体中の荷電粒子密度（それゆえ、伝導率についても）を大幅に増大させることができる。

【０００６】

さらに、無機半導体に関する知見との共通点により、（光）電子多層構成部材におけるｐ－ドープおよびｎ－ドープされた層に基づく応用が期待されている。一方、上記共通点に基づかなければ、上記応用はなされないであろう。

【０００７】

米国特許第５，０９３，６９８号明細書には、有機発光ダイオードにおいてドープされた荷電粒子輸送層（アクセプタータイプの分子を添加することによって、ホール輸送層をｐ－ドープする、ドナータイプの分子を添加することによって、電子輸送層をｎ－ドープする）を用いることが開示されている。

【０００８】

現在に至るまで、蒸着によって形成された有機層の伝導率を改善するため、以下の手法が知られている。

【０００９】

１．以下のａ）またはｂ）の手法によって、荷電粒子の移動度を増加させる手法

ａ）有機ラジカルから構成される電子輸送層を用いる手法（米国特許第５，８１１，８３３号明細書）、ｂ）分子のpi軌道の最適な重なりを許容する高級有機層を製造する手法。

【００１０】

２．以下のａ）またはｂ）の手法によって、荷電粒子の移動密度を増加させる手法

ａ）荷電粒子が捕捉されることを妨げるため、上記材料を清掃および綿密に処理する手法、

ｂ）以下のａａ）、ｂｂ）、ｃｃ）またはｄｄ）の手法によって、荷電粒子の移動密度を増加させる手法

ａａ）無機材料による手法（アルカリ金属：J. Kido et al., 米国特許第６，０１３，３８４明細書；J. Kido et al., Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998), ヨウ素などの酸化物、$SbCl_5$など）

ｂｂ）有機材料による手法（ＴＮＣＱ：M. Maitrot et al., J. Appl. Phys., 60 (7), 2396-2400 (1986), F4TCNQ: M.Pfeiffer et al., Appl. Phys. Lett., 73 (22), 3202 (1998), BEDT-TTF: A.Nollau et al., J. Appl. Phys., 87 (9), 4340 (2000), naphthalene dicarboxylic acid amide: M.Thomson et al., 国際公開第０３/０８８２７１号パンフレット, cationic dyes: A.G.Werner, Appl. Phys. Lett. 82, 4495 (2003)）

ｃｃ）有機金属化合物による手法（メタロセン: M.Thomson et al., 国際公開第０３/０８８２７１号パンフレット）

ｄｄ）金属錯体による手法($Ru^0(terpy)_3$): K.Harada et al., Phys. Rev. Lett. 94, 036601 (2005)。

【００１１】

一方、すでにｐ－ドープに用いられる高い効果を有する有機ドーパント（Ｆ４ＴＣＮＱ）が存在しており、セシウムに例示される無機材料のみがｎ－ドープのために利用できる。これらを使用することによって、ＯＬＥＤの特性を改善可能なことが明らかになっている。

【００１２】

例えば、アクセプター材料のＦ４ＴＣＮＱを用いたホール輸送層をドープすることによって、発光ダイオードの作動電圧を大幅に減少させることが達成される（X.Zhou et al., Appl. Phys. Lett., 78 (4), 410 (2001)）。また、同様の成功が、セシウムまたはリチウムを電子輸送層にドープすることによって達成されている（J.Kido et al., Appl. Phys. Lett., 73 (20), 2866 (1998); J. S.Huang et al., Appl. Phys. Lett., 80, 139 (2002)）。

【００１３】

事実上ｎ‐ドープ層に上記問題があったため、長期に亘り無機材料のみが利用されてきた。しかしながら、無機材料には以下の問題が伴う。すなわち、無機材料のサイズは微小であるため製品にて容易に分散し、確立した手法を実現することが困難であった。例えば、ｐ‐ドープされた領域からｎ‐ドープされた領域へは明確な転位が示されることが挙げ

られる。

【００１４】

これに対し、有機分子はドーパントとして多くの空間を占めている。また、配置が変換する工程（place-changing process）は、比較的高いエネルギー障壁を越えることのみによってなされ得るので、分散は従属的な役割を果たすこととなる。

【００１５】

特に有機重合体半導体材料について、ドーパントのＨＯＭＯエネルギー準位（すなわち、イオン化電位）と有機マトリックス材料のＬＵＭＯエネルギー準位（すなわち、電子親和力）との差が可能な限り小さい場合、ドーパント（例えば、ナトリウム）から有機マトリックス材料（例えば、ポリアセチレン）へ効果的な電子の輸送ができることが数年前から知られている。

【００１６】

イオン化電位を決定するためには、紫外光電子分光法（ＵＰＳ）が好ましい方法である（例えば、R. Schlaf et al., J. Phys. Chem. B 103, 2984 (1999)）。また、関連する方法として、逆光電子分光法（ＩＰＥＳ）が、電子親和力の決定に用いられる（例えば、W.Gao et al., Appl. Phys. Lett. 82, 4815 (2003)）。しかしこれらの方法は明確に確立されていない。これに代わり、固体における酸化電位E_{ox}および／または還元電位E_{red}の電気化学的測定により、固体の電位を測定することができる。例えば、サイクリック・ボルタンメトリー(ＣＶ）を用いる方法が挙げられる（例えば、 J.D. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 120, 9646 (1998)）。

【００１７】

電気化学的な電圧尺度（酸化電位）を物理的（絶対）エネルギー尺度（イオン化電位）に換算するための多くの実験式が提唱されており、例えば、以下の文献を挙げることができる、B.W.Andrade et al., Org. Electron. 6, 11 (2005); T.B.Tang, J. Appl. Phys. 59, 5 (1986); V.D.Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5656 (1974); L.L.Miller, J. Org. Chem. 37, 916 (1972); Y.Fu et al., J. Amer. Chem. Soc. 127, 7227 (2005)。

【００１８】

電子親和力は困難であるが、それ単独を測定可能であり、還元電位と電子親和力との間には相関関係はないことが知られている。それゆえ便宜上、電気化学的および物理エネルギー尺度は、以下の式 IP=4.8eV+ $e^{*}E_{ox}$（フェロセン／フェロセニウムに対して）、または、EA=4.8eV +$e^{*}E_{red}$（フェロセン／フェロセニウムに対して）を用いて換算できることが、B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005) （Refs. 25-28 を参照）に開示されている。

【００１９】

また、標準電位および酸化還元対は、例えば、A.J. Bard, L.R. Faulkner, “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”, Wiley, 2nd edition 2000に開示されている。これらから、全てのエネルギー値を簡明に決定すること、および、任意の値を指標としてのみ考慮することは現在の時点では困難であることが分かる。

【００２０】

また、ｎ－ドープの場合、ドーパントは電子供与体として働き、マトリックスに電子を移動させる。上記マトリックスは、十分に高い電子親和力を有する点に特徴付けられる。これにより、マトリックスは減少する。ｎ－ドーパントからマトリックスへ電子が移動されるので、電子輸送層の荷電粒子密度は増加する。

【００２１】

ｎ－ドーパントが存在する範囲で、電子親和力に関し適切なマトリックスに対し電子が供与され得る。それゆえ、ｎ－ドーパントのＨＯＭＯと上記マトリックスのＬＵＭＯとの間の関係に大きく依存して、荷電粒子密度および電子伝導度を増加させることができる。ｎ－ドーパントのＨＯＭＯが、電子親和力に関する上記マトリックスのＬＵＭＯよりも高い値であれば、電子の輸送が生じ得る。また、ｎ－ドーパントのＨＯＭＯが、電子親和力に関する上記マトリックスのＬＵＭＯよりも低い値であれば、より高いエネルギー軌道の

熱集中が許容されるため、上記２つの軌道間でのエネルギー差が十分に小さくなるよう電子の輸送が生じ得る。

【００２２】

このエネルギー差が小さい程、上記電子輸送層の伝導性は高くなる。しかしながら、ｎ－ドーパントのＨＯＭＯレベルが電子親和力に関する上記マトリックスのＬＵＭＯレベルよりも高い場合、伝導率は最も高くなる。伝導率は実際に測定可能であり、ドナーからアクセプターへどの程度電子が移動するかの指標となるものである。上記指標とは、異なるマトリックスの荷電粒子の移動度を比較することができるものである。

【００２３】

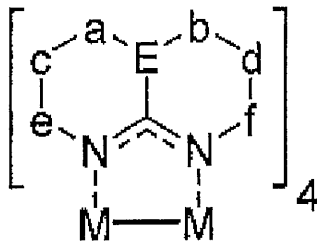
薄層サンプルの伝導率は２点法を用いて測定される。上記方法では、上記薄層サンプルと伝導性の金属とが接触される。上記伝導性の金属としては、金またはインジウムスズ酸化物が基質として用いられる。

【００２４】

試験用の薄層は、上記基質の表面上に配置され、薄層として接触部を被覆する。上記接触部に電圧を印加した後、流れた電圧が測定される。接触部の形状および上記薄層サンプルの層厚に基づき、測定された抵抗値から薄層材料の伝導率が得られる。供給ラインの抵抗値または接触抵抗よりも薄層の抵抗値がかなり大きい場合、２点法を用いることができる。また、上記測定において、接触部間の十分大きな間隔を確保する必要があり、電流／電圧特性の直線性によって測定がなされる。以下の構造IVで示される金属錯体ドーパントに関する本発明者らの研究を以下に示す。

【００２５】

【化１】

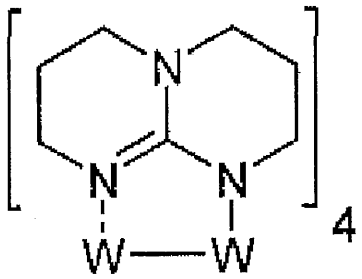


構造IV

このような上記金属錯体ドーパントは、上述した分散の問題を解決することができるので、有機マトリックス材料のためのドーパントとして用いられることが有益である。このような理由から、ドーパントは以下の構造IVａを有している。

【００２６】

【化２】



構造IVａ ＝ $W(hpp)_4$

上記ドーパントを、例えば、Alq_3（トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム

）またはＢＰｈｅｎ（4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン）などの従来の電子輸送材料に対してドーパントとしての試験を行ったところ、構造IVを有するドーパントの気相でのイオン化電位は、３．６ｅＶであった。

【００２７】

一方、Y. Fu et al. (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 7227-7234) により評価される固体の上記イオン化電位に相当する電位は、約２．５ｅＶであった。これらの結果を以下の表１に示す。

【００２８】

表１は、種々の電子輸送材料（ＢＡｌｑ$_2$＝ビス（2-メチル-8-キノリナート）-4-（フェニルフェノラート）アルミニウム（III）、ＢＰｈｅｎ＝バソフェナントロリン、Ａｌｑ$_3$＝トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム、Ｃｌ６-Ａｌｑ＝トリス（5,7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム）について、実験的に決定されたＬＵＭＯエネルギーおよび測定された伝導率のＣＶデータを示すものである。

【００２９】

【表１】

マトリックス材料	LUMO(eV) (Fc/Fc$^+$を内部標準としＣＶによって決定した)	ドープされていない場合のσ (伝導率) （S/cm）	5mol%の濃度でドープした場合のσ (伝導率) (S/cm)
Alq_3	2.4	< 1E-10	9.2E-8
BPhen	2.42	< 1E-10	4E-9
$BAlq_2$	2.39	< 1E-10	8e-8

表１から理解できるように、従来のマトリックス材料の伝導率は、やはり不十分であり、非常に低い。

【００３０】

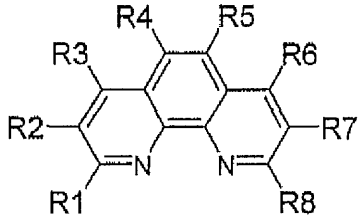
本発明の目的は、上記先行技術の問題点を克服するドープされた有機半導体材料を提供することにあり、特に、荷電粒子密度が増加され、荷電粒子の移動度に優れ、さらに伝導率が改良された有機半導体材料を提供することにある。また、上記有機半導体材料は、例えば、より高いガラス転位点、昇華温度および分解温度などを有し、高い熱的安定性を示すことを目的とする。なお、本発明に係る上記有機半導体材料として、有機発光ダイオードを用いることもできる。

【００３１】

本発明の目的は、ドープされた有機半導体材料によって達成することができる。上記有機半導体材料は、少なくとも１種類の有機マトリックス材料によって構成されており、上記有機マトリックス材料は、少なくとも１種類のドーパントを含んでおり、上記有機マトリックス材料は、以下の構造Ｉ、構造IIおよび構造IIIにて示される複数のフェナントロリン誘導体からなる群から選ばれ、

【００３２】

【化３】



構造Ｉ

上記構造Ｉにおいて、Ｒ３およびＲ６は、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－$ＳＯ_{2}$Ｒｘからなる群から独立して選択され、

上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、

環結合に用いられていない、全ての$ｓｐ^{2}$－混成している炭素原子は、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－$ＳＯ_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、

上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基または$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基であり、

Ｒ１、Ｒ２、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ７およびＲ８は、全てが同時にハロゲンではなく、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－$ＳＯ_{2}$Ｒｘからなる群から独立して選択され、

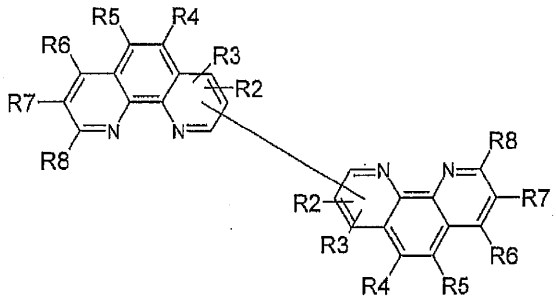
上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、

環結合に用いられていない、全ての$ｓｐ^{2}$－混成している炭素原子は、Ｈ、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－$ＮＯ_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－$ＳＯ_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、

上記ＲｘおよびＲｙは、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキル基、$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルケニル基または$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{20}$のアルキニル基であり、

【００３３】

【化４】



構造II

上記構造IIは、単結合を介し２つのフェナントロリン単位が互いに結合された２量体であり、それぞれのフェナントロリン単位における上記単結合は、それぞれのフェナントロリン環の２，３，４，５，６，７，８または９位に配置されており、

置換基Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７およびＲ８は、全てが同時にハロゲンではなく、Ｈ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－ＮＯ$_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－ＳＯ$_{2}$Ｒｘからなる群から独立して選択され、

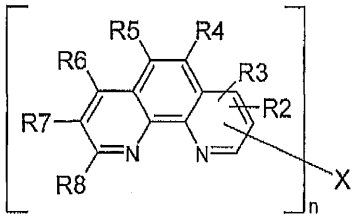
上記ＲｘおよびＲｙは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、

環結合に用いられていない、全てのｓｐ^{2}－混成している炭素原子は、Ｈ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－ＮＯ$_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－ＳＯ$_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、

上記ＲｘおよびＲｙは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基またはＣ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基であり、

【００３４】

【化５】



構造III

上記Ｘは、単結合を介しそれぞれのフェナントロリン単位と結合されており、それぞれのフェナントロリン単位における上記単結合は、それぞれのフェナントロリン環の２，３，４，５，６，７，８または９位に配置されており、

上記ＸはＢ、Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｎ、Ｏ、ＳおよびＰからなる群から選ばれる中心元素であって、上記ｎは１から上記選ばれた中心元素の最大の原子価までの整数であり、

または、上記Ｘは中心構成単位であって、通常のシクロアルカン、架橋を有するシクロアルカン、芳香族系構造、ヘテロ芳香族構造、または、スピロ結合を有する多環式構造であって、上記ｎは１からフェナントロリン単位の最大数までの整数であり、

置換基Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７およびＲ８は、全てが同時にハロゲンではなく、Ｈ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－ＮＯ$_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘおよび－ＳＯ$_{2}$Ｒｘからなる群から互いに独立して選択され、

上記ＲｘおよびＲｙは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基、オリゴヘテロアリール基またはオリゴアリールヘテロアリール基であって、

環結合に用いられていない、全てのｓｐ^{2}－混成している炭素原子は、Ｈ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、－ＯＲｘで示されるアルキルオキシ基、－ＮＲｘＲｙで示されるジアルキルアミノ基、－ＳＲｘで示されるアルキルチオ基、－ＮＯ$_{2}$、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲｘ、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－ＣＮ、－ＮＣ、－ＳＣＮ、－ＯＣＮ、－ＳＯＲｘ、－ＳＯ$_{2}$Ｒｘまたはこれらの組み合わせによって互いに独立して置換されており、

上記ＲｘおよびＲｙは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基またはＣ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基である。

【００３５】

上述した構成IIに関して、構成IIにおいて示された結合は、一例として表されるに過ぎないものである。２つのフェナントロリン単位と結合している上記結合は、それぞれのフェナントロリン環の何れかの位置、例えば、２，３，４，５，６，７，８または９位の位置から互いに独立して配置されていてもよい。

【００３６】

一例として示される構造IIでは、２つのフェナントロリン単位の結合は、それぞれの外側の環構造から互いに形成されている。そして、それぞれの場合において、置換基Ｒ$_{1}$（第１の構造Ｉ）は、上記結合のために除去されている。同様のことが、上述した構造IIIに関しても適用される。すなわち、Ｘとフェナントロリン単位との間の結合は、適切な配置とすることができる。例えば、フェナントロリン単位の２，３，４，５，６，７，８または９位とすることができる。

【００３７】

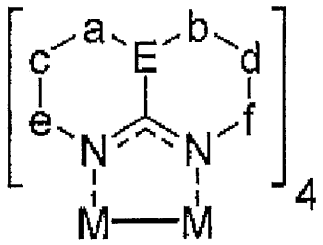
構造IIIのｎは上記最大値の原子価に相当するものではなく、Ｘに対する１またはそれ以上の置換基Ｒ$_{0}$は上述したＲ$_{1}$～Ｒ$_{8}$から選択される。中心の構成単位Ｘとして、アダマンタンまたはスピロビフルオレンを例として挙げることができる。上記マトリックス材料は可逆的に還元可能であることが好ましい。これに代えて、還元中に上記マトリックス材料は安定化し、酸化還元に不活性な構成を提案することもできる。また、上記ドーパントは、金属錯体であってもよい。

【００３８】

上記金属錯体は、以下の構造IVを有していることが好ましい。

【００３９】

【化６】



構造IV

上記Ｍは遷移金属であり、好ましくはＭｏまたはＷであり、

上記構造IVにおいて：構成要素ａ～構成要素ｆは、構成要素ａが－ＣＲ$_{9}$Ｒ$_{10}$－、構成要素ｂが－ＣＲ$_{11}$Ｒ$_{12}$－、構成要素ｃが－ＣＲ$_{13}$Ｒ$_{14}$－、構成要素ｄが－ＣＲ$_{15}$Ｒ$_{16}$－、構成要素ｅが－ＣＲ$_{17}$Ｒ$_{18}$－、構成要素ｆが－ＣＲ$_{19}$Ｒ$_{20}$－であり、

上記Ｒ$_{9}$～Ｒ$_{20}$はそれぞれ互いに独立して、水素、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のシクロアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、－ＮＲＲもしくは－ＯＲであり、

上記Ｒは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のシクロアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基であり、

好ましくは、Ｒ$_{9}$、Ｒ$_{11}$、Ｒ$_{13}$、Ｒ$_{15}$、Ｒ$_{17}$、Ｒ$_{19}$は水素であり、Ｒ$_{10}$、Ｒ$_{12}$、Ｒ$_{14}$、Ｒ$_{16}$、Ｒ$_{18}$、Ｒ$_{20}$は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のシクロアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、－ＮＲＲもしくは－ＯＲであってもよく、

または、構成要素ｃおよび／またはｄに関し、炭素がケイ素に置換されていてもよく、

または、構成要素ａ、構成要素ｂ、構成要素ｅもしくは構成要素ｆがＮＲであり、上記ＲがＣ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のシクロアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基であってもよく、

または、構成要素ａおよび構成要素ｆ、もしくは、構成要素ｂおよび構成要素ｅがＮＲであり、上記ＲがＣ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のシクロアルキル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルケニル基、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{20}$のアルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基であってもよく、

構成要素ａ－ｃ、構成要素ｂ－ｄ、構成要素ｃ－ｅおよび構成要素ｄ－ｆの各結合において、構成要素ａ－ｃおよび構成要素ｃ－ｅの結合が同時に不飽和ではなく、かつ、構成要素ｂ－ｄおよび構成要素ｄ－ｆの結合が同時に不飽和でなくともよく、

構成要素ａ－ｃ、構成要素ｂ－ｄ、構成要素ｃ－ｅおよび構成要素ｄ－ｆの各結合は、飽和または不飽和の環構造の一部であってよく、

上記環構造はヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎ、Ｐ、Ｓｅ、Ｇｅ、Ｓｎを含んでいてもよく、

または、構成要素ａ－ｃ、構成要素ｂ－ｄ、構成要素ｃ－ｅおよび構成要素ｄ－ｆの各結合は、ヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｉ、Ｎを含んでいてもよい芳香族または芳香族が縮合した環構造の一部であってもよく、

上記原子Ｅは、Ｃ、Ｎ、Ｐ、ＡｓおよびＳｂからなる群から選ばれる中心元素であり、

構成要素ａ－Ｅ－ｂは、ヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎ、Ｐ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎを含んでいてもよい飽和または不飽和環構造の一部であってよく、

または、構成要素ａ－Ｅ－ｂは、ヘテロ原子であるＯ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎを含む芳香族環構

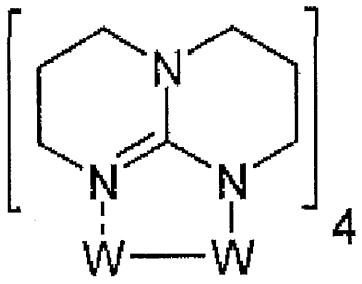
造の一部であってよい。

【００４０】

上記ドーパントが以下の構造IVａを有している場合、特に好ましい。

【００４１】

【化７】



構造IVａ = $W(hpp)_4$

また、上記構成に代えて、上記ドーパントが、アルカリ金属、および／または、アルカリ土類金属であり、好ましくはセシウムである場合にも好ましい構成にできる。

【００４２】

また、上記有機マトリックス材料としては、上記ドーパントのイオン化電位（ＨＯＭＯ）から０～０．５Ｖ、好ましくは０～０．３Ｖ、特に好ましくは０～０．１５Ｖの差を有する最低空軌道（ＬＵＭＯ）であるエネルギー準位を有する構成がさらに提案される。

【００４３】

上記有機マトリックス材料を特徴付けるある具体例として、上記ドーパントのイオン化電位（ＨＯＭＯ）よりも低い電子親和力（ＬＵＭＯエネルギー準位）を有する構成が挙げられる。

【００４４】

ここで、「よりも低い」とは、ＬＵＭＯエネルギー準位がＨＯＭＯエネルギー準位よりも大きな絶対値を有することを示す。上記２つのパラメータは、真空準位から負の方向に定められる。これは、全体としてのＨＯＭＯエネルギー価は、ＬＵＭＯエネルギー価よりも大きいことを意味する。

【００４５】

また、上記ドーパントの濃度が０．５～２５質量％、好ましくは１～１０質量％、特に好ましくは２．５～５質量％である構成がさらに提案される。

【００４６】

さらには、上記有機マトリックス材料のガラス転位温度Ｔｇが、４，７‐ジフェニル‐１，１０‐フェナントロリンのガラス転位温度よりも高い構成が提案される。

【００４７】

また、好ましくは、上記有機マトリックス材料の蒸発温度は少なくとも２００℃である。

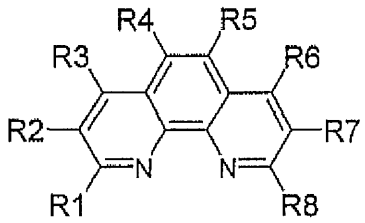
【００４８】

また、本発明によれば、本発明に係る有機半導体材料を備える有機発光ダイオードを提供できる。

【００４９】

また、驚くべきことに、必要であれば金属錯体のドーパントがドープされることによって、特定のフェナントロリン誘導体を有機マトリックス材料として用いることができることが見出された。フェナントロリン骨格における特定位置において、適切な電子吸引基を組み込むことによって、半導体材料の電子特性は、目的の方法に合致するものとなり、フェナントロリン誘導体のＬＵＭＯは、金属錯体、特に構造IVを有するドーパントを添加することによって達成され得る範囲内に低下する。

【００５０】
最新のフェナントロリン誘導体としては、ドープされていない電子コンダクタ（欧州特許第０　５６４　２２４号明細書）、または、ホールブロッカー（欧州特許第１　０９７　９８１号明細書）を挙げることができる。
【００５１】
フェナントロリン誘導体であるＢＰｈｅｎは、有機発光ダイオードに係るカルシウムがドープされた層として用いられている（米国特許第６，０１３，３８４号明細書）。しかしながら、電圧を印加した際、上述した金属の分散に係る問題によって、上記有機発光ダイオードの初期不良が引き起こされることとなる。
【００５２】
上記有機半導体材料の本発明に係る有機マトリックス材料は、従来技術と比較し、特に昇華温度および分解温度が増加していることによって、熱的安定性の水準が改良されている。上記本発明に係るＯＬＥＤの効果も同様に増加する。
【００５３】
さらに、本発明の特徴点および有利な点は、添付図面を参照し、以下に示す好ましい実施例の詳細な記載から明らかになるであろう。
【００５４】
〔実施例１〕
以下の表２に示される、選択されたフェナントロリン誘導体は、W_2（ｈｐｐ）$_4$（構造IVａ）にてドープされたマトリックス材料として用いられており、その伝導率を測定した。結果を表２にまとめる。
【００５５】
【化８】



構造Ｉ

【００５６】

【表２】

	R	Tg (°C)	Ts (°C)	LUMO (eV)	伝導率 (S/cm)*
Ia	R2, R4, R5, R7 = H R1, R3, R6, R8 = フェニル	106	260	2.47	3E-4
Ib	R2, R4, R5, R7, R8 = H R3, R6 =フェニル R1 = 1-ナフチル	104	265	2.42	5E-6
Ic	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = フェニル R1, R8 = ナフチル	119	280	2.5	2E-6
Id	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = フェニル R1, R8 = 1-(4,4'-ビフェニリル)	140	317	2.53	6E-5
Ie	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = フェニル R1, R8 = 1-フェナントリル	165	317	2.51	2E-6

*構造IVa の濃度 ($W_2(hpp)_4$): 5mol%

従来技術として知られているAlq_3およびＢＰｈｅｎのマトリックス材料に係る伝導率の値（表１）と比較すると、本発明のフェナントロリン誘導体に係る伝導率の値は大幅に改善されていることが示されている。

【００５７】

〔実施例２〕

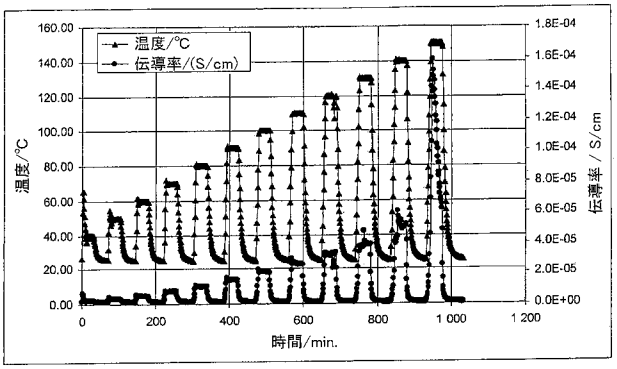
インジウムスズ酸化物を備えたガラス基板を製造した。さらに、構造IVａのドーパントが添加されたIeの層（表２）を上記ガラス基板上に形成した。ドーパントである構造IVａのドープ濃度は４ｍｏｌ％である。上記層の伝導率は室温にて２×１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍであった。上記サンプルには温度サイクルの処理がなされる。温度サイクルは個々の工程にて構成されている。それぞれの工程において、上記サンプルはターゲット温度にまで加熱され、２０分間上記ターゲット温度が保たれる。その後室温にまで冷却される。

【００５８】

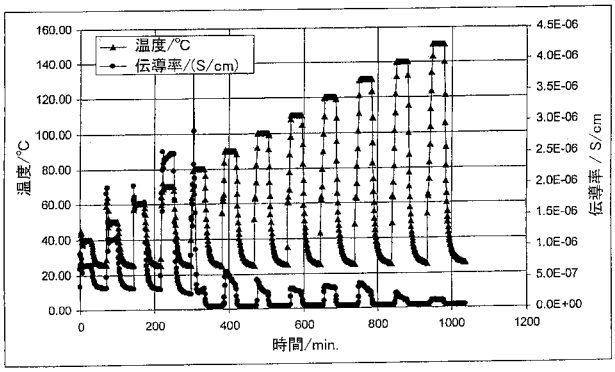
連続する複数の工程では、工程ごとにターゲット温度が１０℃ずつ上昇され、上記温度サイクルにおいて、上記層の伝導率が測定される。その結果を図１に示す。Ieおよび構造IVａから構成されるハイブリッド層の伝導率は、１４０℃まで温度安定性を有することが明らかとなった。１５０℃以降では、２０分間温度を維持すると、伝導率は大幅に低下することとなった。

【００５９】
〔比較例２〕
比較例２は実施例２の製造方法と同様の方法に行なわれるが、マトリックス材料のIeの代わりに、ＢＰｈｅｎが用いられる。得られた層の伝導率は４×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍである。図２から理解できるように、このような半導体材料は、７０℃までの領域においてのみ安定して伝導率が上昇した。図１および図２を比較すると、構造IVａ:ＢＰｈｅｎにて構成された半導体材料の伝導率は有機発光ダイオードとして用いるには低すぎることがわかる。マトリックス材料としてIeを用いると、第５の要素によって伝導率が増加し、温度安定性が７０℃増加する。
【００６０】
〔実施例３〕
インジウムスズ酸化物を備えたガラス基板を製造した。このスピロ-ＴＴＢ層は、ｐ-ドーパントである2-(6-ジシアノメチレン-1,3,4,5,7,8-ヘキサフルオロ-6H-ナフタレン-2-イリデン)マロン酸ニロリル（５０ｎｍ，４ｍｏｌ％）、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、エミッタードーパントであるインジウム（III）ビス（2-メチルジベンゾ[f,h]キノキサリン）-（アセチルアセトナート）にてドープされたN,N’-ジ（ナフタレン-2-イル）-N,N’-ジフェニルベンジジン（２０ｎｍ，１０質量％）、Ｉｄ（１０ｎｍ）、構造IVａ（６０ｎｍ、４ｍｏｌ％）／ＡｌにてドープされたＩｄ（１００ｎｍ）が順次積層されている。この有機発光体ダイオードは、橙赤色の光を放出するよう上記のように製造される。
【００６１】
上記有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）は、安定性試験の対象となる。この試験のため、上記ＯＬＥＤはオーブン内に封入され、８０℃に晒される。定電流密度において、時間経過により輝度の減少が測定されることとなる。図３における、各列になった符号から分かるように、１０時間後、上記ＯＬＥＤは例えば、５０００ｃｄ／ｍ^{2}から３３００ｃｄ／ｍ^{2}の範囲にて輝度の減少を示す。塗り潰されていない符号は、比較例３に係るＯＬＥＤの安定性を示すものである。
【００６２】
〔比較例３〕
実施例３に従いＯＬＥＤを製造したが、Ｉｄの代わりにＢＰｈｅｎを用いて行った。図３の塗り潰されていない符号によって、連続作業の間における上記ＯＬＥＤの輝度の減少が示されている。１時間以内に輝度は４８００ｃｄ／ｍ^{2}から１０００ｃｄ／ｍ^{2}以下に減少している。この事実は、同程度の初期輝度が比較例３および実施例３に係るＯＬＥＤから選択される輝度によって、２つの例に係る構造の安定性を直接比較することが可能であることを示している。それゆえ、マトリックス材料としてＩｄを用いたＯＬＥＤは、ＢＰｈｅｎをドープしたＯＬＥＤよりも高い安定性を有している。
【００６３】
なお、様々な態様にて本発明を実施するにあたり、上記明細書、特許請求の範囲、添付図面に開示された特性は、基本的に独立して、または、互いに組み合わせることも可能である。
【図面の簡単な説明】
【００６４】
【図１】実施例２において製造された半導体材料の温度に関する伝導率の依存性を示すグラフである。
【図２】比較例２において製造された半導体材料の伝導率の温度依存性を示すグラフである。
【図３】本発明および従来技術に係る様々な半導体材料を比較した、ＯＬＥＤの輝度の時間依存性を示すグラフである。

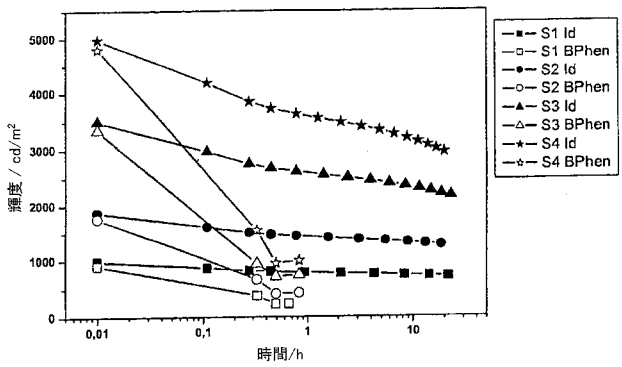
【図１】


温度/℃
伝導率/(S/cm)
温度/℃
伝導率 / S/cm
時間/min.

【図２】


温度/℃
伝導率/(S/cm)
温度/℃
伝導率 / S/cm
時間/min.

【図３】


S1 Id
S1 BPhen
S2 Id
S2 BPhen
S3 Id
S3 BPhen
S4 Id
S4 BPhen
輝度 / cd/m²
時間/h

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/010816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50

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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/086251 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; KUEHL, OLAF; GESSLER, SIMON; HARADA, KEN) 15 September 2005 (2005-09-15) page 58 - page 60	1-6, 10-13
Y	EP 1 097 980 A (SONY CORPORATION) 9 May 2001 (2001-05-09) cited in the application compounds 28,96,115	1-6, 10-13

-/—

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family 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	Date of mailing of the international search report
1 February 2007	09/02/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	KOENIGSTEIN, C

4

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/010816

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GUFENG HE ET AL: "High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent OLEDs with double-doping emission layers" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 5464, no. 1, 2004, pages 26-31, XP002356312 ISSN: 0277-786X the whole document	1,2,7-9, 13
A	EP 1 511 094 A (NOVALED GMBH) 2 March 2005 (2005-03-02) paragraph [0028] - paragraph [0030]	1,4-6

4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/010816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005086251 A	15-09-2005	CA 2549309 A1	15-09-2005
		DE 102004010954 A1	06-10-2005
		EP 1721347 A2	15-11-2006
		KR 20060110269 A	24-10-2006
EP 1097980 A	09-05-2001	JP 2001131174 A	15-05-2001
		US 6972334 B1	06-12-2005
EP 1511094 A	02-03-2005	CN 1619854 A	25-05-2005
		DE 10339772 A1	14-04-2005
		JP 2005072012 A	17-03-2005
		KR 20050021919 A	07-03-2005
		US 2005110009 A1	26-05-2005

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/010816

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/50

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/086251 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; KUEHL, OLAF; GESSLER, SIMON; HARADA, KEN) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 58 - Seite 60	1-6, 10-13
Y	EP 1 097 980 A (SONY CORPORATION) 9. Mai 2001 (2001-05-09) in der Anmeldung erwähnt Verbindungen 28,96,115	1-6, 10-13

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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 naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Februar 2007	09/02/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	KOENIGSTEIN, C

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/010816

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GUFENG HE ET AL: "High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent OLEDs with double-doping emission layers" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 5464, Nr. 1, 2004, Seiten 26-31, XP002356312 ISSN: 0277-786X das ganze Dokument	1,2,7-9, 13
A	EP 1 511 094 A (NOVALED GMBH) 2. März 2005 (2005-03-02) Absatz [0028] - Absatz [0030]	1,4-6

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/010816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005086251 A	15-09-2005	CA 2549309 A1	15-09-2005
		DE 102004010954 A1	06-10-2005
		EP 1721347 A2	15-11-2006
		KR 20060110269 A	24-10-2006
EP 1097980 A	09-05-2001	JP 2001131174 A	15-05-2001
		US 6972334 B1	06-12-2005
EP 1511094 A	02-03-2005	CN 1619854 A	25-05-2005
		DE 10339772 A1	14-04-2005
		JP 2005072012 A	17-03-2005
		KR 20050021919 A	07-03-2005
		US 2005110009 A1	26-05-2005

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,LV,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,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

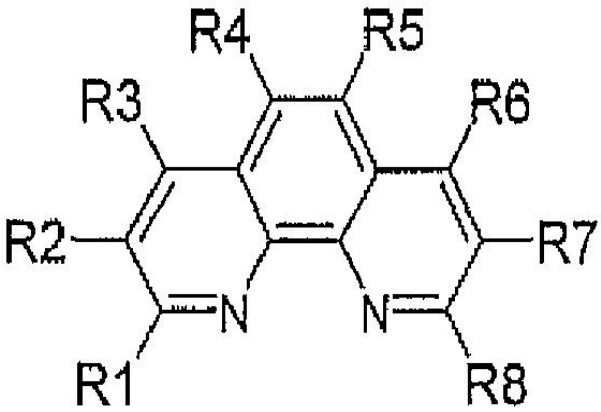
(72)発明者 ザールベック，ヨゼフ
ドイツ連邦共和国，３４２６０ カウフンゲン，ヴェレレーダーシュトラーセ １２

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC11 CC24 DD76 DD78 DD80 DD86 FF05 FF14

专利名称(译)	掺杂的有机半导体材料和包含其的有机发光二极管		
公开(公告)号	JP2009515346A	公开(公告)日	2009-04-09
申请号	JP2008539353	申请日	2006-11-10
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦红股份公司		
[标]发明人	ヴェルナーアンスガー ルックスアンドレア ザールベックヨゼフ		
发明人	ヴェルナー,アンスガー ルックス,アンドレア ザールベック,ヨゼフ		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/002 H01L51/0026 H01L51/0052 H01L51/0077 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A C09K11/06.690 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC11 3K107/CC24 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD86 3K107/FF05 3K107/FF14		
优先权	2005024515 2005-11-10 EP		
其他公开文献	JP2009515346A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

掺杂半导体材料本发明涉及掺杂半导体材料。半导体材料由至少一种有机基质材料组成，并且有机基质材料具有由特定菲咯啉衍生物组成的取代基。此外，本发明涉及作为半导体材料的有机发光二极管。



構造Ⅰ