

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5328356号
(P5328356)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B	33/14	B
GO 9 F 9/30	(2006.01)	HO 5 B	33/22	B
HO 1 L 27/32	(2006.01)	GO 9 F	9/30	3 6 5 Z

請求項の数 18 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-534567 (P2008-534567)	(73) 特許権者	503055897
(86) (22) 出願日	平成18年9月26日 (2006. 9. 26)		ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ ション
(65) 公表番号	特表2009-510796 (P2009-510796A)		アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー イング、 フィリップス ブールバード
(43) 公表日	平成21年3月12日 (2009. 3. 12)		3 7 5
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/037788	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開番号	W02007/044236		弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開日	平成19年4月19日 (2007. 4. 19)	(74) 代理人	100089037
審査請求日	平成21年7月29日 (2009. 7. 29)		弁理士 渡邊 隆
(31) 優先権主張番号	11/242, 025	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成17年10月4日 (2005. 10. 4)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高効率リン光有機発光デバイスのための電子妨害層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に以下の順序で配置された、

- a) アノード；
- b) ホール輸送層；
- c) 発光層ホストとリン光発光性ドーパントを含み、前記発光層ホストのHOMOが、前記リン光発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも0.5 eV低く、且つ前記リン光発光ドーパントが500 nm未満の発光スペクトルピークを示す、有機発光層；
- d) 本質的に両極性材料のみからなり、20 ~ 75 の厚さを有する、電子妨害層；
- e) 電子輸送層；及び
- f) カソード

を含む、有機発光デバイス。

【請求項 2】

前記発光層ホストのHOMOが、前記リン光発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも0.5 eV ~ 0.8 eV低い、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 3】

前記リン光発光性ドーパントが - 5 eV 又はそれより高いHOMOを有する、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 4】

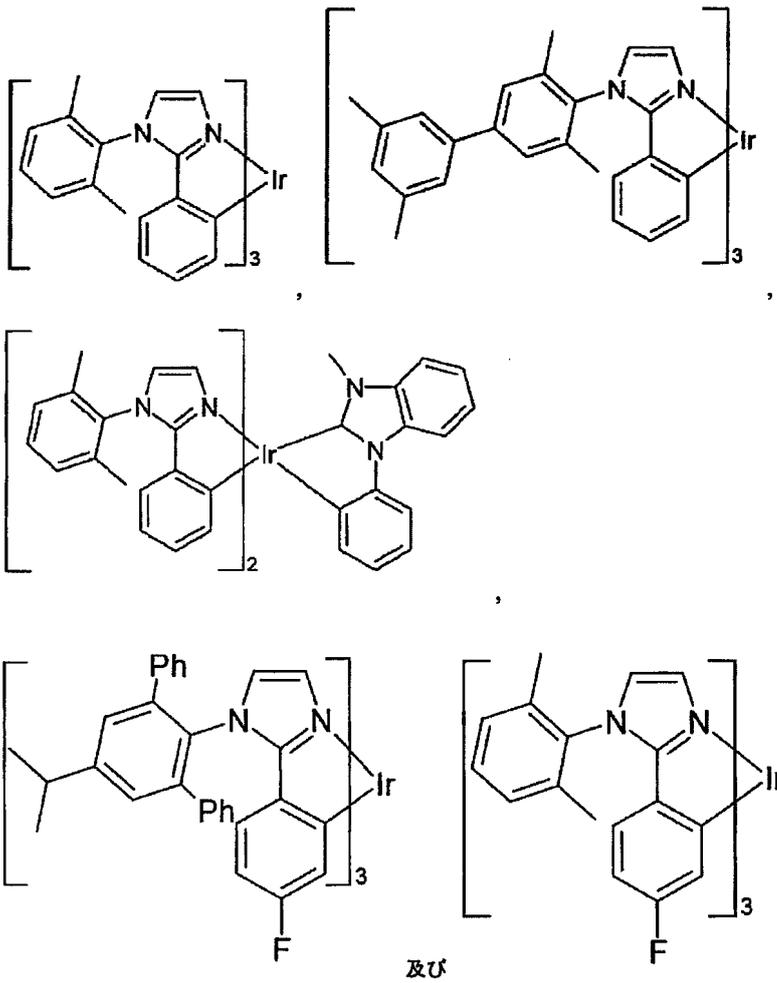
前記リン光発光性ドーパントが下記の化合物からなる群から選択される、請求項 3 に記載

10

20

のデバイス。

【化 1】



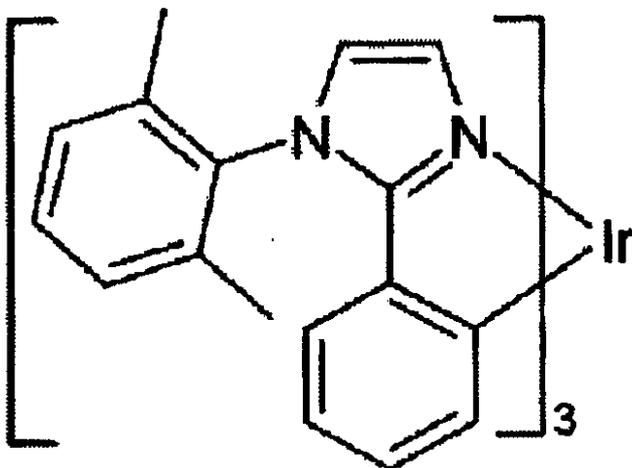
10

20

【請求項 5】

前記リン光発光性ドーパントが下記の化合物である、請求項 4 に記載のデバイス。

【化 2】



40

【請求項 6】

前記両極性材料が、電子移動度よりも大きなホール移動度を有する、請求項 1 に記載のデ

50

バイス。

【請求項 7】

前記両極性材料が、TCTA、 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 、NPD、TPD、mCP、及びそれらの誘導体からなる群から選択される、請求項 6 に記載のデバイス。

【請求項 8】

前記両極性材料が $3,3$ -N,N-ジカルバゾールピフェニルである、請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 9】

前記電子妨害層が発光層ホストと同じ材料から本質的になる、請求項 1 に記載のデバイス。

10

【請求項 10】

前記電子妨害層が 50 の厚さを有する、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 11】

前記電子妨害層材料のHOMOが、前記リン光発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも 0.5 eV 低い、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 12】

前記電子妨害層材料のバンドギャップが前記リン光発光性ドーパントのバンドギャップよりも大きい、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 13】

前記有機発光層が (X 0.2, Y 0.3) のCIE座標をもつ光を発する、請求項 1 に記載のデバイス。

20

【請求項 14】

アクティブマトリクス有機発光デバイスディスプレイに用いられる、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 15】

未修正外部量子効率が 5% より大きな、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 16】

前記両極性材料が、Bphenの電子移動度の 0.001 以下の相対電子移動度を有する、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 17】

前記両極性材料が Bphen の電子移動度の 0.0005 以下の相対電子移動度を有する、請求項 16 に記載のデバイス。

30

【請求項 18】

前記両極性材料が Bphen の電子移動度の 0.0001 以下の相対電子移動度を有する、請求項 17 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

特許請求の範囲に記載した発明は、共同の大学・企業研究契約に関わる 1 つ以上の以下の団体：プリンストン大学、サザン・カリフォルニア大学、及びユニバーサルディスプレイコーポレーションにより、1 つ以上の団体によって、1 つ以上の団体のために、及び/又は 1 つ以上の団体と共同して行われた。上記契約は、特許請求の範囲に記載の発明がなされた日及びそれ以前に発効しており、特許請求の範囲に記載された発明は、前記契約の範囲内でなされる活動の結果として行われた。

40

【0002】

〔発明の分野〕

本発明は、有機発光デバイス(OLED)、及びより詳細には、電子妨害層を有するリン光OLEDに関する。

【背景技術】

【0003】

50

〔背景〕

有機材料を用いるオプトエレクトロニクスデバイスは、多くの理由によりますます望ましいものとなってきている。そのようなデバイスを作るために用いられる多くの材料はかなり安価であり、そのため有機オプトエレクトロニクスデバイスは、無機デバイスに対して、コスト上の優位性についての潜在力をもっている。加えて、有機材料固有の特性、例えばそれらの柔軟性は、それらを柔軟な基材上への製作などの具体的用途に非常に適したものにしうる。有機オプトエレクトロニクスデバイスの例には、有機発光デバイス（OLED）、有機光トランジスタ、有機光電池、及び有機光検出器が含まれる。OLEDについては、有機材料は、従来の材料に対して性能的優位性をもちうる。例えば、有機発光層が発光する波長は、一般に、適切なドーパントで容易に調節されうる。

10

【0004】

本明細書で用いるように、「有機」の用語は、有機オプトエレクトロニクスデバイスを製作するために用いることができる、重合物質並びに小分子有機物質を包含する。「小分子」とは、重合体ではない任意の有機物質をいい、「小分子」は、実際は非常に大きくてもよい。小分子はいくつかの状況では繰り返し単位を含んでもよい。例えば、置換基として長鎖アルキル基を用いることは、分子を「小分子」の群から排除しない。小分子は、例えば重合体主鎖上のペンダント基として、あるいは主鎖の一部として、重合体中に組み込まれてもよい。小分子は、コア残基上に作り上げられた一連の化学的殻からなるデンドリマーのコア残基として働くこともできる。デンドリマーのコア残基は、蛍光性又はリン光小分子発光体であることができる。デンドリマーは「小分子」であってよく、OLEDの分野で現在用いられている全てのデンドリマーは小分子であると考えられる。一般に、小分子は、単一の分子量をもつ明確な化学式をもつが、重合体は分子ごとに変わりうる化学式と分子量とを有する。本明細書で用いるとおり、「有機」は、ヒドロカルビル（hydrocarbyl）配位子及びヘテロ原子で置換されたヒドロカルビル配位子の金属錯体を含む。

20

【0005】

OLEDは、デバイスを横切って電圧を印加した場合に光を発する薄い有機膜（有機フィルム）を用いる。OLEDは、フラットパネルディスプレイ、照明、及びバックライトなどの用途で用いるためのますます興味ある技術となってきている。いくつかのOLED材料と構成が、米国特許第5,844,363号明細書、同6,303,238号明細書、及び同5,707,745号明細書に記載されており、これらの明細書はその全体を参照により本願に援用する。

30

【0006】

OLEDデバイスは一般に（常にではないが）少なくとも1つの電極を通して光を発するように意図され、1つ以上の透明電極が、有機オプトエレクトロニクスデバイスにおいて有用でありうる。例えば、インジウムスズオキシド（ITO）などの透明電極材料は、ボトム電極として用いることができる。米国特許第5,703,436号明細書及び同5,707,745号明細書（これらはその全体を参照により援用する）に開示されているような透明なトップ電極も使用できる。ボトム電極を通してのみ光を発することが意図されたデバイスについては、トップ電極は透明である必要はなく、高い電気伝導度をもつ厚く且つ反射性の金属層からなることができる。同様に、トップ電極を通してのみ光を発することが意図されたデバイスについては、ボトム電極は不透明及び/又は反射性であってよい。電極が透明である必要がない場合は、より厚い層の使用はより良い伝導度をもたらすことができ、反射性電極を用いることは透明電極に向けて光を反射し返すことによって他方の電極を通して放射される光の量を多くすることができる。完全に透明なデバイスも製作でき、この場合は両方の電極が透明である。側方発光OLEDも製作することができ、そのようなデバイスでは1つ又は両方の電極が不透明又は反射性でありうる。

40

【0007】

本明細書で用いるように「トップ」は、基材から最も遠くを意味する一方で、「ボトム」は基材に最も近いことを意味する。例えば、2つの電極を有するデバイスについては、ボトム電極は基材に最も電極であり、通常、作製する最初の電極である。ボトム電極は2つの表面、基材に最も近いボトム面と、基材から最も遠いトップ面とをもつ。第一の層が

50

第二の層の「上に配置される」と記載した場合は、第一の層は基材から、より遠くに配置される。第一の層が第二の層と「物理的に接触している」と特定されていない限り、第一の層と第二の層との間に別な層があってもよい。例えば、カソードとアノードとの間に様々な有機層があったとしても、カソードはアノードの「上に配置される」と記載されうる。

【0008】

本明細書で用いるように、「溶液処理可能」とは、溶液又は懸濁液形態中のいずれかで、液体媒体中に溶解、分散、又は輸送でき、及び/又は液体媒体から堆積されうることを意味する。

【0009】

本明細書で用いるように、かつ当業者によって一般に理解されているように、第一の「最高被占軌道」(HOMO)又は「最低空軌道」(LUMO)エネルギー準位は、第一のエネルギー準位が真空のエネルギー準位により近い場合は、第二のHOMO又はLUMOのエネルギー準位よりも大きいか又は高い。イオン化ポテンシャル(IP)は、真空準位に対する負のエネルギーとして測定されるので、より高いHOMOエネルギー準位は、より小さな絶対値をもつIP(より小さな負のIP)に相当する。同様に、より高いLUMOエネルギー準位は、より小さな絶対値をもつ電子親和力(EA)(より小さな負のEA)に相当する。従来エネルギー準位ダイアグラム上では、上端(トップ)を真空準位として、物質のLUMOエネルギー準位は、同じ物質のHOMOエネルギー準位よりも上である。「より高い」HOMO又はLUMOエネルギー準位は、「より低い」HOMO又はLUMOエネルギー準位よりも、そのようなダイアグラムの上端(トップ)近くに現れる。

【特許文献1】米国特許第5,844,363号明細書

【特許文献2】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献3】米国特許第5,707,745号明細書

【特許文献4】米国特許第5,703,436号明細書

【特許文献5】米国特許第6,310,360号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2002-0034656号

【特許文献7】米国特許出願公開第2002-0182441号

【特許文献8】米国特許出願公開第2003-0072964号

【特許文献9】国際公開WO02/074015号パンフレット

【非特許文献1】Baldoら、「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices」, Nature, vol.395, 151~154頁, 1998

【非特許文献2】Baldoら、「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence」, Appl. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4~6頁 (1999)

【非特許文献3】Adachiら、「Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device」, J. Appl. Phys., 90, 5048頁 (2001)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

[本発明のまとめ]

一つの態様では、本発明は、基材上に以下の順序で配置された、アノード；ホール輸送層；発光層ホストと発光性ドーパントを含む有機発光層；電子妨害層(electron impeding layer)；電子輸送層；及び、カソード、を含む、有機発光デバイスを提供する。

【0011】

好ましくは、上記発光層ホストのHOMOは、上記発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 eV低く、さらに好ましくは約0.5 eV~約0.8 eV低い。上記電子妨害層は、ホール輸送材料又は両極性材料、例えばmCBP、から本質的になることが好ましい。

【0012】

10

20

30

40

50

上記デバイスは青色を放射することが好ましい。特定の好ましい態様では、発光性ドーパントは化合物1である。

【0013】

別の態様では、本発明は、アノード；カソード；アノードとカソードの間に配置された有機発光層であって、発光層は発光層ホストと発光性ドーパントを含み、発光層ホストのHOMOが、発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 eV、好ましくは約0.5 eV～約0.8 eV低い、有機発光層；有機発光層とカソードとの間に配置された第一の有機層；有機発光層と第一の有機層との間に配置され且つこれらと直接接触している第二の有機層、を含むデバイスであって、第二の有機層がホール輸送材料又は両極性材料から本質的になる有機発光デバイス(OLED)を提供する。

10

【0014】

別の態様では、本発明は、アノード；カソード；アノードとカソードの間に配置された有機発光層であって、有機発光層は発光層ホストと発光性ドーパントを含み、発光層ホストのHOMOが、発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 eV、好ましくは約0.5 eV～約0.8 eV低い、有機発光層；有機発光層とカソードとの間に配置された第一の有機層；有機発光層と第一の有機層との間に配置され且つこれらと直接接触している第二の有機層であって、Bphenの電子移動度の0.001以下の相対電子移動度を有する第二の有機層、を含む有機発光デバイス(OLED)を提供する。好ましくは、第二の有機層は特定の材料から実質的になり、第一の有機層がAlq₃である同様のデバイスに前記の特定の材料が用いられた場合には、第二の有機層の厚さを増大することが第一の有機層からの発光を引き起こす。

20

【0015】

別の態様では、本発明は、アノード；カソード；前記アノードとカソードの間に配置された有機発光層であって、有機発光層は発光層ホストと発光性ドーパントを含み、発光層ホストのHOMOが、前記発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 eV、好ましくは約0.5 eV～約0.8 eV低い、有機発光層；カソードと発光層の間に電子を蓄積する手段、を含む有機発光デバイスを提供する。

【0016】

一般に、OLEDは、アノードとカソードとの間に配置され且つこれらに電氣的に接続された少なくとも1つの有機層を備える。電流が流れると、有機層(複数であってもよい)に、アノードはホールを注入し、カソードは電子を注入する。注入されたホールと電子はそれぞれ、反対に帯電した電極に向かって移動する。電子とホールが同じ分子に局在するとき、「励起子」(励起エネルギー状態を有する局在化した電子-ホール対である)が形成される。励起子が光放出機構により緩和するとき光が放射される。いくつかの場合には、励起子はエキシマーまたはエキシプレックスに局在化されることがある。非放射機構、例えば熱緩和も起こり得るが、一般には望ましくないと考えられている。

30

【0017】

初期のOLEDでは、例えば、米国特許第4,769,292号(その全体を参照により援用する)に開示されているように、一重項状態から発光する(「蛍光」)発光分子を用いた。蛍光発光は一般に、10ナノ秒未満の時間フレームで起こる。

40

【0018】

より最近、三重項状態から発光する(「リン光」)発光材料を有するOLEDが実証された。Baldoら、「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices」, Nature, vol.395, 151～154頁, 1998(「Baldo-I」)、および、Baldoら、「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence」, Appl. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4～6頁(1999)(「Baldo-II」)(これらはその全体を参照により援用する)。リン光は「禁制」遷移とよばれることがあり、なぜなら、遷移がスピン状態の変化を必要とし、量子力学はこのような遷移は好ましくないことを示しているからである。結果として、リン光は一般に、少なくとも10ナノ秒を超える時間フレームで起こり、典型的には100ナノ秒を超える。リン光の自

50

然な放射寿命が長すぎると、三重項が非放射機構により減衰してまったく光が放出されないということがあり得る。有機リン光は、しばしば、非共有電子対を有するヘテロ原子を含む分子においてもまた、非常に低温で観察される。2,2'-ビピリジンはこのような分子である。非放射的減衰機構は、通常、温度に左右されるので、液体窒素の温度でリン光を示す有機材料は、通常、室温ではリン光を示さない。しかし、Baldoにより実証されたように、室温で実際にリン光を発するリン光化合物を選択することによって、この問題を解決できる。代表的な発光層には、米国特許第6,303,238号、および米国特許第6,310,360号；米国特許出願公開第2002-0034656号；米国特許出願公開第2002-0182441号；米国特許出願公開第2003-0072964号；ならびに国際公開W O 02/074015号パンフレットに開示されているようなドーブまたは無ドーブリン光有機金属材料が含まれる。

10

【0019】

一般に、OLED内の励起子は、約3：1の比で、すなわち、約75%の三重項と約25%の一重項として、生成されると考えられている。Adachiら、「Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device」, J. Appl. Phys., 90, 5048頁(2001)(これはその全体を参照により援用する)を参照されたい。多くの場合、一重項励起子は「項間交差」を通じて三重項励起状態に容易にエネルギーを移動できるが、三重項励起子はそれらのエネルギーを一重項励起状態に容易には移動できない。結果として、リン光OLEDにより、100%の内部量子効率が理論的には可能である。蛍光デバイスにおいては、三重項励起子のエネルギーは、通常、デバイスを昇温させる無放射減衰過程に費やされるので、結果的に内部量子効率はずっと小さくなる。三重項励起状態から発光するリン光材料を用いるOLEDが、例えば、米国特許第6,303,238号(これはその全体を参照により援用する)に開示されている。

20

【0020】

リン光発光に先立って、三重項励起状態から非三重項状態への遷移が起こり、そこから発光減衰が起こりうる。例えば、ランタニド元素に配位した有機分子は、しばしば、ランタニド金属に局在化した励起状態からリン光を発する。しかし、このような材料は三重項状態から直接リン光を発するのではなく、代わりに、ランタニド金属イオンに集中した原子励起状態から発光する。ユーロピウムジケトネート錯体はこれらのタイプの化学種の1つの群を例示する。

【0021】

三重項からのリン光は、有機分子を大きな原子番号の原子のごく近くに好ましくは結合を通じて留めることによって、蛍光を超えて強めることができる。この現象は、重原子効果とよばれ、スピン-軌道カップリングとして知られている機構によって生じる。このようなリン光遷移は、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)などの有機金属分子の励起金属から配位子への電荷移動(metal-to-ligand charge transfer、MLCT)状態から観察されうる。

30

【0022】

本明細書で用いる場合、「三重項エネルギー」という用語は、所定の材料のリン光スペクトル中に認められる最も高いエネルギーピークに対応するエネルギーをいう。最も高いエネルギーピークは、必ずしも、リン光スペクトルにおける最大強度を有するピークではなく、例えば、そのようなピークの高エネルギー側の明瞭な肩の極大値であり得る。

40

【0023】

本明細書では、「有機金属」という用語は当業者に一般に理解されている通りであり、例えば、「Inorganic Chemistry」(2nd Edition), Gary L. MiesslerおよびDonald A. Tarr, Prentice Hall(1998)に記載されている通りである。したがって、有機金属という用語は、炭素-金属の結合を通じて金属に結合した有機基を有する化合物を表す。有機金属それ自体には、ヘテロ原子からの供与結合(donor bond)だけを有する物質(例えば、アミン、ハライド、擬ハライド(CNなど)などの金属錯体)である配位化合物は含まれない。実際には、有機金属化合物は一般には、有機化学種への炭素-金属結合の1つまたは複数に加えて、ヘテロ原子からの供与結合の1つまたは複数を含む。有機化学種への

50

炭素-金属結合とは、金属と有機基（例えば、フェニル、アルキル、アルケニルなど）の炭素原子との間の直接結合をいうが、C NまたはC Oの炭素などの「無機炭素」への金属結合をいわない。

【 0 0 2 4 】

図1は有機発光デバイス100を示している。この図は、必ずしも一定の縮尺で描かれていない。デバイス100は、基板110、アノード115、ホール注入層120、ホール輸送層125、電子阻止層130、発光層135、ホール阻止層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155、およびカソード160を含み得る。カソード160は、第一導電層162および第二導電層164を有する複合カソードである。デバイス100は、記載した層を順次、堆積させることによって製造できる。

10

【 0 0 2 5 】

基板110は所望の構造特性を備えた任意の適切な基板であってよい。基板110は柔軟であっても堅くてもよい。基板110は、透明、半透明、または不透明であり得る。プラスチックおよびガラスは好ましい堅い基板材料の例である。プラスチックおよび金属箔は好ましい柔軟基板材料の例である。基板110は回路の作製を容易にするために、半導体材料であってもよい。例えば、基板110は、続いて基板上に堆積されるOLEDを制御できる回路がその上に作製されているシリコンウェハであってもよい。他の基板を使用してもよい。基板110の材料および厚さは、所望の構造特性および光学特性が得られるように選択される。

【 0 0 2 6 】

アノード115は、有機層にホールを輸送するために十分な導電性である任意の適切なアノードであってよい。アノード115の材料は、好ましくは、約4 eVより大きい仕事関数を有する（「高仕事関数材料」）。好ましいアノード材料には、導電性金属酸化物、例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）およびインジウム亜鉛酸化物（IZO）、アルミニウム亜鉛酸化物（AlZnO）、ならびに金属が含まれる。アノード115（および基板110）は、ボトム発光デバイスを作るために十分な透明であり得る。好ましい透明基板とアノードの組合せは、ガラスまたはプラスチック（基板）上に堆積された市販のITO（アノード）である。柔軟かつ透明な基板-アノードの組合せは、米国特許第5,844,363号および米国特許第6,602,540号B2（これらはその全体を参照により援用する）に開示されている。アノード115は不透明および/または反射性であり得る。反射性アノード115は、デバイスのトップからの発光量を増加させるために、いくつかのトップ発光デバイスでは好ましいものであり得る。アノード115の材料および厚さは、所望の導電性および光学特性が得られるように選択される。アノード115が透明である場合、特定の材料に対して、所望の導電性をもたせるのに十分なだけ厚いが、それでも所望の透明度をもたせるのに十分なだけ薄い、厚さの範囲があり得る。他のアノード材料および構造を用いてもよい。

20

30

【 0 0 2 7 】

ホール輸送層125には、ホールを輸送できる材料が含まれうる。ホール輸送層130は真性（ドーピングされていない）であってもドーピングされていてもよい。ドーピングは導電性を高めるために使用されうる。-NPDおよびTPDは真性ホール輸送層の例である。p型ドーピングホール輸送層の例は、Forrestらの米国特許出願公開第2003-02309890号（これはその全体を参照により援用する）に開示されている、50 : 1（m-MTDATA : F₄-TCNQ）のモル比でF₄-TCNQでドーピングされたm-MTDATAである。他のホール輸送層を用いてもよい。

40

【 0 0 2 8 】

発光層135は、電流がアノード115とカソード160との間に流れたときに発光できる有機材料を含みうる。好ましくは、発光層135はリン光発光材料を含むが、蛍光発光材料も使用されうる。リン光材料が、このような材料に付随するより高いルミネセンス効率のために好ましい。発光層135はまた、電子および/またはホールを輸送できるホスト材料（これは励起子が光放出機構により発光材料から緩和するように、電子、ホール、および/または励起子を捕捉しうる発光材料によりドーピングされている）を含んでいてもよい。発光層135は、輸送および発光特性を併せもつ単一材料を含んでいてもよい。発光材料がドーバン

50

トであるか主成分であるかにかかわらず、発光層135は、発光材料の発光を調整するドーパントなどの他の材料を含みうる。発光層135は、組み合わせられて所望の光スペクトルを発光できる複数の発光材料を含んでいてもよい。リン光発光材料の例には、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ が含まれる。蛍光発光材料の例には、DCMおよびDMQAが含まれる。OLEDにおけるホスト材料の例には、 Alq_3 、CBPおよびmCPが含まれる。OLEDにおける発光性材料及びホスト材料の例は、Thompsonらの米国特許第6,303,238号（これはその全体を参照により援用する）に開示されている。発光材料は多くのやり方で発光層135に含めることができる。例えば、発光性の小分子がポリマーに組み込まれてもよい。これは、いくつかのやり方によって、例えば、小分子を、別個の独立した分子種としてポリマーにドーピングすることによって；あるいは、コポリマーを形成するように小分子をポリマー骨格に組み込むことによって；あるいは、小分子をペンダント基としてポリマーに結合させることによって、実施できる。他の発光層の材料および構造を用いてもよい。例えば、小分子の発光材料は、 dendrimer のコアとして存在してもよい。

10

【0029】

多くの有用な発光材料は、金属中心に結合した1つまたは複数の配位子を含む。配位子は、それが有機金属発光材料の光活性特性に直接寄与する場合、「光活性」とよぶことができる。「光活性」配位子は、金属と共同で、光子が放出されるときに、電子がそこから移動するエネルギー準位及びそこへ移動するエネルギー準位を提供しうる。他の配位子は「補助」ということができる。補助配位子は、例えば光活性配位子のエネルギー準位をシフトさせることによって分子の光活性特性を改変し得るが、補助配位子は光の放出に直接関与するエネルギー準位を直接提供はしない。1つの分子において光活性である配位子は別の分子においては補助でありうる。光活性および補助のこれらの定義は本発明を限定しない説を意図している。

20

【0030】

電子輸送層145は電子を輸送できる材料を含みうる。電子輸送層145は、真性（ドーピングされていない）であっても、またはドーピングされていてもよい。ドーピングは導電性を高めるために使用されうる。 Alq_3 は真性電子輸送層の例である。n型ドーピング電子輸送層の例は、Forrestらの米国特許出願公開第2003-0230980号（これはその全体を参照により援用する）に開示されている、1:1のモル比でLiによりドーピングされたBPhenである。他の電子輸送層を用いてもよい。

30

【0031】

電子輸送層の電荷担体成分は、電子輸送層のLUMO（最低非占有分子軌道）エネルギー準位へ、電子がカソードから効率的に注入されるように選択できる。「電荷担体成分」は、実際に電子を輸送するLUMOエネルギー準位を担う材料である。この成分はベース材料であっても、あるいはそれはドーパントであってもよい。有機材料のLUMOエネルギー準位は一般にその材料の電子親和力により特徴付けることができ、カソードの相対的電子注入効率は一般にカソード材料の仕事関数によって特徴付けることができる。これは、電子輸送層および隣接するカソードの好ましい特性は、ETL（電子輸送層）の電荷担体成分の電子親和力とカソード材料の仕事関数とによって特定できることを意味する。特に、高い電子注入効率が望ましい場合には、カソード材料の仕事関数は、電子輸送層の電荷担体成分の電子親和力より、好ましくは約0.75 eVを超えては大きくなく、より好ましくは約0.5 eVを超えては大きくない。同様の考慮は、電子が注入される如何なる層にも適用される。

40

【0032】

カソード160は、カソード160が電子を伝導し、デバイス100の有機層に電子を注入できるような、当技術分野で知られている如何なる適切な材料または材料の組合せであってもよい。カソード160は透明または不透明であってもよく、また反射性であってもよい。金属および金属酸化物は適切なカソード材料の例である。カソード160は単層であっても、あるいは複合構造を有していてもよい。図1は、薄い金属層162と、より厚い導電性金属酸化物層164とを有する複合カソード160を示している。複合カソードにおいて、より厚い層16

50

4のための好ましい材料には、ITO、IZO、および当技術分野において知られているその他の材料が含まれる。米国特許第5,703,436号、米国特許第5,707,745号、米国特許第6,548,956号B2および米国特許第6,576,134号B2（これらは全体を参照により援用する）は、スパッタリングにより堆積させた透明で導電性のITO層が上に重なったMg:Agなどの薄い金属層を有する複合カソードを含めて、カソードの例を開示している。下にある有機層と接触しているカソード160の部分は、それが単層カソード160、複合カソードの薄い金属層162、または何らかのその他の部分であるかどうかにかかわらず、約4 eVより小さい仕事関数を有する材料（「低仕事関数材料」）から作られているが好ましい。その他のカソード材料および構造を用いてもよい。

【0033】

阻止層（blocking layer）は、発光層から出て行く電荷担体（電子もしくはホール）および/または励起子の数を減らすために使用できる。電子阻止層130は、電子が発光層135を離れてホール輸送層125に向かうことを妨害するために、発光層135とホール輸送層125との間に配置できる。同様に、ホール阻止層140は、ホールが発光層135を離れて電子輸送層145に向かうことを妨害するために、発光層135と電子輸送層145との間に配置できる。阻止層はまた、励起子が発光層から拡散して出て行くのを妨害するためにも使用できる。阻止層の理論と使用は、米国特許第6,097,147号およびForrestらの米国特許出願公開第2003-0230980号（これらは全体を参照により援用する）に、より詳細に記載されている。

【0034】

本明細書では、当業者により理解されているように、「阻止層」という用語は、この層が、デバイスを通っての電荷担体および/または励起子の輸送を著しく抑制するバリアを提供することを意味するが、この層が電荷担体および/または励起子を必ずしも完全に妨害することは示唆してはいない。デバイス中にこのような阻止層が存在することにより、阻止層のない類似のデバイスと比べて、実質的により高い効率をもたらさう。また、阻止層は、OLEDの所望の領域に発光を限定するためにも使用できる。

【0035】

一般に、注入層は、一つの層、例えば電極または有機層から、隣接する有機層への電荷担体の注入を向上させようとする材料から構成される。注入層は電荷輸送機能も果たさう。デバイス100において、ホール注入層120は、アノード115からホール輸送層125へのホールの注入を向上させる如何なる層であってもよい。CuPcは、ITOアノード115、および他のアノードからのホール注入層として使用されようとする材料の例である。デバイス100において、電子注入層150は、電子輸送層145への電子の注入を向上させる如何なる層であってもよい。LiF/Alは、隣接する層から電子輸送層への電子注入層として用いようとする材料の例である。他の材料または材料の組合せを注入層に用いてもよい。特定のデバイス構成に応じて、注入層はデバイス100において示されているものとは異なる位置に配置されてもよい。注入層のより多くの例は、Luらの米国特許出願第09/931,948号（これはその全体を参照により援用する）に記載されている。ホール注入層は、スピンコートされたポリマー（例えばPEDOT:PSS）などの、溶液から堆積された材料を含んでいるか、あるいは、それは蒸着された小分子材料（例えば、CuPcまたはMTDATA）でもあり得る。

【0036】

ホール注入層（HIL）は、アノードからホール注入材料への効率的なホールの注入をもたらすように、アノード表面を平坦化し、または濡らさう。ホール注入層はまた、HILの一方の側に隣接するアノード層とHILの反対側のホール輸送層とに都合よく適合するHOMO（最高被占分子軌道）エネルギー準位（本明細書に記載されている相対的イオン化ポテンシャル（IP）エネルギーにより定義される）を有する電荷担体成分も含むことができる。「電荷担体成分」は、実際にホールを輸送するHOMOエネルギー準位を担う材料である。この成分はHILのベース材料であるか、あるいは、それはドーパントであってもよい。ドーパされたHILを用いることにより、ドーパントをその電気的特性で選択でき、ホストをモルホロジー的特性（例えば、濡れ性、柔軟性、靱性など）によって選択できる。HIL材料の好ましい特性は、ホールがアノードからHIL材料に効率的

10

20

30

40

50

に注入されることができるといことである。特に、H I Lの電荷担体成分は、好ましくは、アノード材料のI Pより約0.75 e Vを超えない範囲で大きいI Pを有する。より好ましくは、電荷担体成分は、アノード材料より約0.5 e Vを超えない範囲で大きいI Pを有する。同様の考慮は、ホールが注入される如何なる層にも適用される。H I L材料は、H I L材料が従来のホール輸送材料のホール伝導度よりも実質的に小さいホール伝導度を有するという点で、O L E Dのホール輸送層に通常使用される従来のホール輸送材料からさらに区別される。本発明のH I Lの厚さは、アノード層の表面を平坦化し又は濡らすことを助けるために十分に厚くてよい。例えば、10 nmほどの薄いH I Lの厚さでも、非常に滑らかなアノード表面に対しては許容可能でありうる。しかし、アノード表面は非常に粗い傾向があるので、いくつかの場合には最大で50 nmまでのH I Lの厚さが望ましい。

10

【0037】

保護層は次の製造工程の間、下にある層を保護するために使用されうる。例えば、金属または金属酸化物の上部電極(トップ電極)を作製するために用いられる工程は有機層を損傷し得るので、保護層はこのような損傷を減らすか、または無くすために使用されうる。デバイス100において、保護層155は、カソード160の作製中、下にある有機層への損傷を減らすことができる。保護層は、保護層がデバイス100の駆動電圧を著しく増大させないように、それが輸送する担体のタイプ(デバイス100では電子)に対する大きな担体移動度を有することが好ましい。CuPc、BCP、および様々な金属フタロシアニンは、保護層に使用されうる材料の例である。その他の材料または材料の組合せを用いてもよい。好ましくは、保護層155の厚さは、有機保護層155が堆積された後に実施される製造工程によって下にある層への損傷がほとんどまたは全くないように十分に厚いが、デバイス100の駆動電圧を著しく増加させる程には厚くない。保護層155はその導電性を増すためにドーブされてもよい。例えば、CuPcまたはBCPの保護層155はLiによってドーブされうる。保護層のより詳細な説明は、Luらの米国特許出願第09/931,948号(これはその全体を参照により援用する)に見ることができる。

20

【0038】

図2は倒置型(inverted)O L E D 200を示している。このデバイスは、基板210、カソード215、発光層220、ホール輸送層225、およびアノード230を含む。デバイス200は記載した層を順に堆積させることによって製造できる。最も一般的なO L E Dの構成はアノードの上方に配置されたカソードを有し、デバイス200はアノード230の下方に配置されたカソード215を有するので、デバイス200を「倒置型」O L E Dとよぶことができる。デバイス100に関して記載したものと同様の材料を、デバイス200の対応する層に使用できる。図2は、デバイス100の構造からどのようにいくつかの層を省けるかの1つの例を提供している。

30

【0039】

図1および2に例示されている簡単な層状構造は非限定的な例として与えられており、本発明の実施形態は多様な他の構造と関連して使用できることが理解される。記載されている具体的な材料および構造は事実上例示であり、その他の材料および構造も使用できる。設計、性能、およびコスト要因に基づいて、実用的なO L E Dは様々なやり方で上記の記載された様々な層を組み合わせることによって実現でき、あるいは、いくつかの層は完全に省かれうる。具体的に記載されていない他の層を含むこともできる。具体的に記載したものの以外の材料を用いてもよい。本明細書に記載されている例の多くは単一の材料を含むものとして様々な層に記載しているが、材料の組合せ(例えばホストおよびドープの混合物、またはより一般的には混合物)を用いてもよいことが理解される。また、層は様々な副層(sublayer)を有してよい。本明細書において様々な層に与えられている名称は、厳格に限定することを意図するものではない。例えば、デバイス200において、ホール輸送層225はホールを輸送し且つ発光層220にホールを注入するので、ホール輸送層として、あるいはホール注入層として記載されうる。一実施形態において、O L E Dは、カソードとアノードとの間に配置された「有機層」を有するものとして説明できる。この有機

40

50

層は単一の層を含むか、または、例えば図1および2に関連して記載された様々な有機材料の複数の層をさらに含むことができる。

【0040】

Friendらの米国特許第5,247,190号(これはその全体を参照により援用する)に開示されているような、ポリマー材料で構成されるOLED(PLED)のように、具体的に記載されていない構造および材料も使用することができる。さらなる例として、単一の有機層を有するOLEDを使用できる。OLEDは、例えば、Forrestらの米国特許第5,707,745号(これはその全体を参照により援用する)に記載されているように、積ねられてもよい。OLEDの構造は、図1および2に示されている簡単な層状構造から逸脱していてもよい。例えば、基板は、光取出し(out-coupling)を向上させるために、Forrestらの米国特許第6,091,195号(これはその全体を参照により援用する)に記載されているメサ構造、および/またはBulovicらの米国特許第5,834,893号(これはその全体を参照により援用する)に記載されているピット構造などの、角度の付いた反射表面を含みうる。

10

【0041】

特に断らないかぎり、様々な実施形態の層のいずれも、何らかの適切な方法によって堆積されうる。有機層については、好ましい方法には、熱蒸着(thermal evaporation)、インクジェット(例えば、米国特許第6,013,982号および米国特許第6,087,196号(これらはその全体を参照により援用する)に記載されている)、有機気相成長(organic vapor phase deposition、OVPD)(例えば、Forrestらの米国特許第6,337,102号(その全体を参照により援用する)に記載されている)、ならびに有機気相ジェットプリンティング(organic vapor jet printing、OVJP)による堆積(例えば、米国特許出願第10/233,470号(これはその全体を参照により援用する)に記載されている)が含まれる。他の適切な堆積方法には、スピンコーティングおよびその他の溶液に基づく方法が含まれる。溶液に基づく方法は、好ましくは、窒素または不活性雰囲気中で実施される。その他の層については、好ましい方法には熱蒸着が含まれる。好ましいパターンニング方法には、マスクを通しての堆積、圧接(cold welding)(例えば、米国特許第6,294,398号および米国特許第6,468,819号(これらはその全体を参照により援用する)に記載されている)、ならびにインクジェットおよびOVJPなどの堆積方法のいくつかに関連するパターンニングが含まれる。その他の方法も用いることができる。堆積される材料は、それらを特定の堆積方法に適合させるために改変されてもよい。例えば、分岐した又は分岐のない、好ましくは少なくとも3個の炭素を含むアルキルおよびアリール基などの置換基が、溶液加工性を高めるために、小分子に用いることができる。20個以上の炭素を有する置換基を用いてもよいが、3~20個の炭素が好ましい範囲である。非対称構造を有する材料は対称構造を有するものよりも良好な溶液加工性を有しうるが、これは、非対称材料はより小さな再結晶化傾向を有しうるからである。 dendrimer置換基は、小分子が溶液加工を受ける能力を高めるために用いることができる。

20

30

【0042】

本明細書に開示した分子は、本発明の範囲から外れることなく多くの様々なやり方で置換できる。例えば、3つの二座配位子を有する化合物に置換基を追加して、その置換基を付加した後で1つ以上の二座配位子を一緒に連結して、例えば、四座又は六座配位子を形成することができる。その他のそのような配位子を形成することができる。この種の連結は、当分野で「キレート効果」として一般的に理解されているものによって、連結のない類似の化合物と比較して安定性を高めることができると考えられる。

40

【0043】

本発明の実施形態により製造されたデバイスは多様な消費者製品に組み込むことができ、これらの製品には、フラットパネルディスプレイ、コンピュータのモニタ、テレビ、広告板、室内もしくは屋外の照明灯および/または信号灯、ヘッドアップディスプレイ、完全に透明な(fully transparent)ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、レーザープリンタ、電話機、携帯電話、携帯情報端末(personal digital assistant、PDA)、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、カムコーダ、ビューファインダー、マイクロ

50

ディスプレイ、乗り物、大面積壁面 (large area wall)、映画館またはスタジアムのスクリーン、あるいは標識が含まれる。パッシブマトリクスおよびアクティブマトリクスを含めて、様々な制御機構を用いて、本発明にしたがって製造されたデバイスを制御できる。デバイスの多くは、18 から30、より好ましくは室温 (20 ~ 25) などの、人にとって快適な温度範囲において使用することが意図されている。

【0044】

本明細書に記載されている材料および構造は、OLED以外のデバイスにも用途がありうる。例えば、有機太陽電池および有機光検出器などの他のオプトエレクトロニクスデバイスは、これらの材料および構造を用いる。より一般的には、有機デバイス (例え有機トランジスタ) に、これらの材料および構造を用いることができる。

10

【0045】

一つの態様では、本発明は、OLEDが、電子が過半数の発光層 (electron majority emissive layer) をもつ場合に生じる問題を解決するデバイスを提供する。電子が過半数の発光層は、発光層のカソード側に向けて移動するホールよりも、発光層のアノード側に向けてより速く電子が移動する場合に発生する。特に関心がもたれる電子過半数発光層の一つのタイプはホールトラップであり、これはいくつかの青色リン光デバイスで起こる。発光層におけるホールトラップは、発光層ホストのHOMOが、発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 eV低い、好ましくは約0.5 eV ~ 約0.8 eV低い場合に実現されうる。ホールがそのような発光層に入った場合、ホールは、ホール輸送層 / 発光層界面の近くのドーパント分子上に集まる。これは、言い換えれば、ホール輸送層 / 発光層界面の近くに再結合を局在化させる (そこで励起子はホール輸送層によって消光されうる)。再結合の局在化は、当分野で公知の手法、例えば、米国特許出願第11/110,776号明細書 (これはその全体を参照により本願に援用する) に記載されている、プローブをドープした層を用いることによって測定可能である。ホール輸送層近くへの局在化を避けるためには、ホールを、したがって、再結合を、発光層の中のほうへシフトさせることが望ましい。ホールのシフトは、様々な構造的特性によって達成することができ、それには、発光層とカソードの間に、電子妨害層を挿入すること、LUMOバリアを作ること、実際に低い電子輸送性の電子輸送層を用いること、厚い有機層を挿入すること、低い電子輸送性の発光層ホスト材料を選択すること、ドーパントを選択して発光層又は輸送層の電子移動度を変えること、あるいは発光層の電子密度を低くすること、が含まれるがこれらに

20

30

【0046】

発光層のさらに中のほうへホールを引きつける一つの方法は、発光層とカソードの間に電子を集める手段を含めることである。電子の集積は発光層を横切る電場を再配分し、再結合を、ホール輸送層 / 発光層の界面から遠ざける。電子を集める手段は、例えば、電子妨害層でありうる。

【0047】

したがって、一つの態様では、本発明は、アノード ; カソード ; 前記アノードとカソードの間に配置された有機発光層であって、前記有機発光層は発光層ホストと発光性ドーパントを含み、前記発光層ホストのHOMOが、前記発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 eV、好ましくは約0.5 eV ~ 約0.8 eV低い、有機発光層 ; 及び、前記カソードと前記発光層の間に電子を蓄積するための手段、を含むOLEDを提供する。電子は、上記の第一と第二の有機層の間の界面に蓄積されることが好ましい。

40

【0048】

好ましい態様では、本発明は、以下の順で基材上に配置された、アノード ; ホール輸送層 ; 発光層ホスト及び発光性ドーパントを含む有機発光層 ; 電子妨害層 ; 電子輸送層 ; 及びカソード、を含む有機発光デバイスを提供する。

【0049】

電子妨害層 (electron impeding layer ; IMP) は、発光層とカソードの間の、デバイス内の層であって、発光層 (EML) への電子の輸送を遅くし、主に電子から構成される

50

電流を有し、かつ無視できるホール電流しか有しない層として定義される。IMPの臨界的厚さ(～50)より上では電子電流は減少し、ホール-電子再結合がETL中で起こりうる。ETLが発光性である場合には、この再結合はETLからの望ましくない発光をもたらす。ホール阻止層(hole blocking layer; HBL)はIMPから区別でき、なぜなら、一般に、厚いHBLは、再結合がETL中で起こる程度に電子の流れを制限することはないからである。電子妨害層の厚さを増大させることと、ホール阻止層の厚さを増大させることによって得られる発光スペクトルの間の対比は、図12及び13によって示されている。実施例2を参照されたい。

【0050】

IMP層は一般に典型的なホール阻止層(HBL)、例えば、BAIq₂、HPT、又はBAIqよりも小さな相対電子伝導度を有する。IMP層はBphenの電子移動度の0.001以下、好ましくはBphenの電子移動度の0.0005以下、さらに好ましくはBphenの電子移動度の0.0001以下の相対電子伝導度を有することが好ましい。IMPの適切な材料には、ホール輸送材料及び両極性材料が含まれる。アノード側の発光性HTLとカソード側の発光性ETLとによって挟まれた、問題となる材料を用いた試験用OLEDを作製することによって、材料をホール輸送性又は両極性として特徴づけることができる。電圧を印加したもとの、ホール輸送材料を含むようなデバイスは、特徴的なETLELが優位なELスペクトルを有する。電圧を印加したもとの、両極性材料を含むようなデバイスは、HTL層及びETL層の両方からのかなりの発光を含むELスペクトルを有する。ホール輸送性又は両極性として材料を特徴づけるための適切な試験用デ

バイスは、例えば、以下のように作製できる：
CuPc(100)/NPD(300)/問題の材料(300)/BAIq₂(400)/LiF(10)/Al(1000)、又は
CuPc(100)/NPD(300)/問題の材料(300)/Alq₃(400)/LiF(10)/Al(1000)。

【0051】

電子妨害層のための適切な材料にはmCBPが含まれ、これは多くの発光層材料(例えばmCP又はmCBPである発光層ホスト及び化合物1～5の一つである発光性ドーパント)と組み合わせて用いることができる。表1及び図4を参照されたい。本願は、2005年5月6日に提出された米国仮出願第60/678,170号、2005年7月25日に提出された米国仮出願第60/701,929号、2005年9月20日に提出された弁理士整理番号第10052/76103を有する「改善された安定性OLED材料及びデバイス」の標題の米国仮出願、2005年10月4日に提出された弁理士整理番号第10052/76104を有する「改善された安定性OLED材料及びデバイス」の標題の米国実用特許出願に関連する。これらの出願の内容を、それら全体を参照によって本願に援用する。いくつかの好ましいデバイスにおいては、これらの関連する出願中に記載したドーパント化合物が、妨害層を有するデバイス中のドーパントとして用いることができる。

【0052】

絶対電子伝導度又は移動度の測定は、実験室及びその他の条件の間で変わる傾向があるので、同じ実験設備で測定した2つの材料の電子移動度を比較することが一般にはより信頼できる。すなわち、新しい材料は、その電子移動度が文献に記載されているBphenなどの一般的な参照材料を対照として試験されうる。この相対的測定は、Yasuda, T. et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol 41(9):5626-5629 (2002), Kulkarni, A. et al., Chem. Mater., 16:4556-4573 (2004), Naka, S., Applied Physics Letters, 76(2):197-199 (2000)、及びStrohriegel, P., et al., Adv. Mater., 14(20):1439-1452 (2002)などの文献に報告されている方法にしたがって実施できる。材料の電荷担体移動度は、標準的手法にしたがって、適切な試験法、例えば飛行時間(TOF)、空間電荷制限電流(SCLC)測定、又は電界効果(FE)法などの適用によって見積もることができる。

【0053】

当業者は、電子伝導度の対比を達成し、そのため本発明に有用である他の材料の組み合わせがわかるであろう。例示の組み合わせによって実証されるとおり、電子妨害層は発光層ホストと同じ材料であることができる。

【0054】

まとめると、電子妨害層は、以下特性の1つ以上を示す、発光層とカソードの間の層である：

a) Alq_3 などの潜在的発光性電子輸送層と組み合わせてOLEDに用いた場合、十分な高電圧が厚いIMP層に印加されたときに、発光が電子輸送層で生じる。前記の電子輸送層は、ホールが電子輸送層中に押し込まれたときに通常は発光する材料ではなくてもよい。したがって、一つの態様では、本デバイスは、第一の有機層が Alq_3 である類似のデバイスにある材料が用いられた場合に、第二の有機層の厚さを増大させることが第一の有機層からの発光を引き起こすような材料から本質的になる有機層を含む。

b) 電子妨害材料は、典型的且つ特定したホール阻止材料、例えばBphen、 $BAlq_2$ 、HPT、又は $BAlq$ よりも小さな又は実質的に小さな相対電子移動度及び/又は相対電子伝導度を有することができる。IMP層はBphenの電子移動度の0.001以下、好ましくはBphenの電子移動度の0.0005以下、より好ましくはBphenの電子移動度の0.0001以下であることが好ましい。

c) 電子妨害材料は、ホール輸送材料、すなわち、その電子移動度よりも大きなホール移動度を有する材料であることができる。したがって、一つの態様では、本デバイスはその電子移動度よりも大きなホール移動度を有する材料、例えばTCTA、Irppz、NPD、TPD、mCP、及びそれらの誘導体から本質的になる有機層を含む。

d) 電子妨害材料は両極性材料であることができる。したがって、一つの態様では、本デバイスは両極性材料、例えばmCBPから本質的になる有機層を含む。

【0055】

好ましい態様では、発光性ドーパントは約-5 eV以上のHOMOを有する。別の好ましい態様では、電子妨害層材料のHOMOは発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 eV低い。図14を参照されたい。なお別の好ましい態様では、電子妨害層材料のバンドギャップは、発光性ドーパントのバンドギャップよりも大きい。図15a及び15bは、典型的な電子妨害層を有するデバイスについてのエネルギー準位図を表す。

【0056】

好ましい態様では、電子妨害層はニート層（添加剤を含まない層）である。

【0057】

好ましくは、電子妨害層は約20 ~ 約75 の、好ましくは約50 の厚さを有する。電子妨害層が薄すぎる場合は、この層は電子の流れに対して連続的な妨害をもたらすことができないおそれがある。電子妨害層が厚すぎる場合は、余計な厚さが電子の流れに大きすぎる妨害をもたらし、第一の有機層中での励起子形成をもたらさう。

【0058】

一つの態様では、本発明は青色光を放射するデバイスを提供する。好ましい態様では、発光性ドーパントは約500 nm未満、好ましくは約450 nm未満、である発光スペクトルピークを有する。放射される光は(X 0.2, Y 0.3)のCIE座標を有することが好ましい。具体的な好ましい態様では、発光性ドーパントはトリスN-2,6ジメチルフェニル-2-フェニルイミダゾール（本明細書では化合物1という）である。

【0059】

好ましい態様では、本デバイスは、電子を蓄積するための手段をもたない以外は同等のデバイス、例えば、電子妨害層が電子輸送層で置き換えられていることを除いたほかは同等のデバイス、と比較して増大した効率を示す。本発明のデバイスは、約5%より大きな未修正の外部量子効率を有することが好ましい。好ましい態様では、本デバイスは、電子を蓄積する手段をもたない以外、例えば電子妨害層をもたない以外は同等のデバイスと比較して、増大した効率、増大した電圧、及び同じか又はより長い寿命を示す。

【0060】

別の態様では、本OLEDは、アノード；カソード；アノードとカソードの間に配置された有機発光層であって、前記発光層は発光層ホストと発光性ドーパントを含み、前記発光層ホストのHOMOが、前記発光性ドーパントのHOMOよりも少なくとも約0.5 e

10

20

30

40

50

V低い、好ましくは約0.5 eV ~ 約0.8 eV低い有機発光層；前記有機発光層と前記カソードとの間に配置された第一の有機層；前記有機発光層と前記第一の有機層との間に配置され且つこれらと直接接触している第二の有機層、
を含み、前記第二の有機層がホール輸送材料又は両極性材料から本質的になる。

【0061】

本明細書に記載した様々な態様は、例示だけの目的であり、本発明の範囲を制限することを意図するものではないことが理解される。例えば、本明細書に記載した材料及び構造の多くは、本発明の精神から離れることなく、他の材料及び構造で置換されうる。何故本発明が機能するかについての様々な理論は、制限することを意図するものではないことが理解される。例えば、電荷移動に関する理論は制限することを意図していない。

10

【0062】

[材料の定義]

本明細書で用いるように、略語は以下のように材料を表す。

CBP : 4,4'-N,N-ジカルバゾール-ピフェニル

m-MTDATA : 4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン

Alq₃ : 8-トリス-ヒドロキシキノリンアルミニウム

Bphen : 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン

n-BPhen : n型ドーブBPhen (リチウムでドーブ)

F₄-TCNQ : テトラフルオロ-テトラシアノ-キノジメタン

20

p-MTDATA : p型ドーブm-MTDATA (F₄-TCNQでドーブ)

Ir(ppy)₃ : トリス(2-フェニルピリジン)-イリジウム

Ir(ppz)₃ : トリス(1-フェニルピラゾロト,N,C(2'))イリジウム(III)

BCP : 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン

TAZ : 3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール

CuPc : 銅フタロシアニン

ITO : インジウムスズ酸化物

NPD : N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1-ナフチル)-ベンジジン

TPD : N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-トリル)-ベンジジン

BAIq : アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)4-フェニルフェノラート

30

エノラート

mCP : 1,3-N,N-ジカルバゾール-ベンゼン

DCM : 4-(ジシアノエチレン)-6-(4-ジメチルアミノスチリル-2-メチル)-4H-ピラ

ン

DMQA : N,N'-ジメチルキナクリドン

PEDOT : PSS ポリスチレンスルホン酸(PSS)によるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の水性分散体

【0063】

[実施例]

本発明の具体的で代表的な実施形態を、このような実施形態がどのようになされうるかを含めてこれから記載する。特定の方法、材料、条件、プロセスパラメータ、装置などは本発明の範囲を必ずしも限定しないことがわかる。

40

【0064】

すべてのデバイスは高真空中 (< 10⁻⁷ Torr) で、熱蒸着によって製造した。アノード電極は約800 Åのインジウムスズ酸化物(ITO)である。有機層は0.3 ~ 3.0 Å/sの速度で堆積させた。カソードは0.1 Å/sで堆積させた10 ÅのLiFと、続いて2 Å/sで堆積させた1000 ÅのAlとからなる。全てのデバイスは、製造直後に、窒素グローブボックス (< 1 ppmのH₂OおよびO₂) 内においてエポキシ樹脂で密封したガラス蓋(glass lid)で封じ、かつ吸湿剤をそのパッケージ内に組み込んだ。例示の発光性ドーパントは図4に示す。

50

【 0 0 6 5 】

〔 実施例 1 〕

本発明の具体例のデバイス（太字の数字）並びに比較デバイスを表 1 に列挙した。特定の方法、材料、条件、プロセスパラメータ、装置などは、本発明の範囲を必ずしも限定するものではないことが理解される。

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

表 1 : 実例デバイス及び比較デバイス

例	構造（全ての厚さはÅであり、ドーピング濃度は質量%である）
1	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 1(9%, 300) / mCP (50) / Balq (400) / LiF / Al
2	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 1(9%, 300) / Balq (400) / LiF / Al
3	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 1(18%, 300) / mCP (50) / Balq (400) / LiF / Al
4	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 1(18%, 300) / Balq (400) / LiF / Al
5	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 1(9%, 300) / mCBP (50) / Balq (400) / LiF / Al
6	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 1(9%, 300) / mCP (50) / Balq (400) / LiF / Al
7	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 1(9%, 300) / Balq (400) / LiF / Al
8	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 1(9%, 300) / mCBP (50) / Balq (400) / LiF / Al
9	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 2(9%, 300) / mCP (50) / Balq (400) / LiF / Al
10	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 2(9%, 300) / Balq (400) / LiF / Al
11	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 3(9%, 300) / mCP (50) / Balq (400) / LiF / Al
12	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 3(9%, 300) / mCBP (50) / Balq (400) / LiF / Al
13	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 3(9%, 300) / Balq (400) / LiF / Al
14	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 4(9%, 300) / mCBP (50) / Balq (400) / LiF / Al
15	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 4(9%, 300) / Balq (400) / LiF / Al
16	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 4(9%, 300) / mCP (50) / Balq (400) / LiF / Al
17	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 5(9%, 300) / mCP (50) / Balq (100) / Alq (400) / LiF / Al
18	CuPc (100) / NPD (300) / mCP : 化合物 5(9%, 300) / Balq (100) / Alq (400) / LiF / Al

10

20

30

【 0 0 6 7 】

図 5 は、ドーパント化合物 1 を用いたデバイスのなかで、電子妨害層のない比較デバイス（完全な白抜き記号で表されたデバイス 2、4、及び 7）と比べて、電子妨害層を含む実施例デバイス（デバイス 1、3、5、6、及び 8）に対して外部量子効率が高いことを示している。図 6 は、実施例デバイス 1、3、及び 5 が、比較デバイス 2 及び 4 に比べて同等又はより長い寿命をもっていることを示している。

40

【 0 0 6 8 】

図 7 は、ドーパント化合物 2 を用いたデバイスについて、電子妨害層のない比較デバイス 10 と比べて、電子妨害層を含む実施例デバイス 9 に対して量子効率がより高いことを示している。

【 0 0 6 9 】

図 8 は、ドーパント化合物 3 を用いたデバイスのなかで、電子妨害層のない比較デバイス 13 と比べて、電子妨害層を含む実施例デバイス（デバイス 11 及び 12）に対して外部量子効率がより高いことを示している。

【 0 0 7 0 】

図 9 は、ドーパント化合物 4 を用いたデバイスのなかで、電子妨害層のない比較デバイ

50

ス 15 と比べて、電子妨害層を含む実施例デバイス（デバイス 14 及び 16）に対して外部量子効率がより高いことを示している。図 10 は、実施例デバイスが比較例デバイスと比べて同等又はより長い寿命をもっていることを示している。

【0071】

図 11 は、ドーパント化合物 5 を用いたデバイスについて、電子妨害層のない比較デバイス 18 と比べて、電子妨害層を含む実施例デバイス 17 に対して外部量子効率がより高いことを示している。

【0072】

〔実施例 2〕

実施例デバイス A ~ D は、厚さを変えた電子妨害層を含む。比較デバイス E 及び F は、厚さを変えたホール阻止層を含む。

【0073】

【表 2】

表 2： 実例デバイス及び比較デバイス

例	構造（全ての厚さはÅであり、ドーピング濃度は質量%である）
A	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 6(9%, 300) / Alq ₃ (400) / LiF / Al
B	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 6(9%, 300) / mCBP (20) / Alq ₃ (400) / LiF / Al
C	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 6(9%, 300) / mCBP (50) / Alq ₃ (400) / LiF / Al
D	CuPc (100) / NPD (300) / mCBP : 化合物 6(9%, 300) / mCBP (100) / Alq ₃ (400) / LiF / Al
E	Ir(ppy) ₃ (100) / NPD (300) / CBP : 化合物 7(8%, 300) / HPT (50) / Alq ₃ (450) / LiF / Al
F	Ir(ppy) ₃ (100) / NPD (300) / CBP : 化合物 7(8%, 300) / HPT (150) / Alq ₃ (350) / LiF / Al

【0074】

図 12 は、電子妨害層の厚さが増大するにつれて、電子輸送層中の発光量が増大することを示している。

【0075】

図 13 は、ホール阻止層の厚さが増大したときでも、発光のシフトがないことを示している。

【0076】

上記の刊行物、特許、及び特許出願の全ては、各個別の刊行物、特許、又は特許出願がその全体を参照により援用されていることを具体的かつ個別に示していたのと同様に、その全体について参照により本願に援用する。

【0077】

本発明を具体例及び好ましい態様に関して説明している一方で、本発明はこれらの実施例及び態様に限定されないことが理解される。したがって、当業者には明らかとなり、特許請求の範囲に係る本発明は、本明細書に記載した具体例及び好ましい態様からの変形を含む。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図 1】図 1 は、別々の電子輸送層、ホール輸送層、及び発光層、並びにその他の層を有する、有機発光デバイスを示す。

【図 2】図 2 は、別個の電子輸送層をもたない倒置型(inverted)有機発光デバイスを示す。

【図 3】図 3 は、電子妨害層(electron impeding layer)を含む有機発光デバイスを示す。

【図 4】図 4 は、化合物 1 ~ 5 の構造を示す。

【図 5】図 5 は、化合物 1 を用いたデバイスについての外部量子効率対電流密度を示す。

【図 6】図 6 は、化合物 1 を用いたデバイスについて、10 mA / cm² で室温における

10

20

30

40

50

寿命を示す。

【図7】図7は、化合物2を用いたデバイスについての外部量子効率対電流密度を示す。

【図8】図8は、化合物3を用いたデバイスについての外部量子効率対電流密度を示す。

【図9】図9は、化合物4を用いたデバイスについての外部量子効率対電流密度を示す。

【図10】図10は、化合物4を用いたデバイスについて、10 mA / cm²で室温における寿命を示す。

【図11】図11は、化合物5を用いたデバイスについての外部量子効率対電流密度を示す。

【図12】図12は、電子妨害層の厚さを増大させたときのデバイスの発光を示す。

【図13】図13は、ホール阻止層の厚さを増大させたときのデバイスの発光を示す。

【図14】図14は、電子妨害層を有するデバイスについての例示のHOMOエネルギー例を示す。

【図15】図15 a 及び図15 b は、電子妨害層を有するデバイスと、そのデバイスのエネルギー準位図を示す。

【図1】

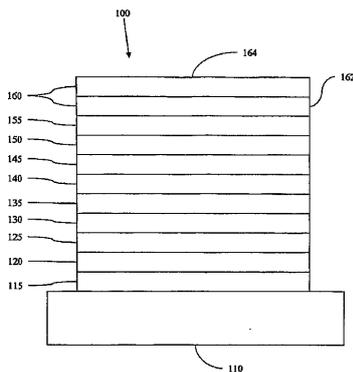


Figure 1

【図3】

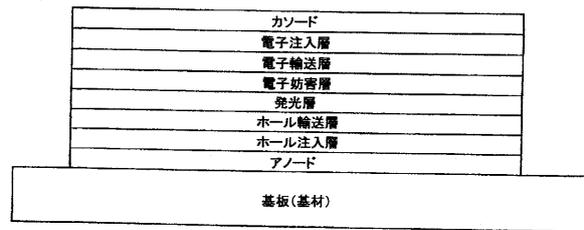


図3

【図2】

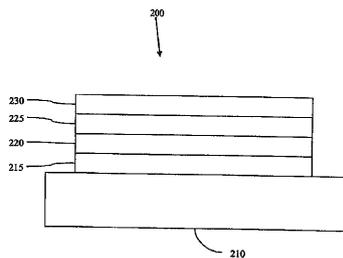


Figure 2

【 図 4 】

ドーパントの構造

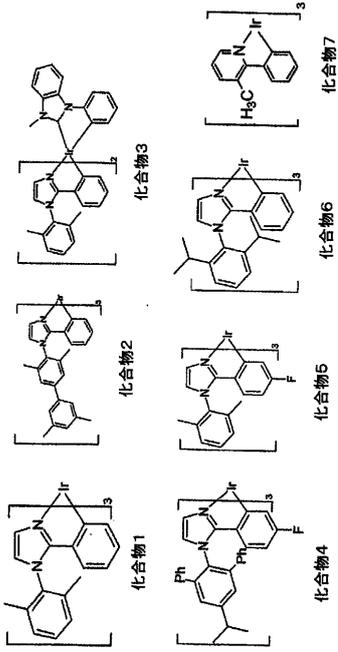


図4

【 図 5 】

化合物1のデバイス(EQE)

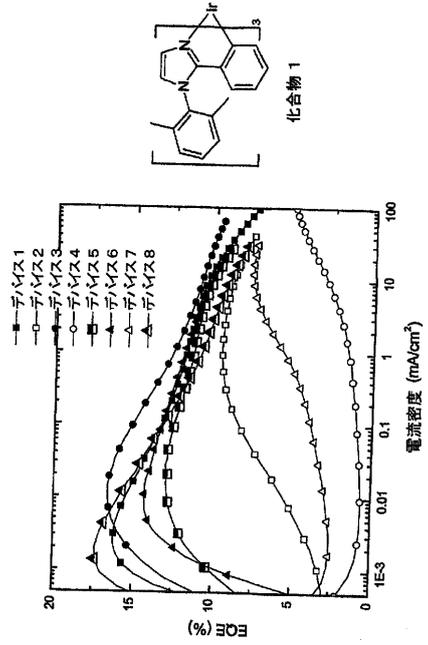


図5

【 図 6 】

化合物1のデバイス(寿命)

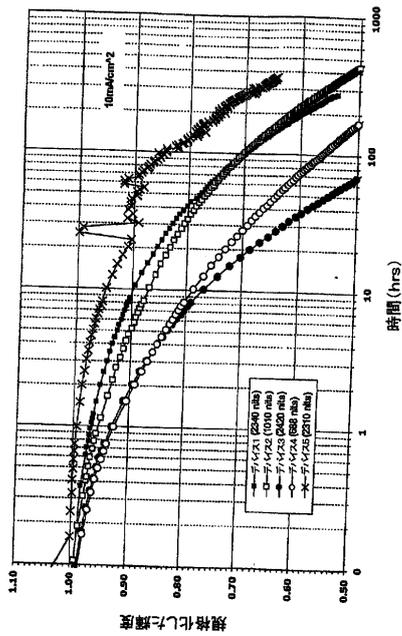


図6

【 図 7 】

化合物2のデバイス(EQE)

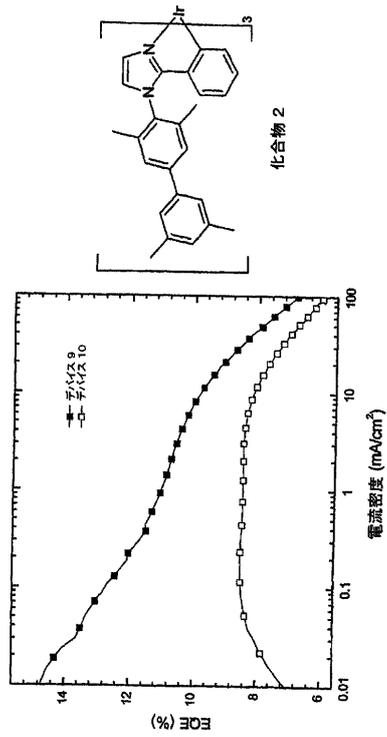


図7

【 図 8 】

化合物3のデバイス(EQE)

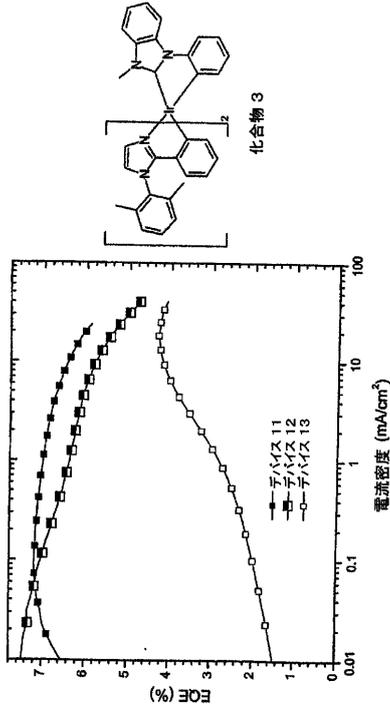


図8

【 図 9 】

化合物4のデバイス(EQE)

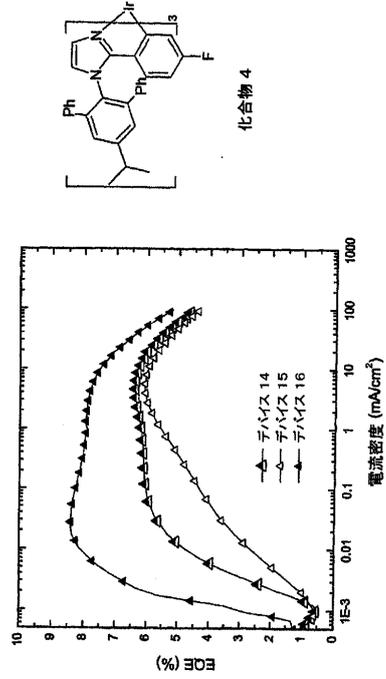


図9

【 図 1 0 】

化合物4のデバイス(寿命)

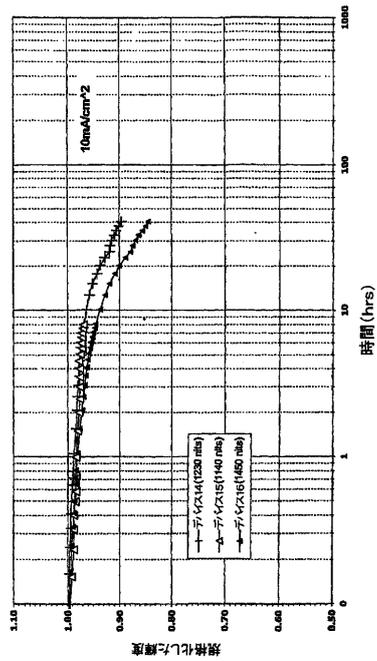


図10

【 図 1 1 】

化合物5のデバイス(EQE)

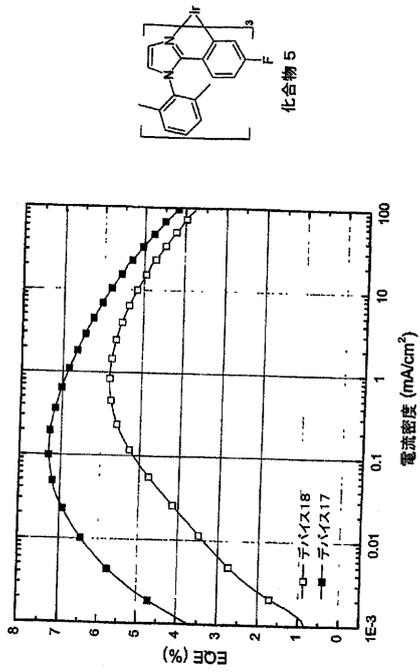


図11

【 図 1 2 】

最適値よりも厚い電子妨害層を用いた ETL発光の相対的増加

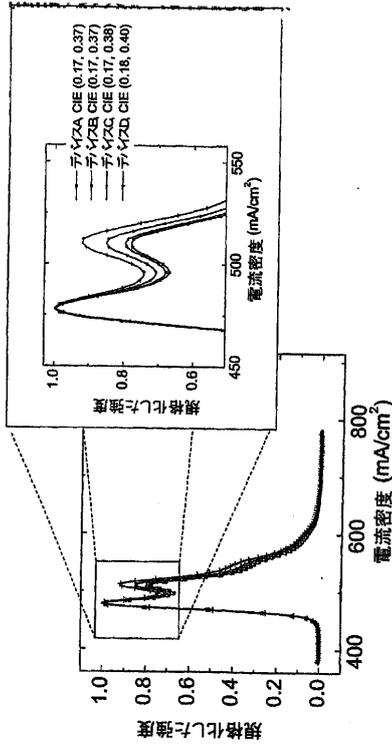


図12

【 図 1 3 】

増大されたホール／励起子阻止層の厚さによる発光の無変化

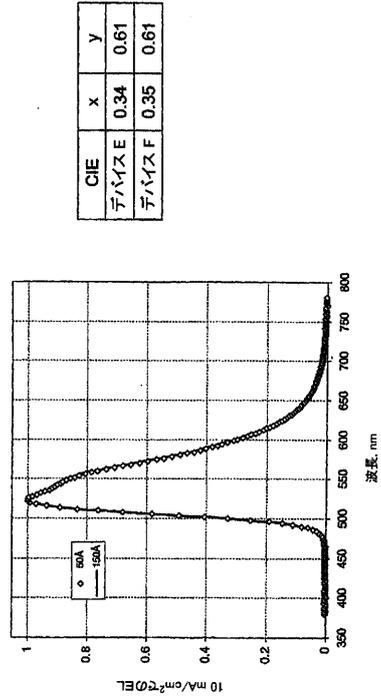
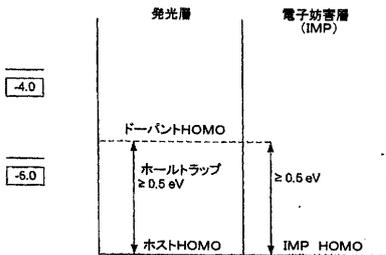


図13

【 図 1 4 】

図14: 電子妨害層を有するデバイスについてのHOMOエネルギー準位の例



【 図 1 5 】

図15a: 電子妨害層を有するデバイス

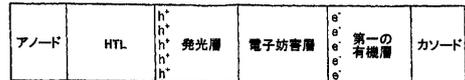
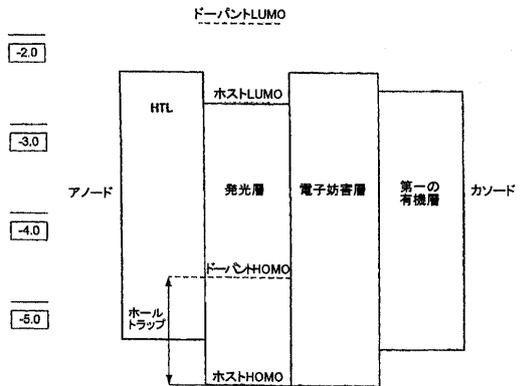


図15b: 電子妨害層を有するデバイスについてのエネルギー準位図



フロントページの続き

- (72)発明者 イェ・タン
アメリカ合衆国・ニュージャージー・08540・プリンストン・トリニティ・プレイス・303
・アパートメント・6
- (72)発明者 ブライアン・ダブリュ・ダンドラーデ
アメリカ合衆国・ニュージャージー・08060・ウェザンプトン・スパイグラス・コート・22
- (72)発明者 ミカエル・エス・ウィーヴァー
アメリカ合衆国・ニュージャージー・08540・プリンストン・ジョナサン・コート・1606
- (72)発明者 ジェイムズ・エスラー
アメリカ合衆国・ペンシルヴァニア・19054・レヴィットタウン・ミル・クリーク・ロード・
9071・アパートメント・805

審査官 池田 博一

- (56)参考文献 特表2004-522276(JP, A)
国際公開第2005/038941(WO, A2)
特表2005-502165(JP, A)
特表2007-507107(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56
H01L 27/32
H05B 33/00 - 33/28