

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583345号  
(P5583345)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 A
HO 5 B 33/12 (2006.01)	HO 5 B 33/12 C
HO 1 L 33/00 (2010.01)	HO 5 B 33/22 D
	HO 5 B 33/22 B
	HO 1 L 33/00 Z

請求項の数 18 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-546288 (P2008-546288)	(73) 特許権者	503180100
(86) (22) 出願日	平成18年12月22日 (2006.12.22)		ノヴァレッド・アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2009-521110 (P2009-521110A)		ドイツ連邦共和国、01307 ドレスデン、タッツベルク、49
(43) 公表日	平成21年5月28日 (2009.5.28)	(74) 代理人	110000338
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/012516		特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
(87) 国際公開番号	W02007/071450	(72) 発明者	ムラノ、スヴェン
(87) 国際公開日	平成19年6月28日 (2007.6.28)		ドイツ連邦共和国、01099 ドレスデン、ホヤースヴェルダー シュトラーセ 25
審査請求日	平成21年11月24日 (2009.11.24)	(72) 発明者	バーンストック、ヤン
(31) 優先権主張番号	05028308.4		ドイツ連邦共和国、01187 ドレスデン、パイロイター シュトラーセ 21
(32) 優先日	平成17年12月23日 (2005.12.23)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	06001231.7		
(32) 優先日	平成18年1月20日 (2006.1.20)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

(54) 【発明の名称】 有機層の層構造を備える電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機層の層構造を備えている電子デバイスであって、

上記層構造は、n型ドーパントでドーパされた有機マトリクス材料として設けられたn型ドーパ有機層と、p型ドーパントでドーパされた他の有機マトリクス材料として設けられたp型ドーパ有機層との間に、pn接合を備えており、

上記n型ドーパントおよび上記p型ドーパントは共に分子ドーパントである、電子デバイスにおいて、

上記p型ドーパントの還元電位は、0 V vs. Fc / Fc<sup>+</sup> 以上であり、

上記n型ドーパントの酸化電位は、- 1 . 5 V vs. Fc / Fc<sup>+</sup> 以下であり、

上記n型ドーパントの蒸発温度および上記p型ドーパントの蒸発温度のうち少なくとも1つは、120 より高く、

上記分子ドーパントは、6つより多い原子から構成されることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 2】

上記n型ドーパントの分子量および/または上記p型ドーパントの分子量は、300 g / mol よりも大きい、請求項1に記載の電子デバイス。

【請求項 3】

上記p型ドーパントの還元電位は、0 . 18 V vs. Fc / Fc<sup>+</sup> 以上であり、好ましくは0 . 24 V vs. Fc / Fc<sup>+</sup> 以上である、請求項1または2に記載の電子デバイス

10

20

。

## 【請求項 4】

上記 n 型ドーパントの酸化電位は、 $-2.0 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$  以下であり、好ましくは  $-2.2 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$  以下である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 5】

上記マトリクス材料のガラス転移温度 ( $T_g$ ) および/または上記他のマトリクス材料のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、 $75$  以上であり、好ましくは  $100$  以上であり、さらに好ましくは  $120$  以上である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス

。

## 【請求項 6】

上記マトリクス材料および上記他のマトリクス材料は同じ材料から作られている、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 7】

上記 n 型ドーブ有機層は多層構造として設けられる、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 8】

上記 p 型ドーブ有機層は多層構造として設けられる、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 9】

上記層構造は有機発光デバイスに設けられる、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 10】

上記有機発光デバイスは、陽極 (2)、陰極 (4)、および、エレクトロルミネセント領域 (EML) を各々備えた複数の有機エレクトロルミネセントユニット (3.1、...、3.m;  $m \geq 2$ ) を備えており、

上記有機エレクトロルミネセントユニットは、上記陽極 (2) と上記陰極 (4) との間に、積層型または逆積層型に重ねて設けられており、

上記 pn 接合は、隣接する有機エレクトロルミネセントユニット間の接合部に設けられている、請求項 9 に記載の電子デバイス。

## 【請求項 11】

$m > 2$  のとき、

少なくとも上記陽極 (2) または上記陰極 (4) に対して非隣接である有機エレクトロルミネセントユニット (3.2、...、3.m-1) は、p 型ドーブ正孔輸送層 (HTL) として上記 p 型ドーブ有機層、n 型ドーブ電子輸送層 (ETL) として上記 n 型ドーブ有機層、および、上記 p 型ドーブ正孔輸送層 (HTL) と上記 n 型ドーブ電子輸送層 (ETL) との間に形成された上記エレクトロルミネセント領域 (EML) を備えており、

上記積層または上記逆積層では、第 k (2  $\leq k \leq m-2$ ) 有機エレクトロルミネセントユニット (3.k) の上記 n 型ドーブ電子輸送層 (ETL) に対して、第 (k+1) 有機エレクトロルミネセントユニット (3.k+1) の上記 p 型ドーブ正孔輸送層 (HTL) が直接続いてあるため、第 k 有機エレクトロルミネセントユニット (3.k) の上記 n 型ドーブ電子輸送層 (ETL) と第 (k+1) 有機エレクトロルミネセントユニット (3.k+1) の上記 p 型ドーブ正孔輸送層 (HTL) との間は、直接的に接触しており、

第 1 有機エレクトロルミネセントユニット (3.1) は、第 2 有機エレクトロルミネセントユニット (3.2) の上記 p 型ドーブ正孔輸送層 (HTL) と接触した n 型ドーブ電子輸送層 (ETL) を備えており、第 m 有機エレクトロルミネセントユニット (3.m) は、第 (m-1) 有機エレクトロルミネセントユニット (3.m-1) の上記 n 型ドーブ電子輸送層 (ETL) と接触した p 型ドーブ正孔輸送層 (HTL) を備えている、請求項 10 に記載の電子デバイス。

## 【請求項 12】

10

20

30

40

50

m = 2 のとき、

第1エレクトロルミネセントユニット(3.1)は、n型ドーブ電子輸送層(ETL)として上記n型ドーブ有機層を備えており、

第2エレクトロルミネセントユニット(3.2)は、p型ドーブ正孔輸送層(HTL)として上記p型ドーブ有機層を備えており、かつ、

第1エレクトロルミネセントユニット(3.1)の上記n型ドーブ電子輸送層(ETL)は、第2エレクトロルミネセントユニット(3.2)の上記p型ドーブ正孔輸送層(HTL)と接触しているため、2つの隣接した上記有機エレクトロルミネセントユニット(3.1、3.2)の間にはpn接合が設けられる、請求項10に記載の電子デバイス。

【請求項13】

上記複数の有機エレクトロルミネセントユニットのうち少なくとも1つは、以下の層：正孔注入層(HIL)、電子注入層(EIL)、上記p型ドーブ正孔輸送層と上記エレクトロルミネセント領域との間の中間層、および、上記n型ドーブ電子輸送層と上記エレクトロルミネセント領域との間の他の中間層のうち、少なくとも1つをさらに備えている、請求項10から12のいずれか1項に記載の電子デバイス。

【請求項14】

上記複数の有機エレクトロルミネセントユニットのうち少なくとも1つにおいて、上記エレクトロルミネセント領域は、有機層の多層構造によって形成されている、請求項10から13のいずれか1項に記載の電子デバイス。

【請求項15】

上記複数の有機エレクトロルミネセントユニットのうち少なくとも1つにおいて、上記エレクトロルミネセント領域は、小分子材料および/または有機ポリマーから形成されている、請求項10から14のいずれか1項に記載の電子デバイス。

【請求項16】

上記複数の有機エレクトロルミネセントユニットは、異なる波長の光を発光する、請求項10から15のいずれか1項に記載の電子デバイス。

【請求項17】

白色光は、複数の上記有機エレクトロルミネセントユニットによって放出される請求項16に記載の電子デバイス。

【請求項18】

上記n型ドーパントの蒸発温度および上記p型ドーパントの蒸発温度のうち、少なくとも1つは140よりも高い、請求項1から17のいずれか1項に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、有機層の積層構造を備える電子デバイスに関するものである。

【0002】

〔本発明の背景〕

有機層の積層構造を備える電子デバイスは、様々な目的のために提案されてきた。そのようなデバイスの中には、有機発光ダイオード(OLED)、有機pnダイオード、有機光起電装置などがある。

【0003】

有機エレクトロルミネセント(EL)デバイスは、ディスプレイまたは光源の分野への応用に対する関心を高めてきている。このような有機発光デバイスまたは有機発光ダイオードは、電位が適応された場合に光を発光する電子デバイスである。

【0004】

このようなOLEDの構造は、陽極、有機エレクトロルミネセント媒体、および陰極を順に備えている。エレクトロルミネセント媒体は、陽極と陰極との間に配置され、一般に、有機正孔輸送層(HTL)および有機電子輸送層(ETL)から成る。これによって、電子と正孔とが結合し、励起子を形成すると、HTLとETLとの間の接合部の近くで光

10

20

30

40

50

が放射される。このような層構造は、最初に高効率なO L E Dを実証した、Tang et al. in "Organic Electroluminescent Diodes", Applied physics Letters, 51, 913(1987)、および、US A 4,769,292において用いられた。

【 0 0 0 5 】

それ以降、代わりとなる多数の有機層構造が開示されている。一例として、H T LとE T Lとの間に有機発光層(E M L)を含む三層O L E Dが、Adachi et al. in 「Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure」, Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269(1988)、および、Tang et al. in 「Electroluminescence of Doped Organic Thin Films」, Journal of Applied Physics, 65, 3610(1989)などによって開示された。E M Lはゲスト材料でドーブされたホスト材料から成ってもよいが、純発光層が単材料から形成されてもよい。このとき、層構造はH T L / E M L / E T Lと示される。さらなる開発によって、多層O L E Dが姿を現す。この多層O L E Dは、正孔注入層(H I L)、ならびに/または電子注入層(E L T)、ならびに/または正孔遮断層(H B L)、ならびに/または電子遮断層(E B L)、ならびに/またはE M L、H T Lおよび/もしくはE T Lの間の他のタイプの間層をそれぞれ追加的に含む。これらの開発は、中間層が励起子および電荷キャリアを発光領域内に制限し、発光領域と輸送層との接合部における消光を最小限に抑えるように、デバイスの性能をさらに改善することにつながる。それらはまた、輸送層から発光領域に対する注入バリアを減少させ得るため、エレクトロルミネセントデバイスの動作電圧の低減に繋がる。

【 0 0 0 6 】

O L E Dの性能は、IP 0498979 A1において開示されたドーブ電荷キャリア輸送層の使用によって、さらなる改善が実現され得る。

【 0 0 0 7 】

このために、E T Lはアルカリ金属などの電子供与体でドーブされ、一方、H T LはF 4 - T C N Qなどの電子レセプターでドーブされる。この酸化還元型のドーピングは、ドーパントとマトリクスとの間の電荷輸送反応に基づいており、電子(n型ドーピングの場合)または正孔(p型ドーピングの場合)を電化キャリア輸送マトリクスに向かって放出する。ドーパントは、マトリクス中に荷電種として残留し、n型ドーピングの場合では電子ドナーがプラスに帯電し、p型ドーピングの場合ではアクセプタードーパントはマイナスに帯電する。

【 0 0 0 8 】

ドーブ電荷キャリア輸送層を用いたO L E Dは、一般に、P I N - O L E Dとして知られている。それらは、極めて低い動作電圧を特徴とし、発光波長毎に設定された温度限界に頻繁に近づく。

【 0 0 0 9 】

O L E Dにおけるドーブ有機層では、発光領域内で作り出された励起子が、可視光を作り出すために十分な高さのエネルギーを有することが必要とされる。400nmから750nmの波長を有する青色のスペクトル範囲では、発光のために最も高いエネルギーが必要とされる。このような発光を可能にするために、エレクトロルミネセント材料は十分なバンドギャップを必要とし、十分なバンドギャップとはおよそ放出光子のエネルギーまたはそれ以上のエネルギーを有する。エネルギー準位が発光領域とマッチして、O L E Dデバイス内の追加バリアを回避するように、H T LおよびE T Lのエネルギー準位を注意深く選択することが望まれる。

【 0 0 1 0 】

エネルギー準位は、しばしばH O M O (最高被占分子軌道)またはL U M O (最低空分子軌道)として同定される。それらは、材料の酸化電位または還元電位にそれぞれ関連し得る。

【 0 0 1 1 】

この点において、材料の酸化還元電位は、F c / F c + を基準とした電圧値として与えられ得る。F c / F c + は、フェロセン/フェロセニウム基準対を意味する。酸化還元電

10

20

30

40

50

位は、例えばアセトニトリルまたはテトラヒドロフランなどの適切な溶液中で、例えばサイクロボルタンメトリーによって測定され得る。酸化還元電位を測定するためのサイクロボルタンメトリーまたは他の方法の詳細、および、フェロセン/フェロセニウム基準対の様々な基準電極に対する関係については、A. J. Bard et al., 「Electrochemical Method: Fundamentals and Applications」, Wiley, 2nd edition 2000中に見ることができる。

#### 【0012】

酸化還元型ドーピングの場合、アクセプタドーパントまたはドナードーパントのエネルギー準位も重要となる。それらは同様に、電気化学的方法によって確定され得る。

#### 【0013】

ドナードーパント分子の酸化力またはHOMO準位エネルギーのための代替りの測方法定として、紫外光電子分光法を挙げることができる。この方法によって、イオン化ポテンシャルが測定される。すなわち、材料の薄膜を調査することによって、気相中であろうと固相中であろうと実験が実施されることを認めるべきである。後者の場合、例えば光電子除去後の固体における正孔残留による分極エネルギーなどの固体の影響は、気相値と比較して、イオン化ポテンシャルにおける偏向を引き起こす。分極エネルギーの典型的な値は約1 eVである (E. V. Tsiper et al., Phys. Rev. B 195124/1-12(2001) )。

#### 【0014】

例えば動作寿命などのOLEDの性能をさらに改善するために、積層型OLED構造または逆積層型OLED構造が提案されている。これらの構造では、複数の個々のOLEDが上下に積層される。このような積層型有機エレクトロルミネセントデバイスにおけるOLEDの性能の改善は、一般に、個々のOLEDが連続して接続されたときの、増加した動作電圧と連結した、動作電圧密度の全体的な低減に起因する。このような構成では、有機層内に注入および輸送された電流が減少するため、結果として有機層のストレスが軽減される。さらに、1つのデバイス中にいくつかのOLEDユニットを積層することは、1つのデバイス中で異なる色を混合することを可能とし、これは、例えば白色発光デバイスを作り出すために行われる。

#### 【0015】

このような積層型または逆積層型有機エレクトロルミネセントデバイスの実現は、例えば、複数のOLEDを垂直に積層することによって成され得る。複数のOLEDは、それぞれ独立して電源と接続され、かつ、それによって独立的に同じ色または異なる色の光を発光することができる。この構成を、密度を増加統合させたフルカラーディスプレイまたは他の発光デバイスに用いることが提案された (US-A-5,703,436, US-A-6,274,980)。

#### 【0016】

積層型デバイスにおいて、個々のOLEDの各々を接続する必要がないように、代わりとなる構成が提案された。上記構成では、複数のOLEDが、ユニット積層における各OLEDを個々にアドレッシングすることなしに上下に積層される。この構成は、例えば、0.1 cmより低い電気抵抗を有する中間伝導層を、例えば金属、金属合金、または無機化合物から成る個々のOLED間に配置することによって成される (US-A-6,107,734, US-A-6,337,492)。

#### 【0017】

あるいは、伝導中間層を用いる代わりに、非伝導電荷発生層 ( $10^5$  cm以上の抵抗を有する) を使用することがUS2003/0189401 A1に開示されている。

#### 【0018】

積層型OLEDまたは逆積層型OLEDの安定した動作は、導体または絶縁体であるこのような中間層を用いるアプローチによって可能となるが、薄い金属などの追加的な層を導入することを必要とする。製造工程において、特に積層型OLEDデバイス内の他の有機層とは異なるタイプの蒸発源を用いてこれらの追加的な層を形成するとき、これらの層は、コストを追加する原因となるだろう。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

逆積層型 O L E D の製造のための他のアプローチが、EP 1 478 025 A2に開示されている。ここでは、追加的な中間 p n 接合を用いた配置が、O L E D ユニットまたはエレクトロルミネセントユニットを接続するために用いられる。上記追加的な中間 p n 接合は、n 型ドーピング有機層および p 型ドーピング有機層によって形成され、個々の O L E D 間における各層の抵抗は  $10^{-4}$  cm よりも大きい。このアプローチにおいて、個々の O L E D ユニット間の接合部は有機層によって形成され、当該有機層は O L E D 製造工程内で容易に加工され得る。しかしながら、立証されたこのアプローチは、O L E D ユニット内で使用された層に加えて層を導入することを、いまだに必要とする。このアプローチの著しい欠点は、p n 接合を形成する有機層が、無機成分および小さな原子数を有する分子を用いてドーピングされるという事実である。積層型 O L E D デバイスは、殆どドーパントマイグレーションに起因して、動作時に急速な絶縁破壊を受ける。

10

## 【0020】

積層型デバイスでは、寿命制限データのみが、商用アプリケーションに対して最適な動作寿命を実証している。

## 【0021】

文献では、F4-TCNQ など若干高い原子数を有している一部の分子有機ドーパントが知られており、上記ドーパントは、無機化合物の代わりに p 型ドーピング有機電荷輸送層に用いられる。しかしながら、この方法単独では、積層型 O L E D デバイスの安定化が改善されない。特に、n 型ドーピングは、有機層内で電子ドナーとして挙動するアルカリ金属またはアルカリ土類金属で、有機層をドーピングすることによってのみ、実現され得る。金属塩および金属化合物の利用が記載された従来技術 (WO 03/044829 A1) は存在するが、この場合におけるドーピングの効果は、不変状態において金属を放出する塩または化合物の開裂によってのみ生じ得る。一例として、無機塩が加熱によって遊離酸素、 $\text{CO}_2$ 、およびセシウム金属に分解される  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  によるドーピングが挙げられる。金属で n 型ドーピングすることは、逆方向に駆動される p n 接合を含む積層型デバイスにおいて、接合部における金属マイグレーションに起因して急速な絶縁破壊を引き起こす。

20

## 【0022】

文献 EP-A-1 339 112 において、有機層の層構造を備える逆積層型有機発光ダイオードとして設けられた電子デバイスが開示されている。上記層構造は、n 型ドーパントを有する有機マトリクス材料として設けられた n 型ドーピング有機層と、p 型ドーパントを有する有機マトリクス材料として設けられた p 型ドーピング有機層との間に、p n 接合を備えている。

30

## 【0023】

安定した動作寿命を有する積層型 O L E D または逆積層型 O L E D の製造は、O L E D ユニット間に、例えば金属、他の導体、または絶縁体などの中間層を使用することを必要とする。これらの中間層は、しばしば電荷発生層とも称される。

## 【0024】

## 〔本発明の要約〕

本発明の目的は、有機層の構造における p n 接合が安定化された、当該有機層の層構造を備える電子デバイスを提供することにある。

## 【0025】

本発明のもう一つの目的は、単純な層構造を備えており、さらに、長い動作寿命を有する、有機エレクトロルミネセントユニットを積層した有機発光デバイスを提供することにある。この点において、寿命の期間において動作電圧の増加が減少された、有機エレクトロルミネセントユニットを積層した有機発光デバイスを提供することが、本発明のさらなる目的となる。

40

## 【0026】

本発明によれば、請求項 1 に係る有機層の層構造を備える電子デバイスが提供される。本発明の有利な発展は、従属請求項において開示されている。

## 【0027】

発明者は、驚くべきことに、接合部の安定性を調整することを可能にする p n 接合部に

50

において、p型およびn型ドーパ層に対して分子ドーパントを用いることによって、有機層の構造中にpn接合を備える有機固体デバイスの、長い動作寿命を実現し得ることを発見した。分子ドーパントのおかげで、金属または小分子ドーパントを用いたドーピングの場合に生じる劣化メカニズムを最小限に抑えることができたり、または、完全に回避できたりする。

【0028】

本発明に係るpn接合によれば、劣化の減少傾向、すなわち、動作時のデバイス効率性の不可逆な還元が観察される。

【0029】

本明細書では、分子という用語によって、ドーパント分子内の6つより多い原子から構成される無機化合物または有機化合物が参照される。より有利には、ドーパント分子を形成する原子の数は、20個よりも多い。分子ドーパントは、有機化合物または無機化合物であるが、分子塩、すなわち、塩を形成する少なくとも2つの電荷分子サブユニットから成る塩であってもよい。分子ドーパントは、構成ユニットの間に部分電荷輸送のみが生じる、電荷輸送複合体であってもよい。両者において、分子塩を形成するサブユニットうち少なくとも1つ、または、分子電荷輸送複合体のうち少なくとも1つは、上記定義、すなわち原子数が6より大きいことを満たす。好ましくは、本発明の一実施形態において、分子塩を形成するサブユニットの全て、または、分子電荷輸送複合体の全ては、上記定義、すなわち原子数は6より大きいことを満たす。

10

【0030】

アルカリ金属は輸送層内に極めて拡散する傾向があるため、ドーパント分子はアルカリ金属を備えないことが好ましい。上記拡散は寿命および熱安定性を大幅に制限する。

20

【0031】

p型ドーパントの還元電位は、約0V vs.  $Fc/Fc^+$  以上であり、n型ドーパントの酸化電位は、約-1.5V vs.  $Fc/Fc^+$  以下である。

【0032】

本発明の好ましい実施形態において、p型ドーパントの還元電位は、約0.18V vs.  $Fc/Fc^+$  以上であり、好ましくは約0.24V vs.  $Fc/Fc^+$  以上である。本発明のさらに好ましい実施形態において、n型ドーパントの酸化電位は、約-2.0V vs.  $Fc/Fc^+$  以下であり、好ましくは約-2.2V vs.  $Fc/Fc^+$  以下である。

30

【0033】

ドナードーパント分子の酸化力の代替的測定法は、紫外線光電子分光法(UPS)であってもよい。この方法を用いて測定した場合、ドナードーパントのイオン化ポテンシャルは、約5.5eV以下であり、好ましくは約5eV以下であり、固体の状態での測定値は約4.8eV以下であることが好ましい。気相内で測定された場合、ドナードーパントのイオン化ポテンシャルは約4.5eVであり、好ましくは約4.0eVであり、さらに好ましくは約3.8eVである。これらの値は、運動エネルギーの高い側での光電子放出の始まり、すなわち、最も弱い結合光電子に対応する。

【0034】

開路電圧を光子エネルギーの最高n倍まで増加してもよいとき、提案されたpn接合は、有機光起電デバイスに対して有益でもある。さらに、電流有機光起デバイスでは、入射光のうち50%より少ない光だけが、光活性層中に吸収される。したがって、光起電デバイスの積層は、積層における1つよりも多くの光反応層の存在に起因して、入射光の50%より多くの光を取得することを可能にする。

40

【0035】

このようなpn接合は他に、有機pnダイオードに応用される。p型ドーパ有機層のフェルミ準位とn型ドーパ有機層のフェルミ準位との差が大きいと、より大きな空間電荷領域、および、より大きな空乏領域が生じる。これは、逆方向バイアス動作時には、より低い発生電流、および、より高い降伏電圧を引き起こす結果となる。一次近似に対して、p型層のフェルミ準位はアクセプタドーパントの電子親和力によって決定される。一方、n

50

型ドーブ層のフェルミ準位は、ドナードーパントのイオン化ポテンシャルによって決定される。

【0036】

上述した両者の実施形態においては、明らかに、逆バイアスを加えるときに、特に、長期間の安定性が望まれる。これらの例は、本発明に記載されたpn接合構造の利用を限定することはない。

【0037】

電子が電極からp型ドーブ輸送層内に注入され、かつ、正孔が他の電極からn型ドーブ輸送層内に注入される場合には、逆方向バイアスまたは逆方向電圧がpn接合に加えられ、pn接合が電極間に挟まれていない場合には、電子負電荷が接合のp型ドーブ層から接合のn型ドーブ層へと移動し、かつ電子正電荷が反対方向へ移動するように電場が加えられるときに、逆方向動作が与えられる。

10

【0038】

電荷キャリア輸送層の分子ドーピングの場合、化合物の多い原子数だけでなく、ドーパントの高い分子量(>300g/mol)によって、ドーパントの固定を確実にし、n型ドーブ層またはp型ドーブ層それぞれのマイグレーションを防止することが好ましい。

【0039】

さらに、デバイス安定性のためのpn接合に用いられたマトリクス材料について、ガラス転移温度(Tg)の有益な効果が発見された。マトリクス材料は、約75より大きいTgを有する材料から構成されることが好ましく、約100より大きいことが好ましく、約120より大きいことがさらに好ましい。この値は、ドーパント移動性に対して重要な要素である。すなわち、より高いTg値は、結果として有機荷電キャリア輸送層内にドーパントをより強く固定する。

20

【0040】

PIN-OLEDユニット間の接合におけるpn接合部の全ての安定性は、マトリクスのTg、およびドーパントの大きさの両方に依存する。高いTgを有するマトリクス内の小さなドーパントから構成される系では、より低いTgを有する輸送マトリクス内のより大きいドーパントよりも、安定性が低くなり得る。

【0041】

pn接合を形成するドーブ層の熱安定性が増加する場合には、電子デバイスの安定性が増加することも発見された。ドーブ層の熱安定性は、例えば1K/minの加熱速度でドーブ層を過熱し、かつ層の導電性をモニターすることによって測定され得る。半導体に関してはいずれも、加熱時に導電性が増加する。ある温度(絶縁破壊温度)では、導電性はドーブ層の形態学的活性によって再び増加する。マトリクスは、75、好ましくは100よりも大きい絶縁破壊温度を有する材料からなることが好ましい。絶縁破壊温度は、マトリクス材料のTgおよびドーパント分子の原子数とともに増加する。

30

【0042】

ドーパント分子の安定性のための他の方法には、蒸気圧が挙げられる。原則として、ある温度での蒸気圧は、化合物の原子数が増加すると共に低下する。これは、特に高い分極率を有する共役分子に対する場合にある。ファンデルワース力は、蒸発のためにエネルギーをより必要とする分子同士の強い相互作用をもたらす。同じファンデルワース力は、ドーブ層におけるドーパントの固化を引き起こす宿主材料中で、ドーパント分子同士の強い相互作用をもたらす。したがって、ドーパント分子の低い蒸気圧は、ドーブ層およびドーブ層を用いて形成された接合部における安定性に対して、有益となり得る。

40

【0043】

多くの場合、分子化合物の蒸気圧を設定することは難しい。ここでは、蒸気圧に関する方法として、蒸発温度を利用することができる。蒸発温度という用語は、ドーパント分子が、蒸発源の全体を覆う基質平面の位置において標的蒸着速度を有するために、蒸発源で過熱されて達するべき温度を参照する。蒸着速度Rは、以下のように記載され得る。

【0044】

50

【数 1】

$$R = \sqrt{\frac{M}{2\pi k T \rho^2} \frac{P_e A}{4\pi r^2}}$$

10

ここで、Mは、蒸着化合物のモル質量であり、kはボルツマン定数であり、Tは蒸発源温度であり、 $\rho$ は膜密度であり、Pは蒸気圧であり、Aは蒸発源領域であり、rは蒸発源と基質平面との距離である。

【0045】

好ましい実施形態では、安定的なpn接合を形成するために、距離rが約50cmであり、かつ蒸発源の領域が3.8m<sup>2</sup>であるときに、約120 またはそれ以上の蒸発温度、好ましくは約140 またはそれ以上の蒸着温度において、0.005nm/sの蒸着速度を有するドーパントを用いることができる。低い蒸気圧、すなわち高い蒸発温度は、製造工程におけるpn接合のさらなる安定化を実現するために好ましい。なぜならば、低い揮発度を有するドーパント分子は、隣接した層、特にプロセスチェンバ中の揮発性ドーパントの高いバックグラウンド圧力に起因したpn接合の隣接したドーブ層に対して、コンタミネーションを引き起こすためである。

20

【0046】

pn接合部における輸送マトリクス材料は、仮に分子ドーパントによってp型ドーブおよびn型ドーブされる場合、同じ材料から成ってもよい。

【0047】

本発明の好ましい実施形態では有機発光デバイスが提供され、この一実施形態では、有機発光デバイスは、陽極、陰極、および、エレクトロルミネセント領域を各々備えた複数m(m>1)の有機エレクトロルミネセントユニット(3.1、...、3.m)を備えており、上記有機エレクトロルミネセントユニットは、上記陽極と上記陰極との間に、積層型または逆積層型に重ねて設けられており、pn接合は、隣接する有機エレクトロルミネセントユニットの間の接合部に設けられている。

30

【0048】

本発明のさらに好ましい実施形態では、m>2のとき：

- 少なくとも上記陽極(2)または上記陰極に対して非隣接である有機エレクトロルミネセントユニット(3.2、...、3.m-1)は、p型ドーブ正孔輸送層として上記p型ドーブ有機層、n型ドーブ電子輸送層として上記n型ドーブ有機層、および、上記p型ドーブ正孔輸送層と上記n型ドーブ電子輸送層との間に形成された上記エレクトロルミネセント領域を備えており；

40

- 上記積層または上記逆積層では、第k(2 ≤ k ≤ m-2)有機エレクトロルミネセントユニット(3.k)の上記n型ドーブ電子輸送層に、第(k+1)有機エレクトロルミネセントユニット(3.k+1)の上記p型ドーブ正孔輸送層が直接続いてあるため、第k有機エレクトロルミネセントユニット(3.k)の上記n型ドーブ電子輸送層と第(k+1)有機エレクトロルミネセントユニット(3.k+1)の上記p型ドーブ正孔輸送層との間は直接的に接触しており、

- 第1有機エレクトロルミネセントユニット(3.1)は、第2有機エレクトロルミネセントユニット(3.2)の上記p型ドーブ正孔輸送層と接触したn型ドーブ電子輸送層を備えており、第m有機エレクトロルミネセントユニット(3.m)は、第(m-1)有機エレクトロルミネセントユニット(3.m-1)の上記n型ドーブ電子輸送層と接触した

50

p型ドーブ正孔輸送層を備えている。

【0049】

好ましくは、 $m = 2$  のとき：

- 第1エレクトロルミネセントユニット(3.1)は、n型ドーブ電子輸送層として上記n型有機層を備えており、  
- 第2エレクトロルミネセントユニット(3.2)は、p型ドーブ正孔輸送層として上記p型有機層を備えており、かつ、  
- 第1エレクトロルミネセントユニット(3.1)の上記n型ドーブ電子輸送層は、第2エレクトロルミネセントユニット(3.2)の上記p型ドーブ正孔輸送層と接触しているため、2つの隣接した上記有機エレクトロルミネセントユニット(3.1、3.2)の間にはpn接合が提供される。

10

【0050】

OLEDユニットにも参照された積層型有機エレクトロルミネセントユニットのアプローチは、上記ユニットが追加的な中間層を必要とすることなく互いに直接積層され得るという、従来技術において知られた他のアプローチに対してより有利な点を有する。

【0051】

好ましい実施形態では、上記m個の有機エレクトロルミネセントユニットのうち少なくとも1つは、以下の層：正孔注入層(HIL)、電子注入層(EIL)、上記p型ドーブ正孔輸送層と上記エレクトロルミネセント領域との間にある中間層、および、上記n型ドーブ電子輸送層と上記エレクトロルミネセント領域との間にある他の中間層のうち、少なくとも1つをさらに備えている。

20

【0052】

pn接合のp型ドーブ輸送層および/またはn型ドーブ輸送層は、pn接合部をさらに安定化するために、少なくとも2つの層から個別に構成されてもよい。これは、特に積層型PIN-OLEDにおいて、安定した輸送マトリクスが電磁スペクトルの可視範囲内でいくらかの吸収を示す場合に有利である。これは特に、広域スペクトル範囲にわたる発光が望まれる、白色積層型OLEDの場合にある。この場合において、安定化した層を極めて薄く製造できるとき、2つの層構造の利用は、吸収損失を最低限に抑えるとともに、接合部の安定化を可能にする。

【0053】

本発明は、異なるユニットのp型および/またはn型ドーブ層に対して、異なるマトリクス材料および/または異なるドーパント材料が用いられる、積層型PIN-OLEDに用いられてもよい。これは、個々のOLEDユニットの最適性能のために輸送層の異なるエネルギー準位が求められる、積層型マルチカラーデバイスの場合において、特に有益である。

30

【0054】

上記ユニットのこのようなp型またはn型ドーブ輸送層多層構造における他の利点は、高い安定性の電荷キャリア輸送マトリクスが、低い安定性の代替材料よりもコストの高い場合に、そのコストを減少させることである。例えば、イリジウムやプラチナなどの、希少金属または貴金属の原子核を有する金属錯体を利用する場合、材料コストは、合成における出発物質のコストに起因するため、必然的に高くなる。これは、基準有機材料であれば、通常、顕著なコスト削減をもたらす大量生産によって材料が製造される場合でさえそうなるだろう。この場合において、2つの層構造の利用によれば、高価で安定した材料によって形成された層の厚さを最小限にすることによって、コスト削減が可能になる。多層構造の他の利点は、p型ドーブ層およびn型ドーブ層のドーピング濃度が、接合部の近くにおいて減少して、より広い空間電位領域が与えられ、これによってpnダイオードの整流がより良くなることである。他の隣接する層のドーピング濃度は、伝導性が抵抗損を減少するのに十分なほど高くなるように選択され得る。

40

【0055】

上記デバイスが交流電圧または逆電圧パルスで動作されることは、デバイス寿命にとっ

50

てさらに利点であり得る。上記デバイスに逆電場を適用することは、電荷ドーパントイオンの逆マイグレーションを強制するだろう。電荷ドーパントイオンは、部分的に減速したり、ドーパントマイグレーション機構の分解を停止させたりさえすることがある。

【0056】

p n接合のさらなる安定化は、ドーパント濃度によって影響を受けることも発見された。ある濃度の、p型ドーパントとn型ドーパントとの組み合わせでは、異なるタイプのドーパント間に塩が形成されることに起因し得るさらなる安定化が観察され、上記ドーパントマイグレーションを抑制する。

【0057】

〔本発明の好ましい実施形態の説明〕

以下、本発明について、様々な実施形態を一例として参照して、さらに詳細に説明する。図面では、以下を示す。

【0058】

図1は、p n接合を構成する電子デバイスの概略図を示す図である。

【0059】

図2は、図1の電子デバイスにおける、電流対電圧を描写するグラフである。

【0060】

図3は、積層型有機エレクトロルミネセントユニットを有する発光デバイスの概略図である。

【0061】

図4は、図3の発光デバイスにおいて用いられた有機エレクトロルミネセントユニットの概略図である。

【0062】

図5 aおよび図5 bは、例1（従来例）に係る発光デバイスにおける、輝度対時間（a）、および順電圧対時間（b）を、それぞれ描写するグラフである。

【0063】

図6 aおよび図6 bは、例2に係る発光デバイスにおける、輝度対時間（a）、および順電圧対時間（b）を、それぞれ描写するグラフである。

【0064】

図7 aおよび図7 bは、例3に係る発光デバイスにおける、輝度対時間（a）、および順電圧対時間（b）を、それぞれ描写するグラフである。

【0065】

図8 aおよび図8 bは、例4（従来例）に係る発光デバイスにおける、輝度対時間（a）、および順電圧対時間（b）を、それぞれ描写するグラフである。

【0066】

図9 aおよび図9 bは、例5に係る発光デバイスにおける、輝度対時間（a）、および順電圧対時間（b）を、それぞれ描写するグラフである。

【0067】

図10 aおよび図10 bは、例6に係る発光デバイスにおける、輝度対時間（a）、および順電圧対時間（b）を、それぞれ描写するグラフである。

【0068】

図11 aおよび図11 bは、例7に係る発光デバイスにおける、輝度対時間（a）、および順電圧対時間（b）を、それぞれ描写するグラフである。

【0069】

図1には、インジウムスズ酸化物（ITO）から成る陽極12と、アルミニウムから成る陰極13との間に設けられた、2つの有機層10, 11の構造が示されている。2つの有機層10, 11は、有機p n接合を実現する。図2は、ITO陽極12とアルミニウム陰極13との間に挟まれた、p型正孔輸送層およびn型ドーブ電子輸送層を備える有機p n接合の、電流 - 電圧特性を示している。

【0070】

10

20

30

40

50

有機層 10, 11 および金属は、真空を破ることなく  $10^{-7}$  mbar の圧力での超高真空系においてガラス基板に被覆され、かつパターニングおよび前洗浄された ITO 上に、熱蒸発によって堆積される。堆積率および堆積層の厚さは、水晶振動厚さモニターを用いることによって調節される。電極 12, 13 間の pn 接合の領域は、 $6.35 \text{ mm}^2$  である。

#### 【0071】

有機層 10 は、4 モル%の 2 - (6 - ジシアノメチレン - 1, 3, 4, 5, 7, 8 - ヘキサフルオロ - 6 H - ナフタレン - 2 - イリデン) - マロノニトリルでドーブされた、45 nm の 2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メチルフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレンから作られているため、p 型ドーブ正孔輸送層を提供する。他の有機層 11 は、4 モル%のテトラキス (1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2 H - ピリミド [1, 2 - a] ピリミジナート) ジタングステン (II) でドーブされた、45 nm の 2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリンから作られているため、n 型ドーブ電子輸送層を提供する。これが有機 pn 接合である。

#### 【0072】

図 2 は、図 1 の電子デバイスにおける、電流対電圧を描写するグラフを示している。-3 V の電圧の逆方向動作の下では、0.3 mA の電流が測定される。+3 V の電圧の順方向動作においては、8 mA の電流が流れている。したがって、極めて低い  $\pm 3$  V の電圧では、約 30 近くの整流率が観察される。整流率は、高い電圧であるほど増加される。

#### 【0073】

図 3 に示すように、発光デバイスは、 $m$  ( $m > 1$ ) 個のエレクトロルミネセントユニット:

1. 基板、
2. ベース電極、正孔注入陽極、
3. 1 第 1 エレクトロルミネセントユニット、
3. 2 第 2 エレクトロルミネセントユニット、
- ...
3. m 第 m エレクトロルミネセントユニット、
4. 上部電極、電子注入陰極、

を備える。ここで、各エレクトロルミネセントユニットは、少なくとも、陽極に近い側に p 型ドーブ正孔輸送層、陰極に近い側に n 型ドーブ電子輸送層、および両者の間にエレクトロルミネセントを有している (図 3 および図 4)。

#### 【0074】

概して、積層における陰極及び陽極の配置に関わらず、p 型ドーブ正孔輸送層は、陽極に近い側にあり、n 型ドーブ電子輸送層は陰極に近い側にある。この実施形態では、 $m > 2$  において:

- 少なくとも、陽極 (2) または陰極に隣接していない有機エレクトロルミネセントユニット (3. 2, ..., 3. m - 1) は、p 型ドーブ正孔輸送層として p 型ドーブ有機層、n 型ドーブ電子輸送層として n 型ドーブ有機層、および、p 型ドーブ正孔輸送層と n 型ドーブ電子輸送層との間に形成されたエレクトロルミネセント領域を備えており;

- 積層型または逆積層型における第  $k$  ( $2 \leq k \leq m - 2$ ) 有機エレクトロルミネセントユニット (3. k) の n 型ドーブ電子輸送層には、第 ( $k + 1$ ) 有機エレクトロルミネセントユニット (3. k + 1) の p 型ドーブ正孔輸送層が直接続いているため、第  $k$  有機エレクトロルミネセントユニット (3. k) の n 型ドーブ電子輸送層と第 ( $k + 1$ ) 有機エレクトロルミネセントユニット (3. k + 1) の p 型ドーブ正孔輸送層との間は直接的に接続されており; また、

- 第 1 有機エレクトロルミネセントユニット (3. 1) は、第 2 の有機エレクトロルミネセントユニット (3. 2) の p 型ドーブ正孔輸送層と接触した n 型ドーブ電子輸送層を備えており、第  $m$  有機エレクトロルミネセントユニット (3. m) は、第 ( $m - 1$ ) 有機エレクトロルミネセントユニット (3. m - 1) の n 型ドーブ電子輸送層と接触した p 型ド

10

20

30

40

50

ープ正孔輸送層を備えている。

【0075】

エレクトロルミネセントユニットにおいては、効率を向上させるために、電子遮断層若しくは正孔遮断層または中間層などの追加的な層が用いられてもよい。一実施形態において、ベース電極は基板として機能してもよい。

【0076】

本発明によって、隣接したn型電子輸送層とp型正孔輸送層との間の接合部の安定性は、それぞれ最適化される。OLEDにおいて、ベース電極と当該ベース電極に隣接したエレクトロルミネセントユニットとの間の接合部、および、上部電極に隣接した第mエレクトロルミネセントユニットと上部電極との間の接合部は、導電性電極との有機層の接合部を最適化するために、様々な方法で形成されてもよい。例えば、ITO電極の上部に配置されたフッ化炭素中間層(CFx)は、隣接する正孔輸送層との接合部の安定性を向上することが知られている。他の例としては、LiFまたは作用機能の低い物質は、上部電極から隣接する電子輸送層に対する注入を向上することができる。このような有益な中間層を、本発明とともに用いてもよい。

【0077】

本発明のさらなる理解のために、図5から図11を参照して、以下の例を提示する。様々な発光デバイスにおいて用いられる材料は、従来の発光デバイスおよび本発明の好ましい実施形態において、層の構成を明確に示すための材料例である。有機層および金属は、超高真空系において真空を破ることなく $10^{-7}$  mbar(底面圧)で、ガラス基板に被覆され、かつパターニングおよび前洗浄された酸化インジウムスズ(ITO)上に、熱蒸発によって堆積される。堆積率および堆積層の厚さは、水晶振動厚さモニターを用いることによって調節される。

【0078】

以下に記載されるデバイスは、陽極、陰極、および複数の数m( $m > 1$ )の有機エレクトロルミネセントユニットを備えており、互いの上に直接積層されて、逆積層型有機エレクトロルミネセントデバイスを形成している。電極に隣接していない有機エレクトロルミネセントユニット(OLEDユニット)は、少なくとも、p型ドーブ正孔輸送層、エレクトロルミネセント層、および、n型ドーブ電子輸送層を備えている。n型ドーブ電子輸送層は、分子ドナー型物質でドーブされた有機主要材料を備えており、p型ドーブ正孔輸送層は、分子アクセプタ型物質でドーブされた有機主要材料を備えている。

【0079】

有機エレクトロルミネセントユニットは、さらに、追加的な正孔注入層、ならびに/または電子注入層、ならびに/または正孔遮断層、ならびに/または電子遮断層、ならびに/またはEMLとHTLおよび/もしくはETLとの間の他のタイプの間層を備えていてもよい。

【0080】

エレクトロルミネセントユニット内の発光層としては、当業者に知られた有機多層発光層構造を用いてもよい。エレクトロルミネセント層は、1つ以上の有機ホスト材料、および1つ以上の蛍光またはリン光エレクトロルミネセントエミッター材料を含む、1つ以上の連続した層から構成されてもよい。

【0081】

エレクトロルミネセント層は、有機小分子または有機ポリマーから形成されてもよい。

【0082】

第kユニット( $0 < k < m$ )のn型ドーブ電子輸送層には、いずれの追加的な中間層なしに、第(k+1)ユニットのp型ドーブ正孔輸送層が直接続くように、mOLEDは、互いの上に連続して積層される。

【0083】

〔例1(従来例)〕

例1によれば、従来の発光デバイスの構成は、以下：

10

20

30

40

50

- 1.1 2 - (6 - ジシアノメチレン - 1, 3, 4, 5, 7, 8 - ヘキサフルオロ - 6 H - ナフタレン - 2 - イリデン) - マロノニトリルでドーブされた、50 nmの2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メチルフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン (p型ドーブ正孔輸送層) ;
- 1.2 10 nmのNPB (中間層) ;
- 1.3 20 nmのスピロ - DPVBi ;
- 1.4 10 nmのBphen ;
- 1.5 Csでドーブされた45 nmのBphen (n型ドーブ電子輸送層) ;
- 1.6 2 - (6 - ジシアノメチレン - 1, 3, 4, 5, 7, 8 - ヘキサフルオロ - 6 H - ナフタレン - 2 - イリデン) - マロノニトリルでドーブされた、50 nmの2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メチルフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン (p型ドーブ正孔輸送層) ;
- 1.7 10 nmのNPB (中間層) ;
- 1.8 20 nmのスピロ - DPVBi ;
- 1.9 10 nmのBphen ;
- 1.10 Csでドーブされた20 nmのBphen (n型ドーブ電子輸送層) ;
- 1.11 100 nmのアルミニウム (反射陰極) ;

を備える。

【0084】

層1.1から層1.5が第1のPIN-OLEDユニットを構成し、かつ層1.6から層1.10が第2のPIN-OLEDユニットを構成するとき、これは青色積層型PIN-OLEDである。上記デバイスは、8.8 cd/Aの電流効率を用いた9.7 Vにおいて、1000 cd/m<sup>2</sup>の輝度に達する。

【0085】

図5aおよび図5bは、例1に係る従来の発光デバイスの寿命挙動を示している。同じ基板には4つの接触が存在し、これは直流動作において異なる電流密度で駆動される。駆動電圧対時間の特性は、上記デバイスの動作時、駆動電流のために必要とされる順電圧の極めて急激な増加を示す。約30 Vでは測定設備が電圧限界に達し、これは輝度対時間プロットにおいて輝度の停止として観察され得る。

【0086】

例1に係る従来の発光デバイスは、元素金属のnドーパントとしてCsを用いた従来のpn接合構造を備えている。上記デバイスの性能は、動作時に急速な絶縁破壊を受ける。5 mA/cm<sup>2</sup>の比較的低い電流密度でさえ、上記デバイスの動作は50時間より少ない。

【0087】

〔例2〕

例2によれば、発光デバイスの構成は、以下：

- 2.1 p型ドーブ正孔輸送層として、4モル%の2 - (6 - ジシアノメチレン - 1, 3, 4, 5, 7, 8 - ヘキサフルオロ - 6 H - ナフタレン - 2 - イリデン) - マロノニトリルでドーブされた50 nmの2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メチルフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン ;
- 2.2 中間層として、10 nmのNPB ;
- 2.3 20 nmのスピロ - DPVBi ;
- 2.4 10 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン ;
- 2.5 n型ドーブ電子輸送層として、5モル%のテトラキス (1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2 H - ピリミド [1, 2 - a] ピリミジナート) ジタングステン (II) でドーブされた45 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン ;
- 2.6 p型ドーブ正孔輸送層として、4モル%の2 - (6 - ジシアノメチレン - 1, 3, 4, 5, 7, 8 - ヘキサフルオロ - 6 H - ナフタレン - 2 - イリデン) - マロノニ

10

20

30

40

50

リルでドーブされた50 nmの2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メチルフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン;

2.7 中間層として、10 nmのNPB;

2.8 20 nmのスピロ - DPVBi;

2.9 10 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン;

2.10 n型ドーブ電子輸送層として、5モル%のテトラキス(1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2H - ピリミド[1, 2 - a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた20 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン;

2.11 反射陰極として、100 nmのアルミニウム;

を備える。

10

【0088】

層2.1から層2.5が第1のPIN-OLEDユニットを構成し、かつ層2.6から層2.10が第2のPIN-OLEDユニットを構成するとき、これは、ドーブ電荷輸送層内に分子ドーパントを用いた青色積層型PIN-OLEDである。上記デバイスは、11.5 cd/Aの電流効率を用いた8.7Vにおいて、1000 cd/m<sup>2</sup>の輝度に達する。

【0089】

図6aおよび図6bは、上記デバイスの寿命挙動を示している。同じ基板には4つのOLEDの接触が存在し、これは直流動作において異なる電流密度で駆動される。分子的にドーブされたデバイスにおける電圧の増加は、Csドーピングを用いたデバイス(例1)と比較して、顕著に平坦になる。最も低い動作電流密度である5 mA/cm<sup>2</sup>において、寿命測定設備が電圧限界に達するのは550時間後であり、これはCsドーブサンプルの10倍よりも長い。

20

【0090】

[例3]

例3によれば、発光デバイスの構成は、以下:

3.1 4モル%の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) - マロノニトリルでドーブされた75 nmの2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メチルフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン(p型ドーブ正孔輸送層);

30

3.2 10 nmのNPB(中間層);

3.3 イリジウム(III)ビス(2 - メチルジベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20 nmのNPB;

3.4 10 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン;

3.5 2モル%のテトラキス(1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2H - ピリミド[1, 2 - a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた60 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(n型ドーブ電子輸送層);

;

3.6 4モル%の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) - マロノニトリルでドーブされた45 nmの2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メチルフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン(p型ドーブ正孔輸送層);

40

3.7 10 nmのNPB(中間層);

3.8 イリジウム(III)ビス(2 - メチルジベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20 nmのNPB;

3.9 10 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン;

3.10 2モル%のテトラキス(1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2H - ピリミド[1, 2 - a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた65 nmの2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(n型ドーブ電子輸送層)

50

；  
 3.11 100 nmのアルミニウム（反射陰極）；  
 を備える。

【0091】

層3.1から層3.5が第1のPIN-OLEDユニットを構成し、かつ層3.6から層3.10が第2のPIN-OLEDユニットを構成するとき、これは、ドープ電荷輸送層内に分子ドーパントを用いた赤色積層型PIN-OLEDである。上記デバイスは、61.2 cd/Aの電流効率を用いた6.6 Vにおいて、1000 cd/m<sup>2</sup>の輝度に達する。

【0092】

図7aおよび図7bは、上記デバイスの寿命挙動を示している。同じ基板上には4つのOLEDの接触が存在し、これは直流動作において異なる電流密度で駆動される。測定装置が、この例における電圧限界の22 Vに達するのは、最も高い電流密度である30 mA/cm<sup>2</sup>において120時間後である。最も低い電流密度では、300時間の測定内には、電流限界に達しない。

【0093】

〔例4（従来例）〕

例4によれば、従来の発光デバイスの構成は、以下：

4.1 4モル%の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）-マロノニトリルでドープされた、50 nmの2,2',7,7'-テトラキス-（N,N-ジ-メチルフェニルアミノ）-9,9'-スピロピフルオレン（p型ドープ正孔輸送層）；

4.2 10 nmのNPB（中間層）；

4.3 イリジウム（III）ビス（2-メチルジベンゾ[f,h]キノキサリン）（アセチルアセトネート）でドープされた20 nmのNPB；

4.4 10 nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン；

4.5 4モル%のテトラキス（1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート）ジタングステン（II）でドープされた65 nmのイリジウム（III）トリス（1-フェニルイソキノリン）（n型ドープ電子輸送層）；

4. 100 nmのアルミニウム（反射陰極）；

を備える。

【0094】

これは、電荷輸送層内に分子ドーパントを用いた赤色PIN-OLEDである。上記デバイスは、16.4 cd/Aの電流効率を用いた2.97 Vにおいて、1000 cd/m<sup>2</sup>の輝度に達する。図8aおよび図8bは、上記デバイスの寿命挙動を示している。同じ基板上には4つのOLEDの接触が存在し、これは直流動作において異なる電流密度で駆動される。

【0095】

図8aは、上記デバイスの動作寿命を示しており、当該動作寿命は、初期輝度である1000 cd/m<sup>2</sup>で11000時間であると推定される。図8bには、寿命測定時に加えられる電流を駆動するために必要とされる順電圧が示されている。動作電圧の増加は、上記デバイスにおける10%から50%の輝度減衰よりも少なく、非常に小さな値である。

【0096】

〔例5〕

例5によれば、発光デバイスの構成は、以下：

5.1 4モル%の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）-マロノニトリルでドープされた50 nmの2,2',7,7'-テトラキス-（N,N-ジ-メチルフェニルアミノ）-9,9'-スピロピフルオレン（p型ドープ正孔輸送層）；

5.2 10 nmのNPB（中間層）；

10

20

30

40

50

- 5.3 イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20nmのNPB;
- 5.4 10nmの2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナントロリン;
- 5.5 4モル%のテトラキス(1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1, 2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた65nmのイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)(n型ドーブ電子輸送層);
- 5.6 4モル%の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)-マロノニトリルでドーブされた60nmのイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)(p型ドーブ正孔輸送層);
- 5.7 10nmのNPB(中間層);
- 5.8 イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20nmのNPB;
- 5.9 10nmの2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナントロリン;
- 5.10 2モル%のテトラキス(1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1, 2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた60nmの2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナントロリン(n型ドーブ電子輸送層);
- 5.11 100nmのアルミニウム(反射陰極);
- を備える。

10

## 【0097】

20

層5.1から層5.5が第1PIN-OLEDユニットを構成し、かつ層5.6から層5.10が第2PIN-OLEDユニットを構成するとき、これは、ドーブ電荷輸送層内に分子ドーパントを用いた赤色積層型PIN-OLEDである。上記デバイスは、37.1cd/Aの電流効率を用いた5.70Vにおいて、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度に達する。これは、比較例4において開示されたデバイスの電流効率の2倍より大きい。また一方、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度に達するために必要とされる動作電圧は、2倍よりも少ない。したがって、この積層型OLEDの動作パラメータは、非積層型の参考デバイスのものよりも実上好である。

## 【0098】

30

図9aおよび図9bは、上記デバイスの寿命挙動を示している。同じ基板には4つのOLEDの接触が存在し、これは直流動作において異なる電流密度で駆動される。図9aは、上記デバイスの動作寿命を示しており、当該動作寿命は、初期輝度である1000cd/m<sup>2</sup>で17000時間であると推定される。図9bには、寿命測定時に加えられる電流を駆動するために必要とされる順電圧が示されている。動作電圧の増加は、上記デバイスの10%から50%の輝度減衰よりも少なく、OLEDに対して非常に小さな値である。

## 【0099】

例5に係るデバイスは、積層型は非積層型の参考デバイスと比べて寿命を延ばすことを可能にする、ということを実証する。

## 【0100】

40

さらに、分子ドーパントのための電荷キャリア輸送マトリクス材料として120より大きいTgを有する、イリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)の使用は、結果として、pn接合部の安定性を顕著に向上させ、かつドーブ膜の安定性を向上させる。この測定によれば、動作電圧の増加は、非積層型OLEDと等しいレベルに低減し得るため、デバイスの寿命は、pn接合部の劣化によって、もはや制限されない。したがって、効率または寿命に関するデバイスの性能を損失することなしに、中間層を使用することなく、PIN-OLEDを互いに直接積層することが実現し得る。

## 【0101】

〔例6〕

例6によれば、発光デバイスの構成は、以下：

50

- 6.1 4モル%の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)-マロノニトリルでドーブされた50nmの2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジ-メチルフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン(p型ドーブ正孔輸送層);
- 6.2 10nmのNPB(中間層);
- 6.3 イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f,h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20nmのNPB;
- 6.4 10nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン;
- 6.5 2モル%のテトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた30nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン(n型ドーブ電子輸送層);
- 6.6 4モル%のテトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた30nmのイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)(n型ドーブ電子輸送層);
- 6.7 4モル%の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)-マロノニトリルでドーブされた30nmのイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)(p型ドーブ正孔輸送層);
- 6.8 4モル%の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)-マロノニトリルでドーブされた30nmの2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジ-メチルフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン(p型ドーブ正孔輸送層);
- 6.9 10nmのNPB(中間層);
- 6.10 イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f,h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20nmのNPB;
- 6.11 10nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン;
- 6.12 2モル%のテトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた60nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン(n型ドーブ電子輸送層);
- 6.13 100nmのアルミニウム(反射陰極);
- を備える。

#### 【0102】

層6.1から層6.6が第1のPIN-OLEDユニットを構成し、かつ層6.7から層6.12が第2のPIN-OLEDユニットを構成するとき、これは、ドーブ電荷輸送層内に分子ドーパントを用いた赤色積層型PIN-OLEDである。第2のOLEDユニットのp型ドーブ電荷キャリア輸送層が2層から成るのと同様に、第1のOLEDユニットのn型ドーブ電荷キャリア輸送層は2層から成る。2つのOLEDユニットの接合部における、p型およびn型のイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層の厚さは、合計で60nmである。上記デバイスは、54.4cd/Aの電流効率を用いた5.49Vにおいて、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度に達する。

#### 【0103】

図10aは、上記デバイスの動作寿命を示しており、当該動作寿命は、初期輝度である1000cd/m<sup>2</sup>で約50000時間であると推定される。図10bには、寿命測定時に加えられる電流を駆動するために必要とされる順電圧が示されている。動作電圧の増加は、上記デバイスの10%から50%の輝度減衰よりも少なく、OLEDに対して非常に小さな値である。

#### 【0104】

〔例7〕

例7によれば、発光デバイスの構成は、以下：

10

20

30

40

50

- 7.1 4モル%の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)-マロノニトリルでドーブされた50nmの2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジ-メチルフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン(p型ドーブ正孔輸送層);
- 7.2 10nmのNPB(中間層);
- 7.3 イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f,h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20nmのNPB;
- 7.4 10nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン;
- 7.5 2モル%のテトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた55nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン(n型ドーブ電子輸送層);
- 7.6 4モル%のテトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた5nmのイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)(n型ドーブ電子輸送層);
- 7.7 4モル%の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)-マロノニトリルでドーブされた5nmのイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)(p型ドーブ正孔輸送層);
- 7.8 4モル%の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)-マロノニトリルでドーブされた55nmの2,2',7,7'-テトラキス-(N,N-ジ-メチルフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン(p型ドーブ正孔輸送層);
- 7.9 10nmのNPB(中間層);
- 7.10 イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f,h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)でドーブされた20nmのNPB;
- 7.11 10nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン;
- 7.12 2モル%のテトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)でドーブされた60nmの2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン(n型ドーブ電子輸送層);
- 7.13 100nmのアルミニウム(反射陰極);
- を備える。

#### 【0105】

層7.1から層7.6が第1のPIN-OLEDユニットを構成し、かつ層7.7から層7.12が第2のPIN-OLEDユニットを構成するとき、これは、ドーブ電荷輸送層内に分子ドーパントを用いた赤色積層型PIN-OLEDである。第2のOLEDユニットのp型ドーブ電荷キャリア輸送層が2層から成ると同様に、第1のOLEDユニットのn型ドーブ電荷キャリア輸送層は2層から成る。2つのOLEDユニットの接合部における、p型ドーブイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層およびn型ドーブイリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層の厚さは、合計で10nmである。上記デバイスは、54.5cd/Aの電流効率を用いた5.66Vにおいて、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度に達する。

#### 【0106】

図11aは、上記デバイスの動作寿命を示しており、当該動作寿命は、初期輝度である1000cd/m<sup>2</sup>で約5000時間であると推定される。図11bには、寿命測定時に加えられる電流を駆動するために必要とされる順電圧が示されている。動作電圧の増加は、上記デバイスの10%から50%の輝度減衰よりも少なく、OLEDに対して非常に小さな値である。

#### 【0107】

2つのPIN-OLEDユニットの接合部におけるp型ドーブイリジウム(III)トリ

ス(1-フェニルイソキノリン)層およびn型ドーブリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層の全体的な厚さの顕著な低減は、サンプル番号8と比較して、デバイスの性能を減少させることがないことは、理解され得る。なお、サンプル番号8では、p型ドーブリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層およびn型ドーブリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層が、デバイスの2つのPIN-OLEDユニット間の接合部において、合計60nmの厚さを有する。

【0108】

ドーブリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層の厚さの低減は、発光デバイス内の発光の吸収損失を最小限に抑えるために有益である。さらに、ドーブリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)層の低減された厚さは、結果として、デバイスの大量生産におけるコストの削減につながる。

10

【0109】

本明細書、特許請求の範囲、および/または図面に開示された特徴は、単独に、または様々に組み合わせ、様々な実施形態における本発明を実現のための材料とされてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】pn接合を構成する電子デバイスの概略図を示す図である。

【図2】図1の電子デバイスにおける、電流対電圧を描写するグラフである。

【図3】積層型有機エレクトロルミネセントユニットを有する発光デバイスの概略図である。

20

【図4】図3の発光デバイスにおいて用いられた有機エレクトロルミネセントユニットの概略図である。

【図5a】例1(従来例)に係る発光デバイスにおける、輝度対時間を描写するグラフである。

【図5b】例1(従来例)に係る発光デバイスにおける、順電圧対時間を描写するグラフである。

【図6a】例2に係る発光デバイスにおける、輝度対時間を描写するグラフである。

【図6b】例2に係る発光デバイスにおける、順電圧対時間を描写するグラフである。

【図7a】例3に係る発光デバイスにおける、輝度対時間を描写するグラフである。

30

【図7b】例3に係る発光デバイスにおける、順電圧対時間を描写するグラフである。

【図8a】例4(従来例)に係る発光デバイスにおける、輝度対時間を描写するグラフである。

【図8b】例4(従来例)に係る発光デバイスにおける、順電圧対時間を描写するグラフである。

【図9a】例5に係る発光デバイスにおける、輝度対時間を描写するグラフである。

【図9b】例5に係る発光デバイスにおける、順電圧対時間を描写するグラフである。

【図10a】例6に係る発光デバイスにおける、輝度対時間を描写するグラフである。

【図10b】例6に係る発光デバイスにおける、順電圧対時間を描写するグラフである。

【図11a】例7に係る発光デバイスにおける、輝度対時間を描写するグラフである。

40

【図11b】例7に係る発光デバイスにおける、順電圧対時間を描写するグラフである。

【図1】

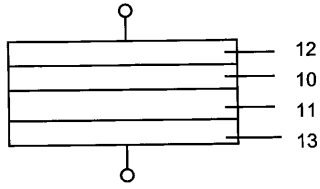
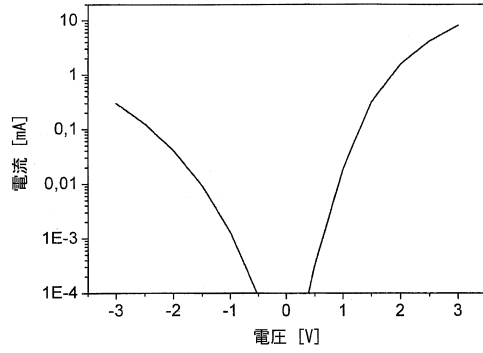
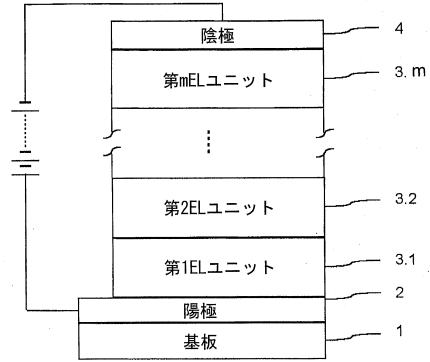


Fig. 1

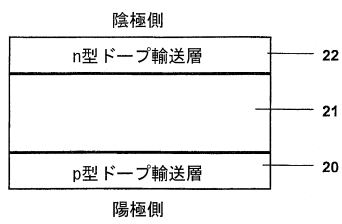
【図2】



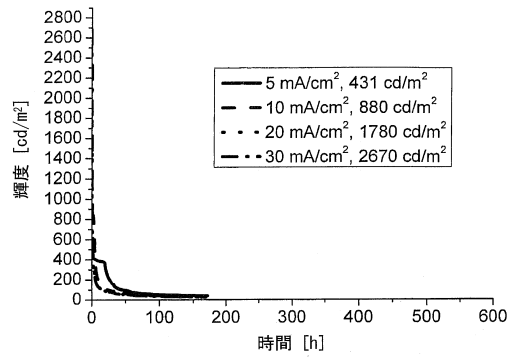
【図3】



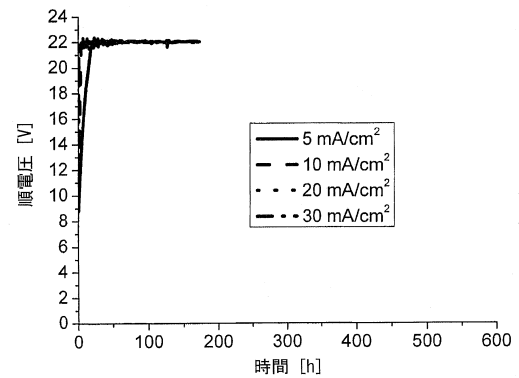
【図4】



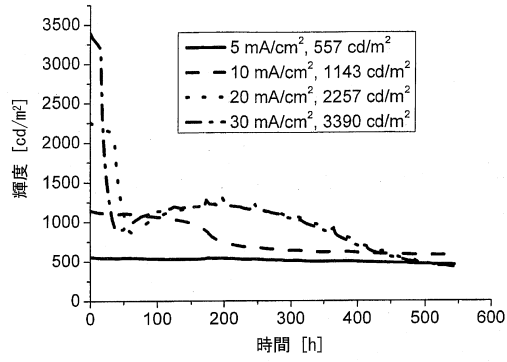
【図5 a】



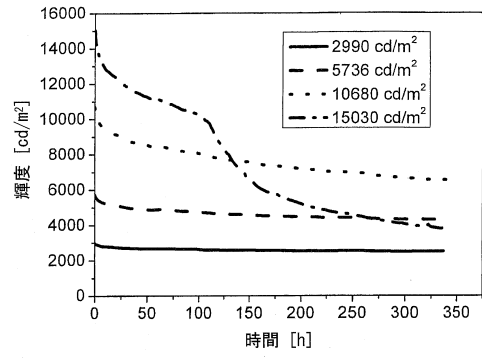
【図5 b】



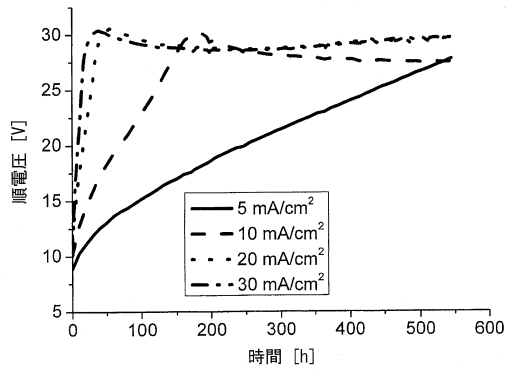
【図 6 a】



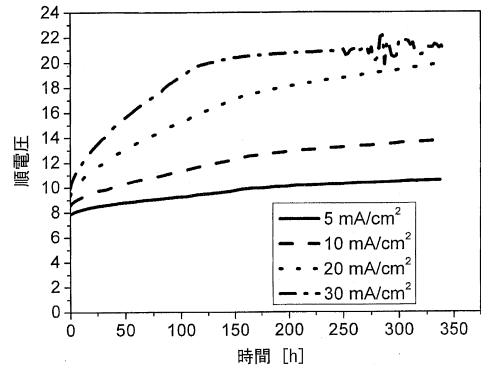
【図 7 a】



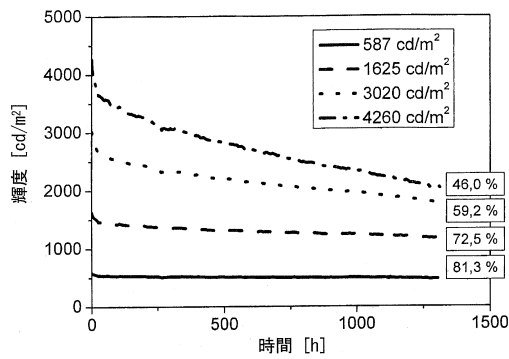
【図 6 b】



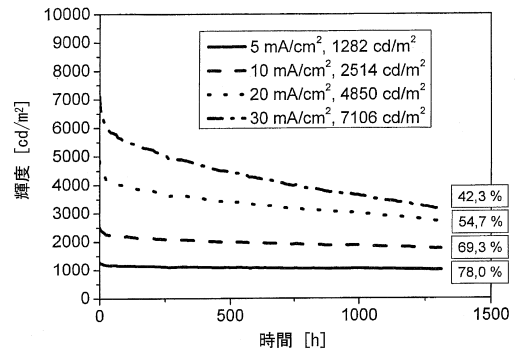
【図 7 b】



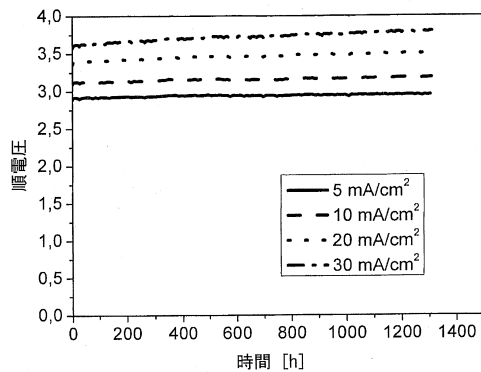
【図 8 a】



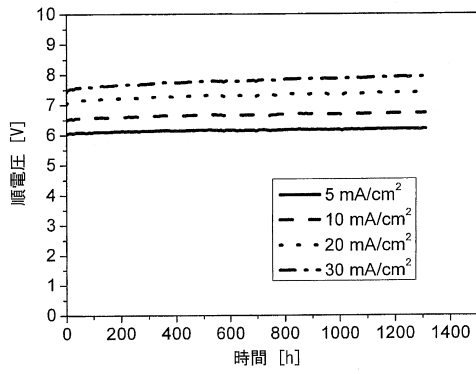
【図 9 a】



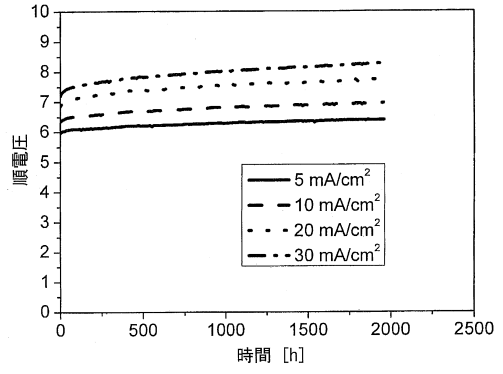
【図 8 b】



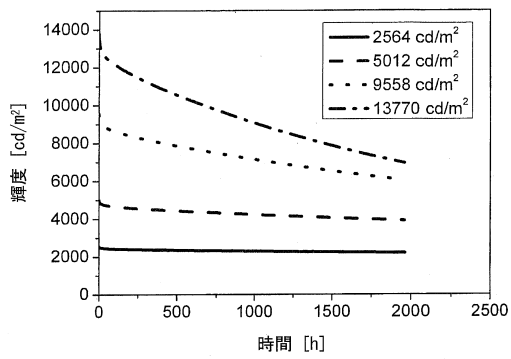
【図 9 b】



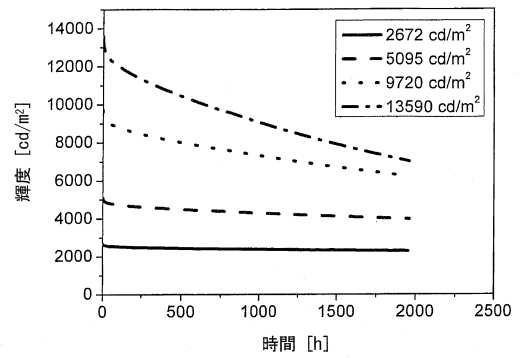
【図 10 b】



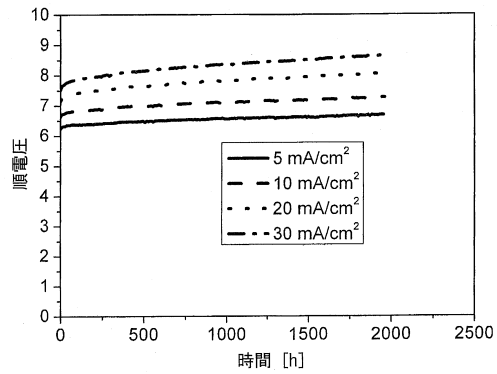
【図 10 a】



【図 11 a】



【図 11 b】



## フロントページの続き

- (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 シュトラッセ 20
- (72)発明者 ブルグハルト, マルクス  
ドイツ連邦共和国, 01099 ドレスデン, ノルドシュトラッセ 8

審査官 池田 博一

- (56)参考文献 特開2004-039617(JP, A)  
特開2005-072012(JP, A)  
特開2004-158216(JP, A)  
国際公開第2005/086251(WO, A2)  
特開2005-167175(JP, A)  
特開2004-002740(JP, A)  
特開2002-025780(JP, A)  
特表2007-526640(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50  
H01L 51/27  
H05B 33/12  
H01L 33/00