

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5442997号
(P5442997)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/28 (2006.01)

H O 5 B 33/28

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/22

A

H O 5 B 33/22

C

H O 5 B 33/10

請求項の数 13 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2008-543463 (P2008-543463)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月1日(2006.12.1)
 (65) 公表番号 特表2009-518781 (P2009-518781A)
 (43) 公表日 平成21年5月7日(2009.5.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/045852
 (87) 国際公開番号 W02007/067407
 (87) 国際公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)
 審査請求日 平成21年11月30日(2009.11.30)
 (31) 優先権主張番号 11/295,768
 (32) 優先日 平成17年12月5日(2005.12.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (74) 代理人 100113974
 弁理士 田中 拓人

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電子デバイス用の透明電極

(57) 【特許請求の範囲】

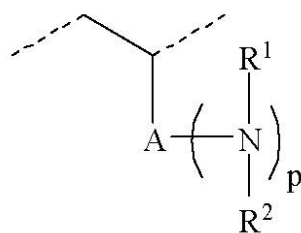
【請求項 1】

(a) 1 以上の光学的に透明な導電層、及び

(b) 1 ~ 1 0 0 の厚さを有する 1 以上の光学的に透明な中間層

を含んでなる透明電極であって、前記光学的に透明な導電層が前記光学的に透明な中間層に接触しており、前記光学的に透明な導電層が 1 0 0 S / c m 以上の導電率を有し、前記光学的に透明な中間層が室温で $1 0^{-12}$ S / c m 未満のバルク導電率及び 3 . 5 e V 以上のバンドギャップを有する材料であって下記の構造式 (I) を有する繰返し単位を含むアミン置換ポリマー材料からなる、透明電極。

【化 1】



構造 (I)

(式中、A はフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン及びフルオレニレンからなる群

から選択される芳香族基であり、 R^1 及び R^2 は独立に水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族基又は $C_3 \sim C_{30}$ 脂環式基であり、「 p 」は1からA上における置換のために利用できる位置の最大数までの整数である。）

【請求項2】

前記透明な導電層が1種以上の金属酸化物からなる、請求項1記載の透明電極。

【請求項3】

前記金属酸化物が、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛、酸化亜鉛インジウムスズ、酸化アンチモン及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項2記載の透明電極。

【請求項4】

前記透明な導電層が1種以上のゼロ原子価金属からなる、請求項1記載の透明電極。

【請求項5】

前記ゼロ原子価金属が、マグネシウム、カルシウム、バリウム、銅、銀、金、アルミニウム、水銀、ニッケル、白金及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項4記載の透明電極。

【請求項6】

前記透明な導電層が酸化インジウムスズからなる、請求項1記載の透明電極。

【請求項7】

前記アミン置換ポリマー材料がジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基又は NH_2 基の1以上を含む、請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の透明電極。

【請求項8】

前記アミン置換ポリマー材料が、ポリ[(N,N-ジブチルアミノメチル)スチレン]、ポリ[(N,N-ジメチルアミノメチル)スチレン]、ポリ[(N,N-ジプロピルアミノメチル)スチレン]、ポリ[(N,N-エチルメチルアミノメチル)スチレン]、ポリ[(N,N-ジエチルアミノメチル)スチレン]及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載の透明電極。

【請求項9】

請求項1乃至請求項8のいずれか1項記載の透明電極を含んでなる発光デバイス。

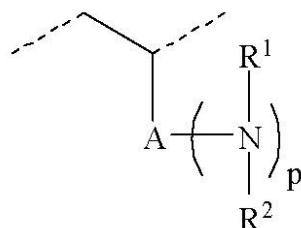
【請求項10】

- (a) 1以上の光学的に透明な導電層、
- (b) 1～100の厚さを有する1以上の光学的に透明な中間層、及び
- (c) 1以上の電気活性有機層

を含んでなる発光デバイスであって、

前記光学的に透明な導電層が前記光学的に透明な中間層に接触しており、前記光学的に透明な導電層が $100 S/cm$ 以上の導電率を有し、前記光学的に透明な中間層が室温で $10^{-12} S/cm$ 未満のバルク導電率及び3.5 eV以上のバンドギャップを有する材料であって下記の構造式(I)を有する繰返し単位を含むアミン置換ポリマー材料からなる、発光デバイス。

【化2】



構造(I)

(式中、Aはフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン及びフルオレニレンからなる群から選択される芳香族基であり、 R^1 及び R^2 は独立に水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族基又は

10

20

30

40

50

$C_3 \sim C_{30}$ 脂環式基であり、「 p 」は1からA上における置換のために利用できる位置の最大数までの整数である。)

【請求項11】

前記透明な導電層が1種以上の金属酸化物からなる、請求項10記載の透明電極。

【請求項12】

前記透明な導電層が1種以上のゼロ原子価金属からなる、請求項10記載の発光デバイス。

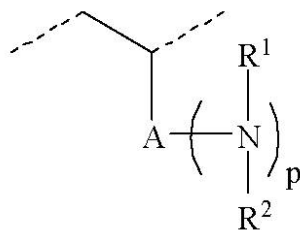
【請求項13】

透明電子デバイスの製造方法であって、当該方法が、
基板を用意する段階、

100 S / cm以上の導電率を有する透明な導電層を配設する段階、及び

1 ~ 100 の厚さ、室温で 10^{-12} S / cm未満のバルク導電率及び3 . 5 e V以上のバンドギャップを有する透明な中間層を配設する段階
を含んでなり、透明な中間層が下記の構造式(I)で示される繰返し単位を有するアミン置換ポリマー材料からなる、方法。

【化3】



構造 (I)

(式中、Aはフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン及びフルオレニレンからなる群から選択される芳香族基であり、 R^1 及び R^2 は互いに独立に水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族基又は $C_3 \sim C_{30}$ 脂環式基であり、「 p 」は1からA上における置換のために利用できる位置の最大数までの整数である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中間層に接触した1以上の導電層を含む透明電極、及びかかる透明電極から製造した電極デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光デバイス(OLED)は、現行のディスプレイ用途及び潜在的な一般照明用途の点から大きな関心を集めている。通例、OLEDは、透明な酸化インジウムスズ(ITO)コンタクト上に活性有機層を堆積させ、次いでCa / Al及びNaF / Alのような不透明の低仕事関数金属陰極でキャップしてなる「底面発光型」構成で製造される。かかるデザインでは、ITOは、その仕事関数が有機発光材料の最低占有分子軌道(LUMO)より最高占有分子軌道(HOMO)に近いので陽極として働く。最近、上面から(上面発光型又は表面発光型)或いは底面及び上面の両方から(透明OLED(TOLEDという))光を放出し得るOLEDの製造に対する関心が高まってきた。上面発光型構造の開発動機は、OLEDディスプレイを、すべての駆動電子素子(例えば、薄膜トランジスタ)が不透明基板上に形成される既存の無機質系チップ技術と統合することの必要性によって与えられたものである。TOLEDはいくつかの理由で魅力的である。例えば、TOLED技術は、他の既存技術を用いて達成することが難しいある種の特殊用途(例えば、ヘッドアップディスプレイや透視型ビジュアルサイン)を可能にする。加えて、TOLE

Dは、複数のOLED構成要素を垂直に積み重ねてなる積層型及びタンデム型デバイスのような新しいデバイス構造も可能にする。適宜に調整された個別の素子（例えば、赤色、緑色及び青色素子）を用いた積層型OLEDは、高効率で長寿命のデバイス、フルカラーの高解像度フラットパネルディスプレイ及び／又は調色可能な光源の開発の可能性を有している。

【0003】

TOLED技術の開発を妨げるいくつかの障害が存在している。第一に、効率のよいTOLEDを与える新しい代替デバイス構造を提供する必要がある。加えて、TOLEDへの低コストアクセスを可能にする材料及び方法も必要である。

【特許文献1】米国特許第5,703,436号公報

10

【特許文献2】米国特許第5,998,803号公報

【特許文献3】米国特許第6,420,031号公報

【特許文献4】米国特許第6,469,437号公報

【特許文献5】米国特許第6,847,162号公報

【特許文献6】米国特許第6,885,149号公報

【非特許文献1】Leni Akcelrud, "Electroluminescent Polymers", Progress in Polymer Science, Volume 28, pp. 875 - 962, 2003.

【非特許文献2】G. Guet al., "Transparent Organic Light Emitting Devices", Applied Physics Letters, American Institute of Physics, Volume 68, No. 19, pp. 2606 - 2608, May 1996.

20

【非特許文献3】P. E. Burrows et al., "Semitransparent Cathodes for Organic Light-emitting Devices", Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, Volume 87, No. 6, pp. 3080 - 3085, March 2000.

【非特許文献4】G. Guet al., "A Metal-Free, Full-Color Stacked Organic Light-emitting Device", Volume 74, No. 2, pp. 305 - 307, January 1999.

30

【非特許文献5】S. Han et al., "Transparent-Cathode for Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes", Applied Physics Letters, Volume 82, No. 16, pp. 2715 - 2717.

【非特許文献6】Ulrich Mitschke et al., "The Electroluminescence of Organic Materials", J. Mater. Chem., Volume 10, pp. 1471 - 1507, 2000.

【非特許文献7】G. Parthasarathy et al., "A Metal-Free Cathode for Organic Semiconductor Devices", Applied Physics Letters, American Institute of Physics, Volume 72, No. 17, April 1998.

40

【非特許文献8】Asuka Yamamori et al., "Transparent Organic Light-Emitting Diodes Using Metal Acetylacetonate Complexes as an Electron Injective Buffer Layer", Applied Physics Letters, American Institute of Physics, Volume 78, No. 21, pp. 3343 - 3345, May 2000.

50

1 .

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

一実施形態では、本発明は、

(a) 1以上の光学的に透明な導電層、及び

(b) 約1～約100 の厚さを有する1以上の光学的に透明な中間層

を含んでなる透明電極であって、前記光学的に透明な導電層は前記光学的に透明な中間層に接触しており、前記光学的に透明な導電層は100 S / cm以上の導電率を有し、前記光学的に透明な中間層は室温で約 10^{-12} S / cm未満のバルク導電率及び3 . 5 e V 10
以上のバンドギャップを有する材料からなる透明電極を提供する。

【0005】

別の実施形態では、本発明は、

(a) 1以上の光学的に透明な導電層、

(b) 約1～約100 の厚さを有する1以上の光学的に透明な中間層、及び

(c) 1以上の電気活性有機層

を含んでなる発光デバイスであって、前記光学的に透明な導電層は前記光学的に透明な中間層に接触しており、前記光学的に透明な導電層は100 S / cm以上の導電率を有し、前記光学的に透明な中間層は室温で約 10^{-12} S / cm未満のバルク導電率及び3 . 5
e V 20
以上のバンドギャップを有する材料からなる発光デバイスを提供する。

【0006】

さらに別の実施形態では、本発明は、透明電子デバイスの製造方法であって、当該方法は

基板を用意する段階、

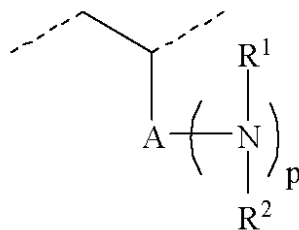
100 S / cm以上の導電率を有する透明な導電層を配設する段階、及び

約1～約100 の厚さ、室温で約 10^{-12} S / cm未満のバルク導電率及び3 . 5
e V 30
以上のバンドギャップを有する透明な中間層を配設する段階

を含んでなり、透明な中間層はフッ化ナトリウム、酸化カルシウム、又は下記の構造式 (I) で示されるような繰返し単位を有するアミン置換ポリマー材料からなる方法を提供する。

【0007】

【化1】



構造 (I)

(式中、Aは芳香族基であり、 R^1 及び R^2 は互いに独立に水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{30}$ 脂環式基、 $C_3 \sim C_{30}$ 芳香族基又はこれらの任意の組合せからなり、 p は1からA上における置換のために利用できる位置の最大数までの整数である。)

図面の簡単な説明

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点は、添付の図面を参照しながら以下の詳しい説明を読んだ場合に一層よく理解されよう。添付の図面中では、図面全体を通じて類似の部品は同一の符号で表されている。

【0008】

10

20

30

40

50

図 1 は、例示的な電子デバイス構造の側面図である。

【 0 0 0 9 】

図 2 は、別の例示的な電子デバイス構造の側面図である。

【 0 0 1 0 】

図 3 は、例示的な積層型 / タンデム型電子デバイス構造の側面図である。

【 0 0 1 1 】

図 4 は、図 3 に示した積層型 / タンデム型電子デバイス構造の例示的な変形例の側面図である。

【 0 0 1 2 】

図 5 は、電子デバイスの例示的な構造のさらに別の実施形態を示している。

10

【 0 0 1 3 】

図 6 は、電子デバイスの例示的な構造のさらに別の実施形態を示している。

【 0 0 1 4 】

図 7 は、例示的な電子デバイス構造を形成するための例示的な方法段階を示している。

【 0 0 1 5 】

図 8 は、別の例示的な構成の電子デバイス構造を形成するための例示的な方法段階を示している。

【 0 0 1 6 】

図 9 は、比較例 2 に記載した方法で製造された裸の I T O 陰極を有する透明 O L E D の光透過率を波長の関数として示している。

20

【 0 0 1 7 】

図 1 0 は、比較例 2 に記載した方法で製造された裸の I T O 陰極を有する透明 O L E D の効率を電流密度特性の関数として示している。

【 0 0 1 8 】

図 1 1 は、実施例 3 に記載した方法で製造された P S - アミン / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の光透過率を波長の関数として示している。

【 0 0 1 9 】

図 1 2 は、実施例 3 に記載した方法で製造された P S - アミン / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の効率を電流密度特性の関数として示している。

【 0 0 2 0 】

30

図 1 3 は、実施例 4 に記載した方法で製造された N a F / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の光透過率を波長の関数として示している。

【 0 0 2 1 】

図 1 4 は、実施例 4 に記載した方法で製造された N a F / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の効率を電流密度特性の関数として示している。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 2 】

本発明の好ましい実施形態及びその実施例に関する以下の詳しい説明を参照することで本発明の理解を深めることができよう。本明細書及び特許請求の範囲では多くの用語を用いるが、これらは以下の意味をもつものと定義される。

40

【 0 0 2 3 】

単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。

【 0 0 2 4 】

「任意の」又は「任意には」という用語は、その用語に続いて記載された事象又は状況が起きても起きなくてもよいことを意味しており、かかる記載はその事象又は状況が起こる場合と起こらない場合を包含する。

【 0 0 2 5 】

本明細書中で使用する「芳香族基」という用語は、1 以上の芳香族原子団を含む原子価 1 以上の原子配列をいう。1 以上の芳香族原子団を含む原子価 1 以上の原子配列は、窒素

50

、硫黄、セレン、ケイ素及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。本明細書中で使用する「芳香族基」という用語は、特に限定されないが、フェニル基、ピリジル基、フラニル基、チエニル基、ナフチル基、フェニレン基及びビフェニル基を包含する。上述の通り、芳香族基は1以上の芳香族原子団を含む。芳香族原子団は常に $4n + 2$ (式中、「 n 」は1以上の整数である。) の「非局在化」電子を有する環状構造であり、フェニル基 ($n = 1$)、チエニル基 ($n = 1$)、フラニル基 ($n = 1$)、ナフチル基 ($n = 2$)、アズレニル基 ($n = 2$)、アントラセニル基 ($n = 3$) などで例示される。芳香族基はまた、非芳香族成分も含み得る。例えば、ベンジル基はフェニル環 (芳香族原子団) 及びメチレン基 (非芳香族成分) からなる芳香族基である。同様に、テトラヒドロナフチル基は芳香族原子団 (C_6H_3) が非芳香族成分 ($(CH_2)_4$) に縮合してなる芳香族基である。便宜上、本明細書中での「芳香族基」という用語は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、ハロ芳香族基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基 (例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基を含むものと定義される。例えば、4-メチルフェニル基はメチル基を含む C_7 芳香族基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、2-ニトロフェニル基はニトロ基を含む C_6 芳香族基であり、ニトロ基が官能基である。芳香族基は、4-トリフルオロメチルフェニル、ヘキサフルオロイソプロピリデンビス (4-フェン-1-イルオキシ) (即ち、 $-OPhC(CF_3)_2PhO-$)、4-クロロメチルフェン-1-イル、3-トリフルオロビニル-2-チエニル、3-トリクロロメチルフェン-1-イル (即ち、 $3-CCl_3Ph-$)、4-(3-ブロモプロ-1-イル)フェン-1-イル (即ち、 $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$) などのハロゲン化芳香族基を包含する。芳香族基のさらに他の例には、4-アリルオキシフェン-1-オキシ、4-アミノフェン-1-イル (即ち、 $4-H_2NPh-$)、3-アミノカルボニルフェン-1-イル (即ち、 NH_2COPh-)、4-ベンゾイルフェン-1-イル、ジシアノメチリデンビス (4-フェン-1-イルオキシ) (即ち、 $-OPhC(CN)_2PhO-$)、3-メチルフェン-1-イル、メチレンビス (フェン-4-イルオキシ) (即ち、 $-OPhCH_2PhO-$)、2-エチルフェン-1-イル、フェニルエテニル、3-ホルミル-2-チエニル、2-ヘキシル-5-フラニル、ヘキサメチレン-1,6-ビス (4-フェン-1-イルオキシ) (即ち、 $-OPh(CH_2)_6PhO-$)、4-ヒドロキシメチルフェン-1-イル (即ち、 $4-HOCH_2Ph-$)、4-メルカプトメチルフェン-1-イル (即ち、 $4-HSCH_2Ph-$)、4-メチルチオフェン-1-イル (即ち、 $4-CH_3SPh-$)、3-メトキシフェン-1-イル、2-メトキシカルボニルフェン-1-イルオキシ (例えば、メチルサリチル)、2-ニトロメチルフェン-1-イル (即ち、 $2-NO_2CH_2Ph$)、3-トリメチルシリルフェン-1-イル、4-t-ブチルジメチルシリルフェン-1-イル、4-ビニルフェン-1-イル、ビニリデンビス (フェニル) などがある。「 $C_3 \sim C_{10}$ 芳香族基」という用語は、3以上で10以下の炭素原子を含む芳香族基を包含する。芳香族基1-イミダゾリル ($C_3H_2N_2-$) は C_3 芳香族基を代表する。ベンジル基 (C_7H_8-) は C_7 芳香族基を代表する。

【0026】

本明細書中で使用する「脂環式基」という用語は、環状であるが芳香族でない原子配列を含む原子価1以上の基をいう。本明細書中で定義される「脂環式基」は、芳香族原子団を含まない。「脂環式基」は1以上の非環式成分を含み得る。例えば、シクロヘキシルメチル基 ($C_6H_{11}CH_2-$) は、シクロヘキシル環 (環状であるが芳香族でない原子配列) 及びメチレン基 (非環式成分) からなる脂環式基である。脂環式基は、窒素、硫黄、セレン、ケイ素及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。便宜上、本明細書中での「脂環式基」という用語は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基 (例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基を含むも

10

20

30

40

50

のと定義される。例えば、4 - メチルシクロペント - 1 - イル基はメチル基を含む C_6 脂環式基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、2 - ニトロシクロブト - 1 - イル基はニトロ基を含む C_4 脂環式基であり、ニトロ基が官能基である。脂環式基は、同一のもの又は相異なるものであり得る 1 以上のハロゲン原子を含み得る。ハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素がある。1 以上のハロゲン原子を含む脂環式基には、2 - トリフルオロメチルシクロヘキス - 1 - イル、4 - ブロモジフルオロメチルシクロオクト - 1 - イル、2 - クロロジフルオロメチルシクロヘキス - 1 - イル、ヘキサフルオロイソプロピリデン - 2, 2 - ビス(シクロヘキス - 4 - イル)(即ち、 $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$)、2 - クロロメチルシクロヘキス - 1 - イル、3 - ジフルオロメチレンシクロヘキス - 1 - イル、4 - トリクロロメチルシクロヘキス - 1 - イルオキシ、4 - ブロモジクロロメチルシクロヘキス - 1 - イルチオ、2 - プロモエチルシクロペント - 1 - イル、2 - ブロモプロピルシクロヘキス - 1 - イルオキシ(例えば、 $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}O-$)などがある。脂環式基のさらに他の例には、4 - アリルオキシシクロヘキス - 1 - イル、4 - アミノシクロヘキス - 1 - イル(即ち、 $H_2NC_6H_{10}-$)、4 - アミノカルボニルシクロペント - 1 - イル(即ち、 $NH_2CO C_5H_8-$)、4 - アセチルオキシシクロヘキス - 1 - イル、2, 2 - ジシアノイソプロピリデンビス(シクロヘキス - 4 - イルオキシ)(即ち、 $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$)、3 - メチルシクロヘキス - 1 - イル、メチレンビス(シクロヘキス - 4 - イルオキシ)(即ち、 $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$)、1 - エチルシクロブト - 1 - イル、シクロプロピルエチル、3 - ホルミル - 2 - テトラヒドロフラニル、2 - ヘキシル - 5 - テトラヒドロフラニル、ヘキサメチレン - 1, 6 - ビス(シクロヘキス - 4 - イルオキシ)(即ち、 $-OC_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$)、4 - ヒドロキシメチルシクロヘキス - 1 - イル(即ち、4 - $H OCH_2C_6H_{10}-$)、4 - メルカプトメチルシクロヘキス - 1 - イル(即ち、4 - $H S C H_2C_6H_{10}-$)、4 - メチルチオシクロヘキス - 1 - イル(即ち、4 - $C H_3 S C_6H_{10}-$)、4 - メトキシシクロヘキス - 1 - イル、2 - メトキシカルボニルシクロヘキス - 1 - イルオキシ(2 - $C H_3 O C O C_6H_{10}O-$)、4 - ニトロメチルシクロヘキス - 1 - イル(即ち、 $N O_2 C H_2 C_6H_{10}-$)、3 - トリメチルシリルシクロヘキス - 1 - イル、2 - t - ブチルジメチルシリルシクロペント - 1 - イル、4 - トリメトキシシリルエチルシクロヘキス - 1 - イル(例えば、 $(C H_3 O)_3 S i C H_2 C H_2 C_6H_{10}-$)、4 - ビニルシクロヘキセン - 1 - イル、ビニリデンビス(シクロヘキシル)などがある。「 $C_3 \sim C_{10}$ 脂環式基」という用語は、3 以上で 10 以下の炭素原子を含む脂環式基を包含する。脂環式基 2 - テトラヒドロフラニル(C_4H_7O-)は C_4 脂環式基を代表する。シクロヘキシルメチル基($C_6H_{11}CH_2-$)は C_7 脂環式基を代表する。

【0027】

本明細書中で使用する「脂肪族基」という用語は、環状でない線状又は枝分れ原子配列からなる原子価 1 以上の有機基をいう。脂肪族基は 1 以上の炭素原子を含むものと定義される。脂肪族基をなす原子配列は、窒素、硫黄、ケイ素、セレン及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。便宜上、本明細書中での「脂肪族基」という用語は、「環状でない線状又は枝分れ原子配列」の一部として、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基(例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基を含むものと定義される。例えば、4 - メチルペント - 1 - イル基はメチル基を含む C_6 脂肪族基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、4 - ニトロブト - 1 - イル基はニトロ基を含む C_4 脂肪族基であり、ニトロ基が官能基である。脂肪族基は、同一のもの又は相異なるものであり得る 1 以上のハロゲン原子を含むハロアルキル基であり得る。ハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素がある。1 以上のハロゲン原子を含む脂肪族基には、ハロゲン化アルキルであるトリフルオロメチル、ブロモジフルオロメチル、クロロジフルオロメチル、ヘキサフルオロイソプロピリデン

、クロロメチル、ジフルオロビニリデン、トリクロロメチル、ブロモジクロロメチル、ブロモエチル、2 - ブロモトリメチレン（例えば、 $-\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2-$ ）などがある。脂肪族基のさらに他の例には、アリル、アミノカルボニル（即ち、 $-\text{CONH}_2$ ）、カルボニル、2, 2 - ジシアノイソプロピリデン（即ち、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2-$ ）、メチル（即ち、 $-\text{CH}_3$ ）、メチレン（即ち、 $-\text{CH}_2-$ ）、エチル、エチレン、ホルミル（即ち、 $-\text{CHO}$ ）、ヘキシル、ヘキサメチレン、ヒドロキシメチル（即ち、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）、メルカプトメチル（即ち、 $-\text{CH}_2\text{SH}$ ）、メチルチオ（即ち、 $-\text{SCH}_3$ ）、メチルチオメチル（即ち、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$ ）、メトキシ、メトキシカルボニル（即ち、 $\text{CH}_3\text{OCO}-$ ）、ニトロメチル（即ち、 $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ ）、チオカルボニル、トリメチルシリル（即ち、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ ）、t - ブチルジメチルシリル、3 - トリメトキシシリルプロピル（即ち、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、ビニル、ビニリデンなどがある。さらに他の例としては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 脂肪族基は1以上で10以下の炭素原子を含む。メチル基（即ち、 CH_3- ）は C_1 脂肪族基の例である。デシル基（即ち、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$ ）は C_{10} 脂肪族基の例である。

【0028】

前述の通り、本発明は、1以上の光学的に透明な導電層、及び約1～約100の厚さを有する1以上の光学的に透明な中間層を含んでなる透明電極を提供する。光学的に透明な導電層は光学的に透明な中間層に接触していればよく、光学的に透明な導電層は100 S/cm以上の導電率を有するのに対し、光学的に透明な中間層は室温で約 10^{-12} (S/cm) 未満のバルク導電率及び3.5 eV以上のバンドギャップを有する材料からなる。やはり前述の通り、本発明は、1以上の光学的に透明な導電層、及び約1～約100の厚さを有する1以上の光学的に透明な中間層を含んでなる透明電極を含む発光デバイスも提供する。

【0029】

図面を参照すれば、図1は例示的な電子デバイス構造10の側面図を示している。ここに示す略図は一定の尺度で描かれていないことを理解すべきである。電子デバイス10は基板12を含んでいる。基板は、金属、被覆金属、平面化金属、ガラス、プラスチック材料、被覆プラスチック材料、熱可塑性材料、熱硬化性材料、エラストマー材料又はこれらの任意の組合せからなり得る。基板は第1の導電層14に接触している。第1の導電層は1種以上のゼロ原子価金属（例えば、Al、Ag、Auなど）からなり得るか、或いは第1の導電層は1種以上の金属酸化物（例えば、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化インジウム亜鉛など）からなり得るか、或いは第1の導電層は1種以上の導電性有機材料（例えば、PEDOT: PSS）からなり得るか、或いは第1の導電層は上述のものの2種以上を任意の組合せで含み得る（例えば、第1の導電層が2種のゼロ原子価金属及び3種の導電性有機材料を含むが金属酸化物を含まない場合）。さらに別の実施形態では、第1の導電層は2種以上の金属酸化物及び2種の導電性有機材料を含むが、ゼロ原子価金属を含まない。別法として、第1の導電層は、1種以上のゼロ原子価金属、1種以上の金属酸化物及び1種以上の導電性有機材料のそれぞれを任意の組合せで含み得る。第1の導電層は電気活性有機層16に接触している。1以上のかかる電気活性有機層が存在し得ることに注意すべきである。電気活性有機層は中間層18に接触している。中間層は有機材料又は無機材料から形成できる。中間層が有機材料である場合、それはポリマー材料又は小分子化合物であり得る。第2の導電層20が中間層18に接触している。第2の導電層は第1の導電層と同じ材料から形成でき、或いは異なる材料から形成できる。通例、第1の導電層と第2の導電層との間に所要量の電圧を印加することでデバイスを動作させる。

【0030】

2以上の中間層、2以上の電気活性層、2以上の導電層などを他の層と共に有する積層型デバイスを製造することで、各種の構成を実現できる。一般に、各種の層の適当な組合せを用いることで、電子デバイスは性能の向上を示すか、或いは様々な用途に関する規格を満足する。図2は、本発明の別の実施形態に係る電子デバイスの側面図を示している。電子デバイス構造22は1以上の電気活性有機層16を含んでいる。電気活性有機層16

10

20

30

40

50

は中間層 18 に接触している。中間層 18 は導電層 20 に接触している。

【0031】

透明電極を使用する積層型電子デバイスのさらに別の例及び変種は、1以上の金属層、1以上の電荷輸送層、1以上の電荷注入層又はこれらの組合せを追加の層として含んでいる。図3は、電気活性有機層16、金属層26、中間層18及び導電層20を含む積層型/タンデム型デバイス24の一実施形態を示している。図4は、図3に記載した構成の変形例をなす本発明のさらに別の実施形態を示している。電子デバイス28は電気活性有機層16を含み、次いでこれは中間層18に接触しており、次いでこれは金属層26に接触しており、最後にこれは導電層20で被覆されている。金属層26は導電層20と共に導電層として機能することに注意すべきである。かくして、中間層20は導電層20の金属層26部分に接触している。

10

【0032】

図5は、本発明のさらに別の実施形態として別の構成の電子デバイス30を示している。電気活性有機層16は第1の金属層26に接触している。第1の金属層は中間層18に接触しており、次いでこれは第2の金属層26に接触している結果、中間層は2つの金属層の間にサンドイッチされている。第1の金属層及び第2の金属層は、デバイス内において同一の金属又は相異なる金属から形成できる。最後に、第2の金属層は導電層20に接触している。かくして、中間層は導電層20の金属層26部分に接触している。

【0033】

図6は、本発明のさらに別の態様としてさらに別の構成の電子デバイス32を示している。電気活性有機層16は第1の中間層18に接触している。第1の中間層は金属層26に接触しており、次いでこれは第2の中間層18に接触している結果、金属層は2つの中間層の間にサンドイッチされている。最後に、第2の中間層は導電層20に接触している。

20

【0034】

図7は、電子デバイスを製造するために実施される方法段階34を示している。第1の段階36は、中間層を用意することを含む。次いで、番号38で示すように、中間層を導電層で被覆する。かかる被覆は、当技術分野で公知の技法(例えば、熱蒸着、スパッタリングなど)で達成できる。

【0035】

図8は、異なる構成の電子デバイスを製造するために実施される方法段階40を示している。第1の段階42は、基板を用意することを含む。番号44で示すように、基板を第1の導電層で被覆する。次いで、段階46に示すように、第1の導電層を1以上の電気活性有機層で被覆する。次に、48で示すように、電気活性有機層を中間層で被覆する。次いで、段階50に示すように、中間層を第2の導電層で被覆する。各段階の被覆は、同一の技法又は各段階ごとに異なる技法を実施することで達成できる。実施する被覆方法は、選択される材料及び製造すべき最終デバイスに依存するが、当業者にとって自明であろう。

30

【0036】

本発明の一態様は光学的に透明な電極であり、これは電子デバイス中に含まれる。かかる電極は、光学的に透明な導電層及び透明な導電層に接触した中間層を含んでいる。中間層は有機材料、無機材料又はこれらの組合せで形成される。一実施形態では、中間層は、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化バリウム、塩化ナトリウムなどの金属ハロゲン化物、酸化カルシウム、酸化バリウムなどの金属酸化物、及びこれらの組合せからなる群から選択される無機材料である。中間層が有機材料である場合、それはポリマー材料又は非ポリマー材料で形成できる。中間層として使用できる好適なポリマー材料には、例えば、ポリ(- オレフィン)、ポリ(アルケニル芳香族)、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエステル、上述のものの2種以上のコポリマー、及びこれらのブレンドがある。「上述のものの2種以上のコポリマー」とは、コポリマー中に存在する構造単位が記載される個別ポリマーの各々に由来する構造単位を含むこ

40

50

とを意味する。光学的に透明な導電層は１種以上の導電性材料からなる。使用できる導電性材料には、例えば、ゼロ原子価金属（例えば、 Al 、 Ag 、 Au など）、金属酸化物含有材料（例えば、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化インジウム亜鉛など）、導電性有機材料（例えば、 $\text{PEDOT}:\text{PSS}$ ）及びこれらの任意の組合せがある。

【００３７】

一実施形態では、中間層は１種以上のアミン置換ポリマー材料、１種以上のアミン置換非ポリマー材料又はこれらの組合せからなる。アミン置換ポリマー材料は、ホモポリマー、コポリマー（ランダム又はブロックコポリマー）又はこれらの任意の組合せであり得る。一実施形態では、アミン置換ポリマー材料は１以上のアミン基を有し得る。さらに、アミン基はポリマー材料の繰返し単位中に存在していてもよいし、及び／又はポリマー材料の末端基中に存在していてもよい。アミン置換基を有する非ポリマー材料は、有利には、電子デバイスの製造での使用を可能にするように適度に大きい分子量及び十分に低い揮発性を有する材料からなる。

【００３８】

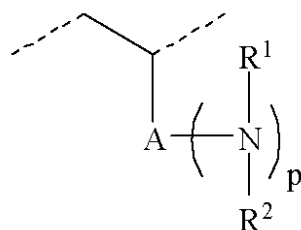
本明細書中で使用するアミン置換基とは、第一級、第二級又は第三級アミンを包含するものである。第二級アミン置換基は、一般式 NHR^1 （式中、 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 脂肪族基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ 芳香族基又は $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ 脂環式基である。）を有する。第三級アミン置換基は、一般式 NR^1R^2 （式中、 R^1 及び R^2 は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 脂肪族基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ 芳香族基又は $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ 脂環式基である。）を有する。

【００３９】

別の実施形態では、アミン置換ポリマー材料は下記の構造式（Ⅰ）を有する繰返し単位を含んでいる。

【００４０】

【化２】



構造（Ⅰ）

式中、 A は芳香族基であり、 R^1 及び R^2 は独立に水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 脂肪族基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ 脂環式基又は $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ 芳香族基であり、「 p 」は１から A 上において置換のために利用できる位置の最大数までの整数である。破線（----）は、ポリマー中の隣接する繰返し単位に対する結合点を表している。

【００４１】

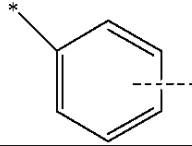
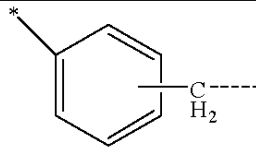
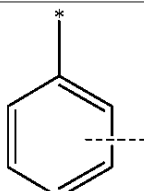
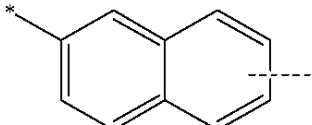
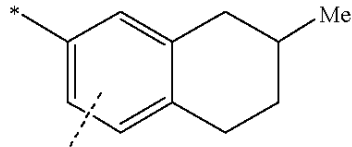
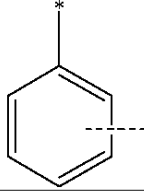
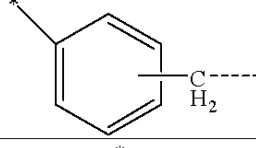
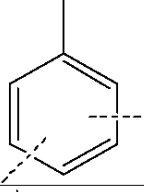
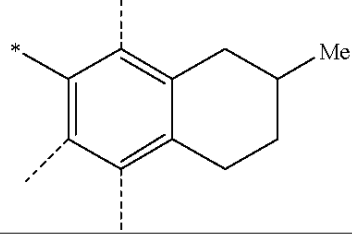
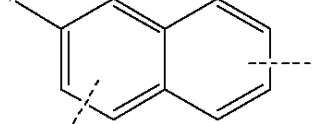
一実施形態では、 NR^1R^2 基はジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基、 NH_2 基又はこれらの任意の組合せの１種であればよく、 A はフェニレン基である。別の実施形態では、 NR^1R^2 基がジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基、 NH_2 基又はこれらの任意の組合せの１種である場合、 A はベンジレン基である。構造式（Ⅰ）で表される好適な基は、下記表１中の例Ⅰ－１～Ⅰ－１０によって例示される。例えば、表１の例Ⅰ－１では、 R^1 及び R^2 は窒素が置換されていない構造式（Ⅰ）を表し、 A 基はフェニル基であり、「 p 」の値は１である。破線（----）は芳香族基に対する窒素原子の結合点を表す一方、* は繰返し単位の炭素原子に対する A 基の結合点を表す。同様にⅠ－２は、 R^1 及び R^2 が窒素をモノアルキル基で置換した構造式（Ⅰ）を表し、 A 基がフェニル基であり、「 p 」の値が１である場合を表している。さらに、表１中の例Ⅰ－３、Ⅰ－４、Ⅰ－５、Ⅰ－９及びⅠ－１０は、窒素原子が脂肪族基で二置換された場合である。Ⅰ－６は窒素原子が脂環式基で二置換された場合であり、Ⅰ－７及びⅠ－８は窒素原子が芳香族基

で二置換された場合である。また、I - 8、I - 9 及び I - 10 は、1 より大きい「p」値で示されるように、芳香族基 A が NR^1R^2 基に対して複数の結合点を有する場合である。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

表 1 構造式 (I) のアミン置換ポリマー材料

例	R ¹	R ²	A	p
I-1	H	H		1
I-2	H	Me		1
I-3	Me	Me		1
I-4	n-ブチル	n-ブチル		1
I-5	i-プロピル	i-プロピル		1
I-6	シクロヘキシル	シクロヘキシル		1
I-7	フェニル	フェニル		1
I-8	トリル	トリル		2
I-9	Me	Me		3
I-10	エチル	エチル		2

10

20

30

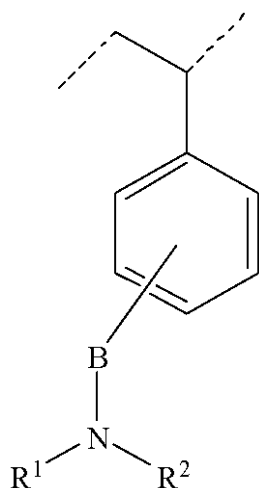
40

50

製造が比較的容易であるという理由のため、ポリスチレン系アミン置換中間層が一般に有益である。かくして、一実施形態では、使用するポリマー材料は下記の一般構造式(II)を有する繰返し単位を含み得る。

【0043】

【化3】



10

20

構造 (II)

構造式(II)中のBは単結合又はスペーサー基或いはこれらの組合せであればよく、 R^1 及び R^2 は互いに独立に水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{30}$ 脂環式基、 $C_3 \sim C_{30}$ 芳香族基又はこれらの任意の組合せからなる。スペーサー基は、脂肪族基、芳香族基、脂肪族基と芳香族基との組合せ、などによって例示される。スペーサー基は、脂肪族基、脂環式基、芳香族基などであってもよい。一実施形態では、スペーサー基は酸素、硫黄、窒素又はリン原子のようなヘテロ原子を含んでいてもよい。スペーサー基の例には、メチレン、エチレン、プロピレン及びブチレンのような $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族基、メチレンオキシ、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、シクロヘキシレンオキシ、シクロヘキシレン及びシクロヘキシリデンのような $C_1 \sim C_{12}$ 脂環式基、などがある。

30

【0044】

一般に容易に製造できるという理由のため、Bがメチレン基であるポリスチレン系中間層が望ましい。例えば、商業的に入手できるポリ(4-クロロメチル)スチレンを、 $NH R^1 R^2$ 又は $(N R^1 R^2)^+ M^-$ (式中、 R^1 及び R^2 は前記に記載した通りであり、 M^+ は金属陽イオンである。)のようなアミン系求核試薬と反応させればよい。金属「M」の非限定的な例には、リチウム、ナトリウム及びカリウムのようなアルカリ金属がある。クロロメチル基中の塩素原子の置換により、構造式(II)を有するポリマー材料が生成される。多種多様なアミン求核試薬が使用できるので、中間層及び電子デバイスを製造するための機能性有機材料として好適な広範囲のアミン置換ポリマー化合物を製造できる。一実施形態では、好適なアミン置換ポリマー材料は、ポリ[(N, N-ジブチルアミノメチル)スチレン]、ポリ[(N, N-ジメチルアミノメチル)スチレン]、ポリ[(N, N-ジプロピルアミノメチル)スチレン]、ポリ[(N, N-エチルメチルアミノメチル)スチレン]及びポリ[(N, N-ジエチルアミノメチル)スチレン]の1種以上である。別の実施形態では、アミン置換ポリスチレンからなる中間層と酸化インジウムスズからなるもののような導電層との組合せは、透明電子デバイスを製造するために特に有用である。

40

【0045】

他の実施形態では、1以上のアミン置換基を有する中間層は、1種以上の重合性モノマーから導かれる構造単位を含んでいる。例示的な重合性モノマーには、特に限定されない

50

が、1以上のアミン置換基を有する炭素環式基、或いは1以上のアミン置換基をもった他の有機基を含んでも又は含まなくてもよい複素環式基を有するビニルモノマーがある。好適なビニルモノマーの非限定的な例には、アミン置換基で置換されたビニルナフタレン、スチレン、ビニリアントラセン、ビニルペンタセン、(1,4-ジエチニル)芳香族化合物(例えば、(1,4-ジエチニル)ベンゼン)及びビニルクリセン、並びにビニルカルバゾール、ビニルキノリン、ビニルビピリジル、ビニルチオフエン及びビニルピリジン、などがある。上述の重合性ビニルモノマーの組合せも使用できる。さらに、重合性モノマーは1以上の架橋性基(例えば、ビニル基、アリル基、スチリル基及びアルキニル基)を含んでいてもよく、これらの基の各々はさらに1以上のアミン置換基を含んでいてもよい。

10

【0046】

上述した中間層は、電子デバイスを製造するために使用できる。透明な中間層は、紫外及び可視吸収技法で測定して3.5 eV以上の光学的バンドギャップを有している。「透明」という用語は、10度以下の入射角で、厚さ約0.5マイクロメートルのデバイスを通して可視波長域の光の50%以上、通常は80%以上、さらに通常は90%以上を透過させることを意味する。本発明の一実施形態では、当技術分野で公知の技術を用いて、1種以上のアミン置換ポリマー材料、1種以上の非ポリマー材料、無機材料又はこれらの組合せを含む被覆組成物を電極表面上に被膜として塗布する。通例は上述の材料を溶解するので、極性溶媒が一般に有益である。極性溶媒の非限定的な例には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、n-ペンタノールなどの脂肪族アルコールがある。こうして形成された電極はさらに、電荷を一層よく移動させることができ、それにより該電極を含むデバイスの効率を高める可能性を有する層を含むことができる。一実施形態では、こうして得られた電極は、例えばELデバイス、光起電(PV)デバイス、センサー、エレクトロクロミックデバイス、電界効果トランジスター、(電気活性材料層とエレクトロクロミックデバイスとの組合せで形成できる)調色可能な照明光源或いはこれらの任意の組合せなどの電子デバイスの製造に使用できる。

20

【0047】

現行の透明電極は、通例、優れた光学的透明度及び良好な導電率を有することから、酸化インジウムスズ(ITO)で形成された導電層からなっている。ITO層は、通常はスパッタリングによって堆積させる。ITOスパッタリングプロセス中に、活性有機層は高エネルギー粒子の衝撃を受けやすい。ITOスパッタリングプロセス中に損傷を受ける可能性を低下させるため、緩衝層が通常使用される。これまで2種の緩衝材料が報告されている。即ち、薄い金属層(例えば、G. Guet al., "Transparent organic light-emitting devices", Appl. Phys. Lett. 68, 2606 (1996)及びP. E. Burrows et al., "Semitransparent cathodes for organic light-emitting devices", J. Appl. Phys. 87, 3080 (2000)によって報告されたMg:Ag)及び有機半導体の薄層(例えば、G. Parthasarathy et al., "A metal-free cathode for organic semiconductor devices", Appl. Phys. Lett. 72, 2138 (1998)によって報告された銅フタロシアニン(CuPc))である。本明細書中に開示される中間層は、一般に電気活性有機層を損傷から保護し、性能の向上したデバイスを与える。非限定的な一例では、本明細書中に記載される中間層を用いて電子ディスプレイデバイスが製造できる。一実施形態では、中間層を電子デバイス中に組み込むことで電極からの電子輸送を向上させることができる。例えば、有機エレクトロルミネセント(「EL」)デバイスは本発明の中間層(例えば、上記に開示した材料の1種)の利益を受けることができる。かかる材料は、導電層の表面上にあって導電層に接触するようにして、デバイスの導電層と有機エレクトロルミネセント層との間に配設される。電気活性有機層は、導電層間に電圧を印加した場合に光を

30

40

50

放出する。中間層は、電気活性有機層に対して明確な界面を形成するか、或いは実質的に純粋な中間層から実質的に純粋な電気活性有機層まで変化する組成をもった連続遷移領域を形成し得る。一実施形態では、中間層は、スピンコーティング、吹付け塗り、漬け塗り、ローラー塗り、インクジェット印刷、グラビアコーティング技法、物理蒸着などを含む方法により、下方に位置する層（例えば、導電層）上に堆積させることができる。

【0048】

有機ELデバイスの透明な第1の導電層は陽極であり得ると共に、一般に四点プローブ技法で測定して100 (S/cm) 以上のバルク導電率を有する材料を含み得る。この目的には、酸化インジウムスズ (ITO) が通例使用される。これは、ITOが光の透過に対して実質的に透明であり、したがって電気活性有機層から放出された光が顕著な減衰なしにITO陽極層を通して脱出することを容易にするからである。「透明」という用語は、10度以下の入射角で、デバイスを通して可視波長域の光の50%以上、通常は80%以上、さらに通常は90%以上を透過させることを意味する。陽極層として使用される他の材料には、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛、酸化亜鉛インジウムスズ、酸化アンチモン及びこれらの混合物がある。

【0049】

製造に際しては、物理蒸着、化学蒸着又はスパッタリング或いは他の方法により、下方に位置する構成要素上に導電層を堆積させることができる。導電層の厚さは、一般に、一実施形態では約10～約500 nm、別の実施形態では約10～約200 nm、さらに別の実施形態では約50～約200 nmの範囲内にある。例えば約50 nm未満の厚さを有する薄くて実質的に透明な金属層を好適な導電層として使用することもできる。かかる例示的な金属には、銀、銅、タングステン、ニッケル、コバルト、鉄、セレン、ゲルマニウム、金、白金、アルミニウム、これらの混合物又はこれらの合金がある。一実施形態では、陽極は実質的に透明な基板（例えば、ガラス又はポリマー材料からなるもの）上に配設される。

【0050】

一般に、第2の導電層は陰極であり得るが、これは負電荷キャリア（電子）を電気活性有機層中に注入する目的に役立つ。一実施形態では、第2の導電層はK、Li、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、Au、In、Sn、Zn、Zr、Sc、Y、ランタニド系列の元素、これらの合金又はこれらの混合物である。第2の導電層を形成するための好適な合金材料は、Ag-Mg、Al-Li、In-Mg、Al-Ca及びAl-Au合金である。金属（例えば、カルシウム）又は非金属（例えば、LiF）の薄層をある種の他の金属（例えば、アルミニウム又は銀）の厚い層で被覆したもののような層状の非合金構造物も使用可能である。第2の導電層は、物理蒸着、化学蒸着又はスパッタリングによって下方に位置する構成要素上に堆積させることができる。

【0051】

さらに、電気活性有機層は正孔及び電子の両方に対する輸送媒体として役立つ。この電気活性有機層中では、励起された化学種が結合して低エネルギー準位に降下し、それと同時に可視域内のEM放射を放出する。電気活性有機材料は、通例、所望の波長範囲内でエレクトロルミネセンスを示すように選択される。

【0052】

電気活性層の厚さは、一般に約10～約300 nmの例示的な範囲内に維持される。電気活性材料は、ポリマー、コポリマー、ポリマーの混合物、又は不飽和結合を有する低分子量有機分子などの有機材料であり得る。かかる材料は一般に非局在化電子系を有しており、それによってポリマー鎖又は有機分子は比較的高い移動度を有する正又は負電荷キャリアを支持するのが通例である。通常の電気活性ポリマーは、ポリ(n-ビニルカルbazol) (「PVK」、約380～500 nmの波長の紫色ないし青色の光を放出する) 及びその誘導体、ポリフルオレン及びポリ(アルキルフルオレン) (例えば、ポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン) (410～550 nm)、ポリ(ジオクチルフルオレン) (436 nmのピークEL発光波長) 又はポリ{9,9-ビス(3,6-ジオキサヘ

10

20

30

40

50

ブチル)フルオレン-2,7-ジイル}(400~550nm))のようなその誘導体、ポリ(パラフェニレン)(「PPP」)及びポリ(2-デシルオキシ-1,4-フェニレン)(400~550nm)やポリ(2,5-ジヘプチル-1,4-フェニレン)のようなその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)(「PPV」)及びジアルコキシ置換PPVやシアノ置換PPVのようなその誘導体、ポリチオフエン及びポリ(3-アルキルチオフエン)やポリ(4,4'-ジアルキル-2,2'-ビチオフエン)やポリ(2,5-チエニレンビニレン)のようなその誘導体、ポリ(ピリジンビニレン)及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、並びにポリキノリン及びその誘導体である。これらのポリマーの混合物又はこれらのポリマーの1種以上及び他のポリマーに基づくコポリマーも、例えば、放出される光の色を調整するために使用できる。

10

【0053】

別の部類の例示的な電気活性材料はポリシランである。ポリシランは、各種のアルキル及び/又はアリール側基で置換された線状のケイ素主鎖ポリマーである。これらは、ポリマー主鎖に沿って非局在化 共役電子を有する準一次元物質である。ポリシランの例は、ポリ(ジ-n-ブチルシラン)、ポリ(ジ-n-ペンチルシラン)、ポリ(ジ-n-ヘキシルシラン)、ポリ(メチルフェニルシラン)及びポリ{ビス(p-ブチルフェニル)シラン}などである。これらのポリシランは、一般に約320~約420nmの範囲内の波長を有する光を放出する。

【0054】

多数の芳香族単位を含むと共に、例えば約5000未満の分子量を有する有機材料も、電気活性材料として適用できる。かかる物質の例は1,3,5-トリス{n-(4-ジフェニルアミノフェニル)フェニルアミノ}ベンゼンであり、これは380~500nmの波長範囲内の光を放出する。電気活性有機層はまた、フェニルアントラセン、テトラアリーリエテン、クマリン、ルブレン、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン又はこれらの誘導体のような低分子量有機分子からも形成できる。これらの材料は、一般に約520nmの最大波長を有する光を放出する。さらに他の有利な材料は、415~457nmの波長範囲内の光を放出するアルミニウムアセチルアセトネートやガリウムアセチルアセトネートやインジウムアセチルアセトネート及び420~433nmの範囲内の光を放出するアルミニウム-(ピコリルメチルケトン)-ビス{2,6-ジ(t-ブチル)フェノキシド}やスカンジウム-(4-メトキシ-ピコリルメチルケトン)-ビス(アセチルアセトネート)のような低分子量の金属有機錯体である。白色光用途のためには、有益な電気活性有機材料は例えば青緑色波長の光を放出するものである。

20

30

【0055】

可視波長範囲内の光を放出すると共に、本発明の技術で利用できる他の電気活性有機材料は、U. Mitschke and P. Bauerle, "The Electroluminescence of Organic Materials", J. Mater. Chem., Vol. 10, pp. 1471-1507 (2000) (その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす)に開示されているトリス(8-キノリノラト)アルミニウム及び他の物質のような8-ヒドロキシキノリンの有機金属錯体である。本発明のEL層中で使用できる追加の例示的な有機材料には、Akcelrudが "Electroluminescent Polymers", Progress in Polymer Science, Vol. 28 (2003), pp. 875-962 (その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす)に開示したのがある。これらの材料は、電気活性を示すことが当技術分野で知られ又はそれを示すことが予想される構造又は構造単位と、デバイス性能を高める他の機能(例えば、正孔輸送、電子輸送、電荷輸送及び電荷閉込めなど)を果たすことが知られ又は果たすことが潜在的に予想される構造との様々な組合せを含む構造を有するポリマー材料を含み得る。

40

【0056】

2以上の電気活性有機層を順次に重ねて形成してもよいことに注意すべきである。各層は異なる波長範囲内の光を放出する異種の電気活性有機材料を含み得る。

50

【 0 0 5 7 】

さらに、例示的な E L デバイスの効率をさらに高めるため、1 以上の追加層を発光デバイス中に含めることができる。例えば、追加層は E L 層中への正電荷（「正孔」）の注入及び／又は輸送を向上させるために役立ち得る。これらの層の各々の厚さは、通例、500 nm 未満、通常は 100 nm 未満に保たれる。これらの追加層用の好適な材料は、若干の例を挙げれば、低分子量ないし中分子量（例えば、分子量約 2000 未満）の有機分子、ポリスチレンスルホン酸をドーブしたポリ（3，4 - エチレンジオキシチオフェン）（「PEDOT：PSS」）及びポリアニリンである。これらは、吹付け塗り、漬け塗り、物理蒸着又は化学蒸着或いは他の方法のような通常の方法により、デバイスの製造中に適用できる。本発明の一実施形態では、所定の順方向バイアスの下で一層高い注入電流を得るため及び／又はデバイスの破損までに一層高い最大電流を得るため、陽極層と E L 層との間に正孔注入向上層を導入できる。このようにすれば、正孔注入向上層は陽極からの正孔の注入を容易にする。正孔注入向上層用の例示的な材料は、米国特許第 5，998，803 号（その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす）に開示されているもののようなアリーレン系化合物である。特定の例には、3，4，9，10 - ペリレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド及びビス（1，2，5 - チアジアゾロ） - p - キノビス（1，3 - ジチオール）がある。

10

【 0 0 5 8 】

例示的な E L デバイスはさらに、正孔注入向上層と E L 層との間に配設された正孔輸送層を含み得る。正孔輸送層は正孔を輸送すると共に電子の輸送をブロックする結果、正孔及び電子が E L 層中で実質的に最適に結合する。正孔輸送層用の例示的な材料には、若干の例を挙げれば、トリアリールジアミン、テトラフェニルジアミン、芳香族第三アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、及びポリチオフェンがある。

20

【 0 0 5 9 】

他の実施形態では、例示的な E L デバイスはさらに、追加層として「電子注入及び輸送向上層」を含み得る。かかる層は、電子供与材料と E L 層との間に配設できる。電子注入及び輸送向上層として使用される典型的な材料には、トリス（8 - キノリノラト）アルミニウムのような有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体及びニトロ置換フルオレン誘導体などがある。

30

【 0 0 6 0 】

一実施形態では、電気活性材料は、母材ポリマーとして役立ち得るポリマー材料と混合することもできる。一般に、公知ポリマー材料の任意のものが使用できる。

【 0 0 6 1 】

電気活性材料はさらに、蛍光染料又はりん光染料の 1 種以上を含み得る。発光デバイスはさらに、例えば米国特許第 6，847，162 号に開示されているもののような、少なくとも蛍光層及び／又はりん光層を有する 1 以上のホトルミネセント（「PL」）層を含み得る。

【 0 0 6 2 】

本明細書中に前述したようにして形成した中間層は、有機光起電デバイス、光検出器、ディスプレイデバイス及び有機発光デバイスのような電子デバイスを製造するために有用である。ディスプレイデバイスは、ビジュアルサインを生み出すために使用されるデバイスで例示される。即ち、一実施形態では、中間層は複数の電子デバイスを含むディスプレイユニットを含んでなる装置を製造するために有用である。これらの電子デバイスは、一般に第 1 の導電層、第 2 の導電層、中間層及び電気活性材料層を含んでいる。一実施形態では、第 1 及び第 2 の導電層の少なくとも一方が透明であり得る。別の実施形態では、電子デバイス中に存在するすべての層が透明である。透明電極とは、一実施形態では約 90 % 以上、別の実施形態では 95 % 以上の光透過率を有する電極を意味する。電極と隣接する E L 活性材料との間の界面を横切る効率的な電子輸送から利益を受けることができる別

40

50

のタイプの電子デバイスは光起電（「P V」）セルである。

【0063】

本発明のさらに別の実施形態は、電子デバイスの動作方法を包含する。かかる方法は、電子デバイスに電界又は光エネルギーを印加して電気エネルギー及び光エネルギーの間で変換を行うことを含んでなる。この例示的な方法では、電子デバイスは第1の導電層、第2の導電層、中間層及び電気活性材料層を有している。

【実施例】

【0064】

以下の実施例では、ポリスチレンスルホネートをドーブしたポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン（PEDOT：PSS）は、Bayer Corporationから Baytron（登録商標）Pの商品名で購入した。緑色発光ポリマー（LEP）は、Dow Chemical Companyから Lumation（登録商標）1304の商品名で入手した。ポリ（（N，N-エチルメチルアミノメチル）スチレン）（PS-アミン）は以下のようにして合成した。ポリ（3-クロロメチル）スチレンとポリ（4-クロロメチル）スチレンとの異性体混合物（2グラム、13.2ミリモル）及びN-エチルメチルアミン（CAS No. 624-78-2、11.8グラム、200ミリモル）を25ミリリットルのトルエンに溶解した溶液を室温で5日間攪拌した。沈殿した固体を含むスラリーである反応混合物を分液漏斗に移し、トルエンで希釈した。有機相を1重量% NaOH水溶液で2回洗い、水で2回洗い、溶媒を真空下で除去した。粘着性の白色固体残留物をメタノールに溶解し、ブレンダー内で水中に沈殿させた。集めた固体を風乾し、次いで50の真空オープン内で乾燥することで、ポリ（（N，N-エチルメチルアミノメチル）スチレン）生成物を得た。フッ化ナトリウム（99%）はAldrich社から購入し、受け入れたままで使用した。すべての酸化インジウムスズ（ITO）被膜は、CVC601スパッターツールを用いて 1×10^{-6} トルの基底圧で堆積させた。ITOのDCマグネトロンスパッタリングは、30標準立方センチメートル（sccm）のアルゴン（Ar）及び8.5 sccmのO₂を使用しながら0.7 mmトルの圧力で実施した。スパッター電力密度は18.3ワット/平方インチであった。試料を電氣的に接地し、加熱せず、スパッターターゲットから1インチ離れた位置に配置した。均一なITO被膜を得るため、堆積プロセス全体を通じて基板を（4秒/サイクルで）絶えず回転させた。以下の実験では、スパッターしたITO層の厚さは110 nmであった。ITOは11分間堆積させたので、約1.7 /秒の堆積速度に相当していた。堆積したままで、ITO被膜は約45オーム/平方のシート抵抗を示した。光透過率は、Ocean Optics USB2000小形光ファイバー分光計を用いて測定した。デバイス性能は、電流-電圧-輝度（I-V-L）特性及びエレクトロルミネセンススペクトルを測定することで特徴づけた。輝度計（Minolta LS-110）で較正したホットダイオードを用いて輝度を（カンデラ/平方メートル（cd/m²）単位で）測定した。各デバイスに関し、そのI-V-Lデータから、（カンデラ/アンペア（cd/A）単位で測定した）効率を（ミリアンペア/平方センチメートル（mA/cm²）単位で測定した）電流密度の関数としてプロットしたグラフを得た。

【0065】

比較例1：110 nmのITO層からなる透明電極の形成

以下のようにしてITO電極を形成した。使用に先立ち、石英基板をアセトン及びイソプロパノールで洗浄した。次いで、基板上に110 nmのITO層をスパッターした。様々な波長におけるITO層の透過率を表1にまとめて示す。

【0066】

実施例1：PS-アミン/ITO二層からなる透明電極の形成

以下のようにしてPS-アミン/ITO二層電極を形成した。使用に先立ち、石英基板をアセトン及びイソプロパノールで洗浄した。空気中においてLEP上にPS-アミン層をその1-ブタノール溶液からスピンコートし、次いで90で30分間ベークした。PS-アミン層は、機械的及び光学的プロフィロメトリの両方で測定して約5~8 nm

の厚さを有していた。次いで、P S - アミン層上に110 nmのI T O層をスパッターした。様々な波長におけるP S - アミン / I T O二層電極の光透過率を表1にまとめて示す。

【0067】

実施例2：Na F / I T O二層からなる透明電極の形成

以下のようにしてNa F / I T O二層電極を形成した。使用に先立ち、石英基板をアセトン及びイソプロパノールで洗浄した。次いで、公称的に1 ppm未満の水分及び酸素を含むアルゴンで満たしたグローブボックス内に基板を移した。次に、 2×10^{-6} トルの基底圧で積層基板上に4 nmのフッ化ナトリウム層を熱蒸着した。試料を短時間だけ周囲条件(24℃、相対湿度42%)に暴露した後、I T O堆積室内に移した。空気への暴露時間を最小にするように注意を払った。次いで、Na F層上に110 nmのI T O層をスパッターした。Na F / I T O二層の光透過率を表1にまとめて示す。

【0068】

【表2】

表1 様々な波長での透明電極の光透過率

波長 (nm)	光透過率 (%)		
	比較例1	実施例1	実施例2
350	45.55	45.47	45.33
400	80.81	80.89	80.34
450	95.22	95.13	94.60
500	93.87	93.79	93.61
550	90.04	90.07	90.24
600	86.73	86.71	86.58
700	83.72	83.76	83.89
800	83.36	83.37	82.03

比較例2：裸のI T O電極を陰極とする透明O L E Dの製造

裸のI T O陰極を有する透明O L E Dを以下のようにして製造した。I T Oで予備被覆したガラスを基板として使用した。スピンコーティングにより、紫外線 - オゾン処理I T O基板上に60 nmのP E D O T : P S S層を堆積させ、次いで空気中において180℃で1時間バークした。次に、周囲条件下においてP E D O T : P S S層上に緑色L E P (L u m a t i o n (登録商標) 1304)の層を空気中でスピンコートした。L E P層は、機械的プロフィロメトリーで測定して65 nmの厚さを有していた。次に、実施例1に記載したようにして、L E P上に110 nmのI T O電極を施工した。この例では、L E PとI T O層との間にP S - アミン中間層が配設されていないことを強調しておきたい。図9は、比較例2のデバイスが400 ~ 800 nmの波長を有する放射に対して実質的に透明であることを示している。図10は、比較例2のデバイスが電気エネルギーを光エネルギーに変換する効率が悪いことを示している。

【0069】

実施例3：P S - アミン / I T O二層を陰極とする透明O L E Dの製造

P S - アミン / I T O二層陰極を有する透明O L E Dを以下のようにして製造した。I T Oで予備被覆したガラスを基板として使用した。スピンコーティングにより、紫外線 -

オゾン処理ITO基板上に60nmのPEDOT:PSS層を堆積させ、次いで空気中において180℃で1時間バークした。次に、周囲条件(24℃、相対湿度42%)下においてPEDOT:PSS層上に緑色LEP(Lumation(登録商標)1304)の層を空気中でスピコートした。LEP層は、機械的プロフィロメトリーで測定して80nmの厚さを有していた。次に、実施例1に記載したようにして、LEP上にPS-アミン/ITO二層電極を施工した。図11は、実施例3のデバイスが400~800nmの波長を有する放射に対して実質的に透明であることを示している。図12は、実施例3のデバイスが比較例2のデバイスに比べて電気エネルギーを光エネルギーに変換する効率が良いことを示している。

【0070】

実施例4: NaF/ITO二層陰極を有する透明OLEDの製造

NaF/ITOを有する透明OLEDを以下のようにして製造した。ITOで予備被覆したガラスを基板として使用した。スピコーティングにより、紫外線-オゾン処理ITO基板上に60nmのPEDOT:PSS層を堆積させ、次いで空気中において180℃で1時間バークした。次に、周囲条件(24℃、相対湿度35%)下においてPEDOT:PSS層上に緑色LEP(Lumation(登録商標)1304)の層を空気中でスピコートした。LEP層は、機械的プロフィロメトリーで測定して70nmの厚さを有していた。次いで、公称的に1ppm未満の水分及び酸素を含むアルゴンで満たしたグローブボックス内に基板を移した。次に、実施例2に記載したようにして、LEP上にNaF(4nm)/ITO(110nm)二層電極を施工した。図13は、実施例4のデバイスが400~800nmの波長を有する放射に対して実質的に透明であることを示している。図14は、実施例4のデバイスが比較例2のデバイスに比べて電気エネルギーを光エネルギーに変換する効率が良いことを示している。

【0071】

PS-アミン(実施例1及び3)及びNaF(実施例2及び4)の使用は、二層電極並びにかかる二層電極を陰極とする裸のITO層を有する比較例1及び2のデバイスに比べて同等の透過率を示すことから見て光学的性能に影響を及ぼさなかった。PS-アミン(実施例3)及びNaF(実施例4)の使用は、PS-アミンもNaFも含まない比較例2のデバイスに比べて顕著に向上した効率を有する透明OLEDを与える。

【0072】

以上、本明細書中には本発明の若干の特徴のみを例示し説明してきたが、当業者には多くの修正及び変更が想起されるであろう。したがって、特許請求の範囲は本発明の真の技術思想の範囲内に含まれるすべてのかかる修正及び変更を包括することを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】例示的な電子デバイス構造の側面図である。

【図2】別の例示的な電子デバイス構造の側面図である。

【図3】例示的な積層型/タンデム型電子デバイス構造の側面図である。

【図4】図3に示した積層型/タンデム型電子デバイス構造の例示的な変形例の側面図である。

【図5】電子デバイスの例示的な構造のさらに別の実施形態を示している。

【図6】電子デバイスの例示的な構造のさらに別の実施形態を示している。

【図7】例示的な電子デバイス構造を形成するための例示的な方法段階を示している。

【図8】別の例示的な構成の電子デバイス構造を形成するための例示的な方法段階を示している。

【図9】比較例2に記載した方法で製造された裸のITO陰極を有する透明OLEDの光透過率を波長の関数として示している。

【図10】比較例2に記載した方法で製造された裸のITO陰極を有する透明OLEDの効率を電流密度特性の関数として示している。

10

20

30

40

50

【図 1 1】実施例 3 に記載した方法で製造された P S - アミン / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の光透過率を波長の関数として示している。

【図 1 2】実施例 3 に記載した方法で製造された P S - アミン / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の効率を電流密度特性の関数として示している。

【図 1 3】実施例 4 に記載した方法で製造された N a F / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の光透過率を波長の関数として示している。

【図 1 4】実施例 4 に記載した方法で製造された N a F / I T O 二層陰極を有する透明 O L E D の効率を電流密度特性の関数として示している。

【符号の説明】

【 0 0 7 4 】

- 1 0 電子デバイス
- 1 2 基板
- 1 4 第 1 の導電層
- 1 6 電気活性有機層
- 1 8 中間層
- 2 0 第 2 の導電層
- 2 6 金属層

10

【図 1】

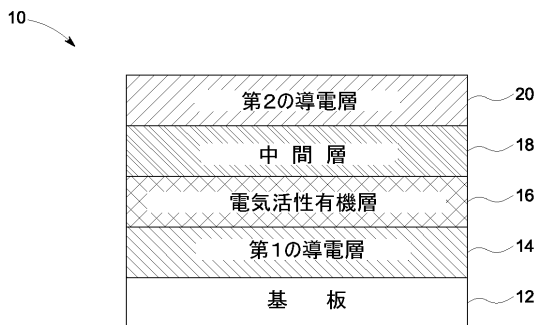


FIG. 1

【図 2】

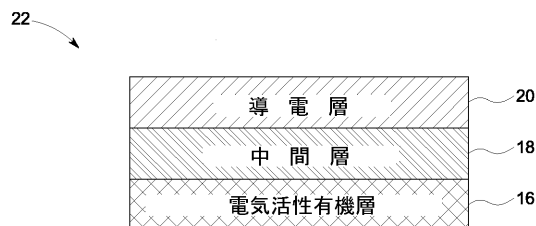


FIG. 2

【図 3】

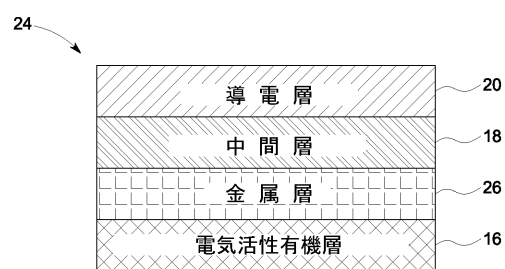


FIG. 3

【図 4】

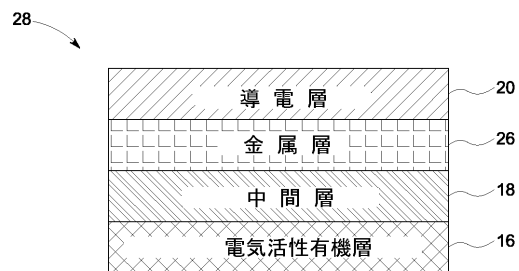


FIG. 4

【図 5】

30

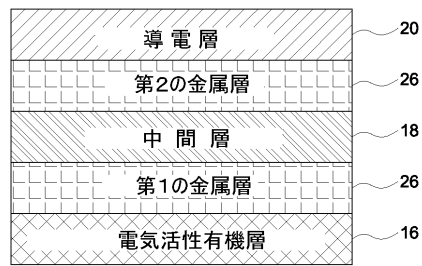


FIG. 5

【図 6】

32

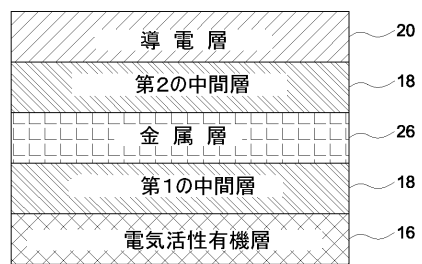


FIG. 6

【図 7】

34

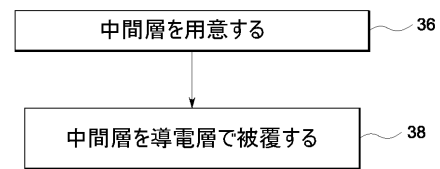


FIG. 7

【図 8】

40

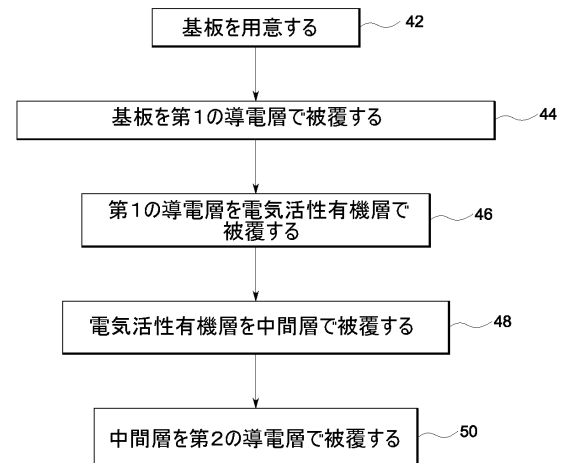


FIG. 8

【図 9】

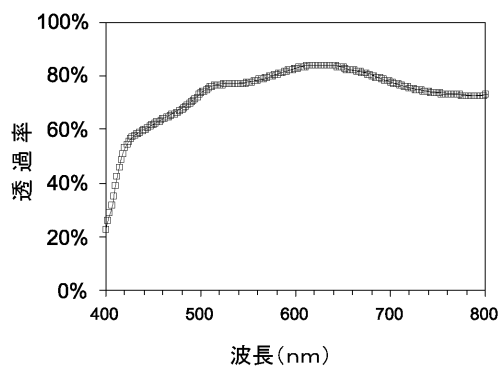


FIG. 9

【図 11】

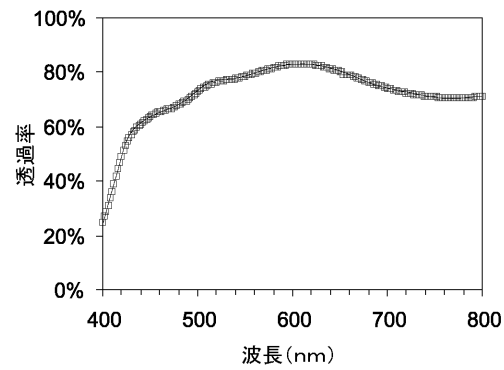


FIG. 11

【図 10】

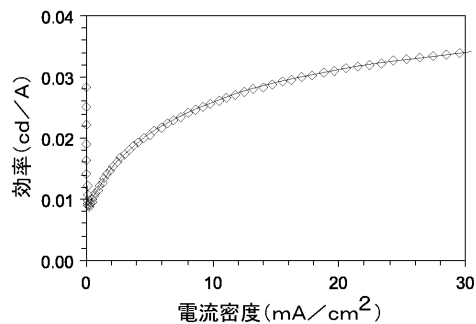


FIG. 10

【図 12】

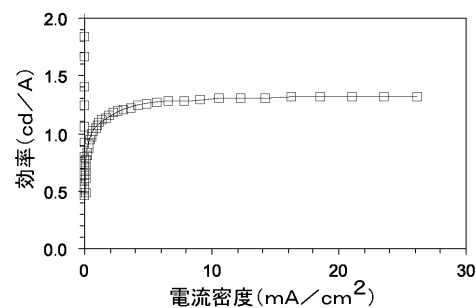


FIG. 12

【図 13】

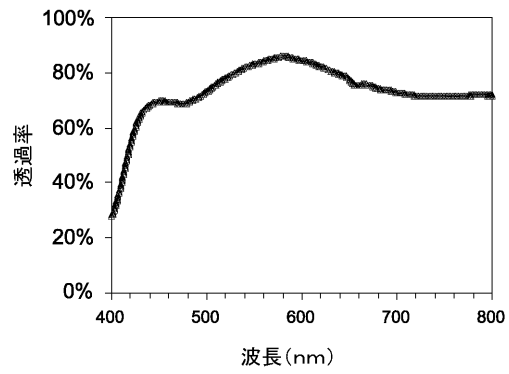


FIG. 13

【図 14】

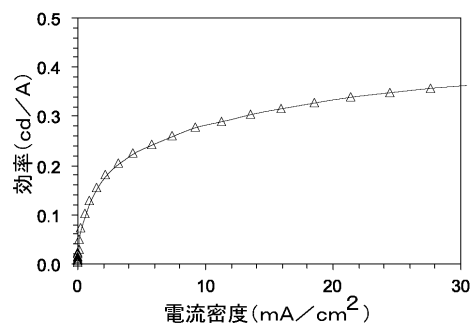


FIG. 14

フロントページの続き

- (72)発明者 リュ, ジ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、セイジモント・コート、1265番
- (72)発明者 セラ, ジェイムズ・アンソニー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12065、クリフトン・パーク、レース・レーン、30番
- (72)発明者 ヤン, ミン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12019、ボールストン・レイク、ギルダー・プレイス、7番
- (72)発明者 ダッガル, アニル・ラジ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、アロゴンクイン・ロード、2322番
- (72)発明者 ハーゾグ, マイケル・スコット
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12186、ヴァーヒースヴィル、ノース・グランドビュー・テラス、27番
- (72)発明者 ロゴジェヴィック, スヴェトラナ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、アパートメント・703、ヒルサイド・アベニュー、1200番
- (72)発明者 パーササラシー, ガウタム
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12866、サラトガ・スプリングス、ダブリン・スクエア・レーン、7番

審査官 大森 伸一

- (56)参考文献 特開2003-087502(JP, A)
特開2002-246184(JP, A)
特表2005-531915(JP, A)
特表2005-524964(JP, A)
特開2004-327090(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/28
H01L 51/50
H05B 33/10