

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-143243

(P2017-143243A)

(43) 公開日 平成29年8月17日(2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14 B	3 K 1 0 7
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	H 0 5 B 33/22 B	
	H 0 5 B 33/22 D	
	C 0 9 K 11/06 6 4 5	
	C 0 9 K 11/06 6 6 0	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 41 頁)		

(21) 出願番号	特願2016-222187 (P2016-222187)	(71) 出願人	513283512
(22) 出願日	平成28年11月15日 (2016.11.15)		ザ レジェンツ オブ ザ ユニバーシテ
(31) 優先権主張番号	62/255, 820		ィ オブ ミシガン
(32) 優先日	平成27年11月16日 (2015.11.16)		アメリカ合衆国 ミシガン 4 8 1 0 9 -
(33) 優先権主張国	米国 (US)		2 5 9 0 アン アーバー セカンド フ
(31) 優先権主張番号	62/336, 821		ロアー ヒューロン パークウェイ 1 6
(32) 優先日	平成28年5月16日 (2016.5.16)		0 0
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107515
(31) 優先権主張番号	62/402, 463		弁理士 廣田 浩一
(32) 優先日	平成28年9月30日 (2016.9.30)	(74) 代理人	100107733
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 流 良広
(31) 優先権主張番号	15/347, 371	(74) 代理人	100115347
(32) 優先日	平成28年11月9日 (2016.11.9)		弁理士 松田 奈緒子
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100163038
			弁理士 山下 武志

最終頁に続く

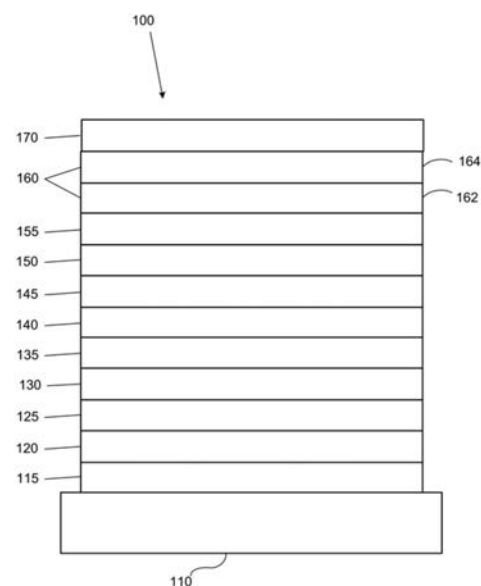
(54) 【発明の名称】 有機電界発光材料及びデバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機発光デバイスの寿命を延長する。

【解決手段】 発光層 1 3 5 が、ホスト材料、第 1 の発光ドーパント、及び第 2 のドーパントを有する有機発光デバイス 1 0 0。第 2 のドーパントは、発光層の 2 ~ 1 0 体積%で提供される励起エネルギー状態マネージングドーパントであり、ホスト及び第 1 のドーパントの両方の最低三重項状態エネルギーレベル T_1 よりも高く、且つ第 1 のドーパントの多重励起エネルギーレベル T^* よりも低い最低三重項状態エネルギーレベル T_M を有する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードと、
カソードと、

前記アノードと前記カソードと間に配置され、発光層を含む有機層とを含む有機発光デバイスであって、

前記発光層が、ホスト、第 1 のドーパント、及び第 2 のドーパントを含み、

前記第 1 のドーパントが、発光ドーパントであり、前記第 2 のドーパントが、励起エネルギー状態マネージングドーパントであり、

前記第 2 のドーパントが、前記発光層の 2 ～ 10 体積％を構成し、

前記第 2 のドーパントが、前記ホスト及び前記第 1 のドーパントの両方の最低三重項状態エネルギーレベルよりも高く、且つ前記第 1 のドーパントの多重励起エネルギーレベルよりも低い最低三重項状態エネルギーレベルを有することを特徴とする有機発光デバイス。

10

【請求項 2】

前記第 1 のドーパントが、500 nm 未満の波長の光を発する請求項 1 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 3】

前記第 1 のドーパントが、燐光発光体である請求項 2 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 4】

前記第 1 のドーパントが、熱活性化遅延蛍光発光体である請求項 2 に記載の有機発光デバイス。

20

【請求項 5】

前記第 2 のドーパントが、前記発光層の 6 体積％以下を構成する請求項 2 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 6】

前記第 2 のドーパントが、前記発光層の 3 体積％以下を構成する請求項 2 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 7】

前記第 2 のドーパントが、前記発光層における領域であって、前記発光層内で最も高い励起子密度を有する領域に位置する請求項 2 に記載の有機発光デバイス。

30

【請求項 8】

前記発光層（EML）と前記アノードとの間に設けられ、前記 EML と直接接触し、HTL/EML 界面を形成するホール輸送層（HTL）と、

前記 EML と前記カソードとの間に設けられ、前記 EML と直接接触し、ETL/EML 界面を形成する電子輸送層（ETL）と、

を更に含み、

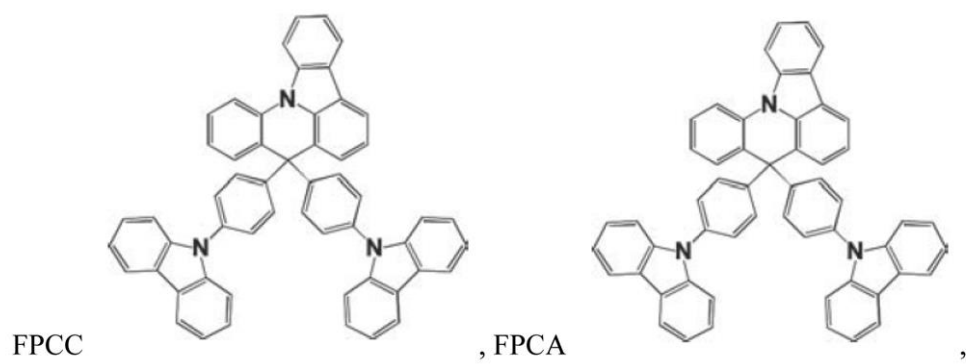
前記第 1 のドーパントが、線形的勾配を有する濃度レベルで前記発光層に存在し、前記線形的勾配を有する濃度レベルは、前記 HTL/EML 界面で最大濃度レベルであり、前記 ETL/EML 界面で最低濃度レベルである請求項 2 に記載の有機発光デバイス。

40

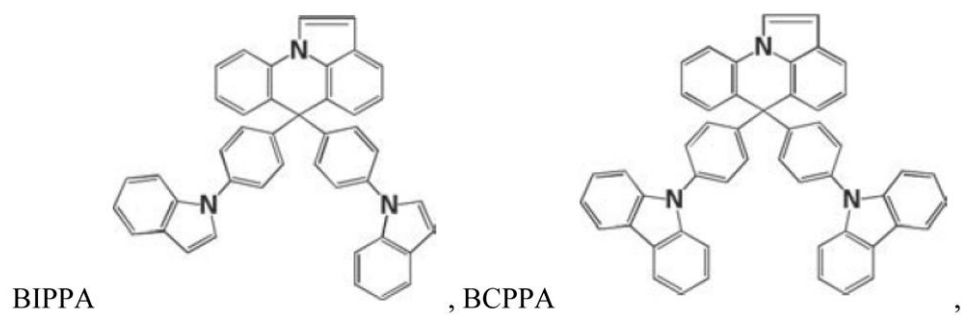
【請求項 9】

前記第 2 のドーパントが、下記からなる群から選択される請求項 2 に記載の有機発光デバイス。

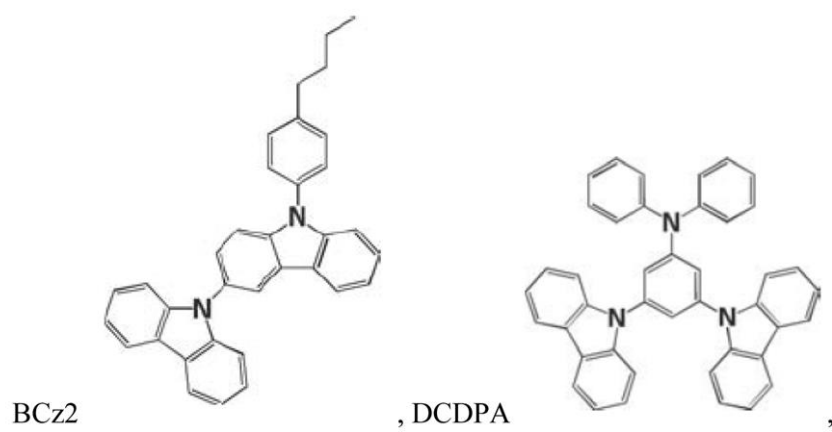
【化 1】



10

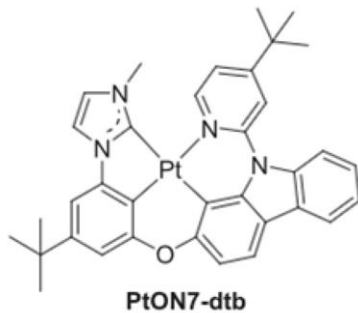
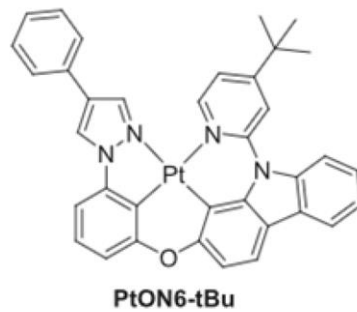
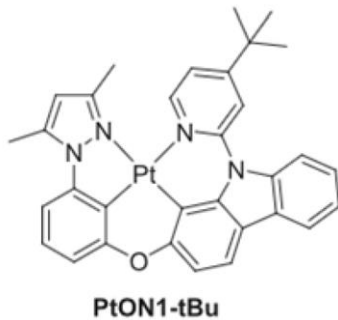
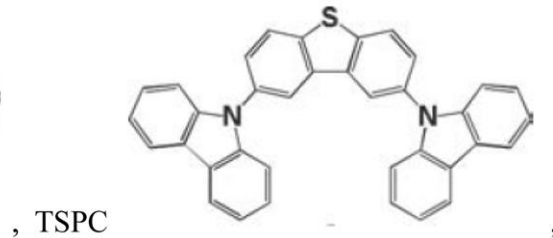
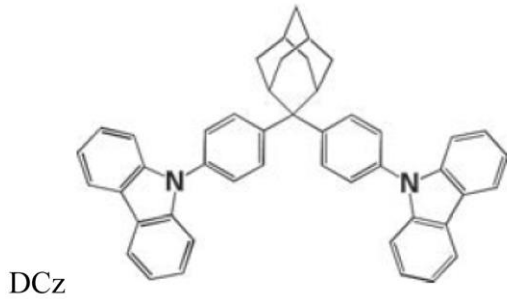
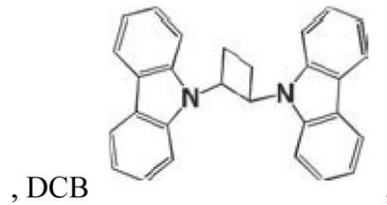
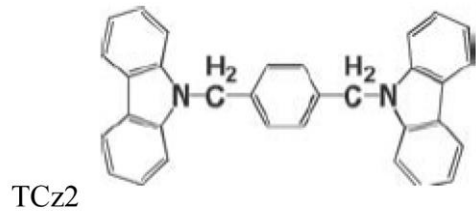


20



30

【化 2】



【請求項 10】

前記有機層が、ブロッキング層を更に含む請求項 1 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 11】

前記有機層が、電荷輸送層を更に含む請求項 1 に記載の第 1 の有機発光デバイス。

【請求項 12】

前記第 1 の有機発光デバイスが、消費者製品、電子コンポーネントモジュール、有機発光デバイス、及び照明パネルからなる群から選択されるデバイスに組み込まれる請求項 1 に記載の有機発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、その開示内容の全体を参照によって援用する、2015年11月16日出願の米国仮出願第 62/255,820 号、2016年5月16日出願の米国仮出願第 62/336,821 号、及び 2016年9月30日出願の米国仮出願第 62/402,463

10

20

30

40

50

号に対する優先権を主張するものである。

【0002】

政府の権利

本発明は、エネルギー省によって授与された契約番号DOE DE-EE0007077、及びアメリカ空軍によって授与された契約番号FA9550-14-1-0245の下に政府の支援によって成された。政府は、本発明において一定の権利を有する。

【0003】

共同研究契約の当事者

特許請求されている発明は、大学・企業の共同研究契約の下記の当事者：University of Michigan、Princeton University、University of Southern California、及びUniversal Display Corporationの理事らの1又は複数によって、その利益になるように、及び／又は関連して為されたものである。該契約は、特許請求されている発明が為された日付以前に発効したものであり、特許請求されている発明は、該契約の範囲内で行われる活動の結果として為されたものである。

【0004】

本発明は、有機発光デバイス（OLED）に関し、より詳細には、比較的高い性能及び寿命を、OLEDの各種タイプ及びコンポーネントに提供する配列及び技術に関する。

【背景技術】

【0005】

有機材料を利用する光電子デバイスは、いくつもの理由から、次第に望ましいものとなりつつある。そのようなデバイスを作製するために使用される材料の多くは比較的安価であるため、有機光電子デバイスは無機デバイスを上回るコスト優位性の可能性を有する。加えて、柔軟性等の有機材料の固有の特性により、該材料は、フレキシブル基板上での製作等の特定用途によく適したものとなり得る。有機光電子デバイスの例は、有機発光ダイオード／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を含む。OLEDについて、有機材料は従来の材料を上回る性能の利点を有し得る。例えば、有機発光層が光を放出する波長は、概して、適切なドーパントで容易に調整され得る。

【0006】

OLEDはデバイス全体に電圧が印加されると光を放出する薄い有機膜を利用する。OLEDは、フラットパネルディスプレイ、照明及びバックライティング等の用途において使用するためのますます興味深い技術となりつつある。数種のOLED材料及び構成は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、特許文献1、特許文献2及び特許文献3において記述されている。

【0007】

リン光性発光分子の1つの用途は、フルカラーディスプレイである。そのようなディスプレイの業界標準は、「飽和（saturated）」色と称される特定の色を放出するように適合された画素を必要とする。特に、これらの標準は、飽和した赤色、緑色及び青色画素を必要とする。或いは、OLEDは、白色光を照射するように設計することができる。従来の、白色バックライトからの液晶ディスプレイ発光は、吸収フィルターを用いてフィルタリングされ、赤色、緑色、及び青色発光を生成する。同様の技術は、OLEDでも用いられることができる。白色OLEDは、単一のEMLデバイス又は積層体構造のいずれかであることができる。色は、当技術分野において周知のCIE座標を使用して測定することができる。

【0008】

緑色発光分子の一例は、下記の構造：

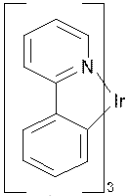
10

20

30

40

【化 1】



を有する、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と表示されるトリス（２－フェニルピリジン）イリジウムである。

【０００９】

この図面及び本明細書における後出の図面中で、本発明者らは、窒素から金属（ここでは Ir ）への配位結合を直線として描写する。

10

【００１０】

本明細書において使用される場合、用語「有機」は、有機光電子デバイスを製作するために使用され得るポリマー材料及び小分子有機材料を含む。「小分子」は、ポリマーでない任意の有機材料を指し、且つ「小分子」は実際にはかなり大型であってよい。小分子は、いくつかの状況において繰り返し単位を含み得る。例えば、長鎖アルキル基を置換基として使用することは、「小分子」クラスから分子を排除しない。小分子は、例えばポリマー骨格上のペンダント基として、又は該骨格の一部として、ポリマーに組み込まれてもよい。小分子は、コア部分上に構築された一連の化学的シェルからなるデンドリマーのコア部分として役立つこともできる。デンドリマーのコア部分は、蛍光性又はリン光性小分子発光体であってよい。デンドリマーは「小分子」であってよく、OLEDの分野において現在使用されているデンドリマーはすべて小分子であると考えられている。

20

【００１１】

本明細書において使用される場合、「上部」は基板から最遠部を意味するのに対し、「底部」は基板の最近部を意味する。第一層が第二層「の上に配置されている」と記述される場合、第一層のほうが基板から遠くに配置されている。第一層が第二層「と接触している」ことが指定されているのでない限り、第一層と第二層との間に他の層があってもよい。例えば、間に種々の有機層があるとしても、カソードはアノード「の上に配置されている」と記述され得る。

【００１２】

本明細書において使用される場合、「溶液プロセス可能な」は、溶液又は懸濁液形態のいずれかの液体媒質に溶解、分散若しくは輸送することができ、及び／又は該媒質から堆積することができるという意味である。

30

【００１３】

配位子は、該配位子が発光材料の光活性特性に直接寄与していると考えられる場合、「光活性」と称され得る。配位子は、該配位子が発光材料の光活性特性に寄与していないと考えられる場合には「補助」と称され得るが、補助配位子は、光活性配位子の特性を変化させることができる。

【００１４】

本明細書において使用される場合、当業者には概して理解されるであろう通り、第一の「最高被占分子軌道」(HOMO)又は「最低空分子軌道」(LUMO)エネルギー準位は、第一のエネルギー準位が真空エネルギー準位に近ければ、第二のHOMO又はLUMOエネルギー準位「よりも大きい」又は「よりも高い」。イオン化ポテンシャル(IP)は、真空準位と比べて負のエネルギーとして測定されるため、より高いHOMOエネルギー準位は、より小さい絶対値を有するIP(あまり負でないIP)に相当する。同様に、より高いLUMOエネルギー準位は、より小さい絶対値を有する電子親和力(EA)(あまり負でないEA)に相当する。上部に真空準位がある従来のエネルギー準位図において、材料のLUMOエネルギー準位は、同じ材料のHOMOエネルギー準位よりも高い。「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図の上部に近いように思われる。

40

50

【0015】

本明細書において使用される場合、当業者には概して理解されるであろう通り、第一の仕事関数がより高い絶対値を有するならば、第一の仕事関数は第二の仕事関数「よりも大きい」又は「よりも高い」。仕事関数は概して真空準位と比べて負数として測定されるため、これは「より高い」仕事関数が更に負であることを意味する。上部に真空準位がある従来のエネルギー準位図において、「より高い」仕事関数は、真空準位から下向きの方向に遠く離れているものとして例証される。故に、HOMO及びLUMOエネルギー準位の定義は、仕事関数とは異なる慣例に準ずる。

【0016】

OLEDについての更なる詳細及び上述した定義は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる特許文献4において見ることができる。

10

【発明の概要】

【0017】

本発明者らは、デバイス寿命の延長、特に、500nm以下の波長で発光するデバイスの寿命の延長における励起エネルギー状態マネージャードーパントの効果と劣化経路を正確に記述するモデルを導入する。励起エネルギー状態マネージャーは、有機金属燐光OLED及び熱活性化遅延蛍光青色OLEDの両方において、効果的であり得る。

【0018】

幾つかの実施形態によれば、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードと間に配置され、発光層を含む有機層とを含む有機発光デバイスであって、前記発光層が、ホスト材料、第1のドーパント、及び第2のドーパントを含む有機発光デバイスが開示される。前記第1のドーパントは、発光ドーパントである。前記第2のドーパントは、励起エネルギー状態マネージングドーパントである。前記第2のドーパントは、前記発光層の2～10体積%を構成し、前記ホスト及び前記第1のドーパントの両方の最低三重項状態エネルギーレベル T_1 よりも高く、且つ前記第1のドーパントの多重励起エネルギーレベル T^* よりも低い最低三重項状態エネルギーレベル T_M を有する。

20

【0019】

更に他の実施形態によれば、前記OLEDは、消費者製品、電子コンポーネントモジュール、及び／又は照明パネルの1つ以上に組み込むことができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0020】

【図1】図1は、有機発光デバイスを示す。

【0021】

【図2】図2は、別の電子輸送層を有さない、反転された有機発光デバイスを示す。

【0022】

【図3】図3は、励起状態マネージャーを含むEMLのJablonski図と、三重項励起子の可能な緩和経路を示す。

【0023】

【図4】図4は、マネージド(managed)デバイスのエネルギーレベル図を示す。

【0024】

40

【図5A】図5Aは、GRADで示される、勾配を有するコントロールPHOLEDデバイスのEMLドーピングスキームを示す。

【0025】

【図5B】図5Bは、S0で示される、勾配を有するマネージドPHOLEDデバイスのEMLドーピングスキームを示す。

【0026】

【図6A】図6Aは、デバイスS1におけるマネージャー材料の局所ドーピングスキームを示し、マネージャー材料は、デバイスS1の50nm厚EML内の各位置で10nm厚領域に3体積%でドーピングされている。

【図6B】図6Bは、デバイスS2におけるマネージャー材料の局所ドーピングスキーム

50

を示し、マネージャー材料は、デバイス S 2 の 50 nm 厚 EML 内の各位置で 10 nm 厚領域に 3 体積%でドーピングされている。

【図 6 C】図 6 C は、デバイス S 3 におけるマネージャー材料の局所ドーピングスキームを示し、マネージャー材料は、デバイス S 3 の 50 nm 厚 EML 内の各位置で 10 nm 厚領域に 3 体積%でドーピングされている。

【図 6 D】図 6 D は、デバイス S 4 におけるマネージャー材料の局所ドーピングスキームを示し、マネージャー材料は、デバイス S 4 の 50 nm 厚 EML 内の各位置で 10 nm 厚領域に 3 体積%でドーピングされている。

【図 6 E】図 6 E は、デバイス S 5 におけるマネージャー材料の局所ドーピングスキームを示し、マネージャー材料は、デバイス S 5 の 50 nm 厚 EML 内の各位置で 10 nm 厚領域に 3 体積%でドーピングされている。

【0027】

【図 7 A】図 7 A は、電流密度 $J = 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で測定されたデバイス GRAD、S 0、S 3、及び S 5 の電界発光 (EL) スペクトルを示す。

【0028】

【図 7 B】図 7 B は、デバイス GRAD、S 0、S 3、及び S 5 の電流密度-電圧 (J-V) 特性を示す。

【0029】

【図 7 C】図 7 C は、デバイス GRAD、S 0、S 3、及び S 5 の外部量子効率 (EQE-J) 特性を示す。

【0030】

【図 8 A】図 8 A は、GRAD デバイス及びマネージドデバイス S 0、S 3、及び S 5 の動作電圧の上昇の経時変化、及び規格化された発光損失を示す。

【0031】

【図 8 B】図 8 B は、GRAD デバイスの EML における測定された三重項密度プロファイル $N(x)$ を示す。

【0032】

【図 9 A】図 9 A は、青色ドーパント、マネージャー、 Q_A 、及び Q_B で表した EML のエネルギー図を示す。

【図 9 B】図 9 B は、所定の EML の三重項励起子状態のエネルギー図を示す。

【0033】

【図 9 C】図 9 C は、同一動作時間 ($t = 100$ 時間) 後、自然崩壊時間での、 Q_A 、 Q_B 、及びその両方 $Q_A + Q_B$ を生成する CONV、GRAD、及びマネージド PHOLED の EML における励起子の確率を、それぞれ $Pr_A(t)$ 、 $Pr_B(t)$ 、及び $Pr_{t_o,t}(t)$ として示す。

【0034】

【図 9 D】図 9 D は、CONV、GRAD、及びマネージド PHOLED の $\Delta V_{EML}(t) / V_0$ 及び $\Delta V_{ext}(t) / V_0$ を示し、これらは、 $t = 100$ 時間で EML 内部及び EML 外部の欠陥によってもたらされる合計電圧上昇に対する相対的寄与率 (対 V_0) である。

【0035】

【図 10 A】図 10 A は、ホールのみデバイスの模式的構造を示す。

【0036】

【図 10 B】図 10 B は、電子のみデバイスの模式的構造を示す。

【0037】

【図 11 A】図 11 A は、EML 構造: EML₁、EML₂、EML₃、及び EML₄ を有するホールのみ構造の電流密度-電圧特性を示す。

【0038】

【図 11 B】図 11 B は、EML 構造: EML₁、EML₂、EML₃、及び EML₄ を有する電子のみ構造の電流密度-電圧特性を示す。

10

20

30

40

50

【0039】

【図12A】図12Aは、位置 x での EML における局所三重項密度をプローブするための模式図を示す。

【0040】

【図12B】図12Bは、GRAD PHOLEDのEMLの局所励起子密度プロファイル $N(x)$ を示し、 x は、ホール輸送層とEMLとの間の界面からの距離である。 $N(x)$ は、 $J = 0.1, 1, 5, 10, 100 \text{ mA/cm}^2$ (上から下に向かって) の各種電流密度で測定される。

【0041】

【図12C】図12Cは、各種 J で測定される、センシング層を有する図12BのPHOLEDの x での動作電圧を示す。

10

【0042】

【図13A】図13Aは、寿命モデルを説明するための、PHOLED構造を横切って形成される欠陥の可能な位置を示すPHOLED構造の模式図を示す。

【0043】

【図13B】図13Bは、欠陥A及びBの各種組合せに基づく寿命モデル適合 (fit) を示す。図13Bは、発光減衰データの経時変化へのモデル適合を示す。

【図13C】図13Cは、欠陥A及びBの各種組合せに基づく寿命モデル適合を示す。図13Cは、動作電圧上昇データへのモデル適合を示す。

【0044】

20

【図13D】図13Dは、欠陥生成速度 k_{QN} 、 k_{QA} 、 k_{QB} 、 k_{QP} 、及び k_{Qex} に基づく寿命モデル適合を示す。図13Dは、発光減衰データの経時変化へのモデル適合を示す。

【図13E】図13Eは、欠陥生成速度 k_{QN} 、 k_{QA} 、 k_{QB} 、 k_{QP} 、及び k_{Qex} に基づく寿命モデル適合を示す。図13Eは、動作電圧上昇データへのモデル適合を示す。

【0045】

【図13F】図13Fは、アズグロウン (as-grown; 調整直後) PHOLED S3とエージド (aged; 経時) マネージドPHOLED S3の $J-V-L$ 及び $EQE-J$ 特性を示す。

30

【図13G】図13Gは、アズグロウンPHOLED S3とエージドマネージドPHOLED S3の $J-V-L$ 及び $EQE-J$ 特性を示す。

【0046】

【図13H】図13Hは、欠陥生成速度 k_{QN} 、 k_{QA} 、 k_{QB} 、 k_{QP} 、及び k_{Qex} の寿命モデル適合を示し、1つのパラメータを、その最終値に対して一桁小さく又は大きく設定し、適合にもたらされる差異を、残りの4つのパラメータを変更することにより補うようにした。図13Hは、発光減衰データの経時変化へのモデル適合を示す。

【図13I】図13Iは、欠陥生成速度 k_{QN} 、 k_{QA} 、 k_{QB} 、 k_{QP} 、及び k_{Qex} の寿命モデル適合を示し、1つのパラメータを、その最終値に対して一桁小さく又は大きく設定し、適合にもたらされる差異を、残りの4つのパラメータを変更することにより補うようにした。図13Iは、動作電圧上昇データへのモデル適合を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0047】

概して、OLEDは、アノード及びカソードの間に配置され、それらと電氣的に接続された少なくとも1つの有機層を含む。電流が印加されると、アノードが正孔を注入し、カソードが電子を有機層 (複数可) に注入する。注入された正孔及び電子は、逆帯電した電極にそれぞれ移動する。電子及び正孔が同じ分子上に局在する場合、励起エネルギー状態を有する局在電子正孔対である「励起子」が形成される。光は、励起子が緩和した際に、光電子放出メカニズムを介して放出される。いくつかの事例において、励起子はエキシマー又はエキサイプレックス上に局在し得る。熱緩和等の無輻射メカニズムが発生する場合

50

もあるが、概して望ましくないとみなされている。

【0048】

初期のOLEDは、例えば、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第4,769,292号において開示されている通り、その一重項状態から光を放出する発光分子（「蛍光」）を使用していた。蛍光発光は、概して、10ナノ秒未満の時間枠で発生する。

【0049】

ごく最近では、三重項状態から光を放出する発光材料（「リン光」）を有するOLEDが実証されている。参照によりその全体が組み込まれる、Baldoら、「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices」、395巻、151～154、1998；（「Baldo-I」）及びBaldoら、「Very high-efficiency green organic light emitting devices based on electrophosphorescence」、Appl. Phys. Lett.、75巻、3号、4～6（1999）（「Baldo-II」）。リン光については、参照により組み込まれる米国特許第7,279,704号5～6段において更に詳細に記述されている。

【0050】

図1は、有機発光デバイス100を示す。図は必ずしも一定の縮尺ではない。デバイス100は、基板110、アノード115、正孔注入層120、正孔輸送層125、電子ブロッキング層130、発光層135、正孔ブロッキング層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155、カソード160、及びバリア層170を含み得る。カソード160は、第一の導電層162及び第二の導電層164を有する複合カソードである。デバイス100は、記述されている層を順に堆積させることによって製作され得る。これらの種々の層の特性及び機能並びに材料例は、参照により組み込まれるUS7,279,704、6～10段において更に詳細に記述されている。

【0051】

これらの層のそれぞれについて、更なる例が利用可能である。例えば、フレキシブル及び透明基板－アノードの組合せは、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第5,844,363号において開示されている。p-ドープされた正孔輸送層の例は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2003/0230980号において開示されている通りの、50：1のモル比でm-MTDATAにF₄-TCNQをドープしたものである。発光材料及びホスト材料の例は、参照によりその全体が組み込まれるThompsonらの米国特許第6,303,238号において開示されている。n-ドープされた電子輸送層の例は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2003/0230980号において開示されている通りの、1：1のモル比でBPhenにLiをドープしたものである。参照によりその全体が組み込まれる米国特許第5,703,436号及び同第5,707,745号は、上を覆う透明の、導電性の、スパッタリング蒸着したITO層を持つMg：Ag等の金属の薄層を有する複合カソードを含むカソードの例を開示している。ブロッキング層の理論及び使用は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第6,097,147号及び米国特許出願公開第2003/0230980号において更に詳細に記述されている。注入層の例は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2004/0174116号において提供されている。保護層についての記述は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2004/0174116号において見ることができる。

【0052】

図2は、反転させたOLED200を示す。デバイスは、基板210、カソード215、発光層220、正孔輸送層225、及びアノード230を含む。デバイス200は、記述されている層を順に堆積させることによって製作され得る。最も一般的なOLED構成はアノードの上に配置されたカソードを有し、デバイス200はアノード230の下に配置されたカソード215を有するため、デバイス200は「反転させた」OLEDと称さ

れることがある。デバイス 100 に関して記述されたものと同様の材料を、デバイス 200 の対応する層において使用してよい。図 2 は、いくつかの層が如何にしてデバイス 100 の構造から省略され得るかの一例を提供するものである。

【0053】

図 1 及び 2 において例証されている単純な層構造は、非限定的な例として提供されるものであり、本発明の実施形態は多種多様な他の構造に関連して使用され得ることが理解される。記述されている特定の材料及び構造は、事実上例示的なものであり、他の材料及び構造を使用してよい。機能的な OLED は、記述されている種々の層を様々な手法で組み合わせることによって実現され得るか、又は層は、設計、性能及びコスト要因に基づき、全面的に省略され得る。具体的には記述されていない他の層も含まれ得る。具体的に記述されているもの以外の材料を使用してよい。本明細書において提供されている例の多くは、単一材料を含むものとして種々の層を記述しているが、ホスト及びドーパントの混合物等の材料の組合せ、又はより一般的には混合物を使用してよいことが理解される。また、層は種々の副層を有してもよい。本明細書における種々の層に与えられている名称は、厳しく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、正孔輸送層 225 は正孔を輸送し、正孔を発光層 220 に注入し、正孔輸送層又は正孔注入層として記述され得る。一実施形態において、OLED は、カソード及びアノードの間に配置された「有機層」を有するものとして記述され得る。有機層は単層を含んでいてよく、又は、例えば図 1 及び 2 に関して記述されている通りの異なる有機材料の多層を更に含んでいてよい。

【0054】

参照によりその全体が組み込まれる Friendらの米国特許第 5, 247, 190 号において開示されているもののようなポリマー材料で構成される OLED (PLED) 等、具体的には記述されていない構造及び材料を使用してよい。更なる例として、単一の有機層を有する OLED が使用され得る。OLED は、例えば、参照によりその全体が組み込まれる Forrestらの米国特許第 5, 707, 745 号において記述されている通り、積み重ねられてよい。OLED 構造は、図 1 及び 2 において例証されている単純な層構造から逸脱してよい。例えば、基板は、参照によりその全体が組み込まれる、Forrestらの米国特許第 6, 091, 195 号において記述されている通りのメサ構造及び／又は Bulovicらの米国特許第 5, 834, 893 号において記述されている通りのくぼみ構造等、アウトカップリングを改良するための角度のついた反射面を含み得る。

【0055】

別段の規定がない限り、種々の実施形態の層のいずれも、任意の適切な方法によって堆積され得る。有機層について、好ましい方法は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第 6, 013, 982 号及び同第 6, 087, 196 号において記述されているもの等の熱蒸着、インクジェット、参照によりその全体が組み込まれる Forrestらの米国特許第 6, 337, 102 号において記述されているもの等の有機気相堆積 (OVPD)、並びに参照によりその全体が組み込まれる米国特許第 7, 431, 968 号において記述されているもの等の有機気相ジェットプリンティング (OVJP) による堆積を含む。他の適切な堆積法は、スピコーティング及び他の溶液ベースのプロセスを含む。溶液ベースのプロセスは、好ましくは、窒素又は不活性雰囲気中で行われる。他の層について、好ましい方法は熱蒸着を含む。好ましいパターニング法は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第 6, 294, 398 号及び同第 6, 468, 819 号において記述されているもの等のマスク、冷間圧接を経由する堆積、並びにインクジェット及び OVJD 等の堆積法のいくつかに関連するパターニングを含む。他の方法を使用してよい。堆積する材料は、特定の堆積法と適合するように修正され得る。例えば、分枝鎖状又は非分枝鎖状であり、且つ好ましくは少なくとも 3 個の炭素を含有するアルキル及びアリール基等の置換基は、溶液プロセッシングを受ける能力を増強するために、小分子において使用され得る。20 個以上の炭素を有する置換基を使用してよく、3～20 個の炭素が好ましい範

囲である。非対称構造を持つ材料は、対称構造を有するものよりも良好な溶液プロセス性を有し得、これは、非対称材料のほうが再結晶する傾向が低くなり得るからである。溶液プロセッシングを受ける小分子の能力を増強するために、デンドリマー置換基が使用され得る。

【0056】

本発明の実施形態にしたがって製作されたデバイスは、バリア層を更に含んでいてよい。バリア層の1つの目的は、電極及び有機層を、水分、蒸気及び／又はガス等を含む環境における有害な種への損傷性暴露から保護することである。バリア層は、基板、電極の上、下若しくは隣に、又はエッジを含むデバイスの任意の他の部分の上に堆積し得る。バリア層は、単層又は多層を含んでいてよい。バリア層は、種々の公知の化学気相堆積技術によって形成され得、单相を有する組成物及び多相を有する組成物を含み得る。任意の適切な材料又は材料の組合せをバリア層に使用してよい。バリア層は、無機若しくは有機化合物又は両方を組み込み得る。好ましいバリア層は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、米国特許第7,968,146号、PCT特許出願第PCT/US2007/023098号及び同第PCT/US2009/042829号において記述されている通りの、ポリマー材料及び非ポリマー材料の混合物を含む。「混合物」とみなされるためには、バリア層を構成する前記のポリマー及び非ポリマー材料は、同じ反応条件下で及び／又は同時に堆積されるべきである。ポリマー材料対非ポリマー材料の重量比は、95:5から5:95の範囲内となり得る。ポリマー材料及び非ポリマー材料は、同じ前駆体材料から作成され得る。一例において、ポリマー材料及び非ポリマー材料の混合物は、ポリマーケイ素及び無機ケイ素から本質的になる。

【0057】

本発明の実施形態にしたがって作製されたデバイスは、種々の電気製品又は中間部品に組み込まれることができる多種多様な電子部品モジュール（又はユニット）に組み込まれることができる。このような電気製品又は中間部品としては、エンドユーザーの製品製造者によって利用されることができるディスプレイスクリーン、照明デバイス（離散的光源デバイス又は照明パネル等）が挙げられる。このような電子部品モジュールは、駆動エレクトロニクス及び／又は電源を任意に含むことができる。本発明の実施形態にしたがって作製されたデバイスは、組み込まれた1つ以上の電子部品モジュール（又はユニット）を有する多種多様な消費者製品に組み込まれることができる。このような消費者製品は、1つ以上の光源及び／又は1つ以上のある種の表示装置を含む任意の種類の製品を含む。このような消費者製品の幾つかの例としては、フラットパネルディスプレイ、コンピュータモニター、メディカルモニター、テレビ、掲示板、屋内若しくは屋外照明及び／又は信号送信用のライト、ヘッドアップディスプレイ、完全又は部分透明ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、レーザープリンター、電話、携帯電話、タブレット、ファブレット、パーソナルデジタルアシスタント（PDA）、ウェアブルデバイス、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、カムコーダー、ビューファインダー、マイクロディスプレイ、3-Dディスプレイ、車、大面積壁、劇場又はスタジアムのスクリーン、或いは看板を含む。パッシブマトリックス及びアクティブマトリックスを含む種々の制御メカニズムを使用して、本発明にしたがって製作されたデバイスを制御することができる。デバイスの多くは、18℃から30℃、より好ましくは室温（20～25℃）等、ヒトに快適な温度範囲内での使用が意図されているが、この温度範囲外、例えば、-40℃～+80℃で用いることもできる。

【0058】

一般に、OLEDは、タイプ、配列、及び色が異なると、動作寿命が大幅に異なる場合がある。例えば、青色燐光OLED（PHOLED）は、動作寿命が比較的短く、ディスプレイ及び照明における使用に十分ではない場合が多く、このことが、OLED技術の大規模な商業化の進展を妨げている。

【0059】

青色発光は、白色OLED（WOLED）色座標及び照明の色温度に応じて、WOLED

Dにおける発光の約15～25%を構成する。通常、青色PHOLEDの寿命は、赤色及び緑色PHOLEDの寿命よりも短いので、青色PHOLEDの寿命が短いことは、WOLED用途にPHOLEDを使用する際の主な制限となる。

【0060】

赤色及び緑色OLEDは、その殆ど全てが、100%の内部量子効率(IQE)と10,000時間を超えるT95動作寿命を達成する能力(これは、大部分のディスプレイ及び照明用途に十分である)を有する電界発光に基づいている。ここで、T95は、定電流動作下において、 $L_0 = 1,000 \text{ cd/m}^2$ の初期値の95%まで発光が低下するのに要する時間を意味する。

【0061】

青色PHOLEDの寿命が短いことにより、著しく効率が低い蛍光OLEDを、青色発光コンポーネントに用いざるを得なくなっている。しかしながら、青色蛍光OLEDの寿命も、要求が厳しい多くの用途では不十分であり、現在の技術水準における赤色及び緑色PHOLEDよりも少なくとも10倍短い。同様に、緑色熱活性化遅延蛍光(TADF)OLEDの寿命は、僅かT95=1,300時間であり、青色の場合には、大幅に短い。

【0062】

青色PHOLEDの比較的短い動作寿命は、デバイス発光層(EML)における励起状態間(即ち、励起子-励起子又は励起子-ポーラロン)の消滅によるものであり、その結果、分子解離を導くエネルギー的に「熱い」(即ち、多重励起した)三重項状態を生成するAuger再結合となる。前記熱い状態は、初期励起状態の最大2倍のエネルギーを達成することができ(最大6.0eV以上)、青色ドーパント又はホスト分子へのエネルギーの散逸が、青色ドーパント又はホスト分子における化学結合解離をもたらす可能性が高くなる。この反応の確率は、励起状態エネルギーと共に上昇し、この分解メカニズムは、その赤色及び緑色発光アナログに比べて、青色PHOLEDの場合に特に支配的である。解離した生成物の数は、無輻射性欠陥を形成する時間に伴って増加し、PHOLEDの効率を恒久的に低下させる。

【0063】

特に、燐光体(phosphor)上の励起子は、自由電子(即ち、「電子-ポーラロン」)又はホスト分子上の励起子と遭遇することができ、その結果、例えば、図3A及び図3Bに示すように、ポーラロン(又は励起子)が即時的に倍加する。図3A及び図3Bは、非発光性及び恒久的トラップ状態への分子種の解離を介してPHOLED不良に至る2種類のメカニズムを示す。即ち、図3Aに示す、R(破線)-励起子ポーラロン(即ち、電荷)及び図3Bに示す、励起子-励起子消滅である。実線は、分子基底(S0)と励起状態(一重項S0、三重項T1)に対応する。水平な破線は、分子振動エネルギーを表す。ここで、 Δr は、分子内の原子距離の平均を表し、Eはエネルギーを表す。最も低いE(Δr)は、平衡状態に対応する。

【0064】

ホスト上の1つの分子結合に集中すると、余剰なエネルギーは、分子分解、即ち、フラグメンテーションを引き起こすことがあり、無輻射性トラップを生成する。これは、基本的なエネルギー駆動プロセスである。最も高いエネルギー(青色)励起子は、最も高い結合分解確率で、最も高いエネルギーのポーラロンに至ることが期待される。これは、確かに、観測されることである。即ち、青色PHOLEDは、通常、緑色及び赤色に比べて数桁寿命が短い。これは、ある種の白色を生成するために、光の約25%を青色で発する必要がある白色PHOLEDの寿命を最終的に決定する。

【0065】

本発明者らは、熱い三重項状態をマネージし、分子解離を防ぐことによって、青色PHOLEDなどの高エネルギー発光PHOLEDの動作寿命を大幅に向上させることができることを見出した。これは、二分子消滅を低減する、又は解離プロセスを完全に「バイパス」することによって達成できる。二分子消滅の低減は、最近、ドーパント勾配を介してEMLを横切って励起状態及びポーラロンを均一に分布させることによって実証された。

10

20

30

40

50

ここで、本発明者らは、EML中の青色ドーパント又はホスト分子を損傷することなく、熱い三重項状態を熱運動化 (thermalize) する方策を説明する。このアプローチは、従来の動作安定性を超える、青色PHOLEDの動作安定性の大幅な改善をもたらす。この目的のために、本発明者らは、励起状態「マネージャー」と呼ばれる補助ドーパントをEMLに添加する。このマネージャードーパントが補助と称される理由は、光を発さないからである。前記マネージャーは、EML分子の最低エネルギー三重項と、二分子消滅によって生成される熱い三重項状態との間の中間の三重項励起子エネルギーを有する。熱い状態からマネージャードーパントへの高速発熱エネルギー移動を可能とすることにより、EML中の直接的な解離反応の確率が減少し、デバイス寿命の著しい改善につながる。

10

【0066】

熱い三重項状態の非分解的脱励起 (non-destructive de-excitation) を最適化するためには、前記マネージャードーパントは、二分子消滅が最も高確率で生じる、三重項密度が最も高い領域に位置することが好ましい。この方策を実行することで、最も長い寿命のマネージド青色PHOLEDは、約260%及び90%の寿命上昇を達成し、 $L_0 = 1,000 \text{ cd/m}^2$ で $T_{80} = 334 \pm 5$ 時間に到達する。これに対して、これまでに報告された従来の技術水準の勾配を有するEMLデバイスでは、それぞれ $T_{80} = 93 \pm 9$ 及び 173 ± 3 時間である。本発明者らは、幾つかの異なるデバイス構成用に、マネージドPHOLEDの寿命特性を正確に予測する三重項-三重項消滅に基づくモデルを開発した。本発明者らは、得られた結果に基づき、青色燐光OLED及びTADFベースOLEDなどの、高エネルギー発光を生成する ($\lambda < 500 \text{ nm}$) OLEDの安定性の更なる改善を可能とすることができるマネージャードーパント分子の選択基準を提供する。

20

【0067】

図3は、励起状態マネージャードーパントを含むEMLのJablonski図と、三重項励起子の可能な緩和経路を示す。この図は、EMLにおけるマネージャードーパントとホスト又は発光体ドーパントとの間の異なるエネルギーレベルでの定性的関係を示す模式図である。即ち、図3の左側に示される S_0 、 T_1 、及び T^* エネルギーレベルと、図3の右側に示される T_M との関係が、EML中のホスト及び青色ドーパントの両方、発光ドーパントに適用できる。 S_0 は、青色ドーパント又はホストの基底状態である。 T_1 は、青色ドーパント又はホストの最低三重項状態エネルギーである。 T^* は、本明細書において、励起された熱い三重項状態エネルギーと称される、青色ドーパント又はホストのより高いエネルギーの三重項電子的マニホールドである。 D は、EML材料のプレ解離電子を介する解離反応を表す。 T_M は、マネージャードーパントの最低三重項状態エネルギーである。可能なエネルギー移動経路を、次のようにナンバリングする。1) 輻射性再結合、2) 三重項-三重項消滅TTA、2') 内部変換及び振動緩和、3) 及び4) 分子を分解する解離反応、3') 及び4') 熱い励起状態マネージメントプロセスと称される発熱Dexterエネルギー移動。

30

【0068】

本開示は、PHOLEDを例として用いるが、このプロセスはまた、TADFデバイスに利用可能な励起状態エネルギーを表す。いずれの場合にも、同様な分解経路がアクティブであると想定される。前記マネージャードーパントは、TTAから生じる熱い三重項状態エネルギー T^* のプロセス3'を介するマネージャー T_M の最低励起状態への遷移 (図4におけるプロセス2) を可能とすることができる。本発明者らは、熱い三重項エネルギー状態は、TTAから生じる三重項エネルギー状態又は三重項-ポーラロン消滅TPAから生じるポーラロン状態のいずれかであり得ることを見出した。以下に示すように、ここで検証したシステムは、TTAによって支配されるが、いずれか又は両方のメカニズムがアクティブであることができる。更に、熱い三重項状態エネルギー T^* は、最低輻射性三重項状態エネルギー T_1 を超える多くのポテンシャル電子状態マニホールドの一つであり得る。しかしながら、より高い状態からの非常に速い崩壊速度を考慮すると、 T_2 三重項

40

50

状態エネルギーレベルは、解離反応を引き起こす最も高確率なホスト状態 T^* となろう。

【0069】

図3を参照すると、その最低三重項状態エネルギーレベル T_M がホスト及び青色ドーパントの両方の最低三重項状態エネルギーレベルより大きいマネージャードーパントを導入することにより、 T^* から T_M への遷移（プロセス3'）は、スピン対称的に許容され（*spin-symmetry allowed*）、これらの分子（ホスト及び青色ドーパント）に対する解離反応を介した（プロセス3）損傷は、 $T^* \rightarrow T_M$ の速度が $T^* \rightarrow D$ の速度よりも大きい場合に最小となる（Dは、EML中のドーパント又はホストの解離状態である）。 T_M の励起状態は、次に、プロセス4'を介して青色ドーパント又はホスト（ $T_M \rightarrow T_1$ ）に再度遷移し、輻射性再結合に至る（プロセス1）、又は隣り合う三重項（又はポーラロン）状態TTAとの更なる衝突によって T^* に再度リサイクルされる（プロセス2）。プロセス3'及び4'は、高速発熱Dexter遷移を介して生じることが最も多い。また、 T_M への熱い三重項状態が、 $T_M \rightarrow D_M$ （プロセス4）を介する前記マネージャードーパントそれ自体の解離となる可能性もある。即ち、前記マネージャードーパントは、EMLへの犠牲的添加剤として働く。プロセス4は、有効なマネージャーの数が経時で減少し、ホストと青色ドーパントの保護が弱くなるので、望ましくない。それにもかかわらず、この場合においても、依然として、デバイス安定性を上げることができる。

10

【0070】

これまで述べてきたように、有効なマネージャードーパントは、ホストと青色ドーパントの多重励起状態エネルギー T^* と最低三重項状態エネルギー T_1 との間の中間の最低三重項状態エネルギー T_M を有する。本開示の他の態様によれば、有効なマネージャードーパントは、青色ドーパントからマネージャーへのエネルギー遷移 $T^* \rightarrow T_M$ 速度が、青色ドーパントの解離状態 $T^* \rightarrow D$ （プロセス3）への解離速度と同等又はそれより大きいものとなる（Dは、EML中の青色ドーパント又はホストの解離状態である）。更に、前記マネージャードーパントは、マネージされていないデバイスにおけるホスト又は青色ドーパントの（プロセス3を介する）分解よりも早く、解離反応（プロセス4）を介したマネージャーの分解が生じないように、十分に安定な材料であることが好ましい。

20

【0071】

実験

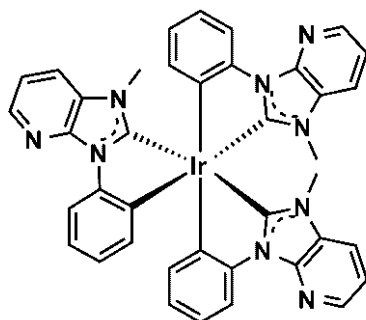
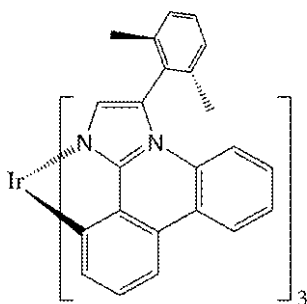
【0072】

本発明者らは、青色ドーパント及びマネージャーの両方として、N-ヘテロ環カルベン（NHC）Ir（III）錯体を用いた。具体的には、それぞれ T_1 、最低三重項状態エネルギー2.7 eV及び2.8 eVを有する、比較的安定な青色ドーパント、イリジウム（III）トリス〔3-（2,6-ジメチルフェニル）-7-メチルイミダゾ〔1,2-f〕フェナントリジン〕〔Ir（dmp）₃〕、及びホスト、4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニル-アミノ〕-ビフェニル（mCBP）を用いた。これらの分子を、EMLにおけるマネージャードーパントとしてのメリジオナルトリス-（N-フェニル、N-メチル-ピリドイミダゾール-2-イル）イリジウム（III）〔mer-Ir（pmp）₃〕で保護した。mer-Ir（pmp）₃ 及びIr（dmp）₃ の分子式を以下に示す。

30

40

【化2】



50

青色ドーパント $\text{Ir}(\text{dmp})_3$ マネージャー $\text{mer-Ir}(\text{pmp})_3$

前記マネージャーは、比較的強い金属-配位子結合と、 136°C という高いガラス転移温度を有することを特徴とする。 T_M 、前記マネージャー $\text{mer-Ir}(\text{pmp})_3$ の最低三重項状態エネルギーは、そのピーク燐光スペクトル($\lambda = 454\text{ nm}$)から計算すると約 2.8 eV であり、マネージャーの燐光スペクトルは、 3.1 eV に対応する $\lambda = 400\text{ nm}$ で立ち上がる(図7A参照)。したがって、 $\text{mer-Ir}(\text{pmp})_3$ は、マネージャードーパントのエネルギー要件を満たす。以下に記載するデータに示されるように、マネージされていないPHOLEDと比較して、顕著な改善がマネージドデバイスで見られた。

【0073】

マネージドPHOLEDの性能

【0074】

図4は、マネージドデバイスのエネルギーレベル図を示す。ホストに比べて青色ドーパントのHOMOがより低いエネルギー($>1\text{ eV}$)であることは、ホール輸送が、主にドーパント分子によってサポートされており、マネージャーにはごく僅かしかサポートされていないこと、電子は、略同一のLUMOエネルギーを有するホストとマネージャーの両方によって輸送されることを示唆している(以下の補足情報S1セクションでの議論を参照)。勾配を有するコントロールPHOLEDとマネージドPHOLEDのEMLドーピングスキームを、図5A及び5Bに示す(それぞれGRAD及びS0と示される;以下の方法セクションでの議論を参照)。GRADデバイスの場合、青色ドーパントの濃度は、EML/ホール輸送層(HTL)界面からEML/電子輸送層(ETL)界面に向かって $18\sim 8$ 体積%で線形的勾配を有し、領域全体に亘って励起子とポーラロン均一な分布を可能とする。この構造は、業界において、低減された二分子消滅を示しており、これにより、従来の、勾配を有さないEMLデバイス(CONVと示される;以下の方法セクションを参照)に比べて延長された寿命を達成する。

【0075】

デバイスS0においては、前記マネージャーの3体積%が、EMLを横切って均一にドーピングされており、青色ドーパントの濃度は、EML/HTL界面からEML/ETL界面に向かって $15\sim 5$ 体積%で勾配を有する。最も長い寿命をもたらすEML内の前記マネージャーの位置を検証するために、前記マネージャーを、勾配を付けられたデバイスS1~S5の 50 nm 厚EML内の各種位置の 10 nm 厚領域に3体積%でドーピングした。勾配を付けられたデバイスS1~S5の前記マネージャーがドーピングされた 10 nm 厚領域の位置を、図6A~6Eにそれぞれ示す。前記マネージャーを含む領域を除き、デバイスS1~S5におけるEMLの残りの部分は、GRAD PHOLEDと同一である。

【0076】

図7Aは、電流密度 $J = 5\text{ mA/cm}^2$ で測定された、デバイスGRAD、S0、S3、及びS5の電界発光(EL)スペクトルを示す。GRAD PHOLEDとマネージドPHOLEDは、Commission Internationale de l'Éclairage(CIE)色度座標で $[0.16, 0.30]$ という略同一のELスペクトルを示す。このことは、マネージドPHOLEDにおいて、輻射性再結合が、マネージャーからの発光を伴わずに青色ドーパント上のみで生じることを裏付けている。なお、励起子は、直接的電子-ホール再結合によってマネージャー上に形成することができる、又はプロセス3'(図3に示す)を介して熱い三重項状態から遷移することができる。マネージャーの最低三重項状態のエネルギーレベル T_M は、 2.8 eV であり、これは、青色ドーパントの最低三重項状態のエネルギーレベル T_1 (2.7 eV)よりも高いので、マネージャー上の三重項は、図3のプロセス4'を介して効率的に青色ドーパントに再度遷移する。

【0077】

図7B及び図7Cは、デバイスGRAD、S0、S3、及びS5の電流密度-電圧($J-V$)特性及び外部量子効率(EQE)- J 特性を示す。以下の表1に、 $L_0 = 1,00$

10

20

30

40

50

0 cd/m²でのEL特性の性質をまとめる。マネージドPHOLED S0～S5の初期動作電圧 (V_0) は、GRADデバイスよりも～1 V高い。これは、青色ドーパントよりもマネージャーでのホール移動度が低いことに整合する。例えば、低濃度 (<5 体積%) のマネージャーを、同量の青色ドーパントに代えて添加すると、デバイス耐性は、僅かに向上する (以下の補足情報 S1 セクションを参照)。これは、5.3 ± 0.1 eVでのマネージャーのHOMOレベルと、4.8 ± 0.1 eVでの青色ドーパントHOMOレベルにおける差によるものであり、マネージャー分子間のホール輸送を妨げる小さいエネルギー障壁を作る。マネージドPHOLEDの $L_0 = 1000 \text{ cd/m}^2$ でのEQEは、GRADデバイスよりも僅かに (<1.0%) 高く、同一の L_0 を達成するのに必要な $J_0 < 0.6 \text{ mA/cm}^2$ の駆動電流密度の差が最大となる。

表1 GRAD及びマネージドPHOLED (S0～S5) の $L_0 = 1000 \text{ cd/m}^2$ での電界発光及び寿命特性

【表1】

デバイス	J_0 [mA/cm ²]	EQE [%]	V_0 [V]	CIE	T90 [hr]	T80 [hr]	$\Delta V(T90)$ [V]	$\Delta V(T80)$ [V]
NCD	6.9	11.0±0.2	8.9	[0.16, 0.31]	36	110	0.2	0.3
YZD1	6.2±0.1	8.5±0.1	6.9±0.2	[0.16, 0.31]	15	56	0.2	0.4
YZD3	5.7±0.1	9.5±0.1	7.7±0.1	[0.16, 0.31]	52	213	0.3	0.6
CONV	6.7±0.1	8.0±0.1	6.6±0.0	[0.15, 0.28]	27±4	93±9	0.3±0.1	0.4±0.1
GRAD	5.7±0.1	8.9±0.1	8.0±0.0	[0.16, 0.30]	47±1	173±3	0.6±0.1	0.9±0.1
S0	5.5±0.1	9.4±0.1	9.2±0.0	[0.16, 0.30]	71±1	226±9	0.9±0.1	1.2±0.1
S1	5.4±0.1	9.5±0.1	8.8±0.1	[0.16, 0.29]	99±3	260±15	1.2±0.1	1.6±0.1
S2	5.4±0.1	9.3±0.0	8.9±0.1	[0.16, 0.31]	103±0	285±8	0.7±0.1	1.0±0.1
S3	5.3±0.1	9.6±0.0	9.0±0.1	[0.16, 0.30]	141±11	334±5	1.1±0.1	1.5±0.2
S4	5.2±0.1	9.6±0.2	8.6±0.0	[0.16, 0.31]	126±7	294±16	1.0±0.1	1.3±0.1
S5	5.1±0.1	9.9±0.1	8.6±0.0	[0.16, 0.31]	119±6	306±3	0.9±0.1	1.2±0.1

CIEは、 $J = 5 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で測定した。

測定値の誤差は、3つのデバイスに由来する標準偏差である。

【0078】

図8Aは、GRAD及びマネージドPHOLED S0、S3、及びS5の動作電圧の上昇の経時変化 $\Delta V(t) = V(t) - V_0$ 、及び規格化された発光損失 $L(t)/L_0$ を示す。これらの実験では、PHOLEDを一定電流で連続動作させ、 $t = 0$ 時間で $L_0 = 1,000 \text{ cd/m}^2$ とした。表1に、GRAD PHOLED及びマネージドPHOLEDの寿命特性 (対応するT90、T80、及び $\Delta V(t)$) をまとめる。マネージドPHOLED (S0～S5) は、GRADデバイスに対して上昇したT90及びT80を有する。例えば、最も長寿命のデバイスS3は、T90及びT80が141 ± 11時間及び334 ± 5時間であり、これらは、GRADデバイスに対して、それぞれ200 ± 30%及び90 ± 10%の向上に相当する。CONVデバイスと比較すると、S3は、T90及びT80において、それぞれ440 ± 120%及び260 ± 40%の向上を達成している。この検証において、T90及びT80は、PHOLED系ディスプレイ及び照明用途における使用可能性の指標となる励起状態マネージメントの短期間効率及び長期間効率の決定に用いている。これらの用途は、それぞれ僅かに異なる要件 (例えば、T95又はT70) を伴う場合があるものの、T90とT80の両方での一貫した改善は、いずれの用途においてもマネージャーの有用性を示している。

【0079】

T90に対してT80における、マネージャーによる寿命改善が低いこと（例えば、S3の場合、 $200 \pm 30\%$ に対して $90 \pm 10\%$ ）は、プロセス4を介するマネージャー分子の分解によるものである。しかしながら、マネージャー濃度を3体積%超に上げると、そのホール移動度がより低いので、動作電圧がより高くなる。デバイス効率と寿命は、 $\text{mer-Ir}(\text{pmp})_3$ よりも安定であり、且つより高い電荷輸送能を有するマネージャーを用いることにより、更に向上させることができる。

【0080】

図8Bは、GRAD EMLにおいて、 $J_0 = 5 \text{ mA/cm}^2$ で測定された三重項密度プロファイル $N(x)$ を示す。ここで、 x は、EML/HTL界面からの距離である（以下の方法及び補足S2セクションでの議論を参照）。マネージドPHOLED（S1～S5）のT90及びT80の値を、図8Bの下部パネルにEML内の位置ごとに示す。例えば、T90及びT80の値が最も大きいS3デバイスは、そのマネージャー分子を、HTL/EML界面から $20 \text{ nm} < x < 30 \text{ nm}$ の距離 x における 10 nm 厚領域に有する。図8Bの上部パネルによれば、S3におけるマネージャー分子の位置が、他のマネージドデバイスに対して最も高い励起子密度を有する。したがって、マネージャーの有効性は、デバイスS3における位置で最も大きいことが予想される。マネージドPHOLED（S1～S5）全てのT80及びT90データを、表1に見ることができる。

【0081】

最後に、マネージドPHOLEDの一定電流密度 J_0 を維持するのに必要な電圧変化 $\Delta V(t)$ は、GRAD PHOLEDよりも大きく、一方で、それらの発光劣化は、より遅い。図8Aを参照のこと。このことは、発光に影響しないポーラロントラップの生成を示唆している。

【0082】

議論

【0083】

分子解離による勾配を有する生成物は、全てのPHOLED層に形成することができるが、EMLに位置するものが、デバイス発光に影響を与える上で主要な役割を果たす。一方、デバイス動作電圧の変化は、EMLの内部及び外部の両方で生成する欠陥から生じ得る。そのため、デバイス寿命を理解する上での前提は、PHOLEDにおける欠陥のエネルギーと位置のいずれもが、種々の経路で性能に影響を及ぼし得るということである。寿命データをモデル化するために、本発明者らは、2種類の解離生成物、即ち、欠陥A及びB（ Q_A 及び Q_B は、解離生成物A及びBそれぞれの量を表す）が、EML内の熱い三重項状態によって生成すると仮定する。図9Aを参照すると、単純化のために、 Q_A 及び Q_B はいずれも、ホールトラップと仮定し、ホスト及びドープアントのエネルギーギャップにおいて、 Q_A は Q_B よりも深い。ホールは、青色ドープアントとマネージャによって輸送され、 Q_A 及び Q_B によってポテンシャル的にトラップされる。電子は、ホストとマネージャによって輸送される。図9Bは、所定のEMLの三重項励起子状態のエネルギー図を示す。電荷再結合による「フレッシュな」デバイスにおける三重項励起子源は、2倍である。即ち、ホストと青色ドープアントとの間に生成する三重項エキサイプレックス（ E_T 、エキサイプレックス）とマネージャー上に直接形成される三重項エキサイプレックス（ E_T 、マネージャー）である。いずれも、青色ドープアント（ E_T 、青色）に発熱的に遷移できる。 Q_A （深いトラップ）は、励起子をクエンチする低エネルギー三重項状態（ E_T 、 Q_A ）を有し、 Q_B （浅いトラップ）（ E_T 、 Q_B ）は、励起子をより低いエネルギーサイトに遷移させる。いずれのトラップも、充填されると荷電され、電圧上昇 $\Delta V(t)$ をもたらす。Shockley-Read-Hall（SRH）無輻射性再結合は、 Q_A 上にトラップされたホールに生じる。同様に、 Q_A の三重項状態を介する励起子クエンチングは、発光低下に至る。一方で、浅い Q_B 欠陥は、後に、青色ドープアントに遷移する励起状態をトラップでき、したがって、PHOLED発光に影響しない。なお、青色ドープアントの三重項状態エネルギー（エネルギー E_T 、青色）は、ホストの青色ドープアントと電子と

10

20

30

40

50

の間に元来形成されるエキサイプレックス状態 (E_T 、エキサイプレックス) と、マネージャーに直接形成される励起子 (E_T 、マネージャー) とから遷移することに注目せよ。後者については、図 9 A 及び 9 B のエネルギースキームによって示唆されるように、マネージャーが所定の EML において電子及びホール of のいずれをも輸送することが示されたことから、可能である (補足情報 S 1 を参照)。

【0084】

これらの考察に基づいて、本発明者らは、CONV、GRAD、及びマネージド PHOLED の $L(t)/L_0$ と $\Delta V(t)$ を適合することにより、寿命モデルを構築した (図 8 B 及び以下の方法セクションを参照)。EML で生成される欠陥が TTA の結果であると仮定することにより、最良な適合が得られる (以下の補足情報 S 3 での議論を参照)。このことは、TPA と TTA のいずれもが欠陥形成に関してアクティブである場合があるものの、TPA が欠陥の主要経路であるとする本発明者らの以前の結論と異なる。確かに、TPA と TTA のいずれが、主要な分解メカニズムであるかは、ホストとゲストに用いられる材料の詳細、特定の電流密度における EML 内の電荷及び励起子の分布、などの幾つかの因子に依存する。いずれの場合にも、本発明者らのモデルは、励起された熱い三重項状態が、検証したマネージド PHOLED における、発光の損失理由及び動作電圧の上昇と関係があることを示す。したがって、三重項マネージャーを最も高い励起子密度を有する領域に導入することで、図 7 B から明らかなように、S 3 PHOLED の場合に実際に示されるように、最も長い寿命がもたらされる。

【0085】

前記モデルは、また、発光に影響せずに動作電圧の上昇をもたらす EML の外側の層の分解作用を含む。これらは、電荷輸送 (即ち、HTL 及び ETL) 又はブロッキング材料、及び電極の劣化 (これらはいずれも、エージドデバイスによく見られる) を含む。この「外部」劣化は、密度 $Q_{ext} (ref.)$ のポーラロン誘起電荷トラップによるものであると思われる。しかしながら、 Q_A 及び Q_B と異なり、 Q_{ext} は、 ΔV を説明するだけであり、 ΔL は説明しない (方法及び補足 S 3 の式 (6) を参照)。前記モデルの単純化のために、デバイスの電荷及び励起子ブロッキング性は、経時で変化しないと仮定する。

【0086】

表 2 に、CONV、GRAD、及びマネージド PHOLED の寿命データの適合に用いられるパラメータをまとめる。

【表 2】

デバイス	k_{QV} [10^{-11} cm ³ /s]	k_{QP} [10^{-7} cm ³ /s]	k_{QA} [10^{-21} cm ³ /s]	k_{QB} [10^{-21} cm ³ /s]	k_{Qext} [10^{-21} cm ³ /s]
CONV	3.3 ± 0.4	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.06 ± 0.01
GRAD	2.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.2 ± 0.01
S0	2.3 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.5 ± 0.1
S1	2.1 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1
S2	1.9 ± 0.1	3.0 ± 0.7	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.5 ± 0.1
S3	1.9 ± 0.1	3.0 ± 0.8	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.3
S4	2.1 ± 0.1	2.1 ± 0.5	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.2
S5	2.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.3 ± 0.1

モデルパラメータの誤差は、95%適合信頼区間である。

欠陥生成速度 k_{QA} 及び k_{QB} は、大部分のデバイスで類似しており、マネージド PHOLED において略類似した Q_A 及び Q_B を示し、これらは、同一動作期間 t に亘って、GRAD 及び CONV デバイスよりも小さい。例えば、 $t = 100$ 時間の場合のマネージド S3 デバイスにおける Q_A 及び Q_B は、それぞれ (5.4 ± 0.1) と $(5.5 \pm 0.1) \times 10^{-16}$ cm⁻³ であり、GRAD デバイスにおいては、 (6.1 ± 0.2) と $(6.3 \pm 0.1) \times 10^{-16}$ cm⁻³ であり、CONV デバイスにおいては、 (7.3 ± 0.2) と $(8.2 \pm 0.1) \times 10^{-16}$ cm⁻³ である。発光損失に至るルートは、(i) Q_A 上にトラップされたホールと速度 $k_{Qn} Q_A n$ での電子との間の SRH 再結合、及び (ii) $k_{QN} Q_A n$ を介する Q_A による直接的励起子クエンチングである。ここで、 k_{Qn} 及び k_{QN} は、それぞれ、誘導 Langevin、欠陥-励起子再結合速度であり、 n 及び N は、それぞれ電子及び励起子の定常密度である（以下の方法セクションにおける式 (3) を参照）。CONV 及び GRAD デバイスに比べて、マネージド PHOLED における両項の低下は、主に、それらの対応する Q_A が低いことによるものであり、 Q_A が低いことは、発光劣化速度の低下をもたらす。

【0087】

三重項励起子とその自然崩壊時間 τ の間に分子解離に至る確率は、次の式によって与えられる。

【数 1】

$$\text{Pr}(t) = \tau \int_{EML} \frac{dQ_x(x,t)}{dt} dx / \int_{EML} N(x,t) dx$$

図 9C は、 $t = 100$ 時間で、 Q_A 、 Q_B 、及び $Q_A + Q_B$ を生成する確率を示す（それぞれ、 $\text{Pr}_A(t)$ 、 $\text{Pr}_B(t)$ 、及び $\text{Pr}_{tot}(t)$ ）。例えば、CONV デバイスでは、 $\text{Pr}_{tot} = (1.04 \pm 0.03) \times 10^{-11}$ であり、これは、GRAD デバイスでは、 $\text{Pr}_{tot} = (8.9 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ に低下し、S3 デバイスでは、更に $\text{Pr}_{tot} = (7.6 \pm 0.2) \times 10^{-12}$ に低下する。本発明者らは、マネージされていない技術水準の勾配を有するドーピングデバイスに対して、マネージド PHOLED における分子解離確率が 15% 低下したことを観測し、T80 において略 100% 改善をもたらす。なお、発光損失は、主に Q_A によるので、CONV $(4.8 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ 及び GRAD $(4.4 \pm 0.2) \times 10^{-12}$ の高い Pr_A 値は、S3 デ

バイスが $920 \pm 10 \text{ cd/m}^2$ ($t = 100$ 時間で Pr_A 値 $(3.7 \pm 0.1) \times 10^{-12}$) であるのに対して、CONVデバイスでは、 $< 800 \text{ cd/m}^2$ の発光となり、GRADデバイスでは $850 \pm 10 \text{ cd/m}^2$ となる。一方、S3、S4、及びS5デバイスは、 Pr_B が、それぞれ (3.9 ± 0.1) 、 (4.1 ± 0.1) 、及び $(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ でありつつ、 $915 \pm 5 \text{ cd/m}^2$ の発光をもたらす同程度の Pr_A 値を有する。 Pr_B のより大きなばらつきが観察される理由は、 Q_B が励起子をドーパントに戻すことができ、そこで、発光の新たな機会を得、発光の低下に対する効果が Pr_A に比べて小さいからである。

【0088】

$k_{Q_n} Q_A n$ 及び $k_{Q_N} Q_A N$ の発光劣化に対する相対的寄与は、大部分のデバイスにおいて、それぞれ90%及び10%である。このことは、SRH再結合が、エージドデバイスにおける主な発光損失メカニズムであることを示している。この再結合メカニズムは、励起子形成の前に失われる高密度注入ポーラロンの存在によってもたらされる。

【0089】

励起された熱い三重項状態が生成すると、分子解離が、芳香族ホスト（例えば、mCBP）の比較的弱いC-N結合を介して生じ得る。しかしながら、青色発光デバイスにおいては、全ての分子結合が、励起された熱い三重項状態（エネルギーレベル T^* が、 $\sim 5.4 - 6 \text{ eV}$ ）の非常に高いエネルギーによる解離に弱い。即ち、 Q_A 及び Q_B は、多くの可能な分子フラグメント又は欠陥種からもたらされ得るが、本発明者らの目的のために、具体的な種を決めずに、単に2つの異なるエネルギーレベルを割り当てる。この仮定は、モデルから抽出される他のパラメータに比べて、ホールトラッピング速度 (k_{Q_p}) における不確実性が若干大きくなり得る（表2を参照）。それにもかかわらず、本発明者らは、 k_{Q_p} は、通常、マネージドPHOLEDにおいて、CONV又はGRADデバイスにおける場合よりも高く、これは、多数の種から生じるエネルギーレベルによりもたらされ得ることに着目した。これは、マネージドPHOLEDにおける低密度 Q_A 、 Q_B 上での更なる励起子生成（式（3）参照）、及びより小さな k_{Q_N} 値により低下した励起子損失によってオフセットされる。

【0090】

CONV及びGRADデバイスに比べて、マネージドPHOLEDは、励起子-欠陥相互作用速度 (k_{Q_N}) が低く、 Q_A によるクエンチングのために排除される励起子がより少ないことを示す（図9Cを参照）。ここで、マネージドPHOLEDの下式

【数2】

$$k_{QN} \cong 2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$

は、アズグロウンPHOLED EMLの過渡PLから得られる下式

【数3】

$$k_{TT} \cong 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$$

のTTA速度よりも約二桁大きい。このことは、発光効率が、増大したTTAよりも欠陥関連励起子損失の影響を主に受けることと、後者の反応が依然として分子解離反応を開始させるのに重要な役割を果たすことを示唆している。

【0091】

図9Dは、CONV、GRAD、及びマネージドPHOLEDの $\Delta V_{EML}(t)/V_0$ 及び $\Delta V_{ext}(t)/V_0$ を示し、これらは、 $t = 100$ 時間でEML内部及びEML外部の欠陥によってもたらされる合計電圧上昇に対する相対的寄与率（対 V_0 ）（即ち、それぞれ $Q_A + Q_B$ 及び Q_{ext} ）である。CONV PHOLED及びGRAD PHOLEDは、EML中の欠陥密度がより高いことにより、マネージドデバイスよりも比較的高い $\Delta V_{EML}(t)$ を有する。また、合計電圧上昇に対する相対的寄与率は、抵抗性デバイス（即ち、CONV PHOLEDに対するGRAD PHOLED及びマネージドPHOLED）の Q_{ext} により支配され、これらはまた、僅かに高い V_0 を有する

。この点について考慮しなかったもので、これまでのモデルは、モデルと実測との間の差を説明するために、 $\Delta V(t)$ を過小評価していた又は一定の値を加えていた（以下の補足情報S3セクションでの議論も参照）。

【0092】

電圧上昇 $\Delta V_{\text{ext}}(t)$ をもたらす Q_{ext} の生成速度は、 $k_{Q_{\text{ext}}}$ であり、これは、通常、CONV PHOLED及びGRAD PHOLEDよりもマネージドPHOLEDにおいて高い。これは、厚いEMLによるデバイスの抵抗がより高いこと、及び青色ドーパントに対してマネージャーのホール移動度が低いことに起因する（図3b及び以下の補足情報S1セクションでの議論を参照）。空間電荷制限輸送（space-charge-limited transport）に基づく単純な近似を用いると、マネー 10
ジドEML中の有効移動度は、GRAD PHOLEDのEMLに比べて約20%低下する。マネージドデバイスにおける制限されたホール輸送によって、そのHTLにおけるポーラロン密度が上昇し、分解を促進する。なお、適合からの $k_{Q_{\text{ext}}}$ 、延いては $\Delta V_{\text{ext}}(t)$ の抽出には、 J_0 でのEMLにおけるポーラロン密度を用いていることに注目せよ。しかしながら、 $k_{Q_{\text{ext}}}$ は、輸送層のポーラロン密度を、 Q_{ext} による電荷トラッピング、即ち、層導電性の低下によって、より正確に反映する必要がある。この単純化した仮定は、他のパラメータと比べてデバイス間に大きなばらつきをもたらす。

【0093】

要約すると、 $L(t)/L_0$ は、EMLの深い欠陥（ Q_A ）及び浅い欠陥（ Q_B ）の両方の形成を仮定することによって、正確にモデル化される。しかしながら、 $\Delta V(t)$ を 20
十分に説明するためには、PHOLEDの他の非発光層に形成される欠陥（ Q_{ext} ）も考慮しなければならない。

【0094】

最後に、本明細書に記載される、励起された熱い三重項状態マネージメント戦略は、また、TADF発光に基づくOLEDの寿命延長に有用であり得る。エレクトロフォスフォレセンスと同様に、TADFプロセスは、 $5\mu\text{s}$ よりも通常長い自然寿命を有する三重項の生成に基づく。したがって、これらのデバイスは、原則として、PHOLEDと同一の分解プロセスを辿る。確かに、これまで、TADF OLEDは、フォスフォレセンスに基づく場合よりも大幅に短い寿命を示しており、この問題は、青色発光においては 30
特に顕著となる。

【0095】

要約すると、本発明者らは、解離性反応をもたらし、より高いエネルギーの発光体、特に青色PHOLEDの動作安定性を損なうであろう熱い励起状態をマネージする方策を導入した。励起状態マネージャーをPHOLED EMLに導入することにより、より長い寿命を達成することができる（以下の補足情報S4セクションでの議論を参照）。本発明者らの知見は、青色PHOLEDの寿命を更に改善するためには、安定なドーパント、ホスト、及び輸送材料に対する要求に加えて、励起状態マネージメント又は同様なアプローチなどの物理学に基づく解決策の重要性を強調している。本発明者らの研究に基づき、本発明者らは、好結果をもたらすマネージャー分子に求められる性質は、次の通りであると示唆する。即ち、(i)高い分子安定性、(ii)ホスト及びドーパント分子とそれらの 40
励起状態との間の広いエネルギーギャップ中間帯、(iii)分子分解に先立つ迅速なエネルギー移動を確実にするEML成分との顕著な分子軌道オーバーラップ、及び(iv)電荷輸送に役立ち得るエネルギー的及び形態学的性質、である。本発明者らは、また、デバイスに存在する欠陥の役割及び特性を同定する現象学的理論を構築した。

【0096】

本開示に基づいて、実施形態においては、PHOLED又は他のOLEDなどの有機発光デバイスが開示される。前記有機発光デバイスは、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードと間に配置され、発光層を含む有機層とを含み、前記発光層が、ホスト材料、第1のドーパント、及び第2のドーパントを含む。前記第1のドーパントは、発光ドーパントであり、ホスト分子にダメージを与え得る解離反応を多重励起励起子及び／ 50

又はポーラロンが起こす解離エネルギーレベルを有する。一般に、最もダメージを与える反応は、ドーパント上の励起子及びホスト上のポーラロンが、三重項ポーラロンクエンチングを起こすときであり、これは、通常、ホストにダメージを与える。前記第2のドーパントは、励起エネルギー状態マネージングドーパントである。前記第2のドーパントは、前記発光層の2～10体積%を構成し、前記ホスト及び前記第1のドーパントの両方の最低三重項状態エネルギーレベル T_1 よりも高く、且つ前記第1のドーパントの多重励起エネルギーレベル T^* よりも低い最低三重項状態エネルギーレベル T_M を有する。

【0097】

一般に、前記第1のドーパントは、燐光発光ドーパント又は蛍光発光ドーパントであることができる。前記第1のドーパントはまた、熱活性化遅延蛍光(TADF)をもたらすように選択されるものであってもよい。本発明の利点は、青色発光ドーパント又は500nm以下の波長で発光するものに特に適すると思われるが、前記ドーパントは、任意の色の光を発するものであってもよい。

【0098】

幾つかの好ましい実施形態においては、前記第2のドーパントは、前記発光層の6体積%以下を構成する。幾つかの好ましい実施形態においては、前記第2のドーパントは、前記発光層の3体積%以下を構成する。

【0099】

幾つかの好ましい実施形態においては、前記第2のドーパントは、発光層内における領域であって、前記発光層内で最も高い励起子密度を有する領域に位置する。

【0100】

幾つかの実施形態においては、前記有機発光デバイスは、前記発光層(EML)と前記アノードとの間に設けられ、前記EMLと直接接触し、HTL/EML界面を形成するホール輸送層(HTL)と、前記EMLと前記カソードとの間に設けられ、前記EMLと直接接触し、ETL/EML界面を形成する電子輸送層(ETL)と、を更に含み、前記第1のドーパントが、線形的勾配を有する濃度レベルで前記発光層に存在し、前記線形的勾配を有する濃度レベルは、前記HTL/EML界面で最大濃度レベルであり、前記ETL/EML界面で最低濃度レベルである。

【0101】

マネージャードーパント候補物質

幾つかの実施形態によれば、前記第2のドーパント、前記励起されたエネルギーマネージャードーパントは、以下のカルバゾール系化合物から選択することができる。これらの候補化合物は、500nm未満の波長で発光するPHOLED又は蛍光OLEDに好適な2.9eVよりも大きい高い T_1 三重項状態エネルギーを有する。これらの候補化合物は、また、形態学的安定性のために、100℃を超えるガラス転移温度 T_g を有する。

10

20

30

【化 3】

アクリニム	構造	HOMO (eV)	LUMO (eV)	三重項 (eV)	ガラス転移温度 (°C)
FPC		6.03	2.65	2.96	149
FPCA		5.78	2.42	2.90	142
BIPPA		5.90	2.09	2.94	123
BCPPA		6.04	2.24	2.98	125
DCDPA		5.88	2.34	2.90	109

10

アクリニム	構造	HOMO (eV)	LUMO (eV)	三重項 (eV)	ガラス転移温度 (°C)
BCz2		-	-	3.00	104
TCz2		-	-	2.94	150
DCB		5.9	2.4	2.95	-
DCz		5.7	2.2	2.95	-
TSPC		6.03	2.49	3.01	107

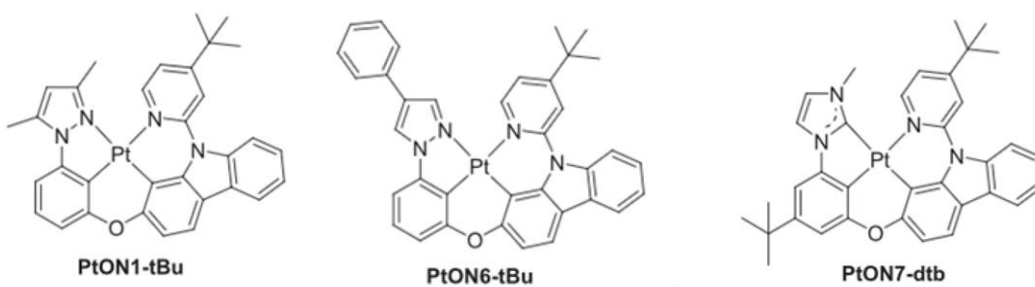
20

30

幾つかの実施形態によれば、前記第 2 のドーパントは、以下の白金系化合物から選択することができる。

【化 4】

40



【 0 1 0 2】

方法

50

【0103】

デバイス作製と特性評価—実験データを得るために用いるPHOLEDは、パターン化酸化インジウムスズ（ITO）ガラス基板（Vision Tek Systems Ltd.、英国）上で真空昇華によりベース圧力 4×10^{-7} Torrで成長させた。デバイス領域は、シャドーマスクを用いて 2 mm^2 であり、GRAD及びマネージドPHOLEDのデバイス構造は、次の通りである。即ち、アノードとして70 nmのITO／ホール注入層（HIL）として5 nmのHATCN／ホール輸送層（HTL）として10 nmのCPD／50 nmのEML／励起子停止層（ESL）として5 nmのmCBP：Ir（dmp）₃ 8体積％／ホールブロッキング層（HBL）として5 nmのmCBP／電子輸送層（ETL）として25 nmのAlq₃／電子注入層として1.5 nmのLi q／カソードとして100 nmのアルミニウム、である。従来のPHOLED（CONV）は、次の構造を有する。即ち、5 nmのHATCN／30 nmのCPD／mCBPに均一にドーピングされた35 nmの13体積％Ir（dmp）₃／5 nmのmCBP／25 nmのAlq₃／1.5 nmのLi q／100 nmのアルミニウム、である。ここで、HATCNは、ジピラジノ〔2, 3, -f: 2', 3'-h〕キノキサリン2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサカルボニトリルの化学アクリニムであり、CPDは、N, N'-ジ（フェニルカルバゾール）-N, N'-ビス-フェニル-（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミンであり、Alq₃は、トリス-（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムであり、Li qは、8-ヒドロキシキノラト-Liである。ここで、ESLは、マネージャーからHBLへの励起子リークを防ぐため（特にマネージドPHOLED S0及びS5において）に配置される（即ち、ニートな（neat）mCBP層）。ESLは、一貫性のために他のデバイスにおいても維持する。HATCN及びAlq₃は、Luminescence Technology Corporation（台湾）から購入し、CPDは、P&H technology（大韓民国）から購入した。mCBP及びIr（dmp）₃は、Universal Display Corporation（米国）から提供され、mer-Ir（pmp）₃は、Lee, J. ら、Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency. Nat. Mater. 15, 92-98（2016）に記載の手法にしたがって合成した。PHOLEDのJ-V-L特性は、パラメータアナライザ（HP4145、Hewlett-Packard）及び校正済みSi-フォトダイオード（FDS1010-CAL、Thorlab）を用いて、標準的な手法にしたがって測定した。例えば、Forrest, S. r., Bradley, D. d. c. & Thompson, M. e. Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. Adv. Mater. 15, 1043-1048（2003）などを参照。PHOLED発光スペクトルは、校正済み分光光度計（USB4000、Ocean Optics）を用いて記録した。寿命試験は、PHOLEDを、定電流源（U2722、Agilent）で動作させ、発光及び電圧信号をデータロガー（Agilent 34972A）で集めた。

【0104】

デルタドーピングセンシングによる励起子プロファイル測定—局所励起子密度Nを、EMLにおける位置xの関数として、厚み～1オングストロームの超薄センシング層を挿入することによって測定した。ここで、センシング層は、ニートな赤色燐光発光体〔イリジウム（III）ビス（2-フェニルキノリル-N, C^{2'}）アセチルアセトネート（PQIr）〕であり、これは、xで含有され、～3 nmのフェルスター遷移長さ以内の近傍の青色ドーパント〔Ir（dmp）₃〕から励起子を引き付ける。動作電流密度J₀でのPQIr及びIr（dmp）₃の合計発光強度は、xで励起子数に換算されると共にEMLの他の部分における励起子数に換算される（Viz.）。

【数4】

$$I_{\text{sens}}(\lambda, x) = a_{\text{PQIr}}(x) I_{\text{PQIr}}(\lambda) + a_{\text{Ir(dmp)}_3}(x) I_{\text{Ir(dmp)}_3}(\lambda)$$

10

20

30

40

50

式 (1)

式中、 $I_{sens}(\lambda, x)$ は、デルタドープされた PQIr を有するセンシングデバイスの x での発光スペクトルであり、これは、相対重量 $a_{PQIr}(x)$ 及び $a_{Ir(dmp)_3}(x)$ をそれぞれ有する $Ir(dmp)_3$ [$I_{Ir(dmp)_3}(\lambda)$] 及び PQIr [$I_{PQIr}(\lambda)$] のスペクトルからなる。続いて、「アウトカップルされた」励起子密度 $\eta_{out}(x)N(x)$ は、下式のように、PQIr 上で x で発する励起子の相対数に等しい。

【数 5】

$$\eta_{out}(x)N(x) = A \cdot EQE(x) \cdot \frac{a_{PQIr}(x) \int I_{PQIr}(\lambda) / \lambda d\lambda}{a_{PQIr}(x) \int I_{PQIr}(\lambda) / \lambda d\lambda + a_{Ir(dmp)_3}(x) \int I_{Ir(dmp)_3}(\lambda) / \lambda d\lambda} \quad 10$$

式 (2)

ここで、EQE は、センシングデバイスから取り出されたフォトンの総数であり、前記式の右辺は、位置 x 又は PQIr から発せられる励起子の相対数を与える。A は、下式のような規格化因子であり、

【数 6】

$$\int_{EML} N(x) dx = 1$$

$\eta_{out}(x)$ は、グリーン関数解析 (Celebi, K., Heidel, T. D. & Baldo, M. A. Simplified calculation of dipole energy transport in a multilayer stack using dyadic Green's functions. Opt. Express 15, 1762–1772 (2007)) に基づくアウトカップリング効率であり、空気中とアウトカップルされた EML における x での双極子のエネルギー関数として計算される。 20

【0105】

デルタドープされた PQIr の厚みは、単層よりも小さいので、PQIr 分子は、空間的に分散されており、濃度クエンチングによる励起子損失が回避される。デルタドープされたセンシング層は、これまでに用いられた 1～2 nm 厚のドープされたセンシング層と異なり、電荷輸送への影響がごく僅かである。このことは、異なる x に PQIr が挿入されたセンシングデバイス間で、 J_0 での動作電圧の変化が < 0.5 V よりも小さいことをもたらす (図 8 B 下、及び補足情報 S 2 参照)。 30

【0106】

寿命劣化モデル—ホール (p)、電子 (n)、及び励起子 (N) の速度式は、次の通りである。

【数 7】

$$\begin{aligned} \frac{dp(x,t,t')}{dt'} &= G(x) - \gamma n(x,t,t')p(x,t,t') - k_{qp}[Q_A(x,t) + Q_B(x,t)]p(x,t,t'), \\ \frac{dn(x,t,t')}{dt'} &= G(x) - \gamma n(x,t,t')p(x,t,t') - k_{qn}[Q_A(x,t) + Q_B(x,t)]n(x,t,t'), \\ \frac{dN(x,t,t')}{dt'} &= \gamma n(x,t,t')p(x,t,t') + k_{qn}Q_B(x,t)n(x,t,t') - \left\{ \frac{1}{\tau_N} + k_{QN}Q_A(x,t) \right\} N(x,t,t'). \end{aligned} \quad 40$$

式 (3)

ここで、2 種類のタイムスケールが存在する。即ち、Giebinck, N. C. ら (Intrinsic luminance loss in phosphorescent small-molecule organic light emitting devices due to bimolecular annihilation reactions. J. Appl. Phys. 103, 44509 (2008)) 50

8) に従う、欠陥形成 $Q_A(x, t)$ 及び $Q_B(x, t)$ による、電荷輸送とエネルギー遷移時間のスケール ($\sim$ マイクロ秒) を有する t' 、及びデバイス劣化時間のスケール ($\sim$ 時間) を有する t 、である。三重項崩壊寿命は、 $\tau_N = 1.4 \pm 0.1 \mu s$ であり、これは、GRAD 及びマネージド PHOLED の薄膜 EML の過渡 PL 崩壊から得られる。

また、下式

【数 8】

$$G(x) = J_0 \cdot N(x) / e \cdot \int_{EML} N(x) dx$$

は、電流 J_0 での電荷注入による励起子の生成速度であり、下式

【数 9】

$$\gamma = e(\mu_p + \mu_n) / \varepsilon_r \varepsilon_0$$

は、Langevin 再結合速度であり、ここで、 e は、電気素量であり、 μ_n 及び μ_p は、それぞれ、EML における電子及びホール移動度であり、 ε_0 及び $\varepsilon_r \sim 3$ は、それぞれ、真空及び相対誘電率である。下式

【数 10】

$$k_{Qn} = e\mu_n / \varepsilon_r \varepsilon_0$$

は、トラップされ動けないホールと接近してくる電子との再結合を記述する、誘導 Langevin 再結合速度ということになる。

【0107】

速度 k_{QA} 及び k_{QB} での TTA 上昇から生じるトラップ密度 Q_A 及び Q_B は、次の通りである。

【数 11】

$$\frac{dQ_A(x, t)}{dt} = k_{QA} \{N(x, t)\}^2,$$

$$\frac{dQ_B(x, t)}{dt} = k_{QB} \{N(x, t)\}^2.$$

式 (4)

式 (3) を定常状態条件下 ($t' \rightarrow \infty$) で解くと、それぞれ下式が得られる。

【数 12】

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} n(x, t, t'), p(x, t, t') \text{ and } N(x, t, t') = n(x, t), p(x, t) \text{ and } N(x, t)$$

次に、これらを、下式

【数 13】

$$Q_A(x, t) \text{ and } Q_B(x, t)$$

で数値的に解き、下式を用いて、発光損失と電圧上昇の両方を t の関数として適合させる。

【数 14】

$$L(t) / L(0) = \int N(x, t) \eta_B(x) dx$$

式 (5)

及び

【数 15】

$$\Delta V(t) = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\int_{EML} x Q(x, t) dx + \int_{ext} x' Q_{ext}(x', t) dx' \right)$$

式 (6)

ここで、 $\eta_B(x)$ は、 x で発せられた励起子のアウトカップリング効率であり、 Q_e

10

20

30

40

50

$x_t(x', t)$ を導入すると、EML外部に存在するトラップによって生じる電圧上昇が説明される。

【0108】

補足情報S1：PHOLEDの発光層（EML）における輸送メカニズム

【0109】

ホールのみ（HO）及び電子のみ（EO）デバイスの構造は、次の通りである。

HOデバイス—ITO（紫外—オゾン処理済み）／5nmのHATCN／10nmのCPD／40nmのEML_x／10nmのCPD／5nmのHATCN／100nmのアルミニウム

EOデバイス—ITO（未処理）／5nmのAlq₃／10nmのmCBP／40nmのEML_x／10nmのmCBP／5nmのAlq₃／1.5nmのLi₂q／100nmのアルミニウム

ここで、HO及びEOデバイスは、青色ドーパント [Ir(dmp)₃] 及びマネージャー [mer-Ir(pmp)₃] がホスト（mCBP）に各種濃度でドーブされた同一のEML組成を有する（EML₁～EML₄で示される）。具体的には、

EML₁—

mCBP：Ir(dmp)₃、85：15体積%

EML₂—

mCBP：Ir(dmp)₃：mer-Ir(pmp)₃、85：10：5体積%

EML₃—

mCBP：Ir(dmp)₃：mer-Ir(pmp)₃、80：15：5体積%

EML₄—

mCBP：Ir(dmp)₃：mer-Ir(pmp)₃、75：15：10体積%

Zhang, Y., Lee, J. & Forrest, S. R. Tenfold increase in the lifetime of blue phosphorescent organic light-emitting diodes, Nat. Commun. 5, (2014) により、EML₁において、電子は、ホストによって輸送される一方で、ホールの大部分は、青色ドーパント間をホップすることが示された。したがって、本発明者らは、マネージャーを所定のEMLに含有させることによって、電荷輸送特性がどのように変わるかを調べるために本実験を行った。

【0110】

図10Aに、HOデバイスの構造を模式的に示す。図10Bに、EOデバイスの構造を模式的に示す。いずれのタイプも、ホスト（mCBP）に各種濃度でドーブされた青色ドーパント [Ir(dmp)₃] 及びマネージャー [mer-Ir(pmp)₃] から構成される同一のEML構造を有する。

【0111】

HOデバイスの電流密度（J）—電圧（V）特性から、ホールは、青色ドーパントとマネージャーの両方によって輸送されると推測できる。青色ドーパントによるホール注入及び輸送は、マネージャーによる場合よりも効率的であることが分かる（HOデバイスのJ—V、EML₁対EML₂参照）。これは、マネージャーの最高被占軌道（HOMO）準位がより安定であることに起因すると思われる（5.3±0.1対4.8±0.1eV（青色ドーパント））。しかしながら、より高い電圧（V>6V）では、マネージャーも、ホール輸送を促進する（HOデバイスのEML₁対EML₃、及びEML₄を参照）。

【0112】

EOデバイスから、青色ドーパントの濃度を15体積%に固定すると、マネージャー及びホストの濃度の変化に拘わらずデバイスの伝導性が略一定になることが分かる（EML₁、EML₂、及びEML₄を参照）。したがって、電子は、ホストとマネージャーの両方によって輸送されると推測でき、これは、それらの最低空軌道（LUMO）=1.5±0.1eVが同一であることによるとと思われる。

【0113】

10

20

30

40

50

この測定から、マネージャーは、マネージド EML において電子及びホールを伝え、これが、マネージャー上での直接的な励起子形成をもたらし得ることが示される。

【0114】

補足情報 S2：PHOLED の EML における局所励起子密度プロファイル

【0115】

図 12A は、位置 x' での EML における局所三重項密度をプローブするための模式図を示す。 x' において、1 オングストローム厚赤色センシング層、イリジウム (III) ビス (2-フェニルキノリル-N, C²) アセチルアセトネート (PQIr)、を挿入する。図 12A~12C において、位置 x は、HTL/EML 界面から測定される。

【0116】

図 12B は、GRAD PHOLED (本文参照) の EML の、 $J = 0.1, 1, 5, 10, 100 \text{ mA/cm}^2$ の種々の電流密度における局所励起子密度プロファイル $N(x)$ を示す。 $J < 0.1 \text{ mA/cm}^2$ の低い J では、励起子は、EML のカソード側近傍に形成され、これは、ホールのペネトレーションと輸送が、電子よりも効率的であることを示している。この理由は、電子は、まず、電子輸送層 (Alq₃) と、EML に注入されるホールプロッキング層 (mCBP) との間の $\sim 0.5 \text{ eV}$ の LUMO エネルギー障壁を超える必要があるからである。しかしながら、より高い J 又は高い電場条件では、EML において、LUMO 障壁を超える電子がホールを圧倒し、これにより、励起子プロファイルがアノード側にシフトする。なお、ホール輸送層 (HTL) と EML ($x = 0$) 間の界面での $N(x)$ は、近傍の励起子全てをクエンチするホール注入層 HATCN に EML が直接対向する場合と異なり、ゼロを含まない。しかしながら、 $N(x)$ は、 $x \sim 0 \text{ nm}$ に近い低い値まで実質的に低下し、これは、HTL の三重項エネルギーが、全ての励起子が EML からリークするのを効率的に防ぐのに十分には高くないことを示している。一方、HTL からの蛍光は観測されず、これは、HTL による電子プロッキングが効率的であることを示している。

【0117】

GRAD 及びマネージド PHOLED の寿命モデルにおいて、 $J = 5 \text{ mA/cm}^2$ (動作条件に近い) での $N(x)$ を用いた。図 12C に示されるように、超薄 PQIr を種々の位置で含むセンシングデバイスの動作電圧は、略同様であり、これは、センシング層を含むことが、EML における電荷輸送を大幅には変更しないことを示している。これは、測定された励起子プロファイルの有効性を裏付ける。

【0118】

補足情報 S3：寿命モデルの検証

【0119】

図 13A は、寿命モデルをサポートする PHOLED 構造を横切って形成される欠陥の可能な位置を示す。ホール輸送層 (HTL)、EML、及び電子輸送層 (ETL) における欠陥密度は、それぞれ Q_{HTL} 、 Q_{EML} 、及び Q_{ETL} である。これらの欠陥はいずれも、自由電荷キャリア (このモデルでは、ホールと思われる) をトラップし、それらの位置及び密度に応じて、下式のように、デバイスの経時的な動作電圧上昇 $\Delta V(t)$ に寄与する。

【数 16】

$$\begin{aligned} \Delta V(t) &= \Delta V_{EML}(t) + \Delta V_{HTL}(t) + \Delta V_{ETL}(t) \\ &= \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\int_{EML} x Q_{EML}(x, t) dx + \int_{HTL} x Q_{HTL}(x, t) dx + \int_{ETL} x Q_{ETL}(x, t) dx \right) \\ &= \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\int_{EML} x \{ Q_A(x, t) + Q_B(x, t) \} dx + \int_{ext} x Q_{ext}(x, t) dx \right) \end{aligned}$$

【0120】

本発明者らのモデルにおいて、EML 外部で形成される欠陥、即ち、 Q_{HTL} 及び Q_{ETL} は、外部欠陥 $Q_{ext} = Q_{HTL} + Q_{ETL}$ として定義される。図 13B 及び図 13

10

20

30

40

50

Cを参照すると、実線及び点線は、凡例に示されるようにそれぞれ異なる欠陥組成を有する各種モデルを用いた、データ（四角形のデータ点で表される）へのモデル適合を示す。図13Bに示される凡例は、図13B及び図13Cの両方に適用する。マネージドPHOLED S1の寿命データ $L(t)/L_0$ （ここで、 L_0 は、時間0での発光を表し、 $L(t)$ は、時間 t 後の発光を表す）及び $\Delta V(t)$ （即ち、発光劣化の経時変化及び動作電圧変化）を例として用いる。図13Bは、四角形のデータ点でプロットされた発光劣化の経時変化を示す。図13Cは、四角形のデータ点でプロットされた動作電圧上昇を示す。

【0121】

完全な一組の欠陥（実線）を有するモデルに比べて、 Q_{ext} （長い破線）を含まないプロットは、 $L(t)/L_0$ に合理的な適合を示しつつ、 $\Delta V(t)$ が低く評価されている。この理由は、 $L(t)/L_0$ が、EML内の欠陥（ $Q_{EML} = Q_A + Q_B$ ）と、電子、ホール、及び励起子とに影響されるからである。これらは、 J_0 の一定電流密度と下式で表される測定された再結合プロファイルによって決定される。

【数17】

$$G(x) = J_0 \cdot N(x) / e \int_{EML} N(x) dx$$

一方、このモデルが示すように、EML内で生じる電圧上昇 $[\Delta V_{EML}(t)]$ は、 $\Delta V(t)$ を説明するのに十分ではなく、したがって、EML外部に存在する欠陥 $[\Delta V_{ext}(t)]$ を考慮に入れる必要がある。

【0122】

Q_{ext} を有するEML欠陥（ Q_A ）のタイプを1つだけと仮定すると、 $L(t)/L_0$ 及び $\Delta V(t)$ の両方に対するモデルの適合は、データから逸れる。これは、電荷をトラップし且つ励起子生成に寄与する浅い欠陥（ Q_B ）がモデルに必要であることを示す。更には、欠陥生成のために Q_A 及び三重項-ポーラロン消滅（TPA）を仮定する古典的モデルからの適合も、データから逸れることが示される。

【0123】

図13D及び図13Eは、欠陥生成速度 k_{QN} 、 k_{QA} 、 k_{QB} 、 k_{QP} 、及び $k_{Q_{ext}}$ の変化を用いる寿命モデルの適合パラメータの感受性を示す。図13Dに示される凡例は、図13D及び図13Eの両方に適用する。計算されたパラメータセット（黒色実線、BESTと示される）から、適合の境界内で（within the bounds for the fit）1つのパラメータを一桁変え、他のパラメータは固定する。結果から、欠陥生成速度 k_{QN} 、 k_{QA} 、 k_{QB} 、及び k_{QP} の変化により、モデルがデータから大幅に逸れることが示される。図13Dに示されるように、 $k_{Q_{ext}}$ の変化は、 $L(t)/L_0$ に影響せず、一方で、 $\Delta V(t)$ には大きく影響し、これは、図13B及び図13Cのデータと整合する。

【0124】

図13F及び図13Gは、アズグロウン（フレッシュ（fresh））なPHOLED S3とエージドマネージドPHOLED S3のJ-V-L及びEQE-J特性を示す。エージドS3は、一定の $J_0 = 5.29 \text{ mA}$ で～550時間駆動した。これにより、初期発光 $L_0 = 1,000 \text{ cd/m}^2$ が32%低下する。表3に、両タイプのデバイス性能をまとめる。

表3 フレッシュPHOLED S3及びエージドPHOLED S3のEL特性

10

20

30

40

【表 3】

デバイス	J_0 (mA/cm ²)	t (hr)	CIE*	$V(t)$ (V)	EQE(t) (%)	$L(t)$ (cd/m ²)
S3 (フレッシュ)	5.29	0	(0.16, 0.30)	9.0	9.7	1,000
S3 (エージド*)	5.29	~550	(0.16, 0.30)	10.6	6.5	~680

* $J = 5 \text{ mA/cm}^2$ で測定

【0125】

10

エージド S 3 の J-V 特性は、フレッシュなものに比べて、より高い電圧領域への平行移動と傾きの僅かな減少とを示す。これらの傾向は、トラップの存在と、デバイスを含む材料の「有効」移動度の低下を示唆する。モデルの簡略化のために、電極の劣化などの外因性因子は考慮しない。EQE-J 特性において、EQE の低下は、低い J での欠陥による無輻射性再結合と、高い J での励起子クエンチングによるものである。

【0126】

図 13H 及び図 13I に示されるモデル適合データを参照しつつ、本発明者らは、また、パラメータ k_{QN} 、 k_{QA} 、 k_{QB} 、 k_{QP} 、及び k_{Qext} のうちの 1 つを、その最終値に対して一桁小さく又は大きく設定し、適合にもたらされる差異を、残りの 4 つのパラメータを変更することにより補うようにした。図 13H 及び図 13I に示されるように、得られるシミュレーションの全てが、電圧上昇データに適合することはできないが、 k_{QN} 、 k_{QP} 、及び k_{Qext} が変化したそれらのうちの幾つかは、発光減衰データに対して合理的な一致を示す。しかしながら、これらの適合パラメータが、寿命と電圧特性の両方を予測する結合方程式から導出されることを考慮すると、これらの 2 つの特性のうちの一方のみを満たすモデルは、許容されない。これは、寿命モデルの有効性を裏付ける。

20

【0127】

補足情報 S 4：報告されているスカイブルー及びシアン PHOLED の寿命

【表 4】

デバイス	J_0 (mA/cm ²)	EQE (%)	発光 (cd/m ²)	V_0 (V)	CIE	$\lambda_{onset} / \lambda_{peak}$ (nm)	L_0 (cd/m ²)	寿命 (hr)
Ir(dmp) ₃	5.3	9.6±0.0	1,000	9.0±0.1	(0.16, 0.30)	440 / 462	1,000	334±5 (T80)
Ir(dbi) ₃	N/A	24.3 / 23.0	Max / 1,000	~6.2	(0.19, 0.44)	440 / 475	1,000	15 (T80)
Ir(dbi) ₃	~5	7	1,000	~8.5	(0.19, 0.44)	440 / 475	1,000	7 (T80)
Ir(iprpmi) ₃	N/A	19.9 / 19.6	Max / 1,000	7.82	(0.17, 0.40)	450 / 474	1,000	~20 (T80)
Ir(dbi) ₃	~6	~14 / ~11	Max / 1,000	10	(0.19, 0.44)	440 / 475	500	~60 (T80)
FIrpic & Pyrene-CN	60.1	~2.5	1,000	~8	(0.15, 0.13)	430 / 455	500	~1 (T80)
FIrpic	~5	13.5 / 12.6	Max / 1,000	7.4	(0.16, 0.36)	435 / 467	1,000	0.1 (T50)
Ir(dbi) ₃	~3	23.1 / 20.1	Max / 1,000	5.6	(0.19, 0.44)	440 / 475	1,000	5.8 (T50)
Ir(iprpmi)	N/A	~14	Max	N/A	(0.17, 0.37)	450 / 474	5 mA/cm ²	30 (T70)
PtNON	~12	10.7 / 9.1	Max / 1,000	~13	(0.17, 0.32)	420 / 476	1,000	*335 (T80)
Ir(dbi) ₃	N/A	~8 / 4	Max / 1,000	9.25	(0.19, 0.44)	440 / 475	1,000	154 (T80)
Ir(dmp) ₃	N/A	N/A	N/A	N/A	(0.15, 0.25)	440 / 462	15 mA/cm ²	225 (T50)

30

40

[†] J_0 、 V_0 、及び L_0 は、それぞれ、寿命試験における動作電流密度、初期電圧、及び発光である。

50

* $T(1, 000 \text{ cd/m}^2) = T(L_0) \times (L_0 / 1, 000)$ の関係を用いて、外挿されている。

【0128】

本開示の他の態様によれば、前記OLEDは、消費者製品、電子コンポーネントモジュール、及び照明パネルのうちの1つ以上に組み込むことができる。

他の材料との組合せ

【0129】

有機発光デバイス中の特定の層に有用として本明細書において記述されている材料は、デバイス中に存在する多種多様な他の材料と組み合わせて使用され得る。例えば、本明細書において開示されている発光性ドーパントは、多種多様なホスト、輸送層、ブロッキング層、注入層、電極、及び存在し得る他の層と併せて使用され得る。以下で記述又は参照される材料は、本明細書において開示されている化合物と組み合わせて有用となり得る材料の非限定的な例であり、当業者であれば、組み合わせて有用となり得る他の材料を特定するための文献を容易に閲覧することができる。

HIL/HTL:

【0130】

本発明の実施形態において使用される正孔注入/輸送材料は特に限定されず、その化合物が正孔注入/輸送材料として典型的に使用されるものである限り、任意の化合物を使用してよい。材料の例は、フタロシアニン又はポルフィリン誘導体；芳香族アミン誘導体；インドロカルバゾール誘導体；フッ化炭化水素を含有するポリマー；伝導性ドーパントを持つポリマー；PEDOT/PSS等の導電性ポリマー；ホスホン酸及びシラン誘導体等の化合物に由来する自己集合モノマー； MoO_x 等の金属酸化物誘導体；1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル等のp型半導体有機化合物；金属錯体、並びに架橋性化合物を含むがこれらに限定されない。

EBL:

【0131】

電子ブロッキング層(EBL)は、発光層から出る電子及び/又は励起子の数を減らすために使用されることができる。デバイス中のそのようなブロッキング層の存在は、ブロッキング層を欠く同様のデバイスと比較して、大幅に高い効率及び/又はより長い寿命をもたらす得る。また、ブロッキング層を使用して、OLEDの所望の領域に発光を制限することもできる。幾つかの実施形態においては、EBL材料は、EBLインターフェースに最も近接した発光体よりも高いLUMO(真空準位により近い)及び/又は高い三重項エネルギーを有する。幾つかの実施形態においては、EBL材料は、EBLインターフェースに最も近接したホストの1つ以上よりも高いLUMO(真空準位により近い)及び/又は高い三重項エネルギーを有する。1つの態様においては、EBL中に用いられる前記化合物は、下記に記載されるホストの1つとして、同じ分子又は同じ官能基を含む。

追加のホスト:

【0132】

本発明の有機ELデバイスの発光層は、少なくとも発光ドーパント材料を含むことが好ましく、1つ以上の追加のホスト材料を含んでいてもよい。前記ホスト材料の例は、特に限定されず、ホストの三重項エネルギーがドーパントのものより大きいければ、多くの金属錯体又は有機化合物を使用してもよい。三重項の基準が満たされれば、いずれのホスト材料もいずれのドーパントと共に用いてもよい。

発光体

【0133】

発光体例は特に限定されず、前記化合物が典型的に発光体材料として用いられるのであれば、いずれの化合物も用いられることができる。好適な発光体材料としては、リン光、蛍光、熱活性化遅延蛍光、即ちTADF(E型遅延蛍光とも言われる)、三重項-三重項消滅、又はこれらの過程の組合せを介して、発光を生成することができる化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

H B L :

【0134】

正孔ブロッキング層（H B L）を使用して、発光層から出る正孔及び／又は励起子の数を低減させることができる。デバイス中のそのようなブロッキング層の存在は、ブロッキング層を欠く同様のデバイスと比較して大幅に高い効率及び／又はより長い寿命をもたらし得る。また、ブロッキング層を使用して、O L E Dの所望の領域に発光を制限することもできる。幾つかの実施形態においては、H B L材料は、H B Lインターフェースに最も近接した発光体よりも低いH O M O（真空準位から更に離れて）及び／又は高い三重項エネルギーを有する。幾つかの実施形態においては、H B L材料は、H B Lインターフェースに最も近接したホストの1つ以上よりも低いH O M O（真空準位から更に離れて）及び／又は高い三重項エネルギーを有する。

10

【0135】

一態様において、前記H B L中に使用される前記化合物は、上述したホストとして使用されるものと同じ分子を含有する。

E T L :

【0136】

電子輸送層（E T L）は、電子を輸送することができる材料を含み得る。電子輸送層は、真性である（ドーピングされていない）か、又はドーピングされてよい。ドーピングを使用して、伝導性を増強することができる。E T L材料の例は特に限定されず、電子を輸送するために典型的に使用されるものである限り、任意の金属錯体又は有機化合物を使用してよい。

20

【0137】

本明細書において記述されている種々の実施形態は、単なる一例としてのものであり、本発明の範囲を限定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、本明細書において記述されている材料及び構造の多くは、本発明の趣旨から逸脱することなく他の材料及び構造に置き換えることができる。したがって、特許請求されている通りの本発明は、当業者には明らかとなるように、本明細書において記述されている特定の例及び好ましい実施形態からの変形形態を含み得る。なぜ本発明が作用するのかについての種々の理論は限定を意図するものではないことが理解される。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0138】

【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7, 279, 704号明細書

【符号の説明】

【0139】

100 有機発光デバイス

110 基板

40

115 アノード

120 正孔注入層

125 正孔輸送層

130 電子ブロッキング層

135 発光層

140 正孔ブロッキング層

145 電子輸送層

150 電子注入層

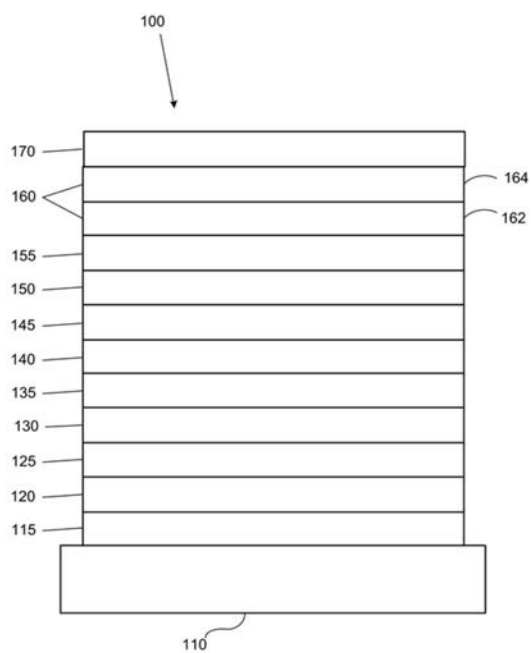
155 保護層

160 カソード

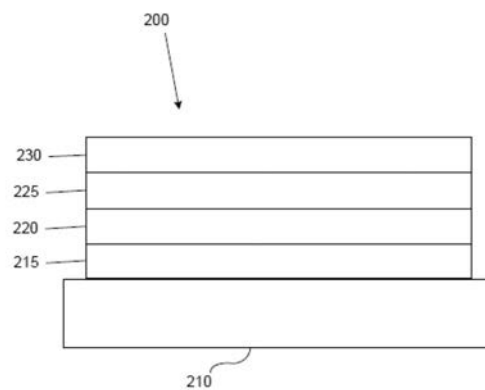
50

- 1 6 2 第一の導電層
- 1 6 4 第二の導電層
- 1 7 0 バリア層
- 2 0 0 反転させた O L E D、デバイス
- 2 1 0 基板
- 2 1 5 カソード
- 2 2 0 発光層
- 2 2 5 正孔輸送層
- 2 3 0 アノード

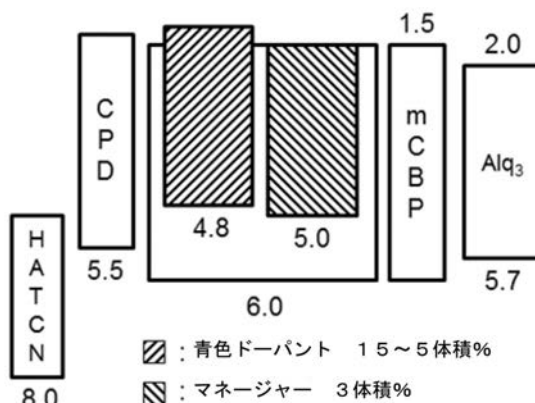
【図 1】



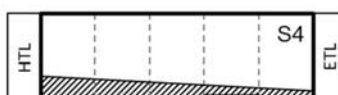
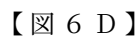
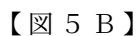
【図 2】



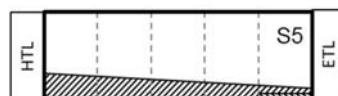
【図 4】



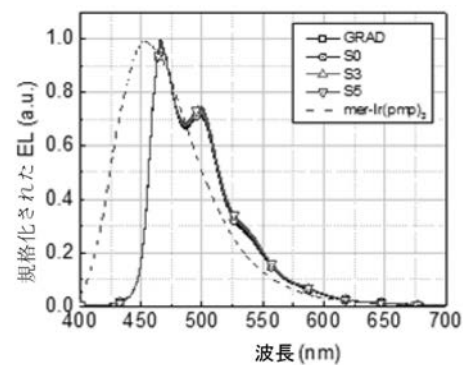
【図 5 A】



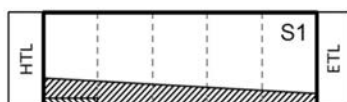
【図 6 E】



【图 7 A】



【図 6 A】



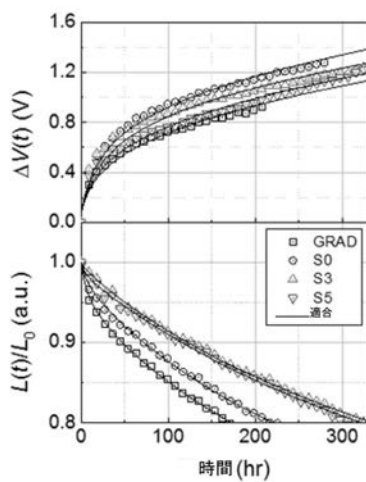
【図 6 B】



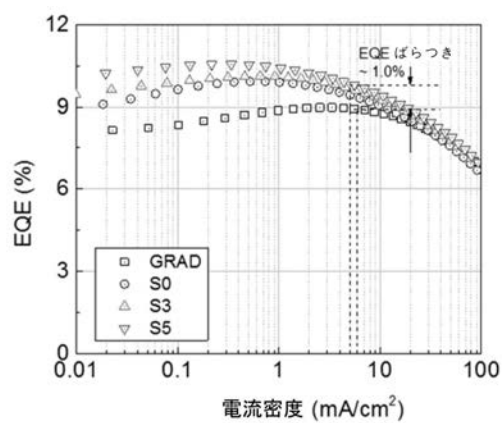
【図 6 C】



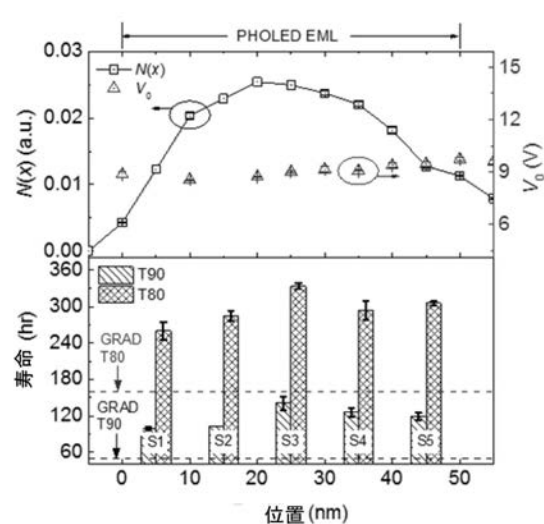
【図 8 A】



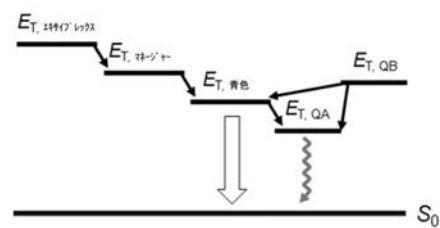
【図 7 C】



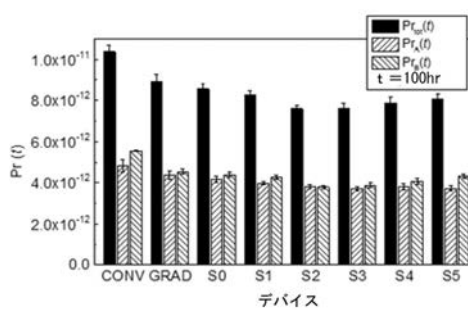
【図 8 B】



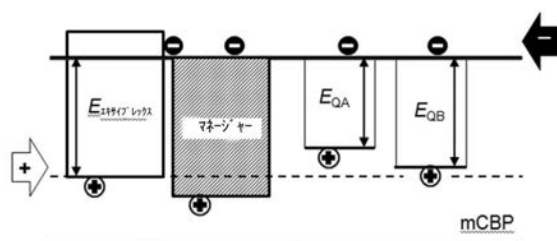
【図 9 B】



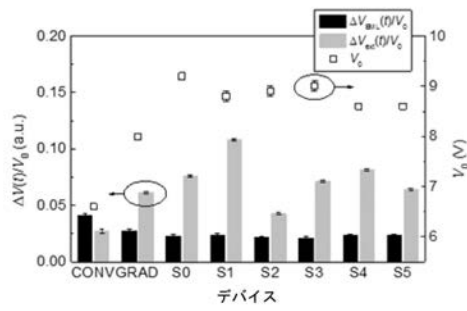
【図 9 C】



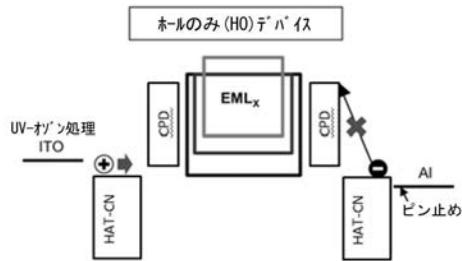
【図 9 A】



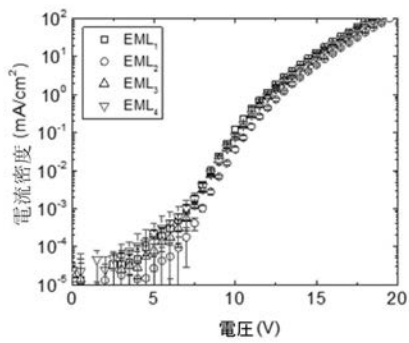
【図 9 D】



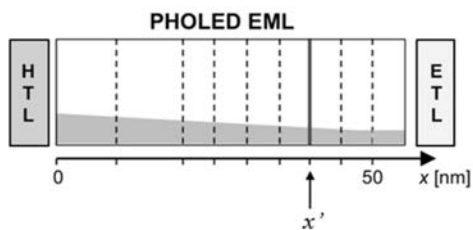
【図 10 A】



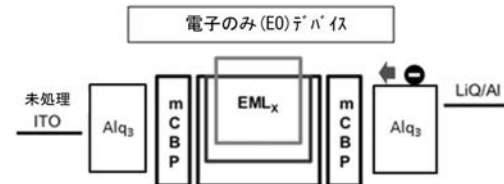
【図 11 B】



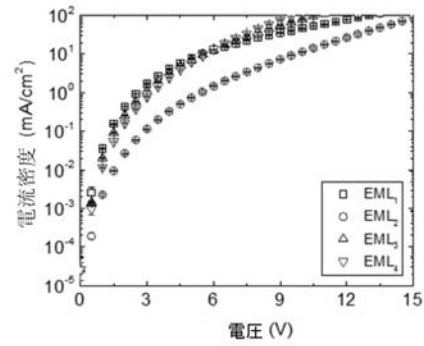
【図 12 A】



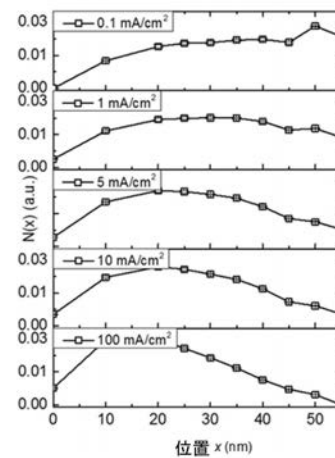
【図 10 B】



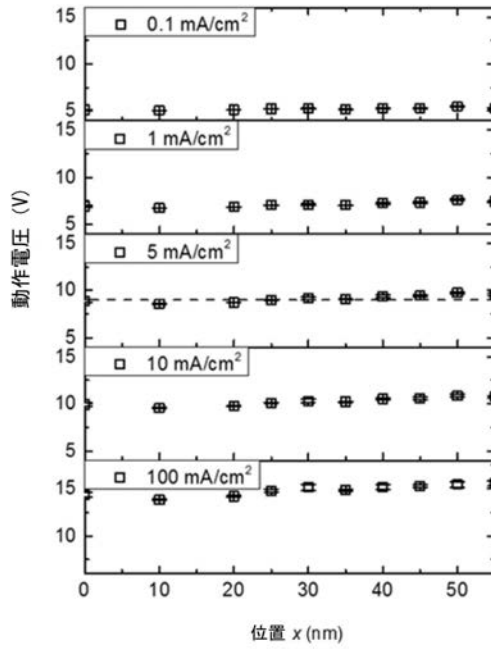
【図 11 A】



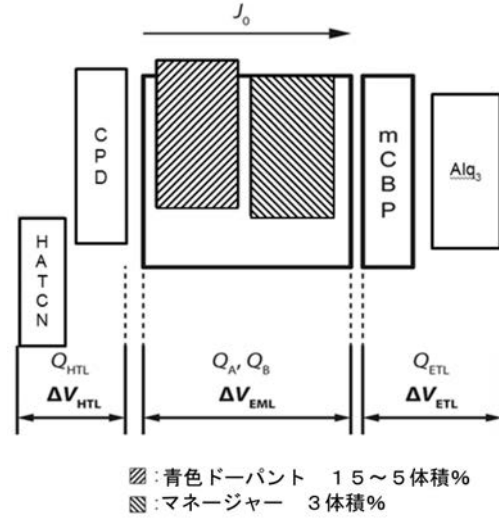
【図 12 B】



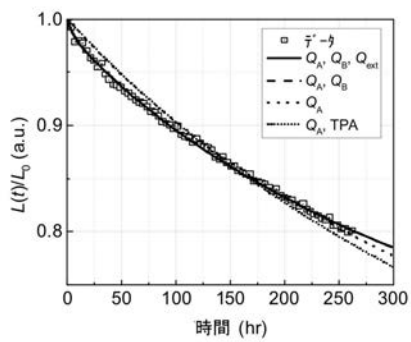
【図 1 2 C】



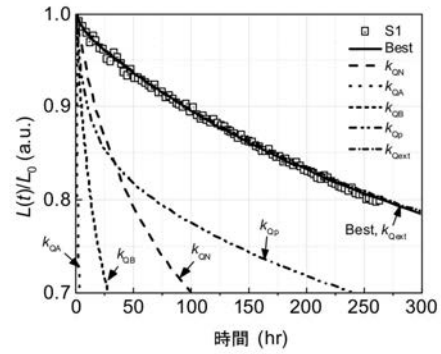
【図 1 3 A】



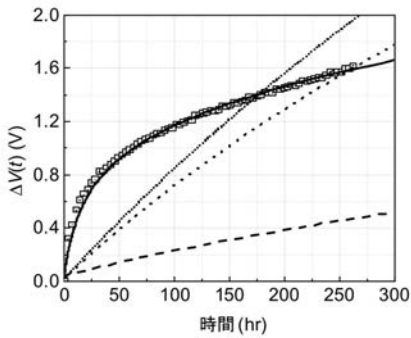
【図 1 3 B】



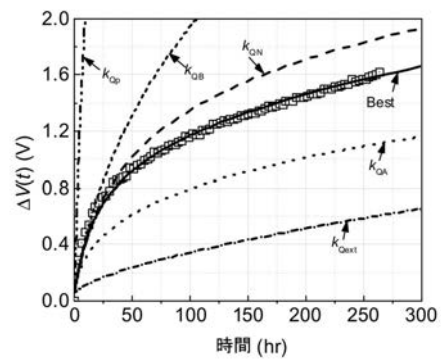
【図 1 3 D】



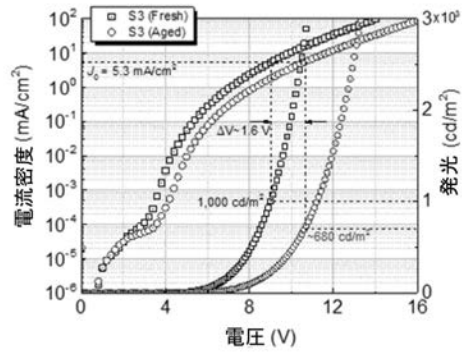
【図 1 3 C】



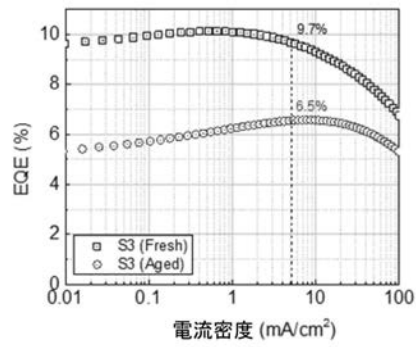
【図 1 3 E】



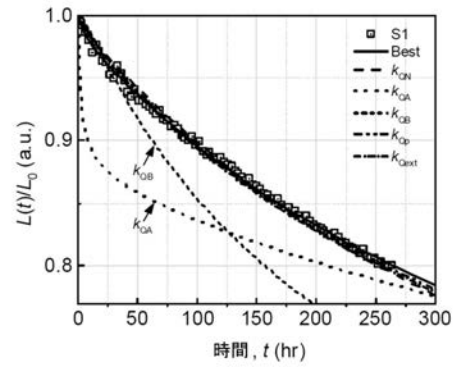
【図 1 3 F】



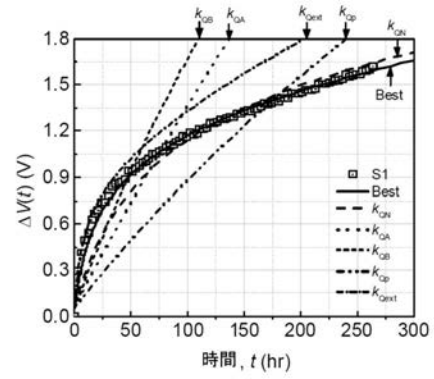
【図 1 3 G】



【図 1 3 H】



【図 1 3 I】



フロントページの続き

(72)発明者 ステファン・アール・フォレスト
アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 8 6 1 8 ユーイング フィリップス ブールバード 3
7 5 ユニバーサル ディスプレイ コーポレーション内

(72)発明者 ジェサン・リ
アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 8 6 1 8 ユーイング フィリップス ブールバード 3
7 5 ユニバーサル ディスプレイ コーポレーション内

(72)発明者 クイン・バーリンゲーム
アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 8 6 1 8 ユーイング フィリップス ブールバード 3
7 5 ユニバーサル ディスプレイ コーポレーション内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB04 BB06 BB08 CC21 DD53 DD59 DD64
DD66 DD67 DD68 DD69 DD72 DD75 FF13 FF14 FF15 FF19
FF20

【外国語明細書】

2017143243000001.pdf

2017143243000002.pdf

2017143243000003.pdf

2017143243000004.pdf