

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5243422号  
(P5243422)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 9 K 11/06 6 9 O

請求項の数 8 (全 74 頁)

(21) 出願番号 特願2009-520749 (P2009-520749)  
 (86) (22) 出願日 平成19年7月5日 (2007. 7. 5)  
 (65) 公表番号 特表2009-544167 (P2009-544167A)  
 (43) 公表日 平成21年12月10日 (2009. 12. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/015440  
 (87) 国際公開番号 W02008/010915  
 (87) 国際公開日 平成20年1月24日 (2008. 1. 24)  
 審査請求日 平成22年7月1日 (2010. 7. 1)  
 (31) 優先権主張番号 11/488, 435  
 (32) 優先日 平成18年7月18日 (2006. 7. 18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 11/680, 663  
 (32) 優先日 平成19年3月1日 (2007. 3. 1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 510059907  
 グローバル オーエルイーディー テクノ  
 ロジー リミティド ライアビリティ カ  
 ンパニー  
 アメリカ合衆国, バージニア 2017  
 1, ハーンドン, パーク センター ロー  
 ド 13873, スイート 330  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

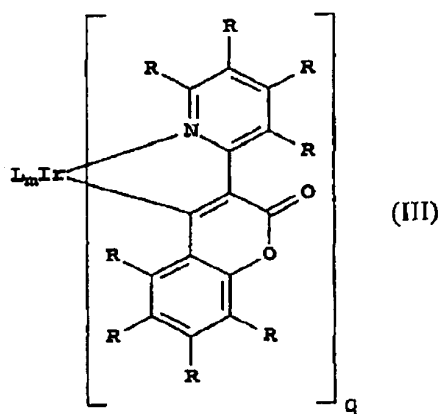
(54) 【発明の名称】 リン光錯体を含む発光デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソードと、アノードと、その間にあって、一般式 (III) :

【化 1】



で表わされる（ただし、

各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；

各Rは、独立に水素または置換基を表わすが、隣り合った2つのR基が環を形成すること  
もでき；

mは0～2の整数であり；

qは1～3の整数であり；

和m+qは3である）

で表わされるリン光発光体を含む発光層とを備えるOLEDデバイス。

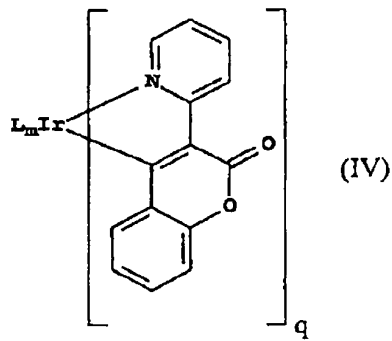
【請求項2】

一般式(III)で表わされる上記リン光発光体が面異性体である、請求項1に記載のOLE  
Dデバイス。 10

【請求項3】

上記リン光発光体が、一般式(IV)：

【化2】



20

で表わされる（ただし、

各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；

mは0～2の整数であり；

qは1～3の整数であり；

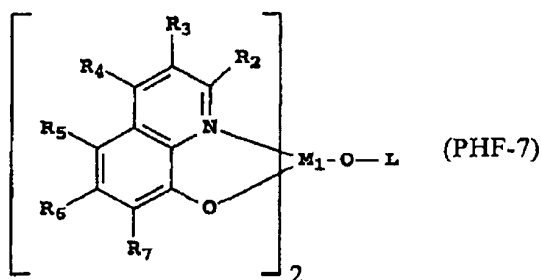
和m+qは3である）、請求項1に記載のOLEDデバイス。

30

【請求項4】

上記発光層が、一般式(PHF-7)：

【化3】



40

で表わされる化合物をさらに含む（ただし、

M<sub>1</sub>はAlまたはGaであり；

それぞれのR<sub>2</sub>～R<sub>7</sub>は、独立に、水素または置換基を表わすが、隣り合った置換基R<sub>2</sub>～R<sub>7</sub>  
が合わさって環基を形成してもよく；

Lは、6～30個の炭素原子を有する芳香族置換基である）、請求項1に記載のOLEDデバイ 50

ス。

【請求項 5】

上記発光層が、

9,9'-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス-9H-カルバゾール (CBP) ;

2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール) (TPBI) ;

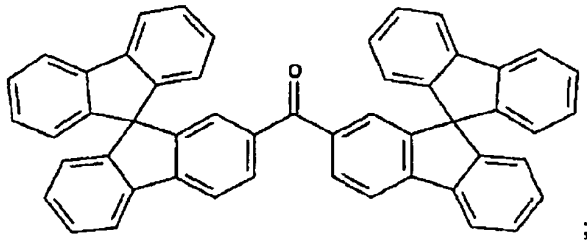
4,4',4''-トリス(カルバゾリル)-トリフェニルアミン (TCTA) ;

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

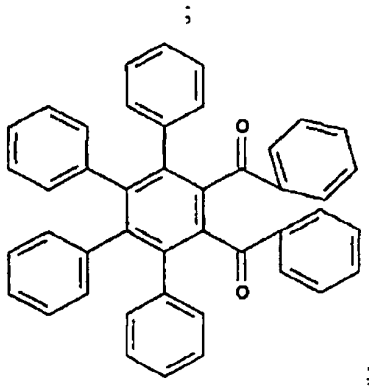
4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン (TDATA) ;

テトラフェニル-p-フェニレンジアミン (TPPD) ;

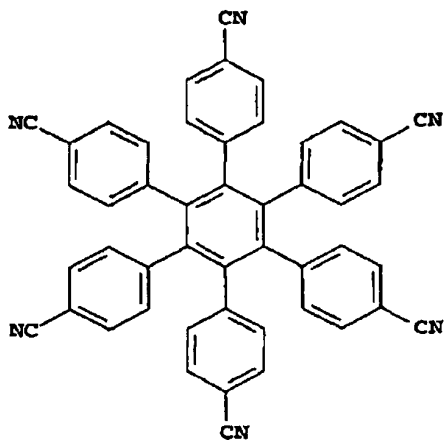
## 【化 4】



10

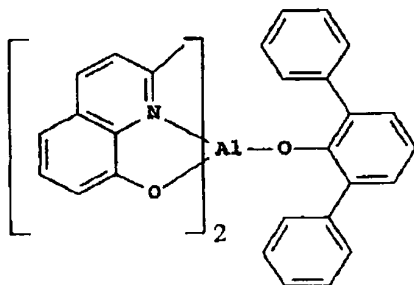


20



30

；及び



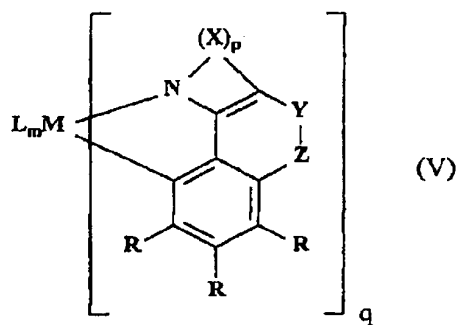
40

からなるグループの中から選択した1つまたは複数の化合物を含む、請求項1に記載のOLEDデバイス。

## 【請求項6】

カソードと、アノードと、その間にあって、一般式(V)：

## 【化 5】



10

(ただし

MはIrまたはPtであり；

各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；

各Xは、独立に、置換された環または置換されていない環を形成するのに必要な原子を表わし；

各Rは、独立に、水素または置換基を表わすが、隣り合った2つのR基が環を形成することもでき；

20

YとZは、それぞれ独立に、酸素原子とカルボニル基であり、一方がカルボニル基である場合には他方は酸素原子であり；

pは2～4の整数であり；

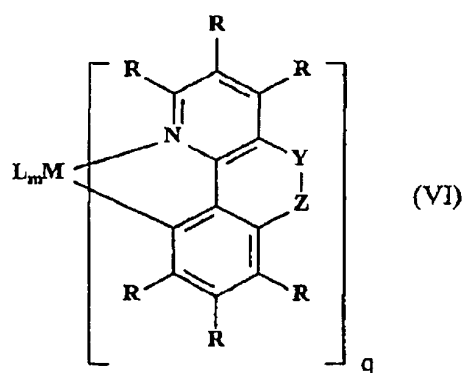
mは0～2の整数であり；

qは1～3の整数である)で表わされるリン光発光体を含む発光層とを備えるOLEDデバイス。

## 【請求項 7】

上記リン光発光体が、一般式(VI)：

## 【化 6】



30

40

で表わされる(ただし、

各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；

各Rは、独立に、水素または置換基を表わすが、隣り合った2つのR基が環を形成することもでき；

YとZは、それぞれ独立に、酸素原子とカルボニル基であり、一方がカルボニル基である場合には他方は酸素原子であり；

mは0～2の整数であり；

qは1～3の整数であり；

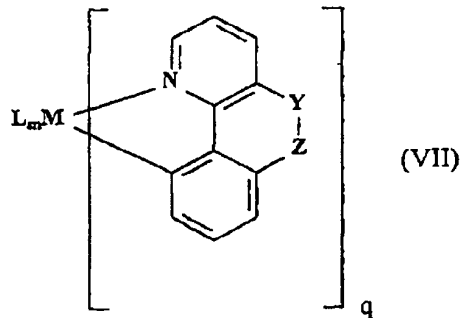
50

和 $m+q$ は3である)、請求項6に記載のOLEDデバイス。

【請求項8】

上記リン光発光体が、一般式(VII)：

【化7】



10

で表わされる(ただし、

各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；

YとZは、それぞれ独立に、酸素原子とカルボニル基であり、一方がカルボニル基である場合には他方は酸素原子であり；

mは0～2の整数であり；

qは1～3の整数であり；

和 $m+q$ は3である)、請求項6に記載のOLEDデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスと、その中に含まれる化合物に関する。より詳細には、本発明は、ある種の有機金属錯体を含む非常に効率的なデバイスに関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスは20年以上前から知られているが、性能が限られているため、望ましい多くの用途にとっての障害となっていた。最も単純な形態の有機ELデバイスは、正孔を注入するためのアノードと、電子を注入するためのカソードと、これら電極に挟まれていて、電荷の再結合をサポートして光を発生させる有機媒体とで構成されている。このようなデバイスは、一般に有機発光ダイオード、またはOLEDとも呼ばれる。初期の代表的な有機ELデバイスは、1965年3月9日に付与されたGurneeらのアメリカ合衆国特許第3,172,862号；1965年3月9日に付与されたGurneeのアメリカ合衆国特許第3,173,050号；Dresner、「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネッセンス」、RCA Review、第30巻、322～334ページ、1969年；1973年1月9日に付与されたDresnerのアメリカ合衆国特許第3,710,167号である。これらデバイスの有機層は、通常は多環芳香族炭化水素で構成されているために非常に厚かった(1 $\mu$ mよりもはるかに厚い)。その結果、動作電圧が非常に大きくなり、100Vを超えることがしばしばあった。

40

【0003】

より最近の有機ELデバイスは、アノードとカソードに挟まれた極めて薄い層(例えば1.0 $\mu$ m未満)からなる有機EL素子を含んでいる。この明細書では、“有機EL素子”という用語に、アノード電極とカソード電極に挟まれたいろいろな層が含まれる。厚さを薄くして有機層の抵抗値を小さくすることで、デバイスがはるかに低電圧で動作できるようになった。アメリカ合衆国特許第4,356,429号に初めて記載された基本的な2層ELデバイス構造で

50

は、EL素子のアノードに隣接する一方の有機層は正孔を輸送するように特別に選択されているため、正孔輸送層と呼ばれ、他方の有機層は電子を輸送するように特別に選択されているため、電子輸送層と呼ばれる。有機EL素子の内部で注入された正孔と電子が再結合することで効率的なエレクトロルミネッセンスが出る。

【0004】

正孔輸送層と電子輸送層の間に有機発光層(LEL)を含む3層有機ELデバイスも提案されている。それは例えば、Tangら(J. Applied Physics、第65巻、3610~3616ページ、1989年)によって開示されているものである。発光層は、一般に、ゲスト材料をドープされたホスト材料からなる。さらに、アメリカ合衆国特許第4,769,292号には、正孔注入層(HIL)と、正孔輸送層(HTL)と、発光層(LEL)と、電子輸送/注入層(ETL)とを備える4層EL素子が提案されている。これらの構造によってデバイスの効率が向上した。

10

【0005】

OLEDデバイスにおいて有用であることが報告されている多くの発光材料は、その励起した一重項状態から蛍光による光を出す。励起した一重項状態は、OLEDデバイスの中で形成されるエキシトンがそのエネルギーをドープアントの励起状態に移動させるときに生じる。しかしELデバイスの中で発生したエキシトンのわずか25%しか一重項エキシトンでないと一般に考えられている。残るエキシトンは三重項であり、そのエネルギーをドープアントの励起した一重項に容易に移動させることはできない。その結果として効率が大きく損なわれる。なぜならエキシトンの75%は発光プロセスで利用されないからである。

【0006】

20

三重項エキシトンは、励起した三重項状態のエネルギーが十分に低い場合にそのエネルギーをドープアントに移動させることができる。ドープアントの三重項状態が発光性だと、ドープアントはリン光を発生させることができる。多くの場合、一重項エキシトンもそのエネルギーを同じドープアントの一重項最低励起状態に移動させることができる。励起した一重項状態は、項間交差プロセスによってしばしば緩和することができ、発光性三重項励起状態になる。したがってホストとドープアントを適切に選択することにより、OLEDデバイスの中で生成される一重項エキシトンと三重項エキシトンの両方からのエネルギーを回収し、非常に効率的なリン光を発生させることが可能である。

【0007】

典型的なリン光ドープアントは有機金属化合物であり、特にイリジウムが金属としてしばしば用いられる。一般的な1つの緑色リン光ドープアントは、fac-トリス(フェニルピリジン)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)である。Appl. Phys. Lett.、1999年、第75巻、4ページを参照のこと。金属に結合するリガンドを変えることにより、OLEDデバイスで使用するときに材料の性質を変化させることができる。別のイリジウム有機金属化合物であるfac-トリス(2-(4',5'-ジフルオロフェニル)ピリジン-C,N)イリジウム(III)(Polymer preprints、2000年、第41巻(1)、770ページ)は青色の光を出す。出る光の色だけがリン光ドープアントの重要な性質ではない。あるドープアントがOLEDデバイスにとって有用であるかどうかは、デバイスの駆動電圧、輝度、効率、寿命によって異なる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

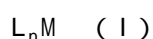
【0008】

こうした進歩にもかかわらず、デバイスの動作電圧、輝度、効率、寿命を改善するリン光ドープアントとして機能する新しい有機金属化合物が相変わらず必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明により、カソードと、アノードと、その間にあって、一般式(1)：



(ただし各Lは、少なくとも1つのクマリン基を含むシクロメタル化リガンドであり、MはIrまたはPtであり、nは、MがIrである場合には3であり、MがPtである場合には2である)で表わされるリン光発光体を含む発光層とを備えるOLEDデバイスが提供される。

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明のデバイスでは、デバイスの動作電圧、輝度、効率、寿命が改善される。

## 【 0 0 1 1 】

本発明により、一般式 (I) :



(ただし各Lは、少なくとも1つのクマリン基を含むシクロメタル化リガンドであり、MはIrまたはPtであり、nは、MがIrである場合には3であり、MがPtである場合には2である) で表わされる化合物も提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 2 】

【図 1】本発明を利用できる典型的なOLEDデバイスの概略断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 3 】

本発明により、カソードと、アノードと、その間にあって、一般式 (I) :



(ただし各Lは、少なくとも1つのクマリン基を含むシクロメタル化リガンドであり、MはIrまたはPtであり、nは、MがIrである場合には3であり、MがPtである場合には2である) で表わされるリン光発光体を含む発光層とを備えるOLEDデバイスが提供される。

## 【 0 0 1 4 】

シクロメタル化リガンドは、炭素-金属結合を通じて金属原子に結合するリガンドである。シクロメタル化リガンドは、Collman、Hegedus、Norton、Finkelによって『有機遷移金属の化学の原理と応用』に説明されているように、一般にC-H酸化的付加を通じて形成される。炭素-金属結合は、C-H酸化的付加以外の手段を通じて形成することも可能である。この用語の一使用例が、J. Am. Chem. Soc.、2001年、第123巻、4304～4310ページに見られる。

## 【 0 0 1 5 】

一実施態様では、一般式 (I) で表わされるリン光発光体としてホモレプティック面異性体が可能である。別の一実施態様では、一般式 (I) で表わされるリン光発光体としてヘテロレプティック面異性体が可能である。

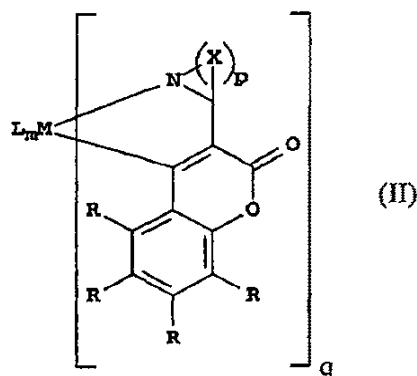
## 【 0 0 1 6 】

一実施態様では、一般式 (I) の少なくとも1つのL基は2-フェニル-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup> (ppy) である。

## 【 0 0 1 7 】

好ましい一実施態様では、リン光発光体は一般式 (II) :

## 【化 1】



で表わされる。ただし、MはIrまたはPtであり；各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；各Xは、独立に、環を形成するのに必要な原子を表わし；各Rは、独立に水素また

10

20

30

40

50



は置換基を表わすが、隣り合った2つのR基が環を形成することもでき；各pは、独立に3～6の整数を表わし；mは0～2の整数であり；qは1～3の整数である。

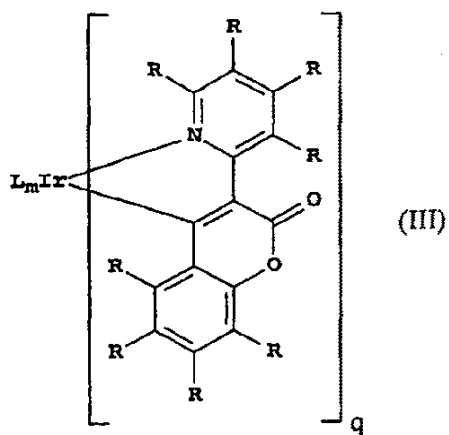
【0018】

一実施態様では、一般式(II)のMはイリジウムである。

【0019】

さらに好ましい一実施態様では、リン光発光体は一般式(III)：

【化2】



10

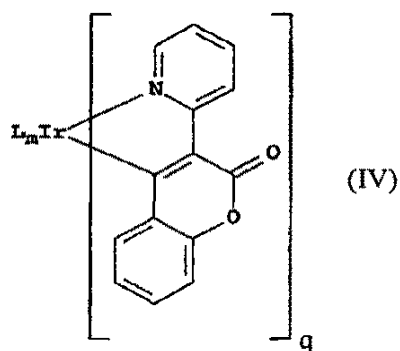
20

で表わされる。ただし、各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；各Rは、独立に水素または置換基を表わすが、隣り合った2つのR基が環を形成することもでき；mは0～2の整数であり；qは1～3の整数であり；和m+qは3である。

【0020】

さらに好ましい一実施態様では、リン光発光体は一般式(IV)：

【化3】



30

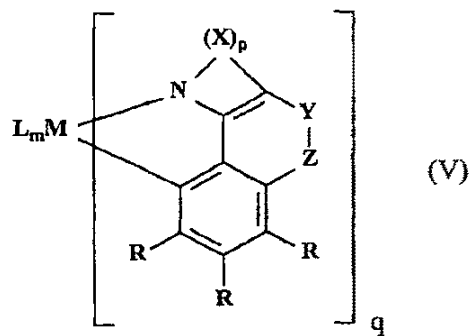
40

で表わされる。ただし、各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；mは0～2の整数であり；qは1～3の整数であり；和m+qは3である。

【0021】

別の好ましい一実施態様では、リン光発光体は一般式(V)：

## 【化 4】



10

で表わされる。ただし、MはIrまたはPtであり；各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；各Xは、独立に、置換された環または置換されていない環を形成するのに必要な原子を表わし；各Rは、独立に、水素または置換基を表わすが、隣り合った2つのR基が環を形成することもでき；YとZは、それぞれ独立に、酸素原子とカルボニル基であり、一方がカルボニル基である場合には他方は酸素原子であり；pは2～4の整数であり；mは0～2の整数であり；qは1～3の整数である。

## 【 0 0 2 2 】

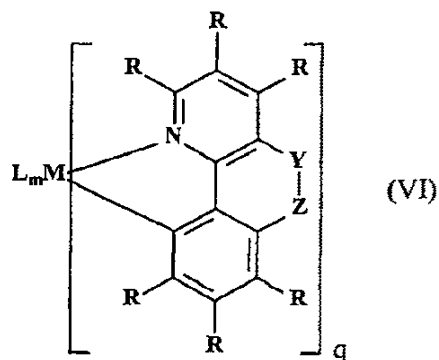
一実施態様では、一般式(V)のMはイリジウムである。

20

## 【 0 0 2 3 】

さらに好ましい一実施態様では、リン光発光体は一般式(VI)：

## 【化 5】



30

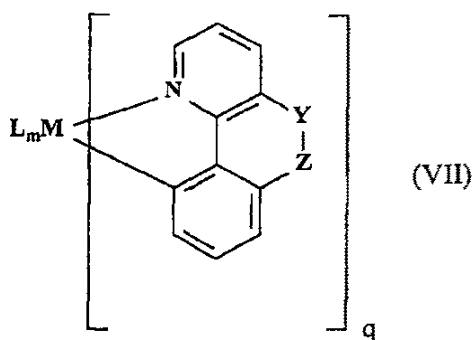
で表わされる。ただし、各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；各Rは、独立に、水素または置換基を表わすが、隣り合った2つのR基が環を形成することもでき；YとZは、それぞれ独立に、酸素原子とカルボニル基であり、一方がカルボニル基である場合には他方は酸素原子であり；mは0～2の整数であり；qは1～3の整数であり；和m+qは3である。

## 【 0 0 2 4 】

さらに好ましい一実施態様では、リン光発光体は一般式(VII)：

40

## 【化6】



10

で表わされる。ただし、各Lは、独立にシクロメタル化リガンドを表わし；YとZは、それぞれ独立に、酸素原子とカルボニル基であり、一方がカルボニル基である場合には他方は酸素原子であり；mは0～2の整数であり；qは1～3の整数であり；和m+qは3である。

## 【0025】

一実施態様では、リン光発光体は、発光層に0.5%～15%含まれている。好ましい一実施態様では、リン光発光体は、発光層に1%～10%含まれている。リン光発光体は、発光層に6%～9%含まれていてもよい。

## 【0026】

20

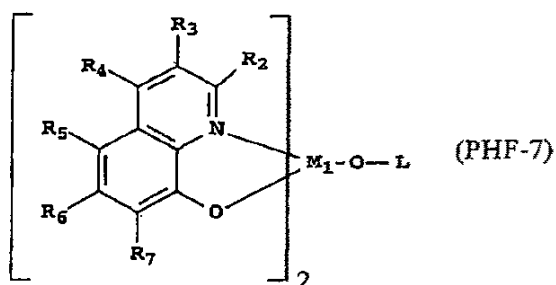
OLEDデバイスは、このデバイスが白色光を出せるようにするため、少なくとも1つの追加の発光体を含むことができる。第2の色または追加の色は、一般に補色である。例えば1つの化合物が青色発光体だとすると、第2の化合物は、デバイスが白色光を出すために黄色の光を出すことになる。それぞれが異なる色の光（例えば赤、緑、青）を出す3つの発光体が有用であろう。

## 【0027】

有用な一実施態様は、電子輸送ホストと正孔輸送ホストを含む発光層を備えている。発光層において有用な化合物のクラスの例は、カルバゾール、アリールアミン、ベンズアゾール、フェナントリリンと、一般式（PHF-7）で表わされる化合物：

## 【化7】

30



40

（ただし、M<sub>1</sub>はAlまたはGaであり；それぞれのR<sub>2</sub>～R<sub>7</sub>は、独立に、水素または置換基を表わすが、隣り合った置換基R<sub>2</sub>～R<sub>7</sub>が合わさって環基を形成してもよく；Lは、6～30個の炭素原子を有する芳香族置換基である）である。

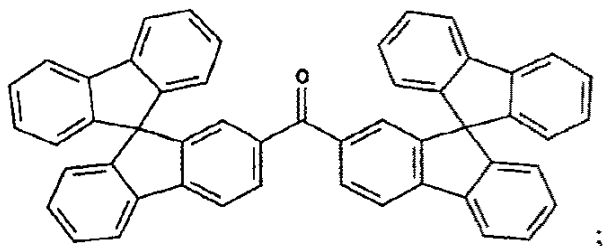
## 【0028】

発光層において有用な化合物の具体例は、

- 9,9'-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス-9H-カルバゾール（CBP）；
- 2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール)（TPBI）；
- 4,4',4''-トリス(カルバゾリル)-トリフェニルアミン（TCTA）；
- 4,4',4''-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン（MTDATA）；
- 4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン（TDATA）；

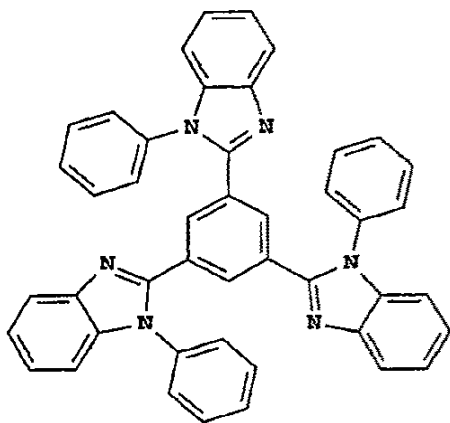
50

テトラフェニル-p-フェニレンジアミン (TPPD) ;  
【化 8】



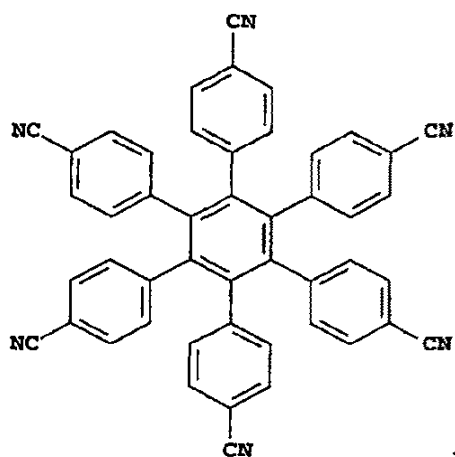
;

10



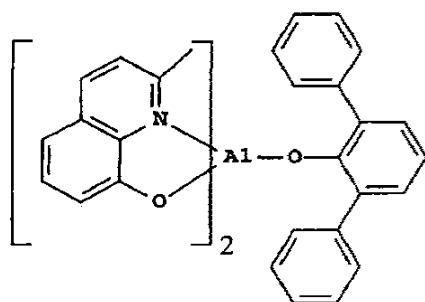
;

20



; 及び

30



40

である。

【 0 0 2 9 】

一実施態様では、化合物は、一般式 (1) :

$L_n M$  (1)

(ただし各Lは、少なくとも1つのクマリン基を含むシクロメタル化リガンドであり、MはI

50

rまたはPtであり、nは、MがIrである場合には3であり、MがPtである場合には2である）で表わされる。

# 【0030】

本発明の実施態様により、動作効率、より大きな輝度、色相、低い駆動電圧、改善された動作安定性といった有利な特徴を提供することができる。本発明において有用な有機金属化合物の実施態様により、（マルチカラー・ディスプレイを提供するため直接に、またはフィルタを通して）白色光を出すのに役立つ色相を含む広い範囲の色相を提供することができる。

# 【0031】

特に断わらない限り、“置換された”または“置換基”という用語は、水素以外のあらゆる基または原子を意味する。さらに、“基”という用語が用いられている場合、置換基が置換可能な水素を含んでいるのであれば、この用語には置換されていない形態が含まれるだけでなく、この明細書に記載した任意の1個または複数個の置換基でさらに置換された形態も、デバイスが機能する上で必要な性質をその置換基が失わせない限りは含まれるものとする。置換基は、ハロゲンにすること、または1個の原子（炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、イオウ、セレン、ホウ素）によって分子の残部と結合させることが好ましい。置換基としては、例えば、ハロゲン（クロロ、ブロモ、フルオロなど）；ニトロ；ヒドロキシル；シアノ；カルボキシルや；さらに置換されていてもよい基が可能である。さらに置換されていてもよい基としては、アルキル（直鎖アルキル、分岐鎖アルキル、環式アルキルが含まれ、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、*t*-ブチル、3-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)プロピル、テトラデシルなどがある）；アルケニル（例えばエチレン、2-ブテン）；アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、2-メトキシエトキシ、*s*-ブトキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、テトラデシルオキシ、2-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)エトキシ、2-ドデシルオキシエトキシ）；アリール（例えばフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ナフチル）；アリールオキシ（例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、*n*-ナフチルオキシ、*n*-ナフチルオキシ、4-トリルオキシ）；カーボンアミド（例えばアセトアミド、ベンズアミド、ブチルアミド、テトラデカンアミド、*n*-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)アセトアミド、*n*-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド、*n*-(3-ペンタデシルフェノキシ)-ヘキサノアミド、*n*-(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェノキシ)-テトラデカンアミド、2-オキソ-ピロリジン-1-イル、2-オキソ-5-テトラデシルピロリン-1-イル、*N*-メチルテトラデカンアミド、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド、2,5-ジオキソ-1-オキサゾリジニル、3-ドデシル-2,5-ジオキソ-1-イミダゾリル、*N*-アセチル-*N*-ドデシルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、ベンジルオキシカルボニルアミノ、ヘキサデシルオキシカルボニルアミノ、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニルアミノ、フェニルカルボニルアミノ、2,5-(ジ-*t*-ペンチルフェニル)カルボニルアミノ、*p*-ドデシル-フェニルカルボニルアミノ、*p*-トリルカルボニルアミノ、*N*-メチルウレイド、*N,N*-ジメチルウレイド、*N*-メチル-*N*-ドデシルウレイド、*N*-ヘキサデシルウレイド、*N,N*-ジオクタデシルウレイド、*N,N*-ジオクチル-*N'*-エチルウレイド、*N*-フェニルウレイド、*N,N*-ジフェニルウレイド、*N*-フェニル-*N*-*p*-トリルウレイド、*N*-(*m*-ヘキサデシルフェニル)ウレイド、*N,N*-(2,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)-*N'*-エチルウレイド、*t*-ブチルカーボンアミド）；スルホンアミド（例えばメチルスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トリルスルホンアミド、*p*-ドデシルベンゼンスルホンアミド、*N*-メチルテトラデシルスルホンアミド、*N,N*-ジプロピルスルファモイルアミノ、ヘキサデシルスルホンアミド）；スルファモイル（例えば*N*-メチルスルファモイル、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジプロピルスルファモイル、*N*-ヘキサデシルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル、*N*-[3-(ドデシルオキシ)プロピル]スルファモイル、*N*-[4-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)ブチル]スルファモイル、*N*-メチル-*N*-テトラデシルスルファモイル、*N*-ドデシルスルファモイル）；カルバモイル（例えば*N*-メチルカルバモイル、*N,N*-ジブチルカルバモイル、*N*-オクタデシルカルバモイル、*N*-[4-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)ブチル]カルバモイル、*N*-メチル-*N*-テトラデ

10

20

30

40

50

シルカルバモイル、N,N-ジオクチルカルバモイル)；アシル(例えばアセチル、(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)アセチル、フェノキシカルボニル、p-ドデシルオキシフェノキシカルボニル、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、エトキシカルボニル、ペンジルオキシカルボニル、3-ペンタデシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル)；スルホニル(例えばメトキシスルホニル、オクチルオキシスルホニル、テトラデシルオキシスルホニル、2-エチルヘキシルオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシスルホニル、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-エチルヘキシルスルホニル、ドデシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル、フェニルスルホニル、4-ノニルフェニルスルホニル、p-トリルスルホニル)；スルホニルオキシ(例えばドデシルスルホニルオキシ、ヘキサデシルスルホニルオキシ)；スルフィニル(例えばメチルスルフィニル、オクチルスルフィニル、2-エチルヘキシルスルフィニル、ドデシルスルフィニル、ヘキサデシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、4-ノニルフェニルスルフィニル、p-トリルスルフィニル)；チオ(例えばエチルチオ、オクチルチオ、ペンジルチオ、テトラデシルチオ、2-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)エチルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、p-トリルチオ)；アシルオキシ(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、オクタデカノイルオキシ、p-ドデシルアミドベンゾイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ、N-エチルカルバモイルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ)；アミン(例えばフェニルアニリノ、2-クロロアニリノ、ジエチルアミン、ドデシルアミン)；イミノ(例えば1(N-フェニルイミド)エチル、N-スクシンイミド、3-ペンジルヒダントイニル)；ホスフェート(例えばジメチルホスフェート、エチルブチルホスフェート)；ホスフィット(例えばジエチルホスフィット、ジヘキシルホスフィット)；複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基(どの基も置換されていてよく、炭素原子と少なくとも1個のヘテロ原子(酸素、窒素、イオウ、リンからなるグループの中から選択する)からなる3~7員の複素環を含んでいて、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、アゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピロリジノニル、キノリニル、イソキノリニル、2-フリル、2-チエニル、2-ベンゾイミダゾリルオキシ、2-ベンゾチアゾリルがある)；第四級アンモニウム(例えばトリエチルアンモニウム)；第四級ホスホニウム(例えばトリフェニルホスホニウム)；シリルオキシ(例えばトリメチルシリルオキシ)がある。

#### 【0032】

望むのであれば、置換基それ自体がさらに上記の置換基で1回以上置換されていてよい。使用する具体的な置換基は、当業者が、特定の用途にとって望ましい性質が実現されるように選択することができ、例えば、電子求引基、電子供与基、立体基などが挙げられる。1つの分子が2つ以上の置換基を持てる場合には、特に断わらない限り、その置換基を互いに結合させて環(例えば縮合環)を形成することができる。一般に、上記の基と、その基に対する置換基は、48個までの炭素原子(一般には1~36個であり、通常は24個未満である)を含むことができるが、選択した具体的な置換基が何であるかにより、それよりも多くすることも可能である。

#### 【0033】

複素環の定義に、配位結合または供与結合を含む環も含まれる。配位結合の定義は、『グラントとハッカーの化学事典』、91ページに見いだすことができる。要するに、配位結合は、電子が豊富な原子(例えばOやN)が一对の電子を電子が欠乏した原子(例えばAlやB)に与えるときに形成される。

#### 【0034】

当業者であれば、特定の基が電子供与基であるか電子受容基であるかを十分に判断できるよう。電子供与特性と電子受容特性の最も一般的な指標はハメット値である。水素はハメット値がゼロであるのに対し、電子供与基は負のハメット値を持ち、電子受容基は正のハメット値を持つ。『ランゲの化学ハンドブック』、第12版、マグロウ・ヒル社、1979年、表3-12、3-134~3-138ページ(参考としてこの明細書に組み込まれているものとする)に、一般的に遭遇する多数の基のハメット値が掲載されている。ハメット値は

、フェニル環置換に基づいて割り当てられるが、電子供与基と電子受容基を定性的に選択するための実用的なガイドとなる。

【 0 0 3 5 】

適切な電子供与基の選択は、 $-R'$ 、 $-OR'$ 、 $-NR'$  ( $R''$ ) の中から行なうことができる。ただし  $R'$  は、炭素原子を6個まで含む炭化水素であり、 $R''$  は、水素または  $R'$  である。電子供与基の具体例として、メチル、エチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)_2$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(C_6H_5)_2$ 、 $-N(CH_3)(C_6H_5)$ 、 $-NHC_6H_5$  などがある。

【 0 0 3 6 】

適切な電子受容基の選択は、シアノ置換基、 $-$ ハロアルキル置換基、 $-$ ハロアルコキシ置換基、アミド置換基、スルホニル置換基、カルボニル置換基、カルボニルオキシ置換基、オキシカルボニル置換基のうちで炭素原子を10個まで含むものの中から行なうことができる。具体例として、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-CONHC_6H_5$ 、 $-SO_2C_6H_5$ 、 $-COC_6H_5$ 、 $-CO_2C_6H_5$ 、 $-OCOC_6H_5$  などがある。

【 0 0 3 7 】

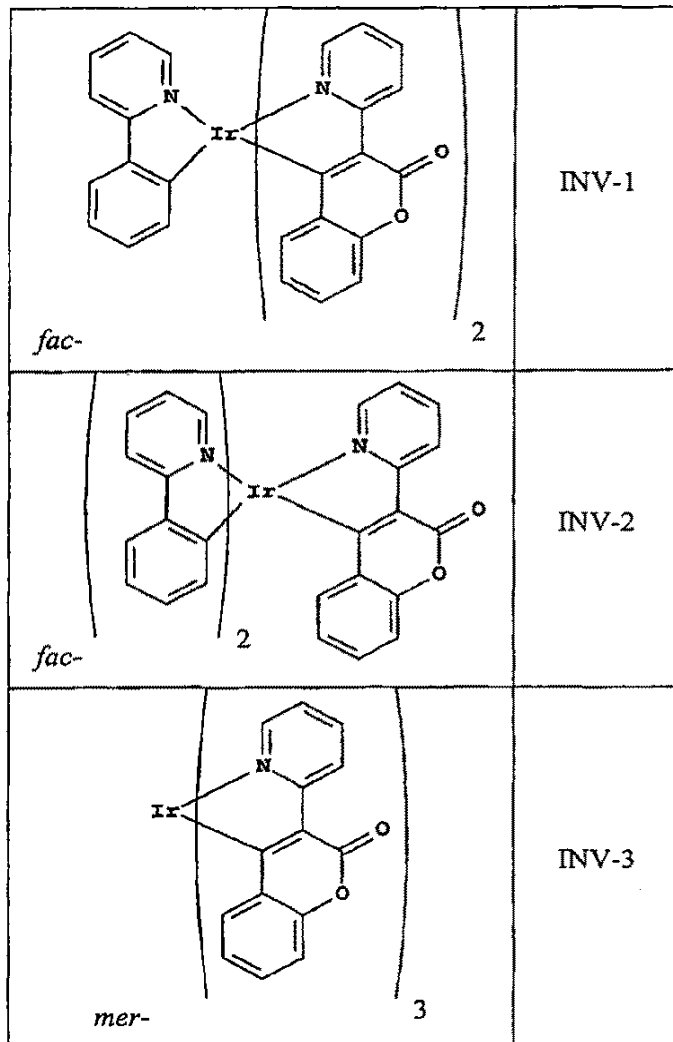
特に断わらない限り、材料の“パーセンテージ”または“パーセント”という用語と“%”という記号は、その材料が存在する層中のその材料の体積パーセントを表わす。

【 0 0 3 8 】

本発明において有用な化合物として以下のものが挙げられる。

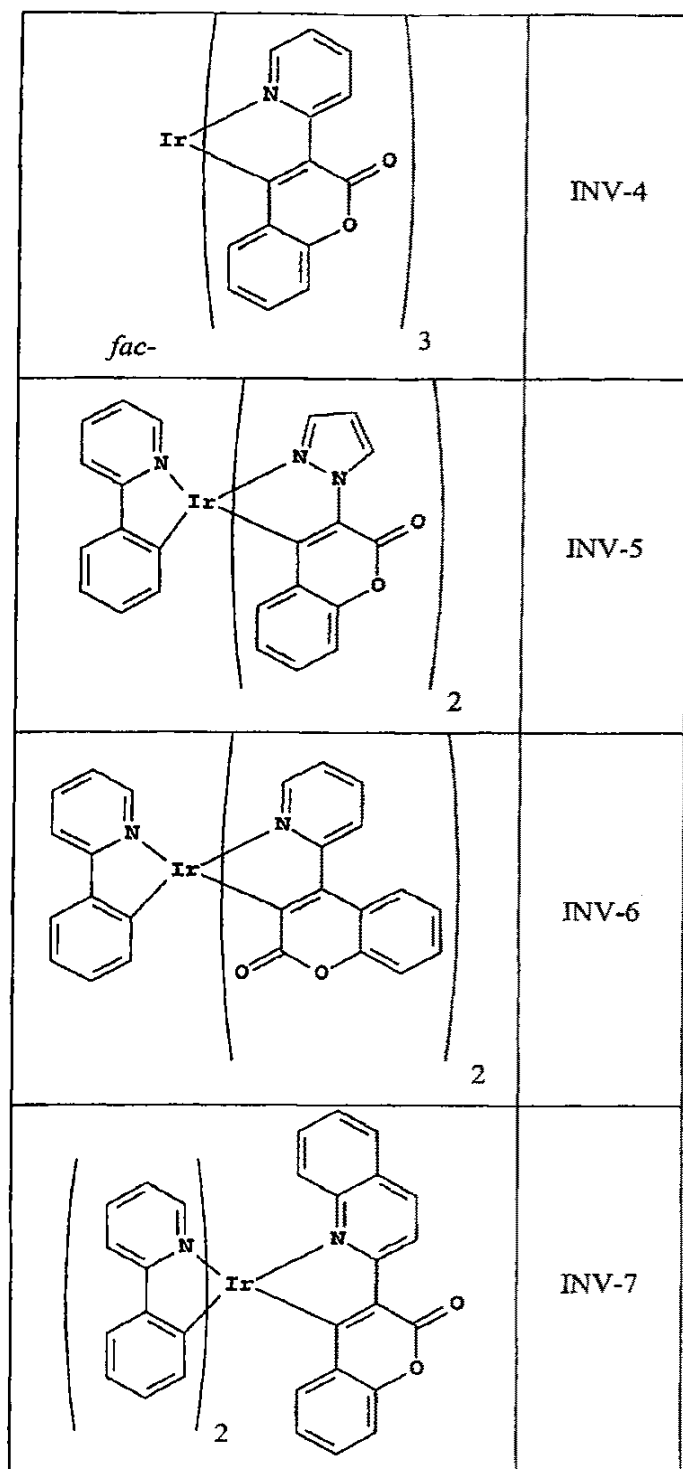
【 0 0 3 9 】

【 化 9 】



【 0 0 4 0 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 1 】

10

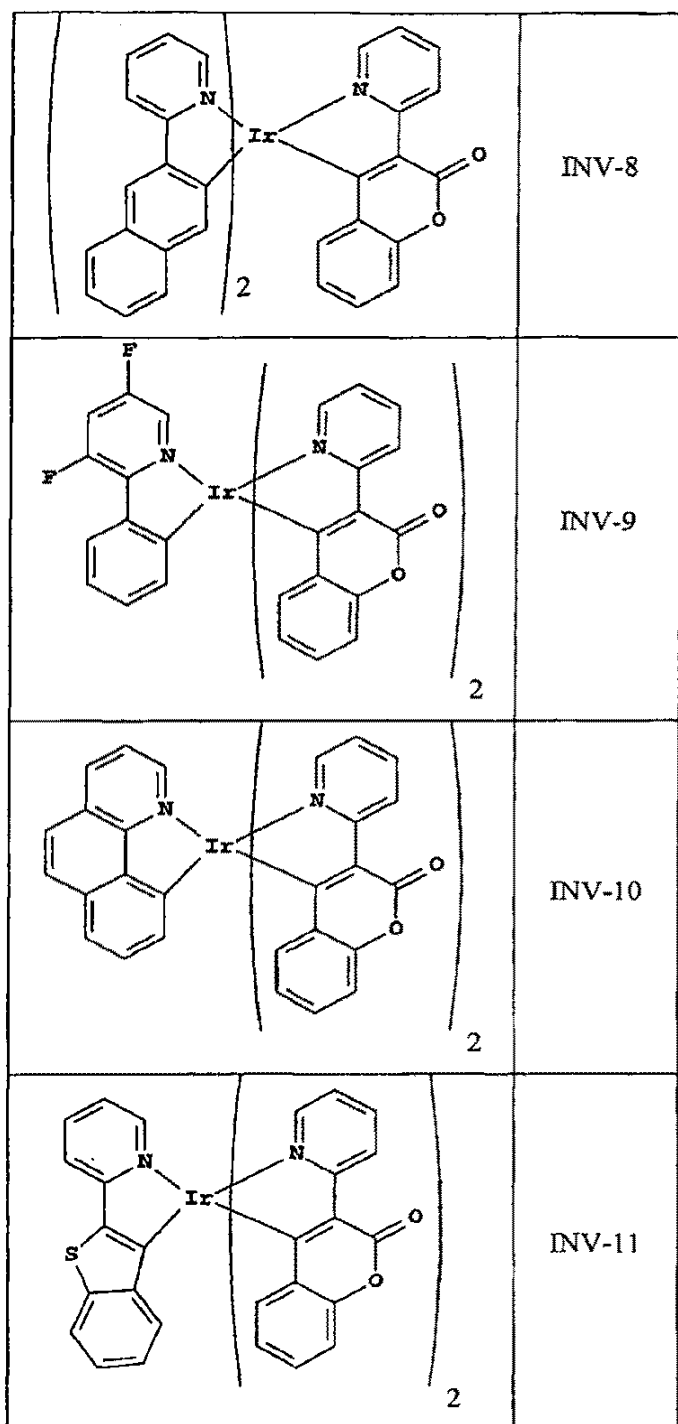
20

30

40

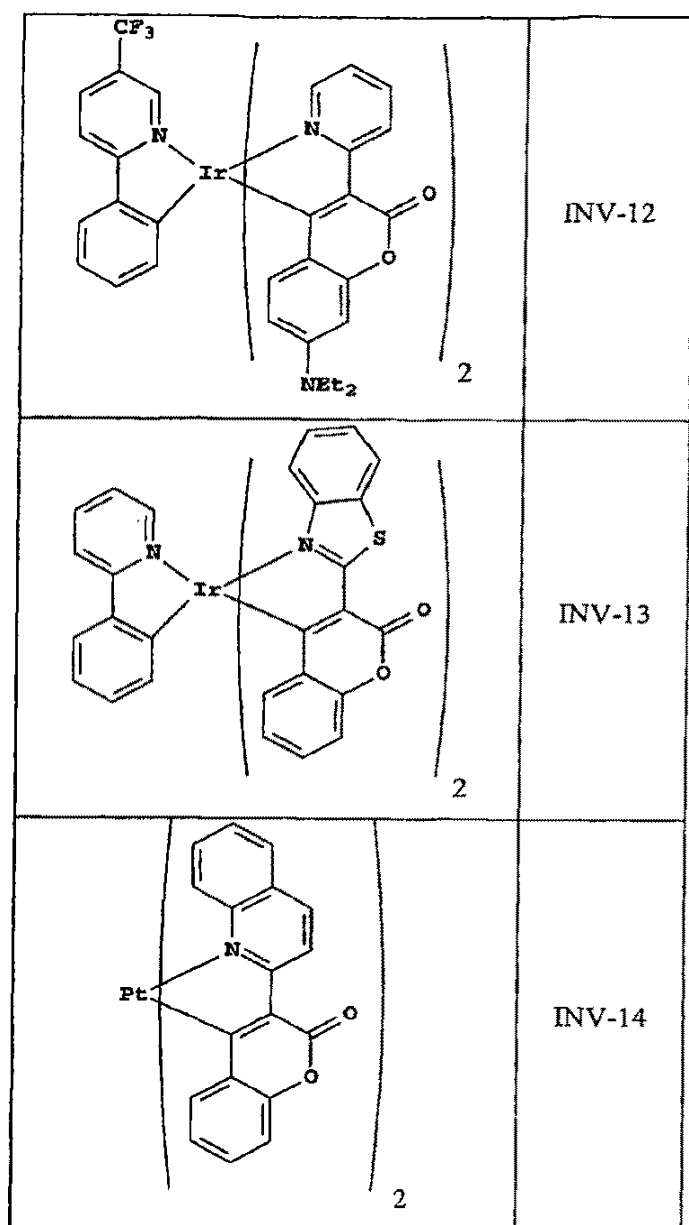


【化 1 1】



【 0 0 4 2 】

【化 1 2】



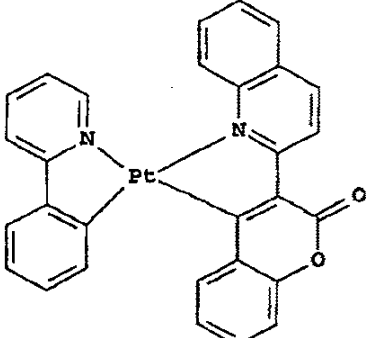
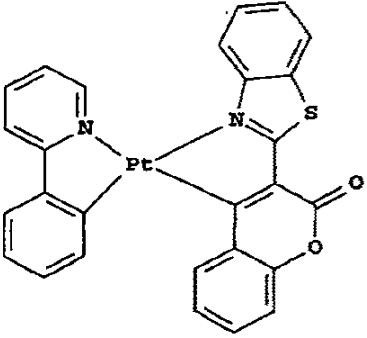
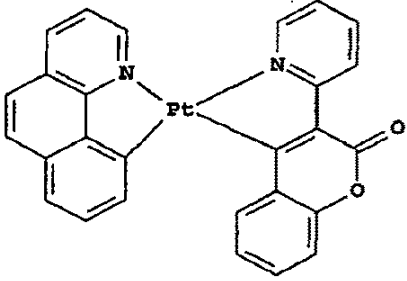
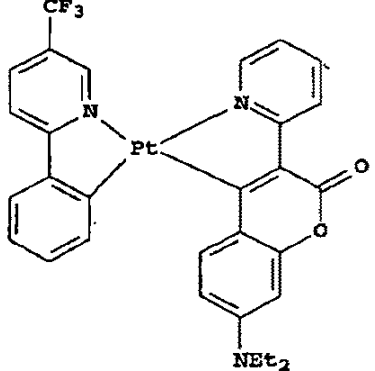
10

20

30

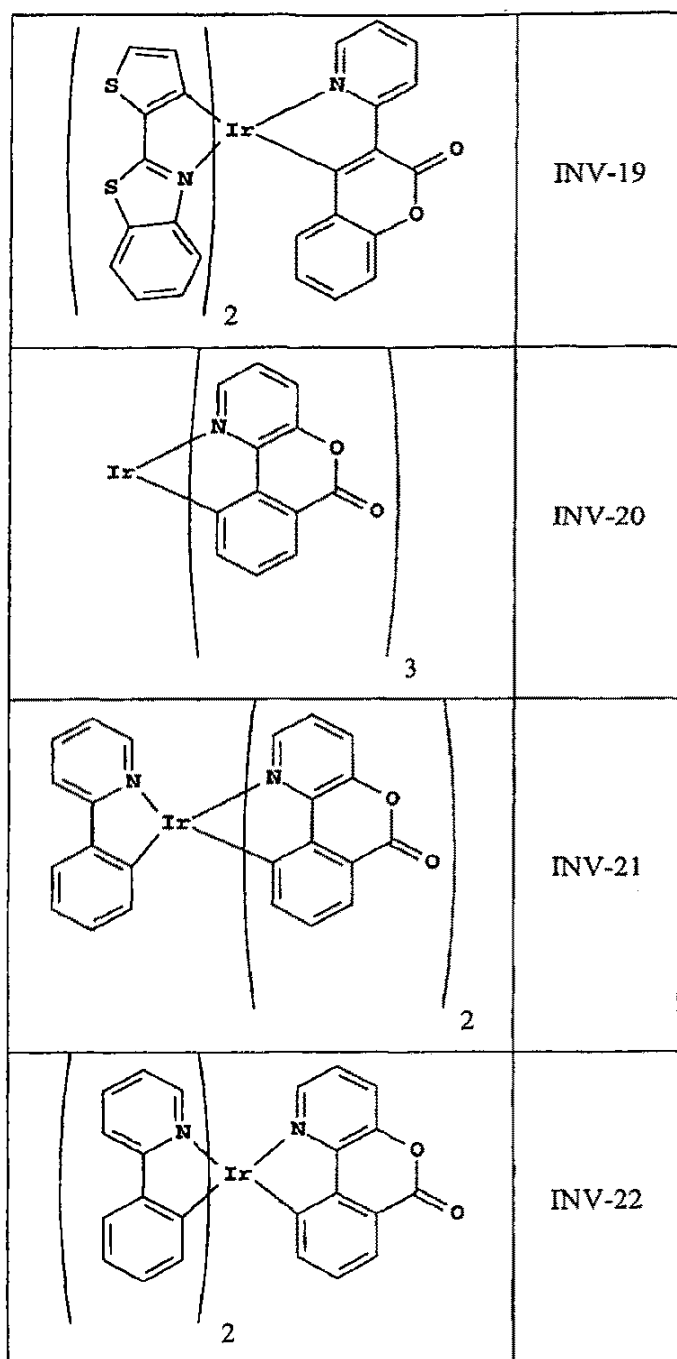
【 0 0 4 3 】

【化 1 3】

	INV-15
	INV-16
	INV-17
	INV-18

【 0 0 4 4 】

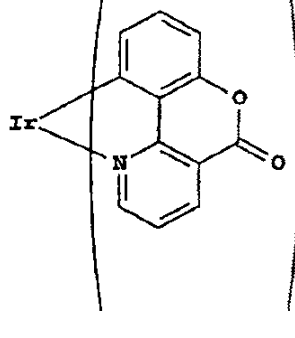
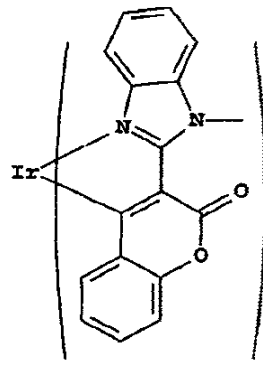
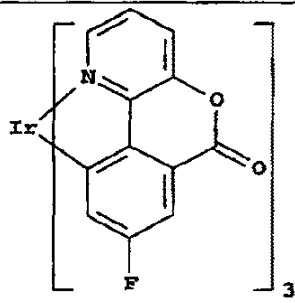
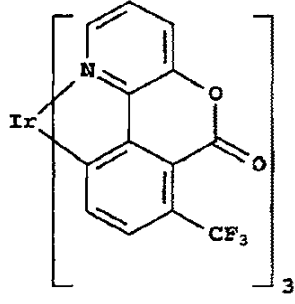
【化 1 4】



【 0 0 4 5 】

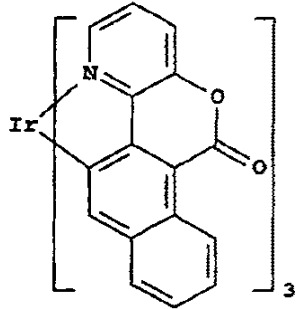
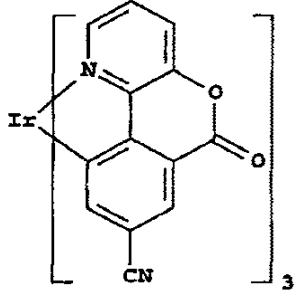
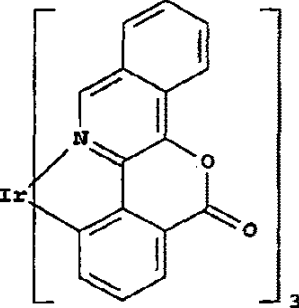
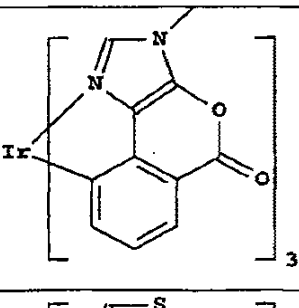
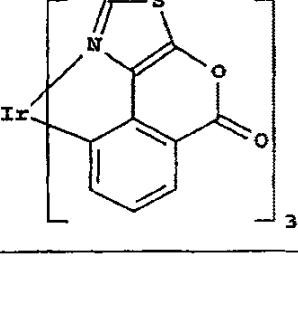
40

【化 1 5】

 3	INV-23
 3	INV-24
 3	INV-25
 3	INV-26

【 0 0 4 6 】

【化 1 6】

	INV-27
	INV-28
	INV-29
	INV-30
	INV-31

10

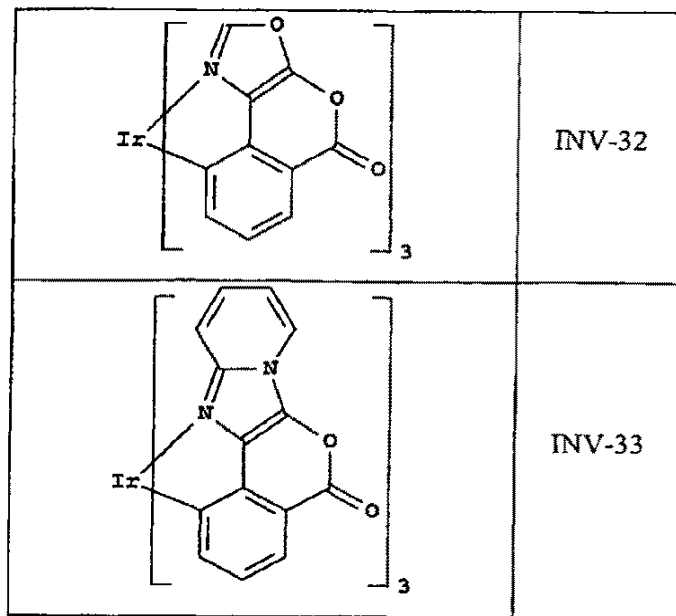
20

30

40

【 0 0 4 7 】

## 【化 17】



10

20

## 【0048】

本発明のいくつかの実施態様により、動作効率、より大きな輝度、色相、低い駆動電圧、改善された動作安定性といった有利な特徴を提供することができる。本発明において有用な有機金属化合物の実施態様により、(マルチカラー・ディスプレイを提供するため直接に、またはフィルタを通して)白色光を出すのに役立つ色相を含む広い範囲の色相を提供することができる。

## 【0049】

デバイスの一般的構造

## 【0050】

本発明は、小分子材料、オリゴマー材料、ポリマー材料、またはこれらの組み合わせを用いた多くのOLEDデバイス構造で利用することができる。このような構造には、単一のアノードと単一のカソードを備える非常に単純な構造から、より複雑なデバイス(複数のアノードとカソードが直交アレイをなして画素を形成するパッシブ・マトリックス・ディスプレイや、各画素が例えば薄膜トランジスタ(TFT)で独立に制御されるアクティブ・マトリックス・ディスプレイ)までが含まれる。

30

## 【0051】

有機層の構造は多数ある。OLEDにとっての必須の条件は、アノードと、カソードと、アノードとカソードの間に位置する有機発光層とが存在していることである。追加の層を使用できるが、それについては後でさらに詳しく説明する。

## 【0052】

小分子デバイスにとって特に有用な典型的な構造は図1に示したものであり、基板101と、アノード103と、正孔注入層105と、正孔輸送層107と、エキシトン阻止層108と、発光層109と、正孔阻止層またはエキシトン阻止層110と、電子輸送層111と、カソード113からなる。これらの層について以下に詳しく説明する。基板をカソードに隣接した位置にすることや、基板が実際にアノードまたはカソードを構成することも可能であることに注意されたい。アノードとカソードに挟まれた有機層を、便宜上、有機EL素子と呼ぶ。また、有機層を合計した厚さは、500nm未満であることが望ましい。

40

## 【0053】

OLEDのアノードとカソードは、導電体160を通じて電圧/電流源150に接続されている。OLEDは、アノードとカソードの間に、アノードがカソードと比べて正の電位となるように

50

電圧を印加することによって動作する。正孔はアノードから有機EL素子に注入され、電子はカソードから有機EL素子に注入される。ACモードではACサイクル中にポテンシャル・バイアスが逆転して電流が流れないわずかな期間があるため、OLEDをACモードで動作させるときにデバイスの安定性向上を実現できることがときにある。AC駆動のOLEDの一例が、アメリカ合衆国特許第5,552,678号に記載されている。

【0054】

基板

【0055】

OLEDデバイスは、支持用基板101の上に形成されて、カソードまたはアノードが基板と接触できるようになっているのが一般的である。基板は、複数の材料層を含む複合構造にすることができる。これは、TFTがOLED層の下に設けられているアクティブ・マトリックス基板で一般的である。それでも基板の少なくとも画素化された発光領域は、ほぼ透明な材料でできている必要がある。基板と接触する電極は、通常、底部電極と呼ばれる。底部電極はアノードであることが一般的だが、本発明がこの構成に限定されることはない。基板は、どの方向に光を出したいかに応じ、透過性または不透明にすることができる。透光特性は、基板を通してEL光を見る上で望ましい。その場合には、透明なガラスまたはプラスチックが一般に用いられる。EL光を上部電極を通じて見るような用途では、底部支持体の透過特性は、光透過性、光吸収性、光反射性のいずれでもよい。この場合に用いる基板としては、ガラス、プラスチック、半導体材料、シリコン、セラミック、回路板材料などがある。このような構成のデバイスでは、透光性のある上部電極を設ける必要がある。

【0056】

アノード

【0057】

望むエレクトロルミネッセンス光(EL)をアノードを通して見る場合には、アノード103は、興味の対象となる光に対して透明か、実質的に透明である必要がある。本発明で用いられる透明なアノード用の一般的な材料は、インジウム-スズ酸化物(ITO)、インジウム-亜鉛酸化物(IZO)、スズ酸化物だが、他の金属酸化物(例えばアルミニウムをドープした亜鉛酸化物、インジウムをドープした亜鉛酸化物、マグネシウム-インジウム酸化物、ニッケル-タングステン酸化物)も可能である。これら酸化物に加え、金属窒化物(例えば窒化ガリウム)、金属セレン化物(例えばセレン化亜鉛)、金属硫化物(例えば硫化亜鉛)をアノードとして用いることができる。EL光をカソードだけを通して見るような用途では、あらゆる導電性材料(透明なもの、不透明なもの、反射性のもの)を使用することができる。この用途での導電性材料の例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金などがある。典型的なアノード用材料は、透光性であろうとそうでなくとも、仕事関数が4.1eV以上である。望ましいアノード用材料は、一般に、適切な任意の手段(例えば蒸着、スパッタリング、化学蒸着、電気化学的手段)で堆積させる。アノードは、よく知られているフォトリソグラフィ法を利用してパターンニングすることができる。場合によっては、アノードを研磨した後に他の層を付着させて表面の粗さを小さくすることで、短絡を最少にすること、または反射性を大きくすることができる。

【0058】

正孔注入層(HIL)

【0059】

正孔注入層105をアノードと正孔輸送層の間に設けることができる。正孔注入層は21種類以上の注入化合物を含むことができ、混合物として堆積させること、または別々の層に分割することができる。正孔注入材料は、後に続く有機層の膜形成能力を向上させ、正孔輸送層への正孔の注入を調節したり容易にしたりする機能を持つ。正孔注入層で使用するのに適した材料としては、アメリカ合衆国特許第4,720,432号に記載されているポルフィリン化合物や、アメリカ合衆国特許第6,127,004号、第6,208,075号、第6,208,077号に記載されているプラズマ堆積させたフルオロカーボン・ポリマー、いくつかの芳香族アミン(例えばMTDATA(4,4',4"-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミ



ン))、無機酸化物(バナジウム酸化物( $\text{VO}_x$ )、モリブデン酸化物( $\text{MoO}_x$ )、ニッケル酸化物( $\text{NiO}_x$ ))などがある。有機ELデバイスにおいて有用であることが報告されている別の正孔注入材料は、ヨーロッパ特許第0 891 121号、第1 029 909号、アメリカ合衆国特許第6,720,573号に記載されている。

【0060】

プラズマ堆積させたフルオロカーボン・ポリマーを含む正孔注入層の厚さは0.2nm~15nmの範囲にすることができ、0.3~1.5nmの範囲が好ましい。

【0061】

正孔輸送層(HTL)

【0062】

通常は、アノードと発光層の間に正孔輸送層107を堆積させることが望ましい。アノードと発光層に挟まれたこの正孔輸送層に堆積される正孔輸送材料は、共同ホストとして、またはエキシトン阻止層の中で使用される正孔輸送化合物と同じでも異なってもよい。正孔輸送層は、場合によっては正孔注入層を含むことができる。正孔輸送層は、2種類以上の正孔輸送化合物を含むことができ、混合物として堆積されるか、別々の層に分割される。

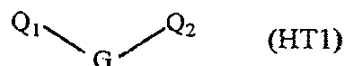
【0063】

正孔輸送層は、少なくとも1種類の正孔輸送化合物(例えば芳香族第三級アミン)を含んでいる。芳香族第三級アミンは、炭素原子(そのうちの少なくとも1つは芳香族環のメンバーである)だけに結合する少なくとも1つの3価窒素原子を含んでいる化合物であると理解されている。芳香族第三級アミンの1つの形態は、アリールアミン(例えばモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、ポリマー・アリールアミン)である。モノマー・トリアリールアミンの例は、Klupfelらによってアメリカ合衆国特許第3,180,730号に示されている。1個以上のビニル基で置換された他の適切なトリアリールアミン、および/または少なくとも1つの活性な水素含有基を含む他の適切なトリアリールアミンは、Brantleyらによってアメリカ合衆国特許第3,567,450号と第3,658,520号に開示されている。

【0064】

芳香族第三級アミンのより好ましい1つのクラスは、アメリカ合衆国特許第4,720,432号と第5,061,569号に記載されているように少なくとも2つの芳香族第三級アミン部分を有するものである。そのような化合物として、構造式(HT1)：

【化18】



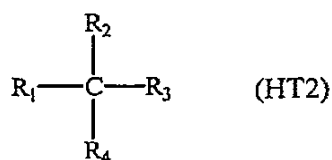
で表わされるものがある。ただし、

$\text{Q}_1$ と $\text{Q}_2$ は、独立に選択された芳香族第三級アミン部分であり、Gは、炭素-炭素結合の結合基(例えば、アリーレン基、シクロアルキレン基、アルキレン基など)である。一実施態様では、 $\text{Q}_1$ と $\text{Q}_2$ の少なくとも一方は、多環式縮合環構造(例えばナフタレン)を含んでいる。Gがアリール基である場合には、 $\text{Q}_1$ と $\text{Q}_2$ の少なくとも一方は、フェニレン部分、ビフェニレン部分、ナフタレンジイル部分のいずれかであることが好ましい。

【0065】

構造式(HT1)に合致するとともに2つのトリアリールアミン部分を含むトリアリールアミンの有用な1つのクラスは、構造式(HT2)：

## 【化 1 9】

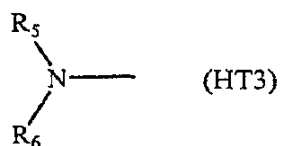


で表わされる。ただし、

$\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基のいずれかを表わすか、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ は、合わさって、シクロアルキル基を完成させる原子を表わし；

$\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ は、それぞれ独立にアリール基を表わし、そのアリール基は、構造式（HT3）：

## 【化 2 0】



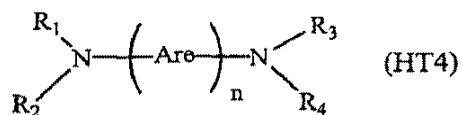
に示したように、ジアリール置換されたアミノ基によって置換されている。構造式（HT3）において、

$\text{R}_5$ と $\text{R}_6$ は、独立に選択されたアリール基である。一実施態様では、 $\text{R}_5$ と $\text{R}_6$ のうちの少なくとも一方は、多環式縮合環構造（例えばナフタレン）を含んでいる。

## 【0 0 6 6】

芳香族第三級アミン基の別のクラスは、テトラアリールジアミンである。望ましいテトラアリールジアミンとして、構造式（HT3）に示したように、アリーレン基を通じて結合した2つのジアリールアミノ基が挙げられる。有用なテトラアリールジアミンとして、一般式（HT4）：

## 【化 2 1】



で表わされるものがある。ただし、

それぞれのAreは、独立に選択されたアリーレン基（例えばフェニレン部分、アントラセン部分）であり、

$n$ は1～4の整数であり、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は、独立に選択されたアリール基である。

## 【0 0 6 7】

典型的な一実施態様では、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ のうちの少なくとも1つは多環式縮合環構造（例えばナフタレン）である。

## 【0 0 6 8】

上記の構造式（HT1）、（HT2）、（HT3）、（HT4）のさまざまなアルキル部分、アルキレン部分、アリール部分、アリーレン部分は、それぞれ、置換されていてもよい。典型的な置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲ

10

20

30

40

50

ン化物（例えばフッ化物、塩化物、臭化物）などがある。さまざまなアルキル部分とアルキレン部分は、一般に、1～6個の炭素原子を含んでいる。シクロアルキル部分は、3～10個の炭素原子を含むことができるが、一般には5個、または6個、または7個の炭素原子を含んでいる（例えばシクロペンチル環構造、シクロヘキシル環構造、シクロヘプチル環構造）。アリール部分とアリーレン部分は、通常は、フェニル部分とフェニレン部分である。

# 【 0 0 6 9 】

正孔輸送層は、単一の第三級アミン化合物で形成すること、またはそのような化合物の混合物で形成することができる。特に、トリアリールアミン（例えば構造式（HT2）を満たすトリアリールアミン）をテトラアリールジアミン（例えば構造式（HT4）に示したも

10

の）と組み合わせて使用することができる。有用な芳香族第三級アミンの代表例としては、以下のものがある。

1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン（TAPC）；  
 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン；  
 N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4''-ジアミノ-1,1':4',1'':4'',1'''-クアテルフェニル；  
 ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン；  
 ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタン（MPMP）；  
 1,4-ビス[2-[4-[N,N-ジ(p-トリル)アミノ]フェニル]ビニル]ベンゼン（BDTAPVB）；  
 N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル；  
 N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル；  
 N,N,N',N'-テトラ-1-ナフチル-4,4'-ジアミノビフェニル；  
 N,N,N',N'-テトラ-2-ナフチル-4,4'-ジアミノビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（NPB）；  
 4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（TPD）；  
 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ビフェニル（TNB）；  
 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]p-テルフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン；  
 4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-テルフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル；  
 2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン；  
 2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン；  
 2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン；  
 N,N,N',N'-テトラ(2-ナフチル)-4,4''-ジアミノ-p-テルフェニル；  
 4,4'-ビス{N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)-フェニル]アミノ}ビフェニル；  
 2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン；  
 4,4',4''-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン（MTDATA）；  
 N,N-ビス[2,5-ジメチル-4-[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]フェニル]-2,5-ジメチル-N'-[(3-メチルフェニル)-N'-フェニル-1,4-ベンゼンジアミン]；  
 4-(9H-カルバゾル-9-イル)-N,N-ビス[4-(9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-ベンゼンアミン（TCTA）；  
 4-(3-フェニル-9H-カルバゾル-9-イル)-N,N-ビス[4-(3-フェニル-9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-ベンゼンアミン；

20

30

40

50

9,9'-(2,2'-ジメチル[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル)ビス-9H-カルバゾール (CDBP) ;  
 9,9'-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス-9H-カルバゾール (CBP) ;  
 9,9'-(1,3-フェニレン)ビス-9H-カルバゾール (mCP) ;  
 9-[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N,N-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン ;  
 9,9'-(1,4-フェニレン)ビス[N,N-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン] ;  
 9-[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N,N,N',N'-テトラフェニル-9H-カルバゾール-3,6-ジアミン。

#### 【0070】

有用な正孔輸送材料の別のクラスとして、ヨーロッパ特許第1 009 041号に記載されている多環式芳香族化合物がある。ヨーロッパ特許第0 891 121号と第1 029 909号に記載されているいくつかの正孔注入材料も有用な正孔輸送材料になりうる。さらに、ポリマー正孔輸送材料を使用することができる。それは、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール) (PVK)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、コポリマー (例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリ(4-スチレンスルホネート) (PEDOT/PSSとも呼ばれる)) などである。

#### 【0071】

エキシトン / 電子阻止層

#### 【0072】

OLEDデバイスは、三重項エキシトンを発光層の中に限定しやすくするため、発光層109のアノード側に隣接して配置された1つ以上のエキシトン / 電子阻止層108 (図1) を備えることができる。エキシトン阻止層が三重項エキシトンの存在範囲を限定できるためには、この層の材料の三重項エネルギーがリン光発光体の三重項エネルギー以上でなければならない。発光層に隣接した層に含まれるどれかの材料の三重項エネルギー・レベルがリン光発光体の三重項エネルギー・レベルよりも低い場合には、その材料は発光層の中で励起状態をクエンチすることがしばしばあるため、デバイスの発光効率が低下する。好ましい実施態様では、エキシトン / 電子阻止層は、電子が発光層から逃げ出してエキシトン阻止層の中に入るのを阻止することにより、電子-正孔再結合イベントを発光層の中に限定しやすくする機能も持つ。エキシトン阻止層がこの電子阻止特性を持つためには、この層の材料の最低空軌道 (LUMO) エネルギーが、発光層のホスト材料のLUMOエネルギーよりも少なくとも0.2eV大きい必要がある。ホストが複数のホスト材料の混合物を含んでいる実施態様では、その好ましい電子阻止特性を持つためには、エキシトン阻止層のLUMOエネルギーのレベルは、最低LUMOエネルギーのレベルを持つホスト材料のLUMOエネルギー・レベルよりも少なくとも0.2eV大きい必要がある。

#### 【0073】

材料の最高被占軌道 (HOMO) とLUMOの相対的なエネルギー・レベルは、従来技術で知られているいくつかの方法で推定することができる。2つの材料のエネルギー・レベルを比較するとき、HOMOについては1つの方法で得られた推定エネルギー・レベルを用い、LUMOについては1つの方法で得られた推定エネルギー・レベルを用いることが重要だが、HOMOとLUMOで同じ方法を利用する必要はない。HOMOエネルギー・レベルを推定する2つの方法として、紫外線光電子分光によって材料のイオン化電位を測定する方法と、サイクリック・ボルタンメトリーなどの電気化学的手段によって酸化電位を測定する方法がある。するとLUMOエネルギーのレベルは、以前に決定されたHOMOエネルギーのレベルに光学的バンド・ギャップ・エネルギーを加えることによって推定できる。LUMOとHOMOの間のエネルギー差が光学的バンド・ギャップであると考えられる。材料の相対的LUMOエネルギー・レベルは、サイクリック・ボルタンメトリーなどの電気化学的手段によって溶液中で測定した材料の還元電位から推定することもできる。

#### 【0074】

われわれは、選択されたエキシトン阻止材料の三重項エネルギーが2.5eV以上だと、発光層にリン光発光体を用いたOLEDデバイスの輝度収率と電力効率を、特に緑色リン光発光

10

20

30

40

50

体または青色リン光発光体の場合に著しく改善できることを見いだした。

【 0 0 7 5 】

エキシトン阻止層は厚さが1～500nmであることがしばしばあり、10～300nmの厚さが好ましい。この範囲の厚さは製造中に比較的制御しやすい。エキシトン阻止層108は、大きな三重項エネルギーを持つことに加え、正孔を発光層109に移動させることができなければならない。エキシトン阻止層108は、単独で使用する、または正孔輸送層107とともに使用することができる。エキシトン阻止層は、2種類以上の化合物を、混合物として堆積された状態で、または別々の層に分割された状態で含むことができる。アノードと発光層の間にあるエキシトン阻止層に堆積される正孔輸送材料は、ホストまたは共同ホストとして用いる正孔輸送化合物と同じでも異なってもよい。エキシトン阻止材料は、1つ以上の

10

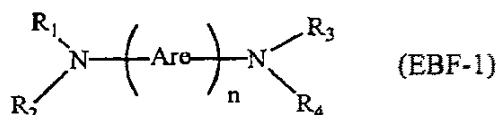
【 0 0 7 6 】

本発明でエキシトン阻止材料として機能する置換されたトリアリールアミンは、化学式 (EBF-1) を持つ化合物の中から選択することができる。

【 0 0 7 7 】

20

【 化 2 2 】



【 0 0 7 8 】

一般式 (EBF-1) において、Areは、アルキル基、置換されたアルキル基、アリール基、置換されたアリール基の中から独立に選択され；

30

$R_1 \sim R_4$ は独立に選択されたアリール基であり；

$n$ は1～4の整数である。

【 0 0 7 9 】

好ましい一実施態様では、Areと $R_1 \sim R_4$ は縮合芳香族炭化水素環を含んでいない。

【 0 0 8 0 】

エキシトン阻止層108において有用な材料の例として、以下のものが挙げられる。

2,2'-ジメチル-N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン；

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

40

4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)トリフェニルアミン (TDATA)；

N,N-ビス[2,5-ジメチル-4-[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]フェニル]-2,5-ジメチル-N'-[(3-メチルフェニル)-N'-フェニル-1,4-ベンゼンジアミン；

テトラフェニル-p-フェニレンジアミン (TPPD)；

ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン；

ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)エタン；

(4-ジエチルアミノフェニル)トリフェニルメタン；

ビス(4-ジエチルアミノフェニル)ジフェニルメタン。

【 0 0 8 1 】

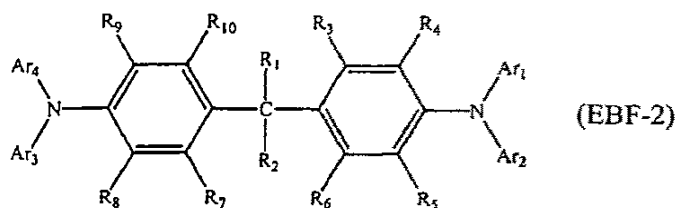
望ましい一実施態様では、エキシトン阻止層の材料は一般式 (EBF-2) のの中から選択さ

50

れる。

【 0 0 8 2 】

【 化 2 3 】



10

【 0 0 8 3 】

一般式 (EBF-2) において、 $R_1$  と  $R_2$  は置換基を表わしており、 $R_1$  と  $R_2$  が合わさって環を形成することができる。例えば  $R_1$  と  $R_2$  はメチル基であること、または合わさってシクロヘキシル環を形成することができる。 $Ar_1 \sim Ar_4$  は、独立に選択された芳香族基 (例えばフェニル基またはトリル基) を表わす。 $R_3 \sim R_{10}$  は、独立に、水素、アルキル基、置換されたアルキル基、アリール基、置換されたアリール基を表わす。望ましい一実施態様では、 $R_1 \sim R_2$ 、 $Ar_1 \sim Ar_4$ 、 $R_3 \sim R_{10}$  は、縮合芳香族環を含んでいない。

【 0 0 8 4 】

そのような材料の例として以下のものが挙げられるが、これですべてではない。

1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサン (TAPC) ;

1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)シクロペンタン ;

4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[N,N-ビス(4-メチルフェニル)-ベンゼンアミン]

;

1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)-4-フェニルシクロヘキサン ;

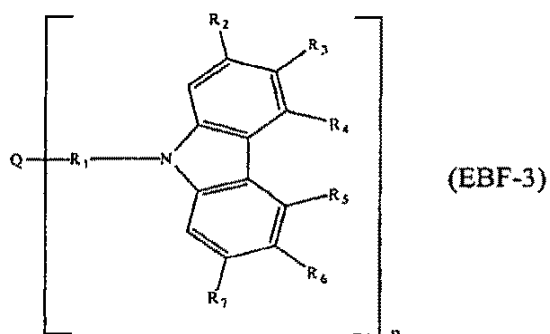
1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)-4-メチルシクロヘキサン ;

1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)-3-フェニルプロパン。

【 0 0 8 5 】

好ましい一実施態様では、エキシトン阻止材料は、一般式 (EBF-3) の材料 :

【 化 2 4 】



40

を含んでいる。ただし、 $n$  は 1 ~ 4 の整数であり ;

$Q$  は、N、C、アリール基、置換されたアリール基のいずれかであり ;

$R_1$  は、フェニル、置換されたフェニル、ビフェニル、置換されたビフェニル、アリール、置換されたアリールのいずれかであり ;

$R_2 \sim R_7$  は、独立に、水素、アルキル、フェニル、置換されたフェニル、アリールアミン、カルバゾール、置換されたカルバゾールのいずれかであり ;  $R_2 \sim R_7$  は、縮合芳香族炭素環基を含んでいない。

【 0 0 8 6 】

50

そのような材料の例として以下のものが挙げられるが、これですべてではない。

4-(9H-カルバゾル-9-イル)-N,N-ビス[4-(9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-ベンゼンアミン (TCTA) ;

4-(3-フェニル-9H-カルバゾル-9-イル)-N,N-ビス[4(3-フェニル-9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-ベンゼンアミン ;

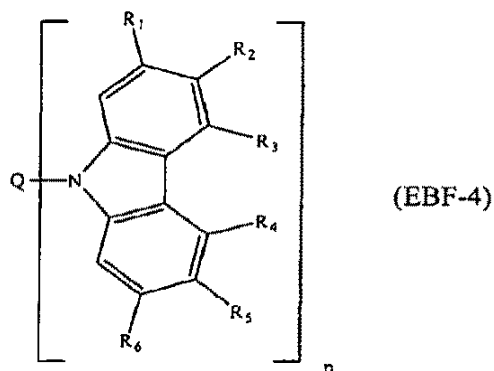
9,9'-[5'-[4-(9H-カルバゾル-9-イル)フェニル][1,1':3',1''-テルフェニル]-4,4''-ジイル]ビス-9H-カルバゾール。

【 0 0 8 7 】

好ましい一実施態様では、エキシトン阻止材料は、一般式 (EBF-4) の材料 :

【 化 2 5 】

10



20

を含んでいる。ただし、nは1~4の整数であり ;

Qは、フェニル、置換されたフェニル、ビフェニル、置換されたビフェニル、アリール、置換されたアリールのいずれかであり ;

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub>は、独立に、水素、アルキル、フェニル、置換されたフェニル、アリールアミン、カルバゾール、置換されたカルバゾールのいずれかであり ;

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub>は、縮合芳香族炭素環基を含んでいない。

【 0 0 8 8 】

そのような材料の例として以下のものが挙げられるが、これですべてではない。

30

9,9'-(2,2'-ジメチル[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル)ビス-9H-カルバゾール (CDBP) ;

9,9'-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス-9H-カルバゾール (CBP) ;

9,9'-(1,3-フェニレン)ビス-9H-カルバゾール (mCP) ;

9,9'-(1,4-フェニレン)ビス-9H-カルバゾール ;

9,9',9''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス-9H-カルバゾール ;

9,9'-(1,4-フェニレン)ビス-[N,N,N',N'-テトラフェニル-9H-カルバゾール-3,6-ジアミン] ;

9-[4-(9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-N,N-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン ;

9,9'-(1,4-フェニレン)ビス-[N,N-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン] ;

40

9-[4-(9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-N,N,N',N'-テトラフェニル-9H-カルバゾール-3,6-ジアミン ;

9-フェニル-9H-カルバゾール。

【 0 0 8 9 】

金属錯体も、望ましい三重項エネルギーと正孔輸送特性と電子阻止特性を持つのであれば、エキシトン阻止層として機能することができる。その一例が、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0175553に記載されているfac-トリス(1-フェニルピラゾラト-N,C)イリジウム(III) (Ir(ppz)<sub>3</sub>)である。

【 0 0 9 0 】

発光層 (LEL)

50

## 【 0 0 9 1 】

OLEDデバイスの発光層は、1種類以上のホスト材料と、発光のための1種類以上のゲスト材料とを含んでいることが好ましい。ゲスト材料のうちの少なくとも1つは、リン光材料であることが好ましい。発光ゲスト材料は、通常はホスト材料よりも少ない量が存在していて、一般にホスト材料の20質量%までの量が存在しているが、より一般にはホストの0.1~10質量%である。便宜上、発光ゲスト材料を発光ドーパントと呼ぶことができる。リン光ゲスト材料は、この明細書ではリン光材料またはリン光ドーパントと呼ぶことができる。リン光材料は分子量が小さな化合物であることが好ましいが、オリゴマーまたはポリマーであってもよい。リン光材料は、ホスト材料の中に分散された離散した材料として提供すること、またはホスト材料と何らかの方法で結合させる（例えばポリマーであるホストに共有結合させる）ことができる。

10

## 【 0 0 9 2 】

蛍光材料をリン光材料と同じ層で、または隣接した層で、または隣接していない層で、または隣接した画素で、またはこれらの任意の組み合わせで 사용할 ことができる。OLEDデバイスに含まれるリン光材料の性能に悪影響を与えない材料を選択するよう注意せねばならない。当業者であれば、リン光材料と同じ層または隣接した層に含まれる材料の濃度と三重項エネルギーは、リン光の望まないクエンチングが起こらないように適切に設定する必要があることが理解できよう。

## 【 0 0 9 3 】

リン光材料のためのホスト材料

20

## 【 0 0 9 4 】

適切なホスト材料は、三重項エネルギー（ホストの三重項最低励起状態と一重項基底状態のエネルギー差）がリン光発光体の三重項エネルギー以上である。三重項エキシトンがリン光発光体分子に移動し、リン光発光体分子上で直接形成されたあらゆる三重項エキシトンが発光までそのままに留まるようにするのに、このエネルギー・レベルの条件が必要とされる。しかしC. AdachiらによってAppl. Phys. Lett.、第79巻、2082~2084ページ、2001年に報告されているように、ホスト材料の三重項エネルギーがリン光発光体の三重項エネルギーよりも低いデバイスからでも効率的な発光が可能な場合がある。三重項エネルギーは、例えばS.L. Murov、I. Carmichael、G.L. Hug、『光化学のハンドブック』、第2版（マルセル・デッカー社、ニューヨーク、1993年）に記載されているように、いくつかある手段のうちの任意の手段で容易に測定される。

30

## 【 0 0 9 5 】

実験データがない場合、三重項エネルギーは以下のようにして推定できる。ある分子の三重項状態のエネルギーは、その分子の基底状態のエネルギー（E(gs)）と、その分子の最低三重項状態のエネルギー（E(ts)）の差として定義される（どちらも単位はeV）。これらのエネルギーは、ガウシャン98（ガウシャン社、ピッツバーグ、ペンシルヴェニア州）コンピュータ・プログラムに含まれているB3LYP法を利用して計算できる。B3LYP法で使われる基本セットは、以下のように定義される。すなわち、MIDI!（MIDI!が定義されているすべての原子に対して用いる）と、6-31G\*（6-31G\*で定義されているが、MIDI!では定義されていないすべての原子に対して用いる）と、LACV3PまたはLANL2DZという基本セットと擬ポテンシャル（MIDI!または6-31G\*で定義されていない原子に対して用いられ、LACV3Pのほうが好ましい）である。残るすべての原子に関しては、公開されている任意の基本セットと擬ポテンシャルを用いることができる。MIDI!、6-31G\*、LANL2DZは、ガウシャン98コンピュータ・コードに含まれているものが用いられ、LACV3Pは、Jaguar4.1（シュレーディンガー社、ポートランド、オレゴン州）コンピュータ・コードに含まれているものが用いられる。各状態のエネルギーは、その状態の最小エネルギー構造に関して計算される。2つの状態のエネルギー差は（式1）によってさらに変更されて、三重項状態のエネルギー（E(t)）が得られる。

40

$$E(t) = 0.84 \times (E(ts) - E(gs)) + 0.35 \quad (1)$$

## 【 0 0 9 6 】

50



ポリマー材料またはオリゴマー材料では、十分なサイズの1つのモノマーまたはオリゴマーで三重項エネルギーを計算すれば十分であり、追加のユニットが材料の三重項エネルギーの計算値を実質的に変化させることはない。

【0097】

望ましいホスト材料は連続膜を形成することができる。発光層は、デバイスの膜の形状、電気的特性、発光効率、動作寿命を改善するために2種類以上のホスト材料を含むことができる。適切なホスト材料は、WO 00/70655、WO 01/39234、WO 01/93642、WO 02/074015、WO 02/15645、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0117662に記載されている。

【0098】

三重項ホスト材料のタイプは、その電荷輸送特性に従って分類することができる。2つの主要なタイプは、電子輸送が優勢なタイプと、正孔輸送が優勢なタイプである。1つのタイプの電荷を優勢に輸送すると分類できるいくつかのホスト材料は、特にある種のデバイス構造では両方のタイプの電荷を輸送することに注意されたい。それは例えばCBPであり、C. Adachi、R. Kwong、S.R. Forrest、Organic Electronics、第2巻、37～43ページ、2001年に記載されている。別のタイプのホストは、HOMOとLUMOのエネルギー・ギャップが大きいためにどちらのタイプの電荷も容易に輸送することではなく、その代わりにリン光ドーパント分子への電荷の直接注入に頼るホストである。

【0099】

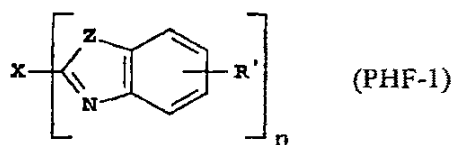
望ましい電子輸送ホストは、その三重項エネルギーが、使用するリン光発光体の三重項エネルギーよりも大きい適切な任意の電子輸送化合物（例えばベンズアゾール、フェナントロリン、1,3,4-オキサジアゾール、トリアゾール、トリアジン、トリアリールボラン）である。

【0100】

ベンズアゾールの好ましい1つのクラスが、Jianmin Shiらによってアメリカ合衆国特許第5,645,948号と第5,766,779号に記載されている。このような化合物は、構造式（PHF-1）で表わされる。

【0101】

【化26】



【0102】

構造式（PHF-1）において、nは2～8の中から選択され；

Zは、独立に、O、NR、Sのいずれかであり；

RとR'は、個別に、水素；炭素原子が1～24個のアルキル（例えばプロピル、t-ブチル、ヘプチルなど）；アリール、またはヘテロ原子で置換されたアリールで炭素原子が5～20個のもの（例えばフェニル、ナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニルや、他の複素環系）；ハロ（例えばクロロ、フルオロ）；縮合芳香族環を完成させるのに必要な原子のいずれかであり；

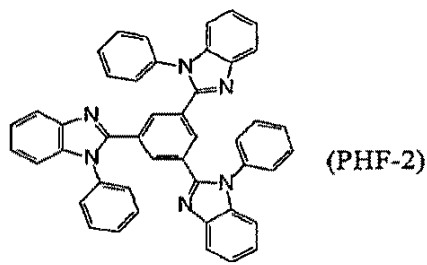
Xは、炭素、アルキル、アリール、置換されたアルキル、置換されたアリールのいずれかからなる結合単位であり、複数のベンズアゾールを互いに共役または非共役に結合させる。

【0103】

有用なベンズアゾールの一例は、以下の一般式（PHF-2）で表わされる2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール]（TPBI）である。

【0104】

## 【化 2 7】



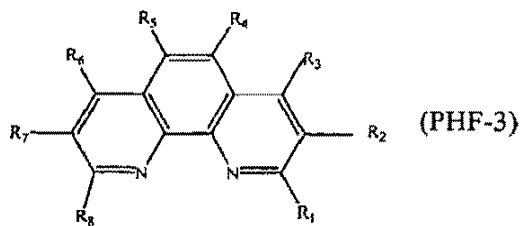
10

## 【 0 1 0 5】

ホストとして用いるのに適した電子輸送材料の別のクラスとして、一般式 (PHF-3) で表わされる置換されたさまざまなフェナントロリンがある。

## 【 0 1 0 6】

## 【化 2 8】



20

## 【 0 1 0 7】

一般式 (PHF-3) において、 $R_1 \sim R_8$  は、独立に、水素、アルキル基、アリール基、置換されたアリール基のいずれかであり、 $R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも1つは、アリール基または置換されたアリール基である。

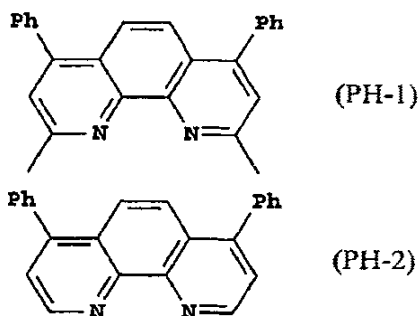
## 【 0 1 0 8】

適切な材料の例は、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-フェナントロリン (BCP) (一般式 (PH-1) 参照) と4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (Bphen) (一般式 (PH-2) 参照) である。

30

## 【 0 1 0 9】

## 【化 2 9】

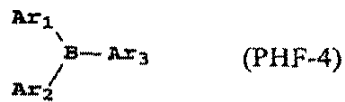


40

## 【 0 1 1 0】

電子輸送ホストとして機能するトリアリールボランは、化学式 (PHF-4) を持つ化合物  
:

【化 3 0】

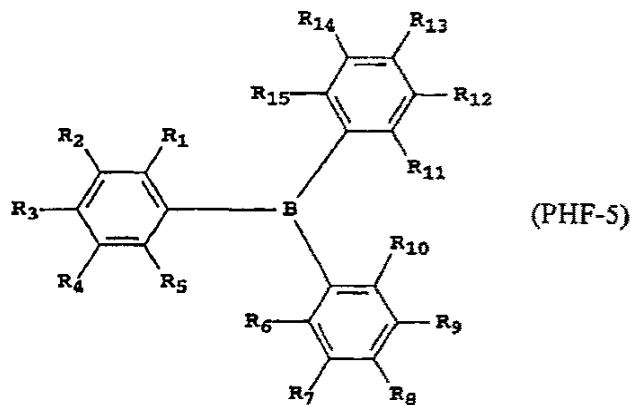


の中から選択することができる。ただし、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、独立に、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基であり、これらの基には1個以上の置換基が含まれていてもよい。上記

10

の構造を持つ化合物は、一般式 (PHF-5) :

【化 3 1】



20

の中から選択することが好ましい。ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{15}$ は、独立に、水素、フルオロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホニル基、アルキル基、アリール基、置換されたアリール基のいずれかである。

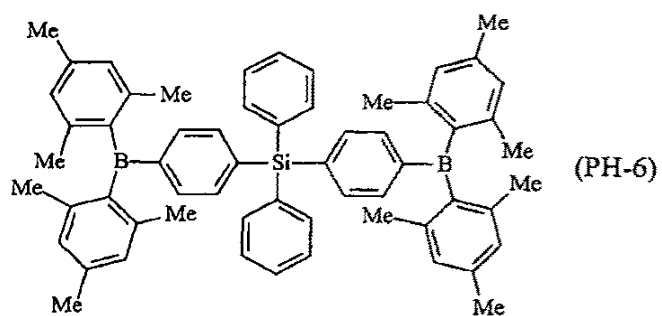
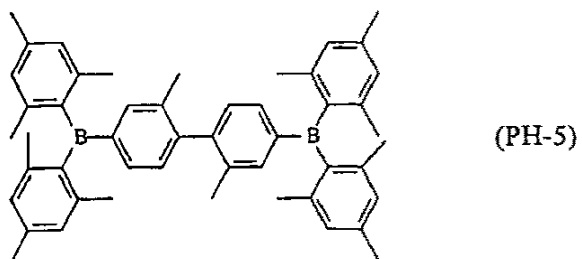
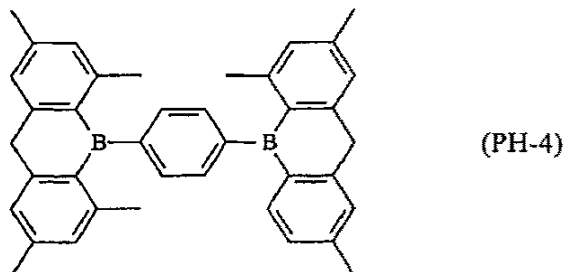
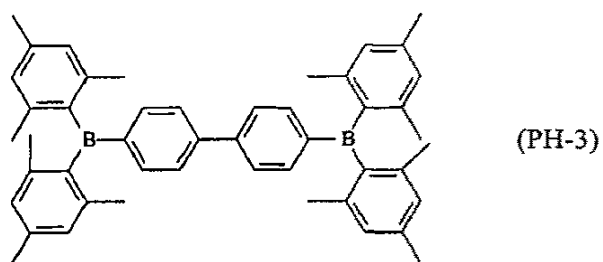
【 0 1 1 1】

30

トリアリールボランの代表例として以下のものが挙げられる。

【 0 1 1 2】

## 【化 3 2】

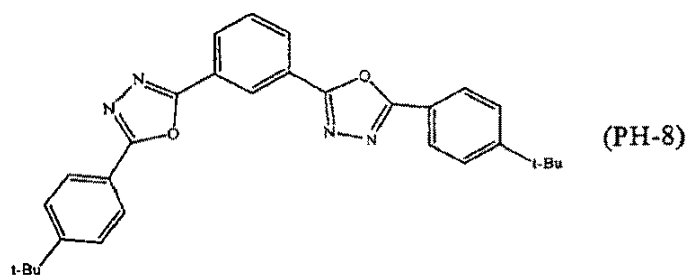


## 【 0 1 1 3 】

電子輸送ホストは、置換された1,3,4-オキサジアゾールの中から選択することができる。置換された有用なオキサジアゾールの代表例は以下のものである。

## 【 0 1 1 4 】

## 【化 3 3】

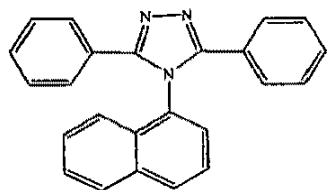


## 【 0 1 1 5 】

電子輸送ホストは、置換された1,2,4-トリアゾールの中から選択することができる。有用なトリアゾールの一例は、一般式 (PHF-6) で表わされる3-フェニル-4-(1-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾールである。

【 0 1 1 6 】

【 化 3 4 】



(PHF-6)

10

【 0 1 1 7 】

電子輸送ホストは、置換された1,3,5-トリアジンの中から選択することができる。適切な材料の例は、以下のものである。

2,4,6-トリス(ジフェニルアミノ)-1,3,5-トリアジン；

2,4,6-トリカルバゾロ-1,3,5-トリアジン；

2,4,6-トリス(N-フェニル-2-ナフチルアミノ)-1,3,5-トリアジン；

2,4,6-トリス(N-フェニル-1-ナフチルアミノ)-1,3,5-トリアジン；

4,4',6,6'-テトラフェニル-2,2'-ビス-1,3,5-トリアジン；

2,4,6-トリス([1,1':3',1''-テルフェニル]-5'-イル)-1,3,5-トリアジン。

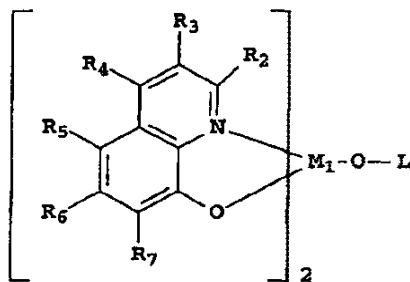
20

【 0 1 1 8 】

一実施態様では、適切なホスト材料はアルミニウム錯体またはガリウム錯体である。特に有用なホスト材料は、一般式 (PHF-7) で表わされる。

【 0 1 1 9 】

【 化 3 5 】



(PHF-7)

30

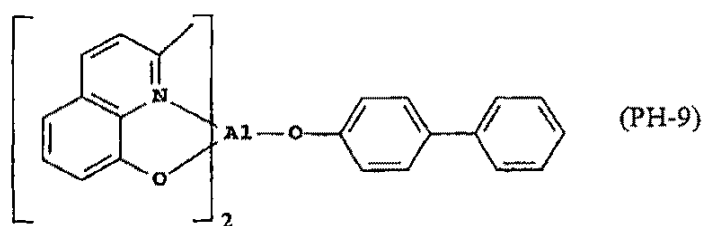
【 0 1 2 0 】

一般式 (PHF-7) において、 $M_1$  は Al または Ga を表わす。 $R_2 \sim R_7$  は、水素または独立に選択された置換基を表わす。 $R_2$  は電子供与基 (例えばメチル基) を表わすことが望ましい。 $R_3$  と  $R_4$  は、それぞれ独立に、水素または電子供与置換基を表わすことが好ましい。 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立に、水素または電子受容基を表わすことが好ましい。隣り合った置換基  $R_2 \sim R_7$  が合わさって環基を形成することができる。 $L$  は、酸素によってアルミニウムと結合した芳香族部分であり、その芳香族部分が置換基で置換されることで  $L$  が 6 ~ 30 個の炭素原子を持つようにすることができる。一般式 (PHF-7) の材料の代表例を以下に示す。

40

【 0 1 2 1 】

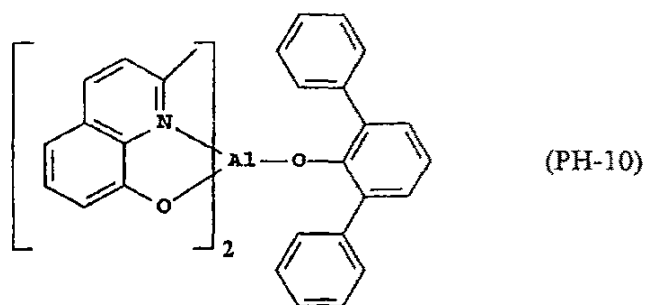
【化 3 6】



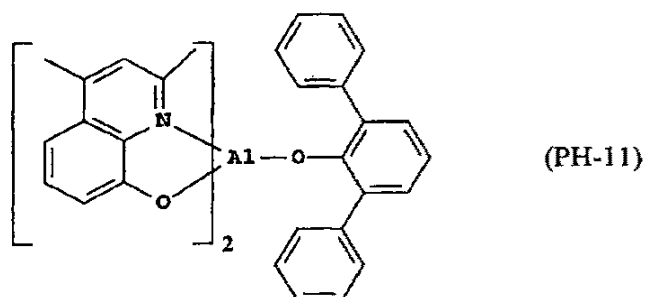
10

【 0 1 2 2 】

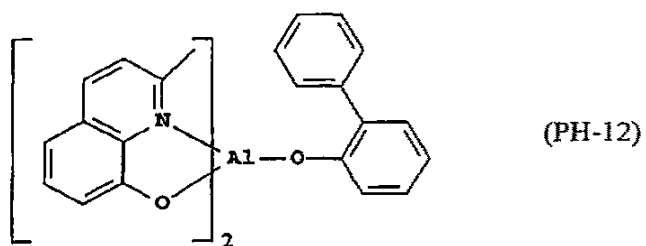
【化 3 7】



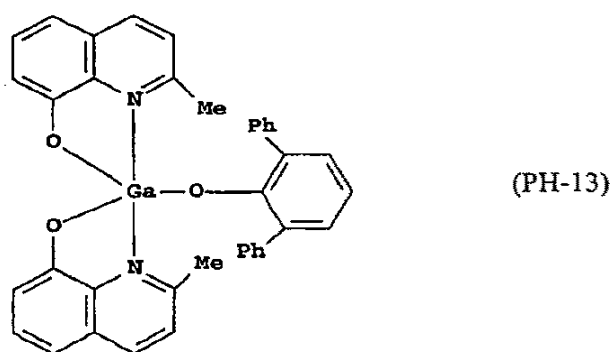
20



30

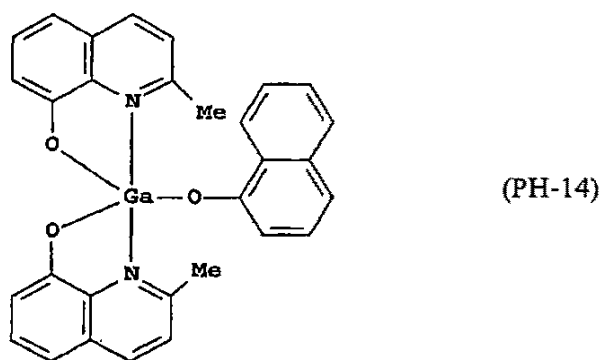


40

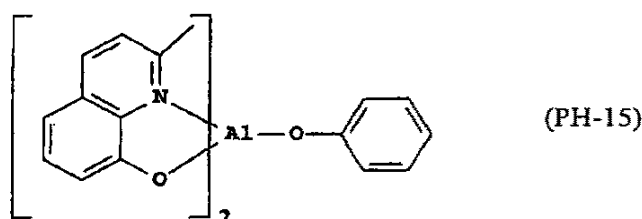


【 0 1 2 3 】

## 【化38】



10



20

## 【0124】

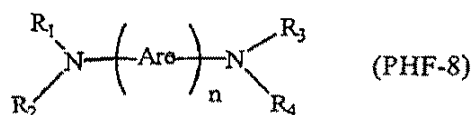
望ましい正孔輸送ホストは、三重項エネルギーが、使用するリン光発光体の三重項エネルギーよりも大きい適切な任意の正孔輸送化合物（例えばトリアリールアミンやカルバゾール）である。ホストとして使用する正孔輸送化合物の適切な1つのクラスは、芳香族第三級アミンである。芳香族第三級アミンは、炭素原子（そのうちの少なくとも1つは芳香族環のメンバーである）だけに結合する少なくとも1つの3価窒素原子を含んでいる化合物であると理解されている。芳香族第三級アミンの1つの形態は、アリールアミン（例えばモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、ポリマー・アリールアミン）である。モノマー・トリアリールアミンの例は、Klupfelらによってアメリカ合衆国特許第3,180,730号に示されている。1個以上のビニル基で置換された他の適切なトリアリールアミン、および/または少なくとも1つの活性な水素含有基を含む他の適切なトリアリールアミンは、Brantleyらによってアメリカ合衆国特許第3,567,450号と第3,658,520号に開示されている。

30

## 【0125】

芳香族第三級アミンのより好ましい1つのクラスは、アメリカ合衆国特許第4,720,432号と第5,061,569号に記載されているように、少なくとも2つの芳香族第三級アミン部分を含むものである。望ましいテトラアリールジアミンは、一般式（PHF-8）：

## 【化39】



40

で表わされるように、2つのジアリールアミノ基を含んでいる。ただし、それぞれのAroは、独立に選択されたアリーレン基（例えばフェニレン部分またはアントラセン部分）であり；

nは1～4の中から選択され；

R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、独立に選択されたアリール基である。

50

## 【 0 1 2 6 】

典型的な一実施態様では、 $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも1つは多環式縮合環構造（例えばナフタレン）である。しかしドーパントの発光が青色または緑色であるときには、アリアルミン・ホスト材料が多環式縮合環置換基を持つことはあまり好ましくない。

## 【 0 1 2 7 】

有用な化合物の代表例として以下のものがある。

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（NPB）；  
 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ビフェニル（TNB）；  
 4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（TPD）；  
 4,4'-ビス-ジフェニルアミノ-テルフェニル；  
 2,6,2',6'-テトラメチル-N,N,N',N'-テトラフェニル-ベンジジン；  
 4,4',4''-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン（MTDATA）；  
 4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)トリフェニルアミン（TDATA）；  
 N,N-ビス[2,5-ジメチル-4-[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]フェニル]-2,5-ジメチル-N'-[(3-メチルフェニル)-N'-フェニル-1,4-ベンゼンジアミン]。

10

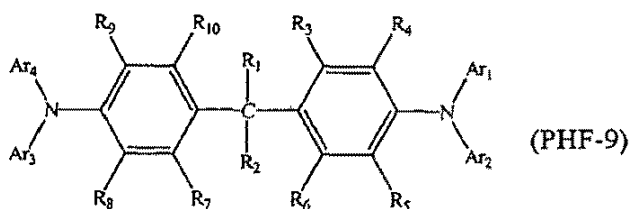
## 【 0 1 2 8 】

望ましい一実施態様では、正孔輸送ホストは、一般式（PHF-9）の材料を含んでいる。

## 【 0 1 2 9 】

## 【 化 4 0 】

20



## 【 0 1 3 0 】

一般式（PHF-9）において、 $R_1$ と $R_2$ は置換基を表わすが、 $R_1$ と $R_2$ は合わさって環を形成することができ（例えば $R_1$ と $R_2$ は、メチル基にすること、または合わさってシクロヘキシル環を形成することができる）；

30

$Ar_1 \sim Ar_4$ は、独立に選択された芳香族環を表わし（例えばフェニル基またはトリル基）；

$R_3 \sim R_{10}$ は、独立に、水素、アルキル基、置換されたアルキル基、アリアル基、置換されたアリアル基を表わす。

## 【 0 1 3 1 】

適切な材料の例として以下のものが挙げられるが、これですべてではない。

1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサン（TAPC）；  
 1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)シクロペンタン；  
 4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[N,N-ビス(4-メチルフェニル)-ベンゼンアミン]；  
 1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)-4-フェニルシクロヘキサン；  
 1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)-4-メチルシクロヘキサン；  
 1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)-3-フェニルプロパン；  
 ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン；  
 ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)エタン；  
 (4-ジエチルアミノフェニル)トリフェニルメタン；  
 ビス(4-ジエチルアミノフェニル)ジフェニルメタン。

40

## 【 0 1 3 2 】

正孔輸送ホストとして用いるのに役立つ化合物の1つのクラスには、一般式（PHF-10）

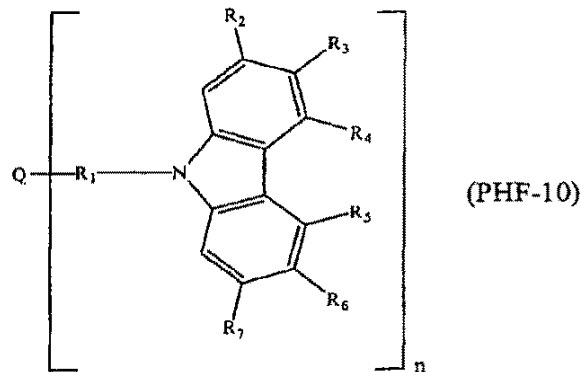
50



で表わされるカルバゾール誘導体が含まれる。

【 0 1 3 3 】

【 化 4 1 】



10

【 0 1 3 4 】

一般式 (PHF-10) において、Qは、独立に、窒素、炭素、ケイ素、置換されたケイ素基、アリール基、置換されたアリール基のいずれかを表わすが、フェニル基が好ましく；

R<sub>1</sub>は、アリール基または置換されたアリール基であることが好ましく、フェニル基、置換されたフェニル基、ビフェニル基、置換されたビフェニル基であることがより好ましく；

R<sub>2</sub> ~ R<sub>7</sub>は、独立に、水素、アルキル基、フェニル基、置換されたフェニル基、アリールアミン、カルバゾール、置換されたカルバゾールのいずれかであり；

nは1 ~ 4の中から選択される。

【 0 1 3 5 】

置換された有用なカルバゾールの代表例は以下のものである。

4-(9H-カルバゾル-9-イル)-N,N-ビス[4-(9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-ベンゼンアミン (TCTA) ；

4-(3-フェニル-9H-カルバゾル-9-イル)-N,N-ビス[4-(3-フェニル-9H-カルバゾル-9-イル)フェニル]-ベンゼンアミン ；

9,9'-[5'-[4-(9H-カルバゾル-9-イル)フェニル][1,1':3',1''-テルフェニル]-4,4''-ジイル]ビス-9H-カルバゾール ；

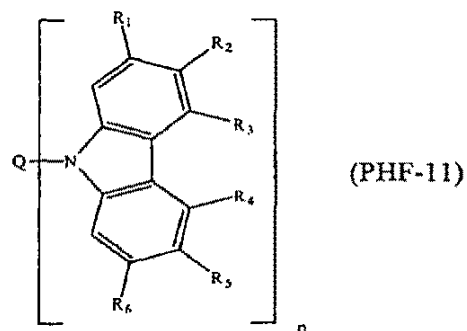
3,5-ビス(9-カルバゾリル)テトラフェニルシラン (SimCP) 。

【 0 1 3 6 】

好ましい一実施態様では、正孔輸送ホストは一般式 (PHF-11) の材料を含んでいる。

【 0 1 3 7 】

【 化 4 2 】



40

【 0 1 3 8 】

50

一般式 (PHF-11) において、 $n$  は 1 ~ 4 の中から選択され；

$Q$  は、独立に、フェニル基、置換されたフェニル基、ビフェニル基、置換されたビフェニル基、アリール基、置換されたアリール基のいずれかを表わし；

$R_1 \sim R_6$  は、独立に、水素、アルキル、フェニル、置換されたフェニル、アリールアミン、カルバゾール、置換されたカルバゾールのいずれかである。

#### 【 0 1 3 9 】

適切な材料の例は以下のものである。

9,9'-(2,2'-ジメチル[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル)ビス-9H-カルバゾール (CDBP) ;

9,9'-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス-9H-カルバゾール (CBP) ;

9,9'-(1,3-フェニレン)ビス-9H-カルバゾール (mCP) ;

9,9'-(1,4-フェニレン)ビス-9H-カルバゾール ;

9,9',9''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス-9H-カルバゾール ;

9,9'-(1,4-フェニレン)ビス[N,N,N',N'-テトラフェニル-9H-カルバゾール-3,6-ジアミン] ;

9-[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N,N-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン ;

9,9'-(1,4-フェニレン)ビス[N,N-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン] ;

9-[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N,N,N',N'-テトラフェニル-9H-カルバゾール-3,6-ジアミン。

#### 【 0 1 4 0 】

単一のホスト材料として用いる場合には、電子輸送特性を有するホスト材料、またはいくらか電子輸送特性のある正孔輸送特性を有するホスト材料が一般により望ましい (例えばカルバゾール)。これは、正孔を捕獲する典型的なリン光ドーパント、すなわち注入された正孔を受け入れることのできる典型的なリン光ドーパントに特に当てはまる。主に正孔輸送特性があって電子輸送特性はほとんどないトリアリールアミンなどのホスト材料はあまり好ましくない。後者の正孔輸送ホストに電子を注入することは、LUMOエネルギーが相対的に高いために難しいであろう。

#### 【 0 1 4 1 】

ホスト材料は、2種類以上のホスト材料の混合物を含んでいてもよい。特に有用なのは、電子輸送共同ホストと正孔輸送共同ホストのそれぞれを少なくとも1つ含む混合物である。正孔輸送共同ホストの最適な濃度は実験で決定することができ、発光層に含まれる正孔輸送共同ホスト材料と電子輸送共同ホスト材料の合計の10 ~ 90質量%の範囲が可能である。この値は15 ~ 30質量%の範囲になることがしばしばある。さらに、電子輸送分子と正孔輸送分子を互いに共有結合させ、電子輸送特性と正孔輸送特性の両方を持つ単一のホスト分子を形成することにも注意されたい。

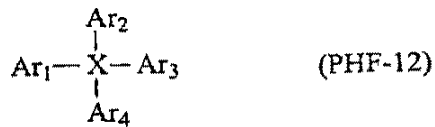
#### 【 0 1 4 2 】

エネルギー・ギャップが広いホスト材料としては、HOMO-LUMOギャップが大きくて、リン光発光材料のHOMOとLUMOが、ホストのHOMOとLUMOの間のギャップよりも狭い適切な任意の化合物が可能である。この場合、リン光発光材料は、電子と正孔両方の主要な電荷担体として機能するとともに、エキシトン捕獲する部位として機能する。エネルギー・ギャップが広いホストとともに用いるリン光ドーパントは、電子の注入を容易にするため、電子求引置換基を持つように選択されることがしばしばある。“エネルギー・ギャップが広い”ホスト材料は、系内で電荷を運ばない材料として機能する。電荷担体ドーパントの濃度は一般に発光層の10%未満であるため、このような組み合わせによってデバイスの動作電圧が大きくなる可能性がある。

#### 【 0 1 4 3 】

Thompsonらは、アメリカ合衆国特許出願公開2004/0209115と2004/0209116に、エネルギー・ギャップが広くて青色リン光OLEDに適した三重項エネルギーを持つ一群のホストを開示している。そのような化合物として、構造式 (PHF-12) :

## 【化 4 3】



で表わされるものがある。ただし、

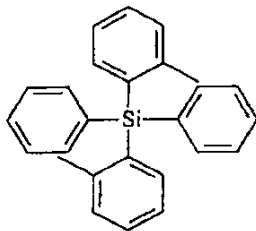
XはSiまたはPbであり、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>は、それぞれ、フェニルと、三重項エネルギーが大きな複素環基（ピリジン、ピラゾール、チオフェンなど）の中から選択された芳香族基である。これらの材料におけるHOMO-LUMOギャップは、芳香族単位が電子的に離れていて共役置換基が欠けているために大きいと考えられる。

## 【 0 1 4 4 】

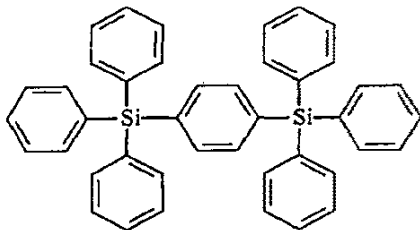
このタイプのホストの代表例として以下のものがある。

## 【 0 1 4 5 】

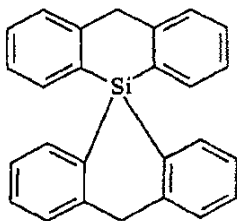
## 【化 4 4】



(PH-16)



(PH-17)



(PH-18)

## 【 0 1 4 6 】

リン光材料

## 【 0 1 4 7 】

ELデバイスの発光層109は、1種類以上のホスト材料と、1種類以上のリン光ゲスト材料を含んでいる。すでに記載したリン光ドーパントに加え、他のドーパントも発光層で使用することができる。光を出すこのリン光ゲスト材料は、一般に、発光層の1～20質量%の量が存在している。この量は、発光層の2～8質量%であることが好ましい。いくつかの実施態様では、リン光ゲスト材料は、1種類以上のホスト材料に結合させることができる。便宜上、この明細書ではリン光錯体ゲスト材料をリン光材料と呼ぶ。

## 【 0 1 4 8 】

追加の有用なリン光材料は、一般式（PDF-1）：

10

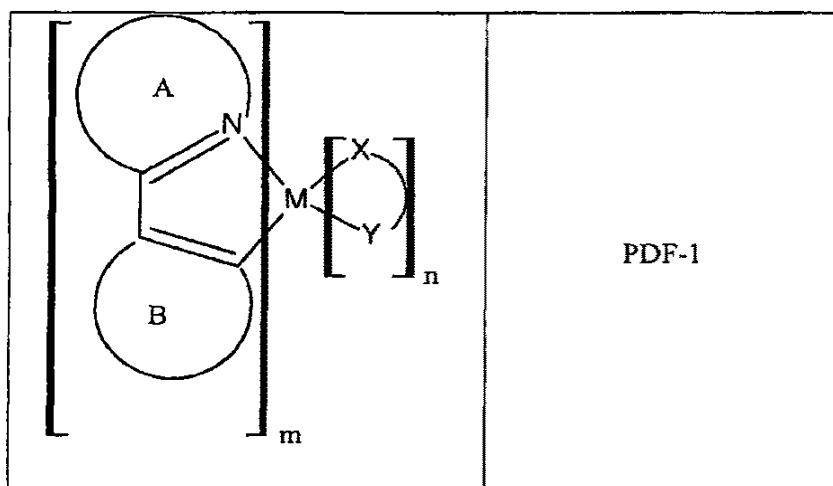
20

30

40

50

## 【化 4 5】



10

で表わされる。ただし、Aは、少なくとも1個のN原子を含む、置換された、または置換されていない複素環であり；Bは、置換された芳香族、置換されていない芳香族環、置換された複素芳香族環、置換されていない複素芳香族環、Mに結合したビニルの炭素を含む環のいずれかであり；X-Yは、アニオン性二座リガンドであり；MがRhまたはIrであるときには、mは1～3の整数であり、nは0～2の整数であり、かつmとnの和は3であり；MがPtまたはPdであるときには、mは1～2の整数であり、nは0～1の整数であり、かつmとnの和は2である。

20

## 【 0 1 4 9 】

一般式（PDF-1）の化合物は、中央の金属原子が、その金属原子を1つ以上のリガンドの炭素原子と窒素原子に結合させることによって形成される環単位に含まれることを示すため、C,N-シクロメタル化錯体と呼ぶことができる。一般式（PDF-1）の複素環Aの例として、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリミジン環、ピラジン環、インドール環、インダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環のうちで置換されたもの、または置換されていないものが挙げられる。一般式（PDF-1）の複素環Bの例として、フェニル環、ナフチル環、チエニル環、ベンゾチエニル環、フラニル環のうちで置換されたもの、または置換されていないものが挙げられる。一般式（PDF-1）の環Bは、N含有環（例えばピリジン）であってもよい。ただしそのN含有環は、一般式（PDF-1）に示してあるように、C原子を通じてMに結合しており、N原子を通じてMに結合しているのではない。

30

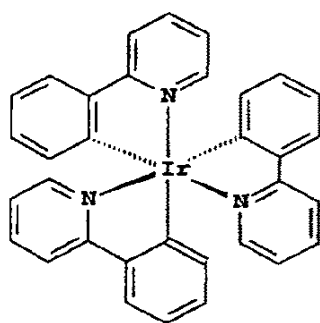
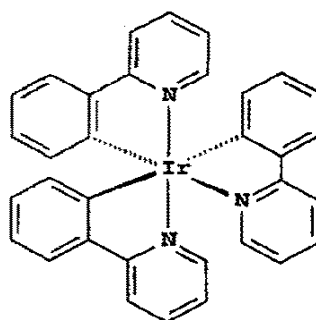
## 【 0 1 5 0 】

一般式（PDF-1）においてm=3かつn=0のトリス-C,N-シクロメタル化錯体の一例は、トリス(2-フェニル-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>-)イリジウム(III)である。その立体図を面（fac-）異性体または稜（mer-）異性体として以下に示す。

## 【 0 1 5 1 】

40

## 【化 4 6】

*Fac**Mer*

10

## 【 0 1 5 2】

面異性体は稜異性体よりも発光の量子収率が大きいことがしばしば見いだされているため、通常は面異性体のほうが好まれる。一般式 (PDF-1) に従うトリス-C,N-シクロメタル化リン光材料の別の例は、トリス(2-(4'-メチルフェニル)ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(3-フェニルイソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(2-フェニルキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(1-フェニルイソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(1-(4'-メチルフェニル)イソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(2-(5'-フェニル-4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(2-(5'-フェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N,C<sup>3'</sup>)イリジウム(III)、トリス(2-フェニル-3,3'-ジメチル)インドラト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、トリス(1-フェニル-1H-インダゾラト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)である。

20

## 【 0 1 5 3】

トリス-C,N-シクロメタル化リン光材料には、一般式 (PDF-1) において、モノアニオン性二座リガンドX-Yが別のC,N-シクロメタル化リガンドである化合物も含まれる。例として、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)(1-フェニルイソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)(2-フェニル-5-メチル-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)(2-フェニル-4-メチル-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C<sup>2'</sup>)(2-フェニル-3-メチル-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)などがある。

30

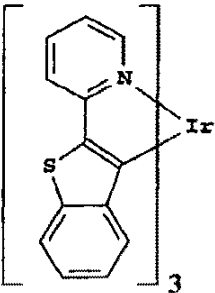
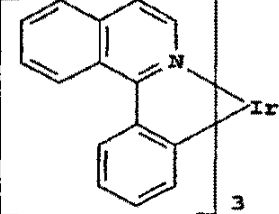
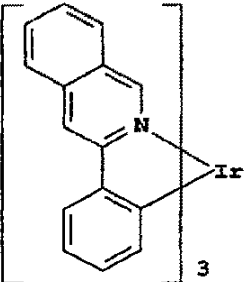
## 【 0 1 5 4】

いくつかのトリス-C,N-シクロメタル化イリジウム錯体の構造式を以下に示す。

## 【 0 1 5 5】

40

【化 4 7】

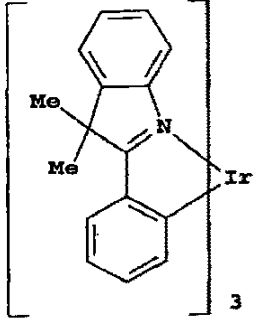
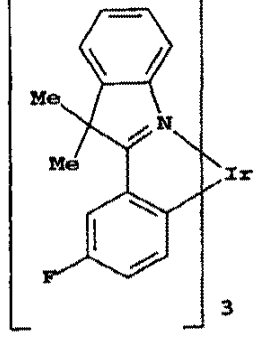
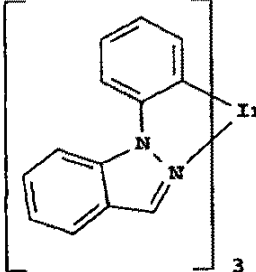
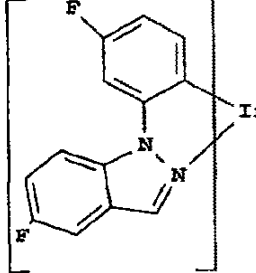
	PD-1
	PD-2
	PD-3

10

20

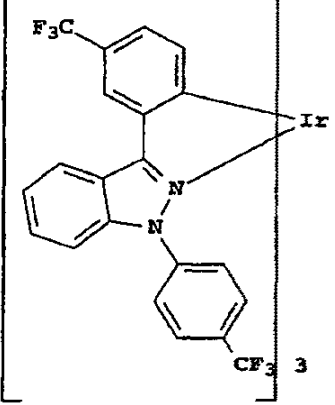
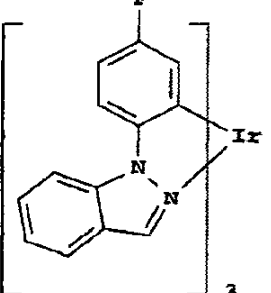
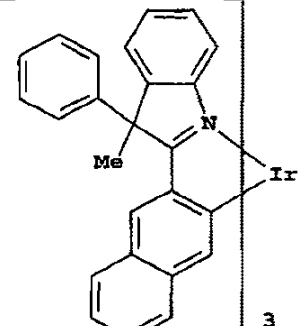
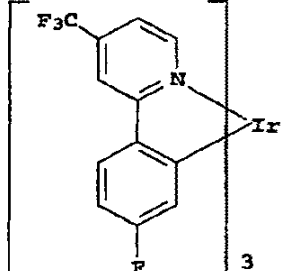
【 0 1 5 6 】

【化 4 8】

	PD-4
	PD-5
	PD-6
	PD-7

【 0 1 5 7 】

## 【化 4 9】

	PD-8
	PD-9
	PD-10
	PD-11

## 【 0 1 5 8】

一般式 (PDF-1) による好ましいリン光材料は、C,N-シクロメタル化リガンドに加え、C,N-シクロメタル化リガンドではないモノアニオン性二座リガンドX-Yも含んでいる。一般的な例は、 $\beta$ -ジケトネート（例えばアセチルアセトネート）と Schiff 塩基（例えばピコリネート）である。一般式 (PDF-1) に従うこのような混合リガンド錯体の例として、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)(アセチルアセトネート)、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N,C<sup>3'</sup>)イリジウム(III)(アセチルアセトネート)、ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)(ピコリネート)などがある。

10

20

30

40

50

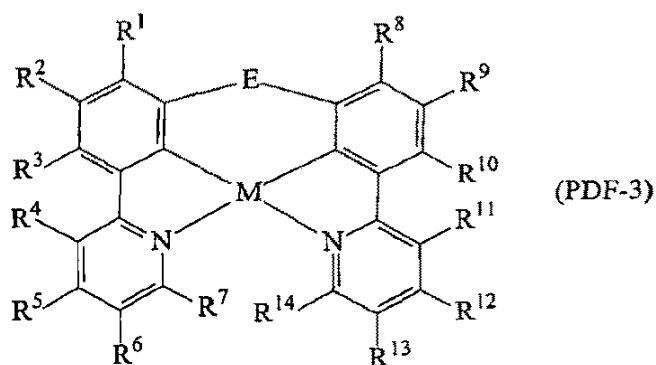
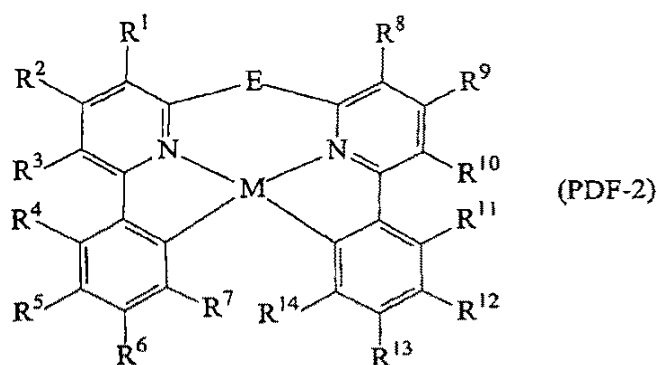


## 【 0 1 5 9 】

一般式 (PDF-1) に従う他の重要なリン光材料として、C,N-シクロメタル化Pt(II)錯体であるシス-ビス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)白金(II)、シス-ビス(2-(2'-チエニル)ピリジナト-N,C<sup>3'</sup>)白金(II)、シス-ビス(2-(2'-チエニル)キノリナト-N,C<sup>5'</sup>)白金(II)、(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)白金(II)(アセチルアセトネート)などがある。

## 【 0 1 6 0 】

一般式 (PDF-1) で表わされる二座C,N-シクロメタル化錯体に加え、多くの適切なリン光発光体が多座C,N-シクロメタル化リガンドを含んでいる。三座リガンドを有するリン光発光体は、アメリカ合衆国特許第6,824,895号、アメリカ合衆国特許出願10/729238と、その中の参考文献に開示されている(その内容全体がこの明細書に組み込まれているものとする)。四座リガンドを有するリン光発光体は、以下の一般式：



で表わされる。ただし、MはPtまたはPdであり；R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は水素または独立に選択された置換基を表わすが、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>が合わさって環基を形成してもよく；R<sup>8</sup>～R<sup>14</sup>は水素または独立に選択された置換基を表わすが、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>が合わさって環基を形成してもよく；E

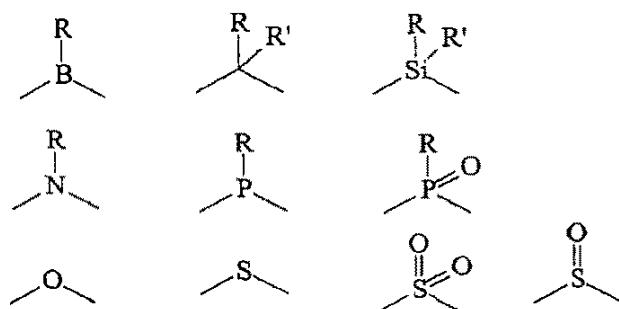
10

20

30

40

## 【化 5 1】



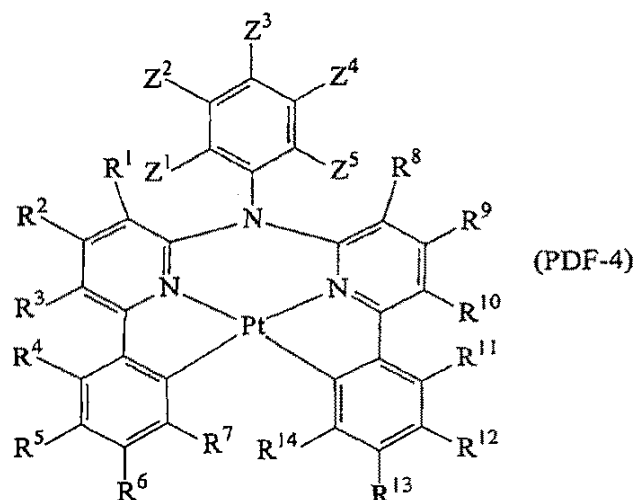
10

の中から選択された架橋基を表わす（ただし、RとR'は水素または独立に選択された置換基を表わすが、RとR'が合わさって環基を形成してもよい）。

## 【 0 1 6 1】

望ましい一実施態様では、四座シクロメタル化リン光発光体は以下の一般式：

## 【化 5 2】



20

30

で表わされる。ただし、 $R^1 \sim R^7$ は水素または独立に選択された置換基を表わすが、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^6$ と $R^7$ が合わさって環基を形成してもよく； $R^8 \sim R^{14}$ は水素または独立に選択された置換基を表わすが、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ が合わさって環基を形成してもよく； $Z^1 \sim Z^5$ は水素または独立に選択された置換基を表わすが、 $Z^1$ と $Z^2$ 、 $Z^2$ と $Z^3$ 、 $Z^3$ と $Z^4$ 、 $Z^4$ と $Z^5$ が合わさって環基を形成してもよい。

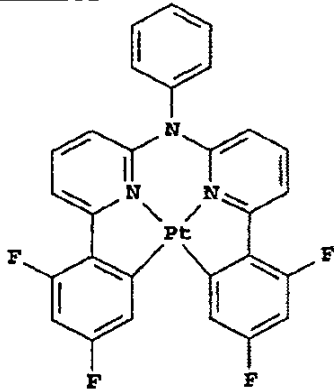
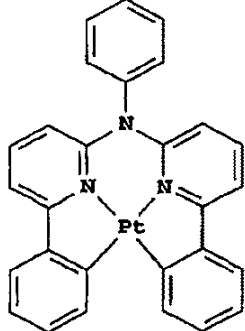
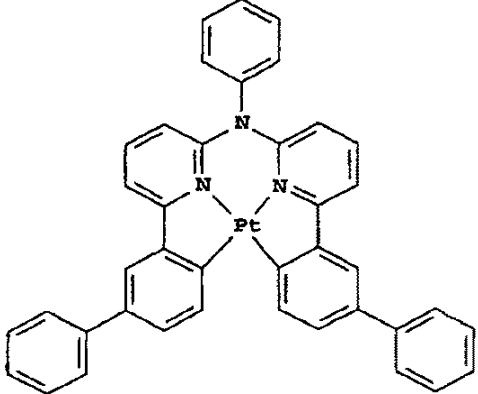
## 【 0 1 6 2】

40

四座シクロメタル化リガンドを有するリン光発光体の例として、以下に示す（PD-16）～（PD-18）が挙げられる。

## 【 0 1 6 3】

## 【化 5 3】

	PD-16
	PD-17
	PD-18

10

20

30

## 【 0 1 6 4 】

一般式 (PDF-1) ~ (PDF-4) に従うC,N-シクロメタル化リン光材料の発光波長 (色) は、主としてその錯体の最低エネルギー光遷移によって、したがってC,N-シクロメタル化リガンドの選択によって支配される。例えば2-フェニル-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>錯体は一般に緑色の光を出すのに対し、1-フェニル-イソキノリノラト-N,C<sup>2'</sup>錯体は一般に赤色の光を出す。2つ以上のC,N-シクロメタル化リガンドを有する錯体の場合には、発光は、最も長い発光波長を持つリガンドの発光になろう。発光波長は、C,N-シクロメタル化リガンド上の置換基の効果によってさらにシフトさせることができる。例えば環Aの適切な位置の電子供与基を置換したり、環Bの電子求引基を置換したりすると、置換されていないC,N-シクロメタル化リガンド錯体と比べて発光が青の側にシフトする傾向がある。一般式 (PDF-1) においてより電子求引特性のあるモノアニオン性二座リガンドX、Yを選択することによってもC,N-シクロメタル化リガンド錯体の発光が青の側にシフトする傾向がある。環A上に電子求引特性を有するモノアニオン性二座リガンドを持ち、環B上に電子求引置換基を持つ錯体の例として、ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)(ピコリネート)；ビス(2-(5'-(4"-トリフルオロメチルフェニル)-4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)(ピコリネート)；ビス(2-(5'-フェニル-

40

50

4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)(ピコリネート);ビス(2-(5'-シアノ-4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)(ピコリネート);ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>)イリジウム(III)(テトラキス(1-ピラゾリル)ボレート);ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>) (2-((3-トリフルオロメチル)-1H-ピラゾル-5-イル)-ピリジナト-N,N')イリジウム(III);ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジナト-N,C<sup>2'</sup>) (2-((3-トリフルオロメチル)-1H-ピラゾル-5-イル)-ピリジナト-N,N')イリジウム(III);ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-4-メトキシピリジナト-N,C<sup>2'</sup>) (2-((3-トリフルオロメチル)-1H-ピラゾル-5-イル)-ピリジナト-N,N')イリジウム(III)などがある。

#### 【0165】

一般式(PDF-1)に従うリン光材料の中央にある金属原子としてRh、Ir、Pd、Ptが可能である。好ましい金属原子はIrとPtである。なぜなら第3遷移元素系列の元素を用いると一般により強いスピン-軌道相互作用が得られるため、これらの金属はリン光量子効率が高いからである。

#### 【0166】

C,N-シクロメタル化リガンドを含まない他のリン光材料が知られている。Pt(II)、Ir(III)、Rh(III)とマレオニトリルジチオレートのリン光錯体が報告されている(C.E. Johnson他、J. Am. Chem. Soc.、第105巻、1795~1802ページ、1983年)。Re(I)トリカルボニルジイミン錯体もリン光が強いことで知られている(M. WrightonとD.L. Morse、J. Am. Chem. Soc.、第96巻、998~1003ページ、1974年;D.J. Stufkens、Comments Inorg. Chem.、第13巻、359~385ページ、1992年;V.W.W. Yam、Chem. Commun.、2001年、789~796ページ)。シアノ・リガンドと、ビピリジル・リガンドまたはフェナントロリン・リガンドとを含むリガンドの組み合わせを含有するOs(II)錯体もポリマーOLEDで効果が証明されている(Y. Ma他、Synthetic Metals、第94巻、245~248ページ、1998年)。

#### 【0167】

2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン白金(II)などのポルフィリン錯体も有用なリン光材料である。

#### 【0168】

有用なリン光材料のさらに別の例として、3価ランタニド(例えばTb<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>)の配位錯体がある(J. Kido他、Chem. Lett.、657ページ、1990年;J. Alloys and Compounds、第192巻、30~33ページ、1993年;Jpn. J. Appl. Phys.、第35巻、L394~L396ページ、1996年;Appl. Phys. Lett.、第65巻、2124ページ、1994年)。

#### 【0169】

適切なリン光材料に関する追加情報が見いだせるのは、アメリカ合衆国特許第6,303,238号、WO 00/57676、WO 00/70655、WO 01/41512、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0182441、2003/0017361、2003/0072964、アメリカ合衆国特許第6,413,656号、第6,687,266号、アメリカ合衆国特許出願公開2004/0086743、2004/0121184、2003/0059646、2003/0054198、ヨーロッパ特許第1 239 526号、第1 238 981号、第1 244 155号、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0100906、2003/0068526、2003/0068535、日本国特開2003/073387、2003/073388、アメリカ合衆国特許第6,677,060号、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0235712、2004/0013905、アメリカ合衆国特許第6,733,905号、第6,780,528号、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0040627、日本国特開2003/059667、2003/073665、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0121638、ヨーロッパ特許第1 371 708号、アメリカ合衆国特許出願公開2003/010877、WO 03/040256、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0096138、2003/0173896、アメリカ合衆国特許第6,670,645号、アメリカ合衆国特許出願公開2004/0068132、WO 2004/015025、アメリカ合衆国特許出願公開2004/0072018、2002/0134984、WO 03/079737、WO 2004/020448、WO 03/091355、アメリカ合衆国特許出願10/729402、10/729712、10/729738、10/729238、10/729246、10/729207、10/729263である。

#### 【0170】

阻止層

## 【0171】

リン光材料を用いるOLEDデバイスは、適切なホストと輸送材料に加え、少なくとも1つのエキシトン阻止層または正孔阻止層を必要とすることがしばしばある。それは、エキシトンまたは電子-正孔再結合イベントを、ホストとリン光材料を含む発光層に限定しやすくするためである。一実施態様では、そのような阻止層110は、電子輸送層と発光層の間に配置されることになる(図1参照)。この場合、阻止層のイオン化電位は、正孔が発光層から電子輸送層に移動するためのエネルギー障壁が存在するような値でなければならない一方で、電子の親和性は、電子が電子輸送層から発光層へと容易に移動できるような値である必要がある。さらに、絶対に必要というわけではないが、阻止材料の三重項エネルギーは、リン光材料の三重項エネルギーよりも大きいことが望ましい。適切な正孔阻止材料は、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0015859、WO 00/70655、WO 01/93642に記載されている。有用な2つの材料は、バソクプロイン(BCP)とビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)(BAIQまたは1)である。アメリカ合衆国特許出願公開2003/0068528に記載されているように、BAIQ以外の金属錯体も正孔とエキシトンを阻止することが知られている。アメリカ合衆国特許出願公開2003/0175553には、電子/エキシトン阻止層でfac-トリス(1-フェニルピラゾラト-N,C<sup>2</sup>)イリジウム(III)(Irppz)を使用することが記載されている。

10

## 【0172】

電子輸送層(ETL)

## 【0173】

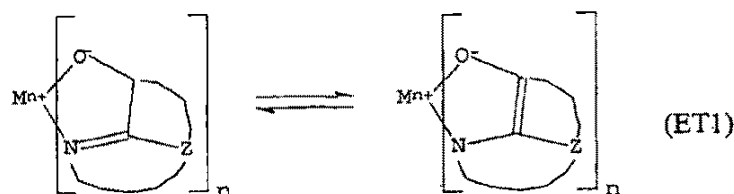
電子注入層と発光層の間にある電子輸送層に堆積される電子輸送材料は、電子輸送共同ホスト材料と同じでも異なってもよい。電子輸送層は、2種類以上の電子輸送化合物を含むことができ、混合物として堆積されるか、または別々の層に分割される。

20

## 【0174】

有機EIデバイスの電子輸送層を構成するのに利用される好ましい薄膜形成材料は金属キレート化オキシノイド化合物であり、その中にはオキシシンそのもの(一般に8キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリンとも呼ばれる)のキレートも含まれる。このような化合物は、電子を注入して輸送するのに役立つため高性能を示し、容易に薄膜の形態になる。ここで考慮するオキシノイド系化合物の例は、以下の構造式(ET1)：

## 【化54】



30

を満たす化合物である。ただし、

Mは金属を表わし；

nは1~4の整数であり；

Zは、現われるごとに独立に、縮合した少なくとも2つの芳香族環を有する核を完成させる原子を表わす。

40

## 【0175】

以上の説明から、金属は、一価、二価、三価、四価の金属が可能であることが明らかである。金属としては、例えばアルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウムなど)、アルカリ土類金属(ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなど)、土類金属(アルミニウム、ガリウムなど)、遷移金属(亜鉛、ジルコニウムなど)が可能である。一般に、キレート化金属として有用であることが知られている任意の一価、二価、三価、四価の金属を

50

使用することができる。

【 0 1 7 6 】

Zは、縮合した少なくとも2つの芳香族環を持っていてそのうちの少なくとも一方はアゾール環またはアジン環である複素環の核を完成させる。必要な場合には、必要なその2つの環に追加の環（例えば脂肪族環と芳香族環の両方）を縮合させることができる。機能の向上なしに分子が大きくなることを避けるため、環の原子数は、通常は18個以下に維持する。有用なキレート化オキシノイド化合物の代表例としては、以下のものがある。

CO-1：アルミニウムトリスオキシシン [ 別名、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III) ] ; Alq ] ;

CO-2：マグネシウムビスオキシシン [ 別名、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム(II) ] ;

CO-3：ビス[ベンゾ{f}-8-キノリノラト]亜鉛(II) ;

CO-4：ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III) ;

CO-5：インジウムトリスオキシシン [ 別名、トリス(8-キノリノラト)インジウム ] ;

CO-6：アルミニウムトリス(5-メチルオキシシン) [ 別名、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III) ] ;

CO-7：リチウムオキシシン [ 別名、(8-キノリノラト)リチウム(I) ] ;

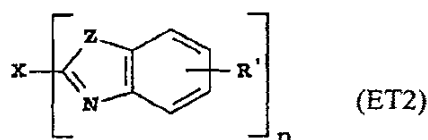
CO-8：ガリウムオキシシン [ 別名、トリス(8-キノリノラト)ガリウム(III) ] ;

CO-9：ジルコニウムオキシシン [ 別名、テトラ(8-キノリノラト)ジルコニウム(IV) ] 。

【 0 1 7 7 】

電子輸送層で用いるのに適した他の電子輸送材料として、アメリカ合衆国特許第4,356,429号に開示されているさまざまなブタジエン誘導体と、アメリカ合衆国特許第4,539,507号に記載されているさまざまな複素環式蛍光剤がある。構造式(ET2)：

【 化 5 5 】



を満たすベンズアゾールも有用な電子輸送材料である。ただし、

nは3～8の整数であり；

Zは、O、NR、Sのいずれかであり；

RとR'は、個別に、水素、炭素原子が1～24個のアルキル（例えばプロピル、t-ブチル、ヘプチルなど）、アリール、またはヘテロ原子で置換されたアリールで炭素原子が5～20個のもの（例えばフェニル、ナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニルや、これら以外の複素環系）、ハロ（例えばクロロ、フルオロ）、縮合芳香族環を完成させるのに必要な原子のいずれかであり；

Xは、炭素、アルキル、アリール、置換されたアルキル、置換されたアリールのいずれかからなる結合単位であり、複数のベンズアゾールを互いに共役または非共役に結合させる。有用なベンズアゾールの一例は、Shiらがアメリカ合衆国特許第5,766,779号に開示している2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール] (TPBI) である。

【 0 1 7 8 】

電子輸送層で用いるのに適した他の電子輸送材料の選択は、トリアジン、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾールと、これらの誘導体、ポリベンゾビスアゾール、ピリジンをベースとした材料、キノリンをベースとした材料、シアノ含有ポリマー、ペルフルオロ化された材料、アントラセンの中から行なうとよい。

【 0 1 7 9 】

電子輸送層、または電子輸送層の一部でカソードに隣接する部分にはさらにアルカリ金属をドーブして電子注入障壁を低くし、したがってデバイスの駆動電圧を低下させることができる。この目的に適したアルカリ金属として、リチウムとセシウムが挙げられる。

#### 【0180】

カソード

#### 【0181】

アノード103だけを通して発光を見る場合には、カソードは、ほぼ任意の導電性材料で構成することができる。望ましい材料は優れた膜形成特性を有するため、下にある有機層との接触がよくなり、低電圧で電子の注入が促進され、優れた安定性を得ることができる。有用なカソード材料は、仕事関数が小さな(4.0eV未満)金属または合金を含んでいることがしばしばある。有用な1つのカソード材料は、アメリカ合衆国特許第4,885,221号に記載されているように、銀が1~20%の割合で含まれたMg:Ag合金からなる。適切なカソード材料の別のクラスとして、有機層(例えば電子輸送層(ETL))に接する薄い電子注入層(EIL)を備えていて、その上により厚い導電性金属層を被せた構成の二層がある。その場合、EILは、仕事関数が小さな金属または金属塩を含んでいることが好ましく、そうなっている場合には、より厚い被覆層は仕事関数が小さい必要がない。このような1つの二層カソードは、アメリカ合衆国特許第5,677,572号に記載されているように、LiFからなる薄い層と、その上に載るより厚いAl層からなる。アメリカ合衆国特許第6,013,384号に開示されているように、アルカリ金属をドーブしたETL(例えばLiをドーブしたAlq)は、有用なEILの別の一例である。他の有用なカソード材料としては、アメリカ合衆国特許第5,059,861号、第5,059,862号、第6,140,763号に開示されているものがあるが、これだけに限定されるわけではない。

#### 【0182】

カソードを通して発光を見る場合、カソードは、透明であるか、ほぼ透明である必要がある。このような用途のためには、金属が薄い、透明な導電性酸化物を使用するか、このような材料の組み合わせを使用する必要がある。光学的に透明なカソードは、アメリカ合衆国特許第4,885,211号、第5,247,190号、日本国特許第3,234,963号、アメリカ合衆国特許第5,703,436号、第5,608,287号、第5,837,391号、第5,677,572号、第5,776,622号、第5,776,623号、第5,714,838号、第5,969,474号、第5,739,545号、第5,981,306号、第6,137,223号、第6,140,763号、第6,172,459号、ヨーロッパ特許第1 076 368号、アメリカ合衆国特許第6,278,236号、第6,284,393号に、より詳細に記載されている。カソード材料は、一般に、適切な任意の方法(例えば蒸着、スパッタリング、化学蒸着)によって堆積させる。必要な場合には、よく知られた多数の方法でパターンニングすることができる。方法としては、例えば、スルー-マスク蒸着、アメリカ合衆国特許第5,276,380号とヨーロッパ特許第0 732 868号に記載されている一体化シャドウ・マスクング、レーザー・アブレーション、選択的化学蒸着などがある。

#### 【0183】

他の一般的な有機層とデバイスの構造

#### 【0184】

層109と111を場合によってはまとめて単一の層にし、発光と電子輸送の両方をサポートする機能を担わせることができる場合がある。発光ドーパントを正孔輸送層に添加することも従来技術で知られている。その場合、正孔輸送層がホストとして機能する。多数の発光材料を1つ以上の層に添加し、例えば青色発光材料と黄色発光材料、またはシアン色発光材料と赤色発光材料、または赤色発光材料と緑色発光材料と青色発光材料を組み合わせることで白色発光OLEDを作ることができる。白色発光デバイスは、例えば、ヨーロッパ特許第1 187 235号、第1 182 244号、アメリカ合衆国特許第5,683,823号、第5,503,910号、第5,405,709号、第5,283,182号、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0186214、2002/0025419、2004/0009367、アメリカ合衆国特許第6,627,333号に記載されている。

#### 【0185】

アメリカ合衆国特許第5,703,436号と第6,337,492号に記載されているように、積層デバ

10

20

30

40

50

イス構造が別の一例である。

【0186】

有機層の堆積

【0187】

上記の有機材料は、気相法（例えば昇華）を通じてうまく堆積するが、流体から（例えば溶媒から）堆積させることもできる（そのとき、場合によっては結合剤も用いて膜の形成を改善する）。材料がポリマーである場合には、溶媒堆積が有用だが、他の方法（例えばスパッタリング、ドナー・シートからの熱転写）も利用することができる。昇華によって堆積させる材料は、石英またはタンタル材料からなることの多い昇華用“ボート”から蒸発させること（例えばアメリカ合衆国特許第6,237,529号に記載されている）や、まず最初

10

【0188】

本発明の材料を堆積させる好ましい1つの方法は、アメリカ合衆国特許出願公開2004/0255857とアメリカ合衆国特許出願シリアル番号第10/945,941号に記載されている。この方法では、異なる蒸発源を用いて本発明のそれぞれの材料を蒸発させる。第2の好ましい方法では、温度制御された材料供給路に沿って材料が計量供給されるフラッシュ気化が利用される。好ましいこのような方法は、譲受人に譲渡された以下の特許出願：アメリカ合衆国特許出願シリアル番号第10/784,585号、第10/805,980号、第10/945,940号、第10/945,941号、第11/050,924号、第11/050,934号に記載されている。この第2の方法を利用し、異なる蒸発源からそれぞれの材料を蒸発させること、または複数の固体材料を混合した後に同じ蒸発源を用いて蒸発させることができる。

20

【0189】

封止

【0190】

たいいていのOLEDデバイスは、水分と酸素の一方または両方に敏感であるため、一般に不活性雰囲気（例えば窒素やアルゴン）中で密封される。OLEDデバイスを不活性雰囲気の中で密封する際には、有機接着剤、金属ハンダ、低融点ガラスのいずれかを用いて保護カバーを取り付けることができる。一般に、ゲッターまたは乾燥剤も密封されたスペースに入れられる。有用なゲッターまたは乾燥剤として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミナ、ボーキサイト、硫酸カルシウム、粘土、シリカゲル、ゼオライト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、ハロゲン化金属、過塩素酸塩などがある。封止と乾燥のための方法としては、アメリカ合衆国特許第6,226,890号に記載されている方法などがある。さらに、障壁層（例えば $\text{SiO}_x$ ）、テフロン（登録商標）、交互に積層された無機層/ポリマー層が、封止法として知られている。

30

【0191】

光学的最適化

【0192】

OLEDデバイスでは、特性の向上を望むのであれば、よく知られたさまざまな光学的効果を利用することが可能である。例示すると、層の厚さを最適化して光の透過を最大にすること、誘電体ミラー構造を設けること、反射性電極の代わりに光吸収性電極にすること、グレア防止または反射防止のコーティングをディスプレイの表面に設けること、偏光媒体をディスプレイの表面に設けること、カラー・フィルタ、中性フィルタ、色変換フィルタをディスプレイの発光領域と機能的に関係するように設けることなどがある。フィルタ、偏光装置、グレア防止用または反射防止用コーティングは、カバーの上に、またはカバー

40

50



の一部として設けることもできる。

【0193】

OLEDデバイスはマイクロキャビティ構造を持つことができる。有用な一実施態様では、一方の金属電極は実質的に不透明かつ反射性であり、他方の金属電極は反射性かつ半透明である。反射性電極は、Au、Ag、Mg、Ca、Al、またはこれらの合金の中から選択することが好ましい。2つの反射性電極が存在しているため、デバイスはマイクロキャビティ構造を持つ。この構造の中で強い光学的干渉が起こって共鳴条件となる。共鳴波長に近い発光は増強され、共鳴波長から遠い発光は抑制される。光路長は、有機層の厚さを選択することによって、または透明な光学的スペーサを電極間に配置することによって調節できる。例えばOLEDデバイスは、反射性アノードと有機EL媒体の間に配置したITOスペーサ層を備えることができ、有機EL媒体の上には半透明なカソードが載る。

10

【実施例】

【0194】

2H-1-ベンゾピラン-2-オン、3-(2-ピリジニル(3-(2-ピリジル)クマリンすなわちpcm))の調製：o-ヒドロキシカルボニルベンゼン（40ミリモル）と2-ピリジルアセトニトリル（40ミリモル）をNaOH水溶液（0.05N、200ml）に添加した。この混合物を90℃にて3.5時間にわたって激しく攪拌した。冷却後、固形物を濾過し、冷水で洗浄し、乾燥させた。粗化合物をエタノールからの結晶化によって精製した。収率：92%。MS：m/z 計算値223；実測値224 [M+1]。

20

【0195】

$\text{Ir}(3\text{-ピリジルクマリン})_2(\text{acac})$  ( $\text{Ir}(\text{pcm})_2\text{acac}$ ) (CMPD-1)の合成：野々山法に従い、2-エトキシエタノールと水の3：1混合物の中で $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を2～2.5当量の3-ピリジルクマリンとともに還流させることによって $(\text{pcm})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{pcm})_2$ のシクロメタリ化された $\text{Ir}(\text{III})$   $\mu$ クロロ架橋二量体を合成した。クロロ架橋二量体錯体（0.08ミリモル）と、0.2ミリモルのアセチルアセトンと、85～90mgの炭酸ナトリウムを、不活性雰囲気下にて、ジクロロエタンの中で12～15時間にわたって還流温度に加熱した。冷却後、この混合物を水で抽出し、 $\text{MgSO}_4$ を用いて乾燥させ、濃縮した。粗生成物をシリカゲル・カラム上でジクロロメタンを用いてフラッシュ・クロマトグラフィによって精製すると、純粋な $\text{Ir}(\text{pcm})_2\text{acac}$ が収率85%で得られた。MS：m/z 計算値736；実測値737 [M+1]。

30

【0196】

$\text{mer-Ir}(\text{pcm})_3$  (INV-3)の合成： $(\text{pcm})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{pcm})_2$ （3ミリモル）と、2.5当量のリガンドと、5～10当量の炭酸ナトリウムを、不活性雰囲気下にて、2-エトキシエタノールの中で一晩にわたって還流温度に加熱した。この混合物を室温まで冷却した後、蒸留水を添加した。得られた沈殿物を濾過し、蒸留水でさらに2回洗浄し、風乾させた。粗生成物をシリカゲル・カラムの上でジクロロメタンを用いてフラッシュ・クロマトグラフィによって精製し、ジクロロメタン/メタノール混合物から再結晶させると、純粋な $\text{mer-Ir}(\text{pcm})_3$ が収率72%で得られた。MS：m/z 計算値859；実測値860 [M+1]。

【0197】

$\text{mer-Ir}(2\text{-フェニルピリジル})_2(3\text{-ピリジルクマリン})$  ( $\text{mer-Ir}(\text{ppy})_2\text{pcm}$ )の合成： $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ （2ミリモル）と、2.5当量のリガンドと、5～10当量の炭酸ナトリウムを、不活性雰囲気下にて、2-エトキシエタノールの中で一晩にわたって還流温度に加熱した。混合物を室温まで冷却した後、蒸留水を添加した。得られた沈殿物を濾過し、蒸留水でさらに2回洗浄し、風乾させた。粗生成物をシリカゲル・カラム上でジクロロメタンを用いてフラッシュ・クロマトグラフィによって精製し、ジクロロメタン/メタノール混合物から再結晶させると、純粋な $\text{mer-Ir}(\text{ppy})_2\text{pcm}$ が収率72%で得られた。MS：m/z 計算値722；実測値723 [M+1]。

40

【0198】

密封した系内での稜イリジウム錯体 $\text{mer-Ir}(\text{ppy})_2(\text{pcm})$ の異性体化： $\text{mer-Ir}(1\text{-piq})_2(\text{ppy})$ のサンプル（5g、 $\text{mer/fac}$ 比が>99：1）を小さなアンプルの中に入れた。このアンプルを高真空下で密封し、炉の中に入れた。炉の温度は320℃に設定した。16時間後にアンプ

50

ルを取り出して室温まで冷却し、サンプルのmer/fac比をHPLCによって測定すると、14:6であった(面積で測定)。さらに、保持時間がわずかにより短い新しい化合物(面積が12%)が形成された。5%のメタノールを含むジクロロメタンを用いたシリカゲル・カラム上のフラッシュ・クロマトグラフィによって生成物を分離した。fac-Ir(ppy)<sub>2</sub>(pcm)(INV-2)(2.5g) MS:m/z 計算値722;実測値723 [M+1]。fac-Ir(pcm)<sub>2</sub>(ppy)(INV-1)(0.6g) MS:m/z 計算値791;実測値792 [M+1]。

【0199】

実施例1-1~1-6

【0200】

本発明の条件を満たすELデバイス(実施例1-1~1-6)を以下のようにして構成した。

10

【0201】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物(ITO)層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0202】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにしてCHF<sub>3</sub>をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン(CF<sub>x</sub>)からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

【0203】

20

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる正孔輸送層(HTL)を、実施例1-1~1-4では75nmの厚さに、実施例1-5と1-6では95nmの厚さに真空蒸着した。

【0204】

4. 次に、CBPと、リン光発光体としてのINV-1との混合物からなる40nmの発光層(LEL)を正孔輸送層の上に真空蒸着した。リン光発光体の質量%は表1に示してある。

【0205】

5. 厚さ10nmのBAIqからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0206】

6. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層(ETL)を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

30

【0207】

7. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0208】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例1-1は以下の層構造を持っていた:ITO|CF<sub>x</sub>(1nm)|NPB(75nm)|CBP+4質量%のINV-1(40nm)|BAIq(10nm)|Alq(40nm)|LiF|Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0209】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表1に、輝度収率(cd/A)、電圧(V)、電力効率(lm/W)、CIE(国際照明委員会)座標の形態で示してある。これらのデバイスの動作寿命もテストした。デバイスは、100HzのAC駆動、-14Vの逆バイアスで、室温にて20 mA/cm<sup>2</sup>で動作させた。光出力が初期光出力の60%に低下するまでデバイスが動作した時間である寿命T<sub>60</sub>を、表1に時間数として示してある。

40

【0210】

【表 1】

表1. デバイス 1-1～1-6 の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>	寿命 T <sub>60</sub> (時間)
1-1	4	6.59	11.4	5.45	0.4121 0.5477	402
1-2	6	6.38	10.9	5.37	0.4125 0.5467	431
1-3	8	6.19	9.72	4.93	0.4106 0.5455	414
1-4	10	6.02	8.69	4.54	0.4072 0.5434	418
1-5	6	6.38	12.1	5.95	0.4130 0.5508	365
1-6	8	6.16	10.8	5.48	0.4118 0.5491	480

## 【0211】

実施例2-1～2-2

## 【0212】

本発明の条件を満たすELデバイス（実施例2-1と2-2）を以下のようにして構成した。

## 【0213】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物（ITO）層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

## 【0214】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにしてCHF<sub>3</sub>をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン（CF<sub>x</sub>）からなる正孔注入層（HIL）を堆積させた。

## 【0215】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル（NPB）からなる正孔輸送層（HTL）を95nmの厚さに真空蒸着した。

## 【0216】

4. TCTAからなるエキシトン阻止層（EBL）をHTLの上に10nmの厚さに真空蒸着した。

## 【0217】

5. 次に、TPBIと、TCTAと、リン光発光体としてのINV-1との混合物からなる35nmの発光層（LEL）をエキシトン阻止層の上に真空蒸着した。この層は、30質量%のTCTAと、表2に示した量のリン光発光体とを含んでおり、この層の残りはTPBIであった。

## 【0218】

6. 厚さ10nmのTPBIからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

## 【0219】

7. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層（ETL）を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

## 【0220】

8. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

## 【0221】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例2-1は以下の層構造を持っていた：ITO | CF<sub>x</sub> (1nm) | NPB (95nm) | TCTA (10nm) | TCTA (30%) + TPBI (62%) + INV-1 (8%) (35nm) | TPBI (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0222】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表2に、輝度収率 (cd/A)、電圧 (V)、電力効率 (lm/W)、CIE (国際照明委員会) 座標の形態で示してある。

【0223】

【表2】

表2. デバイス 2-1~2-2 の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>
2-1	8	4.49	74.1	51.8	0.3960 0.5864
2-2	10	6.38	72.9	52.5	0.3985 0.5839

【0224】

実施例3-1~3-6

【0225】

本発明の条件を満たすELデバイス (実施例3-1~3-6) を以下のようにして構成した。

【0226】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物 (ITO) 層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0227】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにしてCHF<sub>3</sub>をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン (CF<sub>x</sub>) からなる正孔注入層 (HIL) を堆積させた。

【0228】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル (NPB) からなる正孔輸送層 (HTL) を、実施例3-1~3-4では75nmの厚さに、実施例3-5と3-6では95nmの厚さに真空蒸着した。

【0229】

4. 次に、CBPと、リン光発光体としてのINV-2との混合物からなる40nmの発光層 (LEL) を正孔輸送層の上に真空蒸着した。リン光発光体の質量%は表3に示してある。

【0230】

5. 厚さ10nmのBAIqからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0231】

6. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層 (ETL) を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

【0232】

7. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0233】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例3-1は以下

の層構造を持っていた：ITO | CF<sub>x</sub> (1nm) | NPB (75nm) | CBP+4質量%のINV-2 (40nm) | BAlq (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0234】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表3に、輝度収率 (cd/A)、電圧 (V)、電力効率 (lm/W)、CIE (国際照明委員会) 座標の形態で示してある。これらのデバイスの動作寿命もテストした。デバイスは、100HzのAC駆動、-14Vの逆バイアスで、室温にて20 mA/cm<sup>2</sup>で動作させた。光出力が初期光出力の50%に低下するまでデバイスが動作した時間である寿命T<sub>50</sub>を、表3に時間数として示してある。

【0235】

【表3】

表3. デバイス3-1～3-6の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>	寿命 T <sub>50</sub> (時間)
3-1	4	6.98	12.9	5.79	0.4107 0.5503	170
3-2	6	6.85	10.0	4.59	0.4069 0.5474	267
3-3	8	6.55	9.60	4.60	0.4070 0.5487	314
3-4	10	6.42	8.25	4.03	0.4032 0.5473	294
3-5	6	6.81	6.59	3.04	0.3890 0.5469	>360
3-6	8	6.33	8.21	4.07	0.4040 0.5500	345

【0236】

実施例4-1～4-2

【0237】

本発明の条件を満たすELデバイス（実施例4-1と4-2）を以下のようにして構成した。

【0238】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物 (ITO) 層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0239】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにしてCHF<sub>3</sub>をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン (CF<sub>x</sub>) からなる正孔注入層 (HIL) を堆積させた。

【0240】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル (NPB) からなる正孔輸送層 (HTL) を95nmの厚さに真空蒸着した。

【0241】

4. TCTAからなるエキシトン阻止層 (EBL) をHTLの上に10nmの厚さに真空蒸着した。

【0242】

10

20

30

40

50

5. 次に、TPBIと、TCTAと、リン光発光体としてのINV-2との混合物からなる35nmの発光層（LEL）をエキシトン阻止層の上に真空蒸着した。この層は、30質量%のTCTAと、表4に示した量のリン光発光体とを含んでおり、この層の残りはTPBIであった。

【0243】

6. 厚さ10nmのTPBIからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0244】

7. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層（ETL）を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

【0245】

8. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0246】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例4-1は以下の層構造を持っていた：ITO | CF<sub>x</sub> (1nm) | NPB (95nm) | TCTA (10nm) | TCTA (30%) + TPBI (62%) + INV-2 (8%) (35nm) | TPBI (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0247】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表4に、輝度収率（cd/A）、電圧（V）、電力効率（lm/W）、CIE（国際照明委員会）座標の形態で示してある。

【0248】

【表4】

表4. デバイス4-1～4-2の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>
4-1	8	4.42	68.3	48.5	0.4428 0.5480
4-2	10	4.37	67.7	48.7	0.4448 0.5466

【0249】

実施例5-1～5-5

【0250】

本発明の条件を満たすELデバイス（実施例5-1～5-5）を以下のようにして構成した。

【0251】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物（ITO）層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0252】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにしてCHF<sub>3</sub>をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン（CF<sub>x</sub>）からなる正孔注入層（HIL）を堆積させた。

【0253】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル（NPB）からなる正孔輸送層（HTL）を、実施例5-1～5-4では75nmの厚さに、実施例5-5では95nmの厚さに真空蒸着した。

【0254】

4. 次に、CBPと、リン光発光体としてのINV-3との混合物からなる40nmの発光層（LEL）を正孔輸送層の上に真空蒸着した。リン光発光体の質量％は表5に示してある。

【0255】

5. 厚さ10nmのBAIqからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0256】

6. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層（ETL）を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

【0257】

7. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0258】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例5-1は以下の層構造を持っていた：ITO | CF<sub>x</sub> (1nm) | NPB (75nm) | CBP+4質量％のINV-3 (40nm) | BAIq (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0259】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表5に、輝度収率（cd/A）、電圧（V）、電力効率（lm/W）、CIE（国際照明委員会）座標の形態で示してある。これらのデバイスの動作寿命もテストした。デバイスは、100HzのAC駆動、-14Vの逆バイアスで、室温にて20 mA/cm<sup>2</sup>で動作させた。光出力が初期光出力の50％に低下するまでデバイスが動作した時間である寿命T<sub>50</sub>を、表5に時間数として示してある。

【0260】

【表5】

表3. デバイス5-1～5-5の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量％)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>	寿命 T <sub>50</sub> (時間)
5-1	4	7.51	10.1	4.23	0.3934 0.5639	46
5-2	6	7.38	11.5	4.88	0.3997 0.5619	32
5-3	8	7.25	11.5	4.98	0.4057 0.5587	35
5-4	10	7.23	10.5	4.55	0.4093 0.5559	36
5-5	6	7.05	7.70	3.43	0.4015 0.5652	取得できず

【0261】

実施例6-1～6-2

【0262】

本発明の条件を満たすELデバイス（実施例6-1と6-2）を以下のようにして構成した。

【0263】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物（ITO）層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0264】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにして $\text{CHF}_3$ をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン( $\text{CF}_x$ )からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

【0265】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる正孔輸送層(HTL)を95nmの厚さに真空蒸着した。

【0266】

4. TCTAからなるエキシトン阻止層(EBL)をHTLの上に10nmの厚さに真空蒸着した。

【0267】

5. 次に、TPBIと、TCTAと、リン光発光体としてのINV-3との混合物からなる35nmの発光層(LEL)をエキシトン阻止層の上に真空蒸着した。この層は、30質量%のTCTAと、表6に示した量のリン光発光体とを含んでおり、この層の残りはTPBIであった。

【0268】

6. 厚さ10nmのTPBIからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0269】

7. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層(ETL)を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

【0270】

8. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0271】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例6-1は以下の層構造を持っていた：ITO |  $\text{CF}_x$  (1nm) | NPB (95nm) | TCTA (10nm) | TCTA (30%) + TPBI (62%) + INV-3 (8%) (35nm) | TPBI (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0272】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表6に、輝度収率(cd/A)、電圧(V)、電力効率(lm/W)、CIE(国際照明委員会)座標の形態で示してある。

【0273】

【表6】

表6. デバイス6-1~6-2の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>
6-1	8	5.01	39.0	24.4	0.4239 0.5625
6-2	10	5.12	39.2	24.0	0.4272 0.5601

【0274】

実施例7-1

【0275】

本発明の条件を満たさないELデバイス(実施例7-1)を以下のようにして構成した。

【0276】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物(ITO)層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。



## 【 0 2 7 7 】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにして $\text{CHF}_3$ をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン( $\text{CF}_x$ )からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

## 【 0 2 7 8 】

3. 次に、実施例7-1では、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる正孔輸送層(HTL)を95nmの厚さに真空蒸着した。

## 【 0 2 7 9 】

4. 次に、CBPと、リン光発光体としての6質量%の $\text{Ir(ppy)}_3$ との混合物からなる35nmの発光層(LEL)を正孔輸送層の上に真空蒸着した。

10

## 【 0 2 8 0 】

5. 厚さ10nmのBAIqからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

## 【 0 2 8 1 】

6. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層(ETL)を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

## 【 0 2 8 2 】

7. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

## 【 0 2 8 3 】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例7-1は以下の層構造を持っていた：ITO |  $\text{CF}_x$  (1nm) | NPB (95nm) | CBP+6質量%の $\text{Ir(ppy)}_3$  (35nm) | BAIq (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

20

## 【 0 2 8 4 】

このようにして形成したセルの効率と色を1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の動作電流密度でテストした。その結果を、表7に、輝度収率( $\text{cd}/\text{A}$ )、電圧(V)、電力効率( $\text{lm}/\text{W}$ )、CIE(国際照明委員会)座標の形態で示してある。このデバイスの動作寿命もテストした。デバイスは、100HzのAC駆動、-14Vの逆バイアスで、室温にて20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ で動作させた。光出力が初期光出力の50%に低下するまでデバイスが動作した時間である寿命 $T_{50}$ を、表7に時間数として示してある。

## 【 0 2 8 5 】

30

## 【表 7】

表 7. デバイス 7-1 の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )	電力効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>	寿命 $T_{50}$ (時間)
7-1	6	6.10	34.2	17.6	0.3018 0.6255	173

40

## 【 0 2 8 6 】

## 実施例8-1

## 【 0 2 8 7 】

本発明の条件を満たさないELデバイス(実施例8-1)を以下のようにして構成した。

## 【 0 2 8 8 】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物(ITO)層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

## 【 0 2 8 9 】

50

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにして $\text{CHF}_3$ をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン( $\text{CF}_x$ )からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

【0290】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる正孔輸送層(HTL)を95nmの厚さに真空蒸着した。

【0291】

4. TCTAからなるエキシトン阻止層(EBL)をHTLの上に10nmの厚さに真空蒸着した。

【0292】

5. 次に、TPBIと、TCTAと、リン光発光体としての $\text{Ir(ppy)}_3$ との混合物からなる35nmの発光層(LEL)をエキシトン阻止層の上に真空蒸着した。この層は、30質量%のTCTAと、6質量%の $\text{Ir(ppy)}_3$ とを含んでおり、この層の残りはTPBIであった。

10

【0293】

6. 厚さ10nmのTPBIからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0294】

7. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層(ETL)を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

【0295】

8. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0296】

20

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例8-1は以下の層構造を持っていた：ITO |  $\text{CF}_x$  (1nm) | NPB (95nm) | TCTA (10nm) | TCTA (30%) + TPBI (64%) +  $\text{Ir(ppy)}_3$  (6%) (35nm) | TPBI (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0297】

このようにして形成したセルの効率と色を1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の動作電流密度でテストした。その結果を、表8に、輝度収率( $\text{cd}/\text{A}$ )、電圧(V)、電力効率( $\text{lm}/\text{W}$ )、CIE(国際照明委員会)座標の形態で示してある。

【0298】

30

【表8】

表8. デバイス8-1の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )	電力効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>
8-1	6	5.15	66.3	40.5	0.3115 0.6257

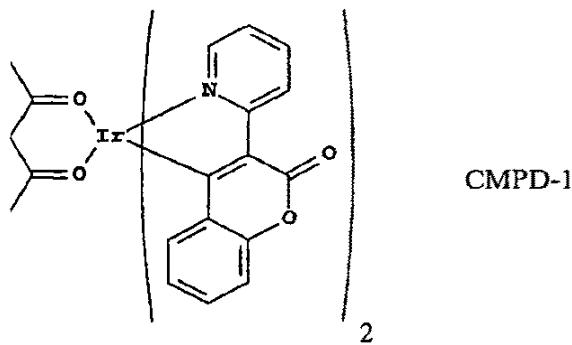
【0299】

40

比較例9-1

【0300】

## 【化 5 6】



10

## 【 0 3 0 1】

本発明の条件を満たさないELデバイス（実施例9-1）を以下のようにして構成した。

## 【 0 3 0 2】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物（ITO）層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

20

## 【 0 3 0 3】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにしてCHF<sub>3</sub>をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン（CF<sub>x</sub>）からなる正孔注入層（HIL）を堆積させた。

## 【 0 3 0 4】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル（NPB）からなる正孔輸送層（HTL）を40nmの厚さに真空蒸着した。

## 【 0 3 0 5】

4. 次に、CBPと、リン光発光体としての8質量%のCMPD-1との混合物からなる40nmの発光層（LEL）を正孔輸送層の上に真空蒸着した。

30

## 【 0 3 0 6】

5. 厚さ10nmのBAIqからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

## 【 0 3 0 7】

6. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層（ETL）を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

## 【 0 3 0 8】

7. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

## 【 0 3 0 9】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例9-1は以下の層構造を持っていた：ITO | CF<sub>x</sub>（1nm） | NPB（40nm） | CBP+8質量%のCMPD-1（40nm） | BAIq（10nm） | Alq（40nm） | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

40

## 【 0 3 1 0】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表9に、輝度収率（cd/A）、電圧（V）、電力効率（lm/W）、CIE（国際照明委員会）座標の形態で示してある。このデバイスの動作寿命もテストした。デバイスは、100HzのAC駆動、-14Vの逆バイアスで、室温にて20 mA/cm<sup>2</sup>で動作させた。光出力が初期光出力の50%に低下するまでデバイスが動作した時間である寿命T<sub>50</sub>を、表9に時間数として示してある。

## 【 0 3 1 1】

50

## 【表 9】

表 9. デバイス 9-1 の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIEx ; CIEy	寿命 T <sub>50</sub> (時間)
9-1	8	6.98	27.1	5.08	0.3951 0.5836	22

10

## 【0312】

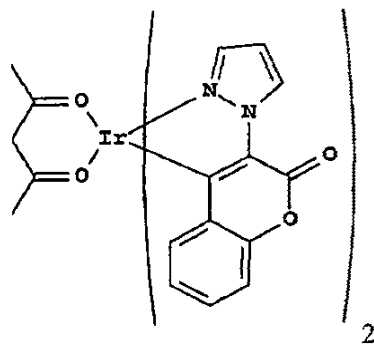
比較例9-1から、有機金属リガンドを有する有機金属クマリン化合物は、非有機金属リガンドを有する有機金属クマリン化合物よりも有利であることがわかる。特に、電圧、輝度収率、電力効率、寿命のいずれか、またはすべてが改善される。

## 【0313】

比較例10

## 【0314】

## 【化57】



CMPD-2

20

## 【0315】

クマリンと非シクロメタル化リガンドを含むリン光イリジウム材料の第2の例をCMPD-2として示す。測定された量子収率(QY)は低く0.25である。リン光材料の量子収率が低い場合、OLEDデバイスにおいてドープメントとしてうまく機能することは期待できない。

## 【0316】

6H-[2]ベンゾピラノ[4,3-b]ピリジン-6-オンの調製：3-メトキシ-2-(1H)-ピリドン(10ミリモル)を10モルのアセトンに懸濁させた懸濁液にK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(20ミリモル)とTBAB(1.0ミリモル)を添加した。室温にて30分間にわたって攪拌した後、塩化2-プロモベンゾイル(10ミリモル)を注意深く添加した。得られた混合物を一晩攪拌した。濃縮されたこの反応混合物に水を添加し、得られた混合物をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。有機層をNH<sub>4</sub>Cl水溶液で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>の上で乾燥させ、真空下で濃縮した。ヘキサン/酢酸エチル(80/20)を用いたフラッシュ・カラム・クロマトグラフィによって粗生成物を精製すると、O-アシル化生成物が得られた。先ほど製造した臭化物の溶液(1当量)に(CH<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiH(1.5当量)とAIBN(0.05当量)を添加した。2時間後、2回目のAIBN(0.05当量)を添加し、得られた反応混合物をさらに4~10時間にわたって還流させた。濃縮された反応混合物をBuClと研和し、フラッシュ・クロマトグラフィによってさらに精製すると、環化生成物(アザベンゾイソクマリンすなわちabic)が得られた。MS:m/z計算値196;実測値197[M+1]。

## 【0317】

fac-Ir(アザベンゾイソクマリン)<sub>2</sub>(ppy)(fac-Ir(abic)<sub>2</sub>ppy)(INV-21)の合成：野々山法に従い、2-エトキシエタノールと水の3:1混合物の中でIrCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oを2~2.5当量のアザベンゾイソクマリンとともに還流させることによって(abic)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(abic)<sub>2</sub>の

30

40

50

シクロメタル化されたIr(III)  $\mu$  クロロ架橋二量体を合成した。このクロロ架橋二量体錯体 (1g) とトリフルオロメタンスルホン酸銀 (0.44g) を30mlのアセトニトリルとともに100mlの丸底フラスコの中に入れ、この混合物を脱ガスした後、窒素雰囲気下で4時間にわたって還流させた。冷却後、黄色い溶液を濾過して不溶性材料を取り出し、溶媒を真空下で除去した。得られた固形物を乾燥させると、黄色の生成物が0.76g得られた。質量分析により、この材料がトリフルオロメタンスルホン酸ビス(アセトニトリル)ビス[(abic)<sub>2</sub>]イリジウム(III)であることが確認された。

【0318】

トリフルオロメタンスルホン酸ビス(アセトニトリル)ビス[(abic)<sub>2</sub>]イリジウム(III)と2-フェニルピリジン (0.29ml) を35mlの1,2-プロパンジオールとともに100mlの丸底フラスコの中に入れ、この混合物を脱ガスした後、窒素雰囲気下で12時間にわたって還流させた。その間にオレンジ色の沈殿物が出現した。冷却後、その沈殿物を濾過によって回収し、エタノールで洗浄し、乾燥させると、生成物が0.5g得られた。NMR、質量分析、高性能PLCによって分析すると、この材料が高純度のfac-Ir(アザベンゾイソクマリン)<sub>2</sub>(ppy)であることが確認された。MS: m/z計算値740; 実測値741 [M+1]。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の中でのこの化合物のリン光量子収率は40%であり、発光最大になる波長は544nmであった。

【0319】

fac-Ir(アザベンゾイソクマリン)<sub>3</sub> (INV-20) の合成: 野々山法に従い、2-エトキシエタノールと水の3:1混合物の中でIrCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>Oを2~2.5当量のアザベンゾイソクマリンとともに還流させることによって(abic)<sub>2</sub>Ir( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Ir(abic)<sub>2</sub>のシクロメタル化されたIr(III)  $\mu$  クロロ架橋二量体を合成した。このクロロ架橋二量体錯体 (0.9g) とトリフルオロメタンスルホン酸銀 (0.40g) を30mlのアセトニトリルとともに100mlの丸底フラスコの中に入れ、この混合物を脱ガスした後、窒素雰囲気下で4時間にわたって還流させた。冷却後、黄色い溶液を濾過して不溶性材料を取り出し、溶媒を真空下で除去した。得られた固形物を乾燥させると、黄色の生成物が0.56g得られた。質量分析により、この材料がトリフルオロメタンスルホン酸ビス(アセトニトリル)ビス[(abic)<sub>2</sub>]イリジウム(III)であることが確認された。

【0320】

トリフルオロメタンスルホン酸ビス(アセトニトリル)ビス[(abic)<sub>2</sub>]イリジウム(III)とアザベンゾイソクマリン (0.36g) を35mlの1,2-プロパンジオールとともに100mlの丸底フラスコの中に入れ、この混合物を脱ガスした後、窒素雰囲気下で12時間にわたって還流させた。その間にオレンジ色の沈殿物が出現した。冷却後、その沈殿物を濾過によって回収し、エタノールで洗浄し、乾燥させると、生成物が0.2g得られた。NMR、質量分析、高性能HPLCによって分析すると、この材料が高純度のfac-Ir(アザベンゾイソクマリン)<sub>3</sub>であることが確認された。MS: m/z計算値781; 実測値782 [M+1]。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の中でのこの化合物のリン光量子収率は42%であり、発光が最大になる波長は515nmであった。

【0321】

実施例10-1 ~ 10-6

【0322】

本発明の条件を満たすELデバイス (実施例10-1 ~ 10-6) を以下のようにして構成した。

【0323】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物 (ITO) 層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0324】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにしてCHF<sub>3</sub>をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン (CF<sub>x</sub>) からなる正孔注入層 (HIL) を堆積させた。

【0325】

10

20

30

40

50

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル (NPB) からなる正孔輸送層 (HTL) を、実施例10-1～10-4では75nmの厚さに、実施例10-5と10-6では95nmの厚さに真空蒸着した。

【0326】

4. 次に、CBPと、リン光発光体としてのINV-21との混合物からなる40nmの発光層 (LEL) を正孔輸送層の上に真空蒸着した。リン光発光体の質量%は表10に示してある。

【0327】

5. 厚さ10nmのBAIqからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0328】

6. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層 (ETL) を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

10

【0329】

7. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0330】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例10-1は以下の層構造を持っていた：ITO | CF<sub>x</sub> (1nm) | NPB (75nm) | CBP+4質量%のINV-21 (40nm) | BAIq (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0331】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表10に、輝度収率 (cd/A)、電圧 (V)、電力効率 (lm/W)、CIE (国際照明委員会) 座標の形態で示してある。これらのデバイスの動作寿命もテストした。デバイスは、100HzのAC駆動、-14Vの逆バイアスで、室温にて20 mA/cm<sup>2</sup>で動作させた。光出力が初期光出力の60%に低下するまでデバイスが動作した時間である寿命T<sub>60</sub>を、表10に時間数として示してある。

20

【0332】

【表10】

表10. デバイス10-1～10-6の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>	寿命 T <sub>60</sub> (時間)
10-1	4	10.3	13.8	4.21	0.3452 0.5996	710
10-2	6	10.0	13.2	4.13	0.3570 0.5913	1050
10-3	8	9.75	12.3	3.97	0.3598 0.5881	1370
10-4	10	9.72	11.4	3.68	0.3617 0.5845	1800
10-5	6	10.2	13.6	4.21	0.3650 0.5900	1060
10-6	8	9.89	13.1	4.17	0.3697 0.5864	1840

30

40

【0333】

実施例11-1～11-2

【0334】

本発明の条件を満たすELデバイス (実施例11-1と11-2) を以下のようにして構成した。

50

## 【0335】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物 (ITO) 層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

## 【0336】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにして $\text{CHF}_3$ をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン ( $\text{CF}_x$ ) からなる正孔注入層 (HIL) を堆積させた。

## 【0337】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル (NPB) からなる正孔輸送層 (HTL) を95nmの厚さに真空蒸着した。

## 【0338】

4. TCTAからなるエキシトン阻止層 (EBL) をHTLの上に10nmの厚さに真空蒸着した。

## 【0339】

5. 次に、TPBIと、TCTAと、リン光発光体としてのINV-21との混合物からなる35nmの発光層 (LEL) をエキシトン阻止層の上に真空蒸着した。この層は、30質量%のTCTAと、表1に示した量のリン光発光体とを含んでおり、この層の残りはTPBIであった。

## 【0340】

6. 厚さ10nmのTPBIからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

## 【0341】

7. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層 (ETL) を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

## 【0342】

8. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

## 【0343】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例11-1は以下の層構造を持っていた：ITO |  $\text{CF}_x$  (1nm) | NPB (95nm) | TCTA (10nm) | TCTA (30%) + TPBI (62%) + INV-21 (8%) (35nm) | TPBI (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

## 【0344】

このようにして形成したセルの効率と色を1 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流密度でテストした。その結果を、表11に、輝度収率 (cd/A)、電圧 (V)、電力効率 (lm/W)、CIE (国際照明委員会) 座標の形態で示してある。

## 【0345】

## 【表11】

表 11. デバイス 11-1～11-2 の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>
11-1	8	4.95	75	47.6	0.3881 0.5907
11-2	10	4.76	74.5	49.2	0.3914 0.5882

## 【0346】

実施例12-1

## 【0347】

本発明の条件を満たさないELデバイス（実施例12-1）を以下のようにして構成した。

【0348】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物（ITO）層を約25nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに約1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0349】

2. アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているようにして $\text{CHF}_3$ をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン（ $\text{CF}_x$ ）からなる正孔注入層（HIL）を堆積させた。

【0350】

3. 次に、実施例12-1では、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノピフェニル（NPB）からなる正孔輸送層（HTL）を95nmの厚さに真空蒸着した。

【0351】

4. 次に、CBPと、リン光発光体としての6質量%の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ との混合物からなる35nmの発光層（LEL）を正孔輸送層の上に真空蒸着した。

【0352】

5. 厚さ10nmのBAIqからなる正孔阻止層をLELの上に真空蒸着した。

【0353】

6. 厚さ40nmのAlqからなる電子輸送層（ETL）を正孔阻止層の上に真空蒸着した。

【0354】

7. 0.5nmのフッ化リチウムをETLの上に真空蒸着した後、100nmのアルミニウム層を真空蒸着して2層カソードを形成した。

【0355】

上記の一連の操作によってELデバイスの堆積が完了した。したがって実施例12-1は以下の層構造を持っていた：ITO |  $\text{CF}_x$  (1nm) | NPB (95nm) | CBP+6質量%の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (35nm) | BAIq (10nm) | Alq (40nm) | LiF | Al。次に、周囲環境から保護するため、このデバイスを乾燥剤とともに乾燥グローブ・ボックスの中で密封した。

【0356】

このようにして形成したセルの効率と色を1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の動作電流密度でテストした。その結果を、表12に、輝度収率（ $\text{cd}/\text{A}$ ）、電圧（V）、電力効率（ $\text{lm}/\text{W}$ ）、CIE（国際照明委員会）座標の形態で示してある。このデバイスの動作寿命もテストした。デバイスは、100HzのAC駆動、-14Vの逆バイアスで、室温にて20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ で動作させた。光出力が初期光出力の50%に低下するまでデバイスが動作した時間である寿命 $T_{50}$ を、表12に時間数として示してある。

【0357】

【表12】

表12. デバイス12-1の評価結果

デバイス	リン光発光体 (質量%)	電圧 (V)	輝度収率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )	電力効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )	CIE <sub>x</sub> ; CIE <sub>y</sub>	寿命 $T_{50}$ (時間)
12-1	6	6.10	34.2	17.6	0.3018 0.6255	173

【0358】

本発明の実施例10-2と比較例12-1の結果から、有機金属クマリン化合物は、クマリン・リガンドなしの似た材料よりも有利であることがわかる。特に寿命が約6倍に改善される。

10

20

30

40

50



## 【 0 3 5 9 】

本発明を好ましいいくつかの実施態様を特に参照して詳細に説明してきたが、本発明の精神と範囲の中でさまざまなバリエーションや変形が可能であることが理解されよう。この明細書の中で引用した特許とそれ以外の刊行物のあらゆる内容は、参考としてこの明細書に組み込まれているものとする。

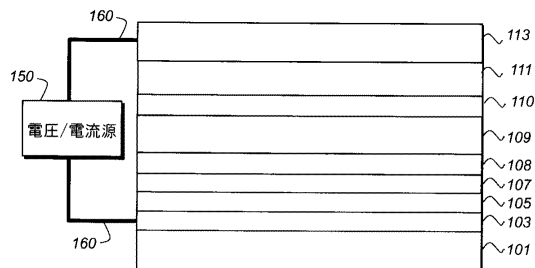
## 【 符号の説明 】

## 【 0 3 6 0 】

- 101     基板
- 103     アノード
- 105     正孔注入層 (HIL)
- 107     正孔輸送層 (HTL)
- 108     エキシトン阻止層 (EBL)
- 109     発光層 (LEL)
- 110     正孔阻止層 (HBL)
- 111     電子輸送層 (ETL)
- 113     カソード
- 150     電圧/電流源
- 160     導電体

10

## 【 図 1 】

**FIG. 1**

---

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100114018

弁理士 南山 知広

(72)発明者 レン, シャオファン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 2 6 , ロチェスター, ホークス ネスト サークル 3 2  
1

(72)発明者 フォ, ショウクアン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 8 0 , ウェブスター, ディアハースト レーン 1 1 9

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 7 8 7 8 1 ( J P , A )

特開 2 0 0 6 - 0 6 3 0 8 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6

H 0 1 L 2 7 / 3 2

C 0 9 K 1 1 / 0 6

C A p l u s ( S T N )