

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4493915号
(P4493915)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

B

請求項の数 11 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2002-588742 (P2002-588742)	(73) 特許権者	591003552
(86) (22) 出願日	平成14年5月13日 (2002.5.13)		ザ、トラスティーズ オブ プリンストン
(65) 公表番号	特表2004-522276 (P2004-522276A)		ユニバーシティ
(43) 公表日	平成16年7月22日 (2004.7.22)		アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/014956		08544、プリンストン、ピー・オー・
(87) 国際公開番号	W02002/091814		ボックス 36
(87) 国際公開日	平成14年11月21日 (2002.11.21)	(73) 特許権者	502023332
審査請求日	平成17年4月27日 (2005.4.27)		ザ ユニバーシティ オブ サザン カリ
(31) 優先権主張番号	60/291,496		フォルニア
(32) 優先日	平成13年5月16日 (2001.5.16)		アメリカ合衆国・カリフォルニア・900
(33) 優先権主張国	米国 (US)		89・ロサンゼルス・マッククリントック
前置審査			・アヴェニュー・3740・ヒューズ・セ
			ンター・スイート・イーイービー・131
			・ユーエスシー・スティーヴンズ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高効率多色電界リン光O L E D

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発光領域を含む有機発光素子であって、

前記発光領域が、ホスト化合物と複数の発光ドーパントとを含み、

前記発光領域が、複数のバンドを含み、各バンドは1種のホスト化合物とそれにドーブされた1種又は複数の発光ドーパントのみからなり、発光ドーパントの少なくとも1つが分子の三重項励起状態からのリン光により発光し、しかも複数の発光ドーパントの複合発光が、白色発光をもたらすのに十分に可視スペクトルにわたっているか、又は、

前記発光領域が、陽極と陰極との間に位置し、前記ホスト化合物、前記複数の発光ドーパント及び2つ若しくは3つのバンドを含み、各バンドは1種のホスト化合物とそれにドーブされた1種又は複数の発光ドーパントのみからなり、しかも発光ドーパントの少なくとも2つが分子の三重項励起状態からのリン光により発光する、有機発光素子（但し、ホスト化合物中にドーブされていない発光物質のみからなる発光層を含む有機発光素子は除く）。

【請求項 2】

前記発光領域が、2つ若しくは3つのバンドを含み、各バンドは1種又は複数の発光ドーパントでドーブされており、しかも発光ドーパントの少なくとも2つが分子の三重項励起状態からのリン光により発光し、複数の発光ドーパントの複合発光が、白色発光をもたらすのに十分に可視スペクトルにわたっている、請求項1に記載の素子。

【請求項 3】

10

20

複合発光が少なくとも約 80 の演色評価数を有する、請求項 1 又は 2 に記載の素子。

【請求項 4】

複合発光が少なくとも約 70 の演色評価数を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の素子。

【請求項 5】

各発光ドーパントがリン光により発光する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の素子。

【請求項 6】

発光ドーパントがリン光性有機金属化合物である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の素子。

【請求項 7】

複数の発光ドーパントが最高三重項エネルギー、中間三重項エネルギー、最低三重項エネルギーの順序で配列している、請求項 5 又は 6 に記載の素子。

【請求項 8】

複数の発光ドーパントが最高三重項エネルギー、最低三重項エネルギー、中間三重項エネルギーの順序で配列している、請求項 5 又は 6 に記載の素子。

【請求項 9】

発光領域を含む少なくとも 2 つのバンドが、励起子阻止層によって隔てられている、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の素子。

【請求項 10】

さらに陽極、陰極、発光領域、少なくとも 1 つの正孔輸送層、電子輸送層、励起子阻止層及び正孔注入層を含み、前記発光領域が、ホスト化合物及び複数の発光ドーパントを含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の素子。

【請求項 11】

一つ以上のバンドのホスト化合物が、隣接するバンドのホスト化合物とは異なる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜発光単層又は多層中の少なくとも 1 つのドーパントがリン光発光体を含む、複数の発光ドーパントをドープした効率のよい有機発光素子 (OLED) に関する。本発明の 1 つの目的は、安価な白色光発光有機発光素子を作ることである。本発明の他の目的は、単色ディスプレイの色を調和させることである。

【背景技術】

【0002】

電流により励起されるとき発光する薄層材料を用いる有機発光素子 (OLED) は、フラットパネル型ディスプレイ技術のますます一般的な方式となると予想される。その理由は、OLED が携帯電話、携帯情報端末 (PDA)、コンピュータディスプレイ、車内情報ディスプレイ、テレビモニター並びに一般照明の光源などの幅広い用途を有するからである。それらの色が明るいこと、視野角が広いこと、フルモーションビデオとの適合性があること、温度範囲が広いこと、薄く、適合性のある形状因子、消費電力が低いこと、製造工程を低費用化することが可能であることなどから、OLED は、成長しつつある年間 400 億ドル電子ディスプレイ市場を支配している、陰極線管 (CRT) 及び液晶ディスプレイ (LCD) の将来の代替技術であると認識されている。それらの発光効率が高いため、電界リン光 OLED は、特定用途向けの、白熱電球、及び多分蛍光灯にも取って代わる可能性を有すると認識されている。

【0003】

OLED からの発光は、一般的に蛍光又はリン光によっている。本願明細書において用いるように、「リン光」という用語は、有機分子の三重項励起状態からの発光を意味し、「蛍光」という用語は、有機分子の一重項励起状態からの発光を意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

リン光の活用は、有機エレクトロルミネセンス素子に非常に有望である。たとえば、リン光の利点は、一重項又は三重項励起状態として生ずる、すべての励起子（ELにおいて正孔と電子の再結合により生ずる）がルミネセンスに関与する可能性があることである。これは、有機分子の最低一重項励起状態が一般的に最低三重項励起状態よりもエネルギーがわずかに高いためである。これは、典型的なリン光性有機金属化合物において、最低一重項励起状態が、リン光が生ずる最低三重項励起状態に速やかに減衰することを意味する。これに対して、蛍光素子における小さい割合（約25%）の励起子は一重項励起状態から得られる蛍光ルミネセンスを生ずることができる。有機分子の最低三重項励起状態において生成する、蛍光素子における残りの励起子は、一般的に、蛍光が生ずる、エネルギー的に不利なより高い一重項励起状態に変わることができない。したがって、このエネルギーは、減衰過程の損失となって、可視光を発光せずに、素子を加熱する。その結果、リン光性物質を非常に効率の高いOLEDにおける発光物質として用いることができるという発見以来、さらにより効率の高い電界リン光物質を発見することとそのような物質を含むOLEDの構造に現在、多くの関心が払われている。

10

【 0 0 0 5 】

白色有機発光素子（WOLED）は、フラットパネル型ディスプレイのバックライトの低コスト代替物となるため興味深いものであり、最終的に、室内及びエリア照明に使用される可能性がある。有機物質から白色光を得るいくつかの方法が存在している。[R . S . デシュバンデ、V . プロビック及びS . R . フォレスト、Appl . Phys . Lett . 第75巻、888頁（1999年）、F . ハイド、P . コゾドイ、S . P . デンバーズ及びA . J . ヘーガー、Appl . Phys . Lett . 第70巻、2664頁（1997年）並びにJ . キド、H . シオノヤ及びK . ナガイ、Appl . Phys . Lett . 第67巻、2281頁（1995年）]これらのすべてが数種の発光物質の組合せの使用に依拠している。その理由は、個々の有機分子は一般的に380nm～780nmの全可視スペクトルをカバーしないためである。Commission Internationale d'Eclairage（CIE）により定義されているように、理想的な白色光源は（0.33、0.33）の座標を有する。さらに、白色光源の演色評価数（CRI）は、同等の色温度の対照光源により照明したときの同じ物体の色と比較して、光源により照明したときに物体が受ける色の変化の尺度である。CRIの値は、0～100の範囲にあり、100は色の変化がないことを表す。白色光源は日光を基準とし、蛍光灯は一般的に60～90の評価数を有し、水銀灯はほぼ50で、高圧ナトリウム灯は20のCRIを有する。系の損失を含まない、白色光源の一般的な光源効率、白熱電球で15lm/W、蛍光灯で約80lm/Wである。

20

30

【 0 0 0 6 】

過去10年間にわたり、白色OLEDの電力効率（ η_p ）及び外部量子効率（ η_{ext} ）は着実に改善してきている。電界リン光OLEDは、単一発光層素子として用いたとき、非常に高い η_{ext} を有することが示された。[C . アダチ、M . A . バルド、M . E . トンプソン、R . C . ウオン、M . E . トンプソン及びS . R . フォレスト、Appl . Phys . Lett . 第78巻、1622頁（2001年）、C . アダチ、M . A . バルド、S . R . フォレスト及びM . E . トンプソン、Appl . Phys . Lett . 第77巻、904頁（2000年）、M . A . バルド、S . ラマンスキー、P . E . パロース、M . E . トンプソン及びS . R . フォレスト、Appl . Phys . Lett . 第75巻、4頁（1999年）、及びM . A . バルド、D . F . オブライエン、Y . ユー、A . シャウスティコフ、S . シブレイ、M . E . トンプソン、第395巻、151頁（1998年）]

40

【 0 0 0 7 】

リン光ドーパントfactris（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）₃）を用いた高効率の有機発光素子（OLED）が、数種の伝導性ホスト材料を用いて実証された。M . A . バルドら、Nature、第395巻、151頁（1998年）、D

50

．F．オブライエら、Appl．Phys．Lett．第74巻、442頁（1999年）、M．A．バルドラ、Appl．Phys．Lett．第75巻、4頁（1999年）、T．ツツイら、Japanese J．Appl．Phys．第2部、第38巻、L1502頁（1999年）、C．アダチら、Appl．Phys．Lett．第77巻、904頁（2000年）、M．J．ヤングら、Japanese J．Appl．Phys．第2部、第39巻、L828頁（2000年）及びC．L．リーら、Appl．Phys．Lett．第77巻、2280頁（2000年）。緑色光発光Ir（ppy）₃の金属リガンド電荷移動状態の三重項レベルは2.5 eV～3.0 eVであるので、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールピフェニル（CBP）のような約400 nmにピーク波長を有する濃青色蛍光色素は、三重項エネルギー輸送及び励起子保持（confining）媒体としての候補であると考えられる。CBP中6%～10% Ir（ppy）₃を用いることにより、効率のよいIr（ppy）₃リン光が得られる。ドーパントとホストとの間のエネルギー共鳴に加えて、発光性励起子の効率のよい生成を実現するために、ホスト層における電荷キャリアの注入と輸送の制御が必要であると考えられている。CBP中にドーブしたIr（ppy）₃を2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニルフェナントロリン（BCP）電子輸送及び励起子阻止層とともに用いて、高い電界リン光効率が達成された。M．A．バルドラ、Appl．Phys．Lett．第75巻、4頁（1999年）。その素子において、ドーブされたCBP層が正孔を容易に輸送することが認められた。

【0008】

電界リン光OLEDは、OLEDの性能特性の望ましい組合せを達成するために、一般的にいくつかの層により構成されている。たとえば、有機発光素子（OLED）における高い効率は、ホスト及びゲスト材料間で電荷輸送及び発光機能を差別化することによって得られる。適切なホスト材料は、電荷の良好な輸送体として作用し、また、高度に発光性のゲストに対してエネルギーを効率よく移す。蛍光素子では、光は、ホスト上に生成した一重項励起子から得られ、フォースター（Forster）エネルギー移動によりゲストに速やかに移される。一部はこの速やかなエネルギー移動のため、一重項励起子は、ゲスト材料への移動の前にホスト内で有意に拡散しない。したがって、蛍光色素をドーブしたOLEDは、非常に薄い、一般的に約5 nmの厚さの発光層（emitting layer）を有するものとすることができる。タングラ、J．Appl．Phys．第65巻（1989年）、3610頁

【0009】

蛍光素子中の複数の発光材料からエレクトロルミネセンス発光を得るために、いくつかの励起子が、緩和し、発光するまで、ホスト材料に留まるように、一重項エネルギー移動を遅延させるか、あるいは、数種の蛍光色素が関係する多段エネルギー移動過程を用いてもよい。エネルギー移動の遅延は、一般的に効率の悪い過程であり、ホストからの発光に依拠する。多段エネルギー移動も可能であるが、約5 nmの厚さの発光領域内のドーピング濃度に対する非常に精密な制御を必要とする可能性がある。デシュパンデら、J．Appl．Phys．Lett．第75巻、第7号、888～890頁（1999年）

【0010】

複数の発光材料から効率の高いエレクトロルミネセンス発光を得るに際してこれらの困難があるにもかかわらず、白色光発光を含む発光の所望の色の出力が得られるように各発光ドーパントの色と強度を調整することができるので、1つの有機発光素子の発光領域内に複数の発光ドーパントを有することが非常に望ましいことであろう。そのような素子を、高度に効率のよいリン光物質を用いて所望の色の光が得られるように最適化することができるならば、それが望ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、発光領域内の複数の発光ドーパントを用いた、発光ドーパントの少なくとも1つがリン光物質である、効率のよいリン光有機発光素子を対象とする。発光領域のホスト

化合物（以下、ホスト材料とも記す）は、リン光ドーパント間のエネルギー移動を阻止するように、広いエネルギーギャップを有する電荷輸送化合物（以下、電荷輸送材料とも記す）から構成されていてよい。

【0012】

本発明の1つの目的は、発光領域を含む有機発光素子であって、発光領域が、ホスト材料と複数の発光ドーパントとを含み、複数のバンドから構成されていて、各発光ドーパントが発光領域内の独立したバンドにドーピングされていて、発光ドーパントの少なくとも1つがリン光により発光する、有機発光素子を提供することである。

【0013】

本発明の他の目的は、高い電力及び量子効率を有する高輝度白色素子を製造するために三重項励起子の拡散を利用することができる多重発光層電界リン光（multi-emissive layer electrophosphorescent）OLEDを提供することである。素子の色は、各層又はバンドの厚さ及びドーパントの濃度を変化させることにより、かつ、発光層間に励起子阻止層を導入することにより、調整することができる。

【0014】

本発明の他の目的は、他の白色光発光素子と比較して高い外部量子効率（ η_{ext} ）及び輝度を示す白色光発光OLEDを製造することである。たとえば、約（0.33、0.33）のCIE色度座標を有する白色光発光有機発光素子を製造することができる。本発明の素子によって得られる発光スペクトルは、実質的に白色に見えるように、たとえば、約0.30～約0.40のCIE x座標と約0.30～約0.45のCIE y座標を示すようにするために、可視スペクトルを十分にカバーするように調節することができる。好ましくは、CIE x、y座標は、約（0.33、0.33）である。さらに、本発明の素子は、少なくとも約70のCIE（Commission Internationale de l'Eclairage）演色評価数（CRI）を有する白色発光を生ずることができることが好ましい。CRIが約80よりも高いことがより好ましい。あるいは、非常に高いCRIを得ようとする代わりに、所定のCIE座標を有する選択した色の発光を得るために方法を用いることができると思われる。

【0015】

本発明の他の目的は、数積層発光層からの発光を促進するために、約10nm程度未満の最大拡散距離を有する蛍光の発生源である一重項励起子と比較して、リン光の発生源である三重項励起子の非常に長い拡散距離を活用することである。三重項励起子の長い拡散距離は、10nmの厚さの層が数層積み重なった層の幅から100nmを超える全部を合わせた厚さに至るまでの厚さからのリン光の発光を可能にする。[M.A.バルド及びS.R.フォレスト、Phys. Rev.、B62、10958頁（2000年）、及びI.ソコリク、R.プリーストリー、A.D.ワルサー、R.ドルシンビレ及びC.W.タング、Appl. Phys. Lett. 第69巻、4168頁（1996年）]

【0016】

本発明を例示する目的のために、代表的な実施形態を添付図面に示すが、本発明を、示した詳細な配置及び手段に限定することを意図ものでないことが理解される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

ここで、本発明を本発明の特定の好ましい実施形態について詳細に記述することとする。これらの実施形態は説明のための例として意図したものにならず、本発明はそれらに限定されない。

【0018】

本発明は、高い電力及び量子効率を有する素子を製造するために三重項励起子の拡散を利用することができる多重発光層電界リン光OLEDを提供することである。素子の色は、各層又はバンドの厚さ及びドーパントの濃度を変化させることにより、かつ、発光層間に励起子阻止層を導入することにより、調整することができる。

【 0 0 1 9 】

リン光発光は、一般的にしばしば140nm以上の長い拡散距離を有する三重項励起子から得られる。理論的には、ホスト材料中にドーブされた数種のリン光発光体が異なるリン光発光体の各々からの異なる色の光を発生することができる。たとえば、f a c t r i s (2 - フェニルピリジン) イリジウム (「 I r (p p y) ₃ 」) は、緑色発光リン光体であり、白色光発光層を製造するために、適切なホスト材料中で、イリジウム (I I I) ビス (ベンゾチエニルピリジン) アセチルアセトナート (「 B t p ₂ I r (a c a c) 」) のような赤色発光化合物と組み合わせることができる。

【 0 0 2 0 】

発光領域のホスト材料は、種々のリン光ドーパント間のカスケードエネルギー移動を妨げるための広いエネルギーギャップを有するように選択することができる。カスケードエネルギー移動とは、より高いエネルギーの励起子からより低いエネルギーの励起子への、たとえば、より高いエネルギーの三重項励起子からより低いエネルギーの三重項励起子への段階的過程としての移動を記述するために用いられる用語である。リン光ドーパント間のカスケードエネルギー移動は、複数のリン光ドーパントが共通のホスト材料内の同じバンド又は領域中で混合されているときに起こり得るものであり、カスケードエネルギー移動を妨げるホスト材料を選択することにより、あるいは、リン光ドーパントを発光領域のホスト材料内の独立したバンドにドーブすることにより、避け得るか、又は最小限にし得る。さもなければ、カスケードエネルギー移動の過程は、可視発光するような高エネルギー励起子がそれらのエネルギーを、非可視熱のみを放出する他の低エネルギー励起子に移動させ、O L E D の効率の低下させる原因となり得る。したがって、カスケードエネルギー移動を妨げる又は避けることは、効率のよいO L E D を製造するうえで重要である。

【 0 0 2 1 】

三重項励起子の拡散の制御は、所望の色のバランスを得るための手段となるものである。三重項励起子は、一重項励起子よりも数桁長い寿命を有し、したがって、より長い拡散距離を有することになり、発光層を10nmより厚くすることができる。したがって、所望の発光色を得るためには、異なるリン光体をドーブした各層の厚さは、H T L / E M R 界面で最初に生成した励起子の適切な割合のものの再結合の領域として機能するように調節することが可能である。発光領域から発光される光の色は、各リン光ドーパントの濃度を变化させることにより調節することができる。さらに、リン光ドーパントを発光領域内のバンドとして層にして、各リン光ドーパントバンドの厚さを他のリン光ドーパントバンドと独立して变化させることを可能にし、これを、各リン光ドーパントからの発光の強度を制御する方法とすることができる。最後に、リン光ドーパントを、蛍光発光色素と、又は別の蛍光発光層からの蛍光発光と、組み合わせることができる。

【 0 0 2 2 】

ドーパントの濃度、励起子の生成が一般的に起こるH T L 界面に対する種々の色領域の位置、各層の厚さを变化させることにより、かつ、発光層間に励起子阻止層を挿入することにより、O L E D 発光のC I E 座標を広い範囲にわたって調節することができる。しかし、励起子を最も容易に捕捉するリン光体を励起子生成領域から最も遠くに置くことが好ましい。一般的に、これは、最低三重項エネルギーを有するリン光体を励起子生成領域から最も遠くに置くことによって達成することができる。しかし、ホスト材料から発光体へのエネルギー移動の効率も重要な考慮すべき事項である。もしホスト材料から特定の発光体へのエネルギー移動の効率が高い場合、その発光体を含むバンドは、励起子生成領域からより遠くに置くことができる。逆に、もしホスト材料から特定の発光体へのエネルギー移動の効率が低い場合、その発光体を含むバンドは、励起子生成領域のより近くに置くことができる。したがって、種々の発光体の三重項エネルギーとホスト材料から種々の発光体へのエネルギー移動の効率の両方を考慮することが重要であると思われる。たとえば、中間の三重項エネルギーを有する発光体がホスト材料からのエネルギー移動の高い効率を有するならば、発光体のバンドを最高三重項エネルギー、中間三重項エネルギー、最低三重項エネルギーの順序で配列させるよりも、発光体のバンドを最高三重項エネルギー、最

10

20

30

40

50

低三重項エネルギー、中間三重項エネルギーの順序にすることができる。これにより、励起子が発光領域全体にわたって拡散することができ、所望の出力色バランスを得ることが確保される。

【0023】

2つ又はそれ以上のリン光ドーパントを含む発光領域を白色光を含む色の光を発生させるために調整することができる。低い価格、高い効率及び輝度のそのような白色光O L E Dは、一般的な液晶ディスプレイのバックライトとして、家庭又は職場での照明の光源として、あるいは薄型のフレキシブル単色ディスプレイ用に適している。広告用の特徴的な色を実現するような単色O L E Dを開発することができよう。安価であるが、効率の高いフルカラー有機ディスプレイ又は透明有機ディスプレイを実現する方法を提供する、いくつかの積層された個別にアドレス可能な有機発光素子を有するフルカラーディスプレイにおけるO L E Dの1つとして、透明な色選択可能O L E Dを使用することができよう。

10

【0024】

本発明の一実施形態において、少なくとも1種のリン光ドーパントと少なくとも1種の蛍光材料を用いることができる。リン光ドーパントを発光層内の同じ領域内で相互に混合することができる。より好ましくは、発光材料を層状の層又はバンド内にドーピングする。三重項励起子の拡散距離と寿命が長いため、発光領域内の層状のリン光バンドの各々から放射される光の強度を制御するように、層状の層の厚さを調節することができる。これに対して、従来技術では、エネルギー移動効率を変化させることにより、あるいは蛍光ドーパントの濃度を精密に制御することにより、蛍光素子における色の調節を実現することが一般的であった。これらの方法のいずれもが素子の効率を低減させる傾向がある。さらに、発光領域における複数のリン光発光体の使用は、単一蛍光発光層と比較して、色の選択に大きい柔軟性をもたらす。色のフレキシビリティを実現するために、複数の蛍光有機発光素子を積み重ねることができるが、これは、一般的に、効率の低下をまねき、発光領域に複数のリン光発光体を使用する場合と比べて大きい製造費用を必要とする。

20

【0025】

正孔輸送材料、励起子阻止層、電子輸送材料及びリン光ドーパント材料は、これらの材料が、併用したときに、本願明細書に記述の相対値を有する限り、当技術分野で知られている非常に多種多様な材料からそれぞれ選択することができる。たとえば、正孔注入材料、電子輸送材料及びリン光材料の代表的な材料としては、M . A . バルドら、Nature、第395巻、151頁(1998年)、D . F . オブライエンら、Appl . Phys . Lett . 第74巻、442頁(1999年)、M . A . バルドら、Appl . Phys . Lett . 第75巻、4頁(1999年)、T . ツツイら、Japanese J . Appl . Phys .、第2部、第38巻、L1502頁(1999年)、M . J . ヤングら、Japanese J . Appl . Phys .、第2部、第39巻、L828頁(2000年)、C . L . リーら、Appl . Phys . Lett . 第77巻、2280頁(2000年)、M . A . バルドら、Physical Review B、422~428頁(1999年)、ウオンら、Chemistry of Materials、第11巻、3709~3713頁(1999年)、デュロビッチら、Polymer Preprints、第41巻、第1号、770頁(2000年)に開示されているような種類の材料が挙げられる。本発明の素子用のリン光材料は、一般的に有機金属化合物である。有機金属リン光材料は、それぞれ参照により本明細書にその全部が組み込まれる2001年6月18日出願の同時係属出願米国第08/980,986号及び2001年10月16日出願の同時係属出願第09/978,455号に教示されているものから選択してもよい。

30

40

【0026】

E T L材料としては、特に、アリール置換オキサジアゾール、アリール置換トリアゾール、アリール置換フェナントロリン、ベンゾオキサゾール又はベンズチアゾール化合物、たとえば、C . アダチら、Appl . Phys . Lett . 第77巻、904頁(2000年)に開示されているような、1,3-ビス(N,N-t-ブチルフェニル)-1,3

50

、4 - オキサジアゾール (「OXD - 7」)、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 (「TAZ」)、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニルフェナントロリン (「BCP」)、ビス (2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾラート) 亜鉛又はビス (2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンズチアゾラート) 亜鉛などであってよい。他の電子輸送材料としては、(4 - ビフェニル) (4 - t - ブチルフェニル) オキサジアゾール (PDB) 及びアルミニウムトリス (8 - ヒドロキシキノラート) (Alq3) などがある。

【0027】

正孔を陽極から素子の発光領域に輸送するための正孔輸送層の材料を選択する。HTL (正孔輸送層) 用の好ましいクラス材料は、高い正孔移動度 (約 $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V 秒}$) を示す様々な形態のトリアリールアミンである。正孔輸送層として適切な材料の例は、約 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V 秒}$ の正孔移動度を有する 4, 4' - ビス [N - (ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (- NPD) である。他の例としては、約 $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V 秒}$ の正孔移動度を有する N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] 4, 4' - ジアミン (TPD)、4, 4' - ビス [N - (2 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (- NPD)、4, 4' - ビス [N, N' - (3 - トリル) アミノ] - 3, 3' - ジメチルビフェニル (M14)、4, 4', 4" - トリス (30 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' - ビス [N, N' - (3 - トリル) アミノ] - 3, 3' - ジメチルビフェニル (HMTPD)、3, 3' - ジメチル - $N^4, N^4, N^{4'}, N^{4'}$ - テトラ - p - トリルビフェニル - 4, 4' - ジアミン (R854) 及び 4, 4' - N, N' - ジカルバゾールビフェニル (CBP) などがある。別の適切な正孔輸送材料は当技術分野において知られており、正孔輸送層に適している可能性のある材料の例は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 5, 707, 745 号に見いだすことができる。

【0028】

上述の小分子に加えて、マトリックスは、ポリマー又はポリマーブレンドを含んでいてよい。一実施形態において、発光材料を遊離分子 (すなわちポリマーに結合していないが、ポリマー「溶媒」に溶解している) として加える。マトリックス材料としての好ましいポリマーは、ポリ (9 - ビニルカルバゾール) (PVK) である。別の実施形態において、発光体は、ポリマー、たとえば、ダウ (Dow) 社のポリフルオレン材料の反復単位の一部である。蛍光及びリン光発光体の両方をポリマー鎖に付加し、OLED の製造に用いることができる。ポリマーマトリックスを含む素子における層は、一般的にスピンコーティングにより沈着させる。

【0029】

本発明の素子は、励起子阻止層 (EBL)、正孔阻止層 (HBL) 又は正孔注入層 (HIL) のような追加の層を含んでいてよい。本発明の一実施形態は、参照により本明細書にその全部が組み込まれる米国特許第 6, 097, 147 号に開示されているように、総合素子効率を改善するために、励起子の拡散を阻止する励起子阻止層を用いている。そのような励起子阻止層は、電氣的に発生した励起子を発光層内に閉じこめる。

【0030】

本発明の他の実施形態において、正孔注入層が陽極層と正孔輸送層との間に存在することがあり得る。本発明の正孔注入材料は、陽極から正孔注入材料への効率のよい正孔の注入を可能にするように、陽極表面を平坦化又は濡らす材料と特徴づけられる。本発明の正孔注入材料はさらに、本願明細書で記述する相対 IP エネルギーによって定義されるように、HIL 層の片面上の隣接陽極層及び HIL の反対面上のリン光ドープ電子輸送層と好ましくは調和する HOMO (最高占有分子軌道) エネルギーレベルを有すると特徴づけられる。

【0031】

HIL 材料の好ましい特性は、正孔を陽極から HIL 材料に効率よく注入することができるような特性である。特に、HIL 材料は、陽極材料の IP よりも約 0.7 eV 以下大

10

20

30

40

50

きいIPを有することが好ましい。より好ましくは、HIL材料は、陽極材料のIPよりも約0.5 eV以下大きいIPを有する。

【0032】

HIL材料は、正孔輸送材料であるが、そのようなHIL材料が通常の正孔輸送材料の正孔移動度よりも実質的に小さい正孔移動度を有する点で、OLEDの正孔輸送層に用いられる通常の正孔輸送材料と区別される。たとえば、m-MTDATAは、ITOからたとえば、-NPD又はTPDからなるHTLへの正孔の注入を促進する点で有効であると確認されている。おそらく、HILは、HTLのHOMOレベル/ITOオフセットエネルギーの低下、又はITOの濡れにより、正孔を効率よく注入する。HIL材料m-MTDATAは、-NPD及びTPDのそれぞれ約 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V秒}$ 及び $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V秒}$ の正孔移動度と比較して、約 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V秒}$ の正孔移動度を有すると考えられている。したがって、m-MTDATAは、一般的に用いられているHIL材料である-NPD及びTPDよりも1桁小さい正孔移動度を有する。

10

【0033】

他のHIL材料としては、銅フタロシアニンのようなフタロシアニン化合物などがあり、また、陽極からHIL材料への、そして次にHTLへの正孔の注入の促進に有効であるポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン(「PEDOT」)又はポリ(エテン-ジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)のようなポリマー材料などの他の材料がある。

【0034】

20

本発明のHILの厚さは、陽極層の表面を平坦化又は濡らすのに有効なように十分に厚いことが必要である。たとえば、10 nm程度と小さいHILの厚さは、非常に平滑な陽極表面には許容できる。しかし、陽極表面は非常に粗い傾向があるため、場合によっては最大50 nm程度のHILの厚さが望ましい。

【0035】

適切な電極(すなわち、陽極及び陰極)材料としては、電気接点に接続される、金属、金属合金又はITOなどの導電性酸化物のような伝導性材料などがある。電気接点の溶着は、蒸着又は他の適切な金属溶着法により実施することができる。これらの電気接点は、たとえば、インジウム、マグネシウム、白金、金、銀、又は、Ti/Pt/Au、Cr/Au、若しくは、Mg/Agのような組合せであってよい。

30

【0036】

上部電極層(すなわち、陰極又は陽極、一般的に陰極)、すなわち、基板から最も遠いOLEDの側の電極を溶着するとき、有機層の損傷を避けるべきである。たとえば、有機層は、それらのガラス転移温度以上に加熱してはならない。上部電極は、基板に対して実質的に垂直方向から溶着させることが好ましい。

【0037】

陽極として機能する電極は、高仕事関数金属(4.5 eV以上)もしくはインジウム・スズ酸化物(ITO)、亜鉛・スズ酸化物などの透明な導電性酸化物を含むことが好ましい。

【0038】

40

好ましい実施形態において、陰極は、金属層のような仕事関数が低い電子注入材料であることが好ましい。陰極材料は、約4 eVより小さい仕事関数を有することが好ましい。陰極層が不透明である場合、金属陰極層は、実質的に厚い金属層から構成されてよい。陰極が透明であるように設計されている場合、薄い低仕事関数金属をITOのような透明な導電性酸化物と組み合わせて使用してもよい。そのような透明な陰極は、50~400、好ましくは約100の厚さを有してよい。LiF/Alのような透明な陰極を用いてもよい。

【0039】

上部発光素子の場合、それぞれ参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,703,436号もしくは同時係属出願米国第08/964,863号及び第09/054,

50

707号に開示されているような透明陰極を用いることができる。透明陰極は、OLEDが少なくとも約50%の光透過率を有するような光透過特性を有する。好ましくは、透明陰極は、OLEDが少なくとも約70%、より好ましくは、約85%の光透過率を有することを可能にする光透過特性を有する。

【0040】

本発明による基板は、不透明又は実質的に透明、硬性又は軟性及び／又はプラスチック、金属又はガラスであってよい。本明細書で挙げる厚さの範囲に限定されないが、基板は、軟性プラスチック又は金属箔として存在する場合には、10 μ mと薄くてよく、あるいは、硬性の透明又は不透明な基板として存在する場合、もしくは、基板がシリコン製である場合には、実質的により厚くてよい。

10

【0041】

本発明のOLED構造の1つの代表的な実施形態を図1に示す。素子は、ガラス基板、陽極層(ITO)、正孔輸送層(HNP)、正孔阻止層(BCP)、ホスト(TAZ)並びに発光層内の独立したバンド又は層中の2種のリン光ドーパント(Ir(ppy)₃及びBtp₂Ir(acac))を含む発光層、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq₃)を含む電子輸送層、並びにフッ化リチウム(LiF)の層及びアルミニウム(Al)の層を含む陰極層を含む。陰極層と陽極層との間に電圧が加えられるとき、発光層から発光が起こる。素子に用いられている材料は、本発明の一実施形態の例であり、各層の機能を果たす適切な材料を含む。

【0042】

「領域」という用語は、本明細書においていくつかの場合に、複数の層から構成されている、又は同じ領域内の別個にドーパされている層(代わりにバンドと称される)から構成されている、領域を指すために用いることができる。たとえば、発光領域は、複数のリン光ドーパントによりドーパされた単一ホスト材料から構成され、リン光ドーパントが独立した異なるバンドに含まれ、発光領域内のドーパされたバンドはホスト材料の独立した異なる層とみなされ、各独立した異なる層が異なるリン光ドーパントによりドーパされている。また、これらのバンドの1つ又は複数におけるホスト材料は、バンドごとに異なっていてよい。あるいは、発光領域は、独立した蛍光層及び1つ又は複数のリン光ドーパントでドーパされたホスト層から構成されていてよい。他の実施形態において、発光領域がリン光ドーパントによりドーパされたホスト材料を含むが、リン光ドーパントは独立した異なるバンドにドーパされていないことがある。むしろ、1つのリン光ドーパントのドーパされた領域がもう1つのリン光ドーパントのドーパされた領域と重複しているか、又は1つのリン光ドーパントのドーパされた領域がその全体としてもう1つのリン光ドーパントのドーパされた領域に含まれていてよい。実際、利点の組合せを実現し、全体的な効率を改善するために複数の層を用いることができる。

20

30

【0043】

以下に列挙する材料は、例示の目的のためにのみ記載するものである。素子は、一般的に、ガラス、石英、サファイア又はプラスチックのような透明又は不透明な材料であってよい、基板の上に製造される。基板は、たとえば、硬性、軟性で、所望の構成に適合及び／又は成形されていてよい。透明OLED又は上部発光OLEDの場合、米国特許第5,703,436号又は同時係属米国特許出願S/N第08/964,863号及び第09/054,707号に開示されているような透明陰極を用いることができる。透明陰極は、OLEDが少なくとも約50%の光透過率を有するような光透過特性を有する。好ましくは、透明陰極は、OLEDが少なくとも約70%、より好ましくは、約85%の光透過率を有することを可能にする光透過特性を有する。

40

【0044】

上部発光素子は、光が素子の上部からのみ発生し、基板を通らないものである。そのような上部発光素子の基板及び底部電極は、それぞれ不透明及び／又は反射材料で構成されていてよい。たとえば、電極が反射性の厚い金属層である。基板は、一般的に素子の底部にあると言われている。

50

【 0 0 4 5 】

上記の層及び材料のいずれかの蒸着技術は、当技術分野でよく知られている。たとえば、OLED層を蒸着させる代表的な方法は、バルドラ、「有機気相蒸着法 (Organic Vapor Phase Deposition)」、Advanced Materials、第10巻、第18号 (1998年)、1505～1514頁)に開示されているような熱蒸発又は有機気相蒸着法 (OVPD) である。ポリマー層が用いられる場合には、ポリマーをスピコートする。金属層を蒸着させる1つの代表的な方法は、熱又は電子ビーム蒸発によるものである。インジウム・スズ酸化物を蒸着させる代表的な方法は、電子ビーム蒸発又はスパッタリングによるものである。

【 0 0 4 6 】

したがって、本発明の一実施形態において、電界リン光OLEDが複数のリン光ドーパントを含む発光領域を含み、各リン光ドーパントがホスト発光領域内のバンド中に存在し、各バンドの厚さ、各バンドの位置及び各バンド内の各リン光ドーパントの濃度が、所望の色及び輝度の光がOLEDから放射されるように調節されている。本発明の特定の実施形態において、バンドは分離されているか、又は重複してよい。本発明の一実施形態のように、重複バンドにはカスケードエネルギー移動を妨げるホスト材料を用い、それにより素子の効率を改善する。

【 0 0 4 7 】

1つの特定の実施形態において、励起子が正孔阻止層の1側の励起子生成ゾーンにおいて生成し、正孔阻止層を経て、発光領域に拡散する。あるいは、励起子は、発光層の陽極側又は発光層の陰極側で生成してよい。本発明は、発光領域内の層を積層し、励起子生成ゾーンの位置に対して配列させることにより、素子の輝度、効率、色又はこれらの組合せを最適化する、素子の効果的な設計及び製造を具体化する。

【 0 0 4 8 】

本発明の別の実施形態は、複数のリン光ドーパントを含む発光領域を含み、リン光ドーパントのそれぞれがホスト材料の少なくとも一部において1つ又は複数のリン光ドーパントと混合されていて、カスケードエネルギー移動を減少させるホスト材料が選択されており、所望の色の光が電界リン光OLEDから放射されるように、各リン光ドーパントのバンドの厚さ及び濃度が独立して選択されている。

【 0 0 4 9 】

本発明は、あらゆるサイズの安定で、効率のよい、高輝度の単色、多色又はフルカラーパネル型ディスプレイを提供するために用いることができる。そのようなディスプレイ上で造られる画像は、個々のOLEDのサイズに依存する解像度のフルカラーのテキスト又は図であり得る。したがって、本発明のディスプレイ素子は、公告掲示板及び標識、コンピュータモニター又はコンピュータディスプレイ並びに電話のような通信装置、テレビジョン、大画面壁掛けスクリーン、映画スクリーン及びスタジアムスクリーンを含む極めて多様な応用分野に適している。本明細書に記載する構造は、たとえば、発光素子における複数の画素に、あるいは、単一画素、フラットパネルバックライト素子もしくは室内又はオフィス内の一般光源の一部として、含まれている。さらに、本明細書に記載する構造は、レーザー装置の一部として用いることができる。レーザー装置の一部としては、OLEDは、光源としてレーザーに組み込むことができるであろう。本発明は、両者ともレーザー光源の望ましい特性である、高い効率を有し、特に希望する波長の光を伝達するように調節することができる。さらに、光源は、真空蒸着されたOLEDとして安価に有機レーザーに組み込むことができるであろう。

【 0 0 5 0 】

一般的にOLEDと比較して、また特に従来の無機LEDsと比較して、リン光を用いるOLEDで可能な例外的に高い光源効率のため、本発明のリン光を用いるOLEDは、照明器具の光源としても用いることができる。そのような光源は、特定の種類の従来型の白熱電球又は蛍光灯の代わりとすることができよう。そのようなリン光を用いるOLEDは、たとえば、白色光を含む所望の色の照明をもたらす大型バックプレーン光源に用いる

10

20

30

40

50

ことができよう。

【0051】

それぞれその全部が本明細書に組み込まれる以下の特許又は同時係属特許出願に開示されている素子は、本明細書に開示する有機発光素子の組み込みにより利益を得ると思われる。米国特許第5,703,436号、第5,707,745号、第5,721,160号、第5,757,026号、第5,757,139号、第5,811,833号、第5,834,893号、第5,844,363号、第5,861,219号、第5,874,803号、第5,917,280号、第5,922,396号、第5,932,895号、第5,953,587号、第5,981,306号、第5,986,268号、第5,986,401号、第5,998,803号、第6,005,252号、第6,013,538号及び第6,013,982号並びに同時係属米国特許出願第08/779,141号、第08/821,380号、第08/977,205号、第08/865,491号及び第08/928,800号。これらの特許及び同時係属特許出願に開示されている材料、方法及び装置は、本発明のOLEDを調製するのに用いることができる。

【0052】

OLED層の順序の逆転が存在するかどうか、又は、他の設計の変形形態が用いられるかどうかによって、層の種類、数、厚さ及び順序の実質的な変形形態が存在し得る。当業者は、本明細書に記載し、例示されている本発明の実施形態の様々な変更形態を認識し得る。そのような変更形態は、本発明の精神及び範囲によってカバーされることを意味するものである。すなわち、本発明を特定の実施形態に関連して詳細に説明したが、特許請求の範囲の精神及び範囲内の本発明の他の実施形態が存在することが当業者により認識されよう。

【0053】

ここで本発明をその特定の代表的実施形態をどのように実施することができるかについて詳細に説明することとするが、材料、装置及び方法の段階は、例示することのみを意図した例であることは当然である。特に、本発明は、本明細書に具体的に列挙した方法、材料、条件、方法のパラメーター、装置等に限定することを意図するものではない。

【実施例】

【0054】

本発明の代表的な実施形態において、有機層は、素子の陽極として用い、20 /平方のシート抵抗を有するインジウム・スズ酸化物(ITO)でプレコートした清浄なガラス基板に高真空(10^{-6} トル)熱蒸発により蒸着させた。膜蒸着の前に、基板を溶媒により脱脂し、UV-オゾンチャンバー中で清浄にした後、蒸着システムに装入した。OLED漏洩電流を低下させ、OLED製造歩留まりを増加させるために用いた、ポリ(エチレン-ジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)をITO上で4000rpmで40秒間回転させ、120 で15分間焼成し、約40nmの厚さを得た。

【0055】

素子1。本発明の1つの実施例は、上部(陰極側)から順次、アルミニウム陰極層(500nm)、薄いLiF電子注入層(0.5nm)、Alq₃電子輸送層(50nm)、8重量%の濃度の赤色リン光発光Btp₂Ir(acac)の20nmの厚さのバンド及び8重量%の濃度の緑色リン光発光Ir(ppy)₃の10nmの厚さのバンドでドーブされたTAZの真空蒸着発光領域(30nm)を含む効率のよい有機白色光発光素子である。発光領域は、溶媒脱脂し、浄化したITOの層上に真空蒸着された、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)(6nm)の正孔阻止層及び-NPD(50nm)の層により正孔輸送層から分離されていた。

【0056】

素子1において、励起子は-NPD層中で生成し、次に、励起子の大部分がBCP正孔阻止層を横切って、TAZに移送されると考えられる。有意な割合の励起子が蛍光の発光を-NPDホスト材料から直接に生じさせる。TAZ層中の励起子が続いてTAZか

10

20

30

40

50

らリン光ドーパントに移されて、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 及び $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の両方から電界リン光が発生する。既に述べたように層の厚さを選択することにより、白色光の発光が起こる。

【0057】

素子1は、Commission Internationale d'Eclairage (CIE) 色度座標 ($X = 0.36$ 、 $Y = 0.45$) を有する実質的に白色光の発光をもたらす。スペクトルは、駆動電流に非常に非感受性であり、素子は、約 600 mA/cm^2 で約 10^4 cd/m^2 の最大輝度を有していた。 100 cd/m^2 の輝度では、量子効率、それぞれ約2%及び約31lm/Wであった。この素子の高い輝度と高い量子効率は、正孔輸送 - NPD層とリン光体をドーブしたTAZ層との間に存在していたBCP正孔阻止層の存在に実質的な部分、帰せられると考えられる。特に、BCP層は、実質的に - NPD層中における正孔 - 電子再結合を起こさせ、BCP層を通しての正孔の損失は有意でないと考えられる。次に、BCP層は、三重項励起子を $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 及び $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 分子上にもたらし、次にそれがリン光により可視発光するように、そのようにして生成した三重項励起子の大部分をTAZ層に拡散させる。

【0058】

したがって、素子のリン光ゾーンと素子の正孔輸送領域との間に存在し、実質的にすべての正孔 - 電子再結合が起こるが、わずかな割合の発光が蛍光発光として起こるにすぎない、BCP層は正孔阻止層として、かつ励起子輸送層として、同時に機能していると考えられる。各層に使用する材料を適切に選択し、次に、層の厚さとリン光ドーパント濃度を調節することにより、実質的にあらゆる所望の色を生ずるように発光を調節することができる。たとえば、最低エネルギー移動効率を有するリン光ドーパントを素子の励起子生成ゾーンとも呼ばれている正孔 - 電子再結合ゾーンに隣接する、又はその近位のバンドに入れ、最高エネルギー移動効率を有するリン光ドーパントを素子の正孔 - 電子再結合ゾーンから遠位のバンドに入れることにより、それぞれが異なる色の発光を引き起こす各リン光ドーパントの相対的な発光寄与を、電界リン光OLEDから所望の色の発光を引き起こす必要に応じて、各層の厚さと各層におけるドーパントの濃度を調節することにより制御することができる。リン光の発生を担っている三重項励起子は100nm以上の拡散距離を有するのに対して、蛍光一重項励起子は10nmを超えることがまれである拡散距離を有するので、そのような素子は、少なくとも1つのドーパントを用いて製造される場合のみ、商業的に実地的であると考えられている。したがって、三重項励起子を用いる素子は、商業的に有用な素子に必要な輝度及び効率を達成することができる。

【0059】

素子2。本発明の他の実施例において、青色、緑色及び赤色リン光発光層を、効率のよい白色光を発生させるために多発光層有機発光素子において組み合わせた。4, 4'-N, N'-ジカルバゾールピフェニル(CBP)に中にドーブした青色リン光体イリジウム(Ir(ppy)₃)ビス(4, 6-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N, C²)ピコリナート(Firpic)を青色発光バンドとして用い、CBPに中にドーブしたfactors(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)を緑色発光バンドとして、CBPに中にドーブしたビス(2-(2'-ベンゾ[4, 5-a]チエニル)ピリジナト-N, C³)イリジウム(アセチルアセトナート)(Btp₂Ir(acac))を赤色発光バンドとして用いた。

【0060】

本発明の他の実施形態は、多発光層として組み合わせられた青色、緑色及び赤色リン光発光層を有する白色光発光OLEDを製造する方法を含む。素子2では、20 / 平方のシート抵抗を有するインジウム・スズ酸化物(ITO)でプレコートしたガラス基板上にOLEDを成長させた。有機層の蒸着又は被覆の前に、基板を溶媒で脱脂し、次いで、150mトルにおいて20Wで8分間酸素プラズマ処理した。ポリ(エチレン-ジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)をITO上で4000rpmで40秒間回転させ、120 で10分間焼成した。PEDOT:PSSは、漏洩電

10

20

30

40

50

流を低下させるために用いた。[D. J. ミリロン、I. G. ヒル、C. シェン、A. カーン及びJ. シュワルツ、J. Appl. Phys. 第87巻、572頁(2000年)、T. M. ブラウン及びF. カシアリ、IEEE Proc. - Optoelectron、第148巻、74頁(2001年)]すべての小分子有機層を 10^{-6} トル以下のベース圧力で連続的に熱的に蒸着した。最初に、400nmの厚さの4,4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)正孔輸送層(HTL)を蒸着させた。次に、8重量%のイリジウム(III)ビス(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N, C^2)ピコリナート(FIrpic)をドーブした4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル(CBP)の10nmの厚さの層、続いて、8重量%のビス(2-(2'-ベンゾ[4,5-a]チエニル)ピリジナト-N, C^3)イリジウム(アセチルアセトナート)(Btp₂Ir(acac))層をドーブした10nmの厚さのCBP層及び次に8重量%のfacトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)をドーブした10nmの厚さのCBP層からなる発光領域(EMR)を成長させた。発光色及び素子効率は、層をドーブした順序に依存することが見いだされ、白色の発光は本明細書に記載する方法を用いて得られた。10nmの厚さの2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)電子輸送/正孔阻止層(ETL)を最終有機層として蒸着させた。有機層の蒸着後に、蒸発チャンバーを窒素を用いて排出させ、1ppm以下の水及び酸素を含む窒素雰囲気のもとで、サンプルを窒素グローブボックスに移し、1mmの直径の開口部を有するシャドーマスクをサンプルに付けた。最後に、5の厚さのLiF層と続いて100nmのAlからなる陰極を蒸着させた。サンプルは、試験したときにのみ、空気に曝露させた。素子の構造を図9に示す。

【0061】

各色成分の発光をバランスさせることにより、図9の素子は白色光を効率よく発生することができる。発光(k_r)及び非発光(k_{nr})再結合の速度、拡散定数及びホストとゲストとの間の共鳴エネルギー輸送エネルギー移動速度(k_{tr})は、素子における各層について考慮すべき変数である。ドーパントの濃度を変化させることにより、励起子の生成が起こる界面に対する異なる色領域の位置を変化させることにより、そして、各層の厚さを独立に変化させることにより、本願発明者らは、多発光層OLEDの色/CIE座標を調節することができた。

【0062】

素子2では、効率がよく、かつ薄い素子を実現するために、リン光ドーパントの濃度を約(8±2)重量%とほぼ一定に維持した。以前の報告に k_r 及びホストとリン光体との間の移動速度(k_{tr})は約6重量%~9重量%のドーブレベルで最大であることが示されている。[C. アダチ、M. A. バルド、M. E. トンプソン、R. C. ウオン、M. E. トンプソン及びS. R. フォレスト、Appl. Phys. Lett. 第78巻、1622頁(2001年)、C. アダチ、M. A. バルド、S. R. フォレスト及びM. E. トンプソン、Appl. Phys. Lett. 第77巻、904頁(2000年)]ドーブレベルが低いほど、 k_{tr} が低く、より高いドーブレベルでは、濃度クエンチングが k_r が低下した。

【0063】

三重項の長い拡散距離と相まって、個々の発光バンドの厚さ並びにそれらの積層順序を変化させることにより、素子2の3つの発光バンドのそれぞれからの発光を制御することが可能である。(0.31、0.35)のCIE座標を有する白色光、(4.0±0.4)%の外部量子効率及び(36000±4000)cd/m²の最大輝度が得られた。

【0064】

OLED素子では、励起子は、過剰な電荷の蓄積が材料のうちの1つにおいて起こる、2つの材料の間の界面において生成する。材料間の移動度の桁の違う差又は界面における電荷移動に対する大きいエネルギーバリアにより、過剰な電荷は通常、材料のうちの1つに存在する。励起子生成ゾーン(EZF)の位置は、素子の色及び効率に影響を及ぼすので、素子の設計に重要である。個々の発光層の k_{nr} と k_r との比又はその逆数を用いて、

E Z F に対する各発光層の位置を決定することができる。1つの好ましい実施形態において、 k_{nr} と k_r との比がE Z Fの近くで最高となり、E Z Fから遠い位置で最低となるように、発光層を配列させた。このような層の配置が白色光発光O L E Dの素子効率を改善すると考えられる。

【0065】

C B Pによる正孔と電子の輸送が同等であるので、図10に示すエネルギーレベル図からは、励起子生成ゾーンが位置する場所が不明瞭である。正孔がおそらくC B P : B C P界面に蓄積するか、又は電子がN P D : C B P界面に蓄積すると思われる。E Z Fの位置を調べるために、2つの界面の1つに置いた8重量% I r (p p y)₃層を有する素子2と記載した本発明の2つの実施形態を作製した。発明者らは、I r (p p y)₃が2実施形態において用いた3種のリン光体のうちで最も効率が高いと考えている。したがって、I r (p p y)₃は、E Z Fに置いたとき優勢な主ピークを有するはずである。図11に、I r (p p y)₃ : C B P層をN P Dの次に置いたとき、 $\lambda = 520 \text{ nm}$ におけるI r (p p y)₃ピークが $\lambda = 470 \text{ nm}$ における主F I r p i cピークと比べて強いことを示す。 $\lambda = 500 \text{ nm}$ におけるピークは、I r (p p y)₃からの発光と $\lambda = 500 \text{ nm}$ におけるF I r p i cサブピークとが複合したものである。I r (p p y)₃ : C B P層をB C P層の次に置いたとき、 $\lambda = 520 \text{ nm}$ におけるI r (p p y)₃ピークは $\lambda = 470 \text{ nm}$ における主F I r p i cピークと比べて低かった。したがって、発明者らは、E Z FがN P D : C B P界面に位置していたと考えている。したがって、本発明の好ましい実施形態では、白色光発光O L E Dの効率を改善するために、約8%の濃度のF I r p i c : C B P層をこの界面に置いた。各発光層について約10 nmの層厚さを有し、図9に示す順序で積層した本発明のこの好ましい実施形態の結果は、(0.31、0.35)のC I E座標を有していた。図12に素子の外部量子効率をその電流密度の関数として示す。ランベルト強度プロファイルを仮定し、最大外部量子効率 η_p を計算すると、15.8 Vで(4.0 ± 0.4)%に等しい η_p の値と(3.3 ± 0.3) lm/W又は(36000 ± 4000) cd/m²の光源効率が得られる。外部量子効率は、図12に示すように、対応する3桁の電流密度にわたって少なくとも3.0%であった。発明者らは、低い値の電流密度における外部効率が比較的に低いことは、電流漏洩が原因であった可能性があると考えているが、 $J > 10 \text{ mA/cm}^2$ と高い電流密度では、ロールオフは以前に三重項 - 三重項消滅に帰せられた。[M. A. バルド、C. アダチ及びS. R. フォレスト、Phys. Rev. 第B62巻、10967頁(2000年)] η_p の値はさらにより大きいと思われる。但し、試験した特定の実施形態は $\lambda = 550 \text{ nm}$ から $\lambda = 600 \text{ nm}$ までの間で低い発光レベルを有し、ルーメン数は $\lambda = 555 \text{ nm}$ でピーク値を有する明所視反応曲線に基づいている。

【0066】

本発明のこの実施形態において陰極に加えられた真空が破壊されたことも素子の効率の低下につながったと考えられる。その理由は、真空が破壊されることは、窒素雰囲気への曝露中に非発光性欠陥状態が導入される傾向があると思われるからである。発明者らは、製造工程を通して超高真空条件を用いることでさらに高い素子効率を予想している。製造の方法の好ましい実施形態において、超高真空環境の破壊なしに陰極層が蒸着される。

【0067】

素子3：ポリ(エチレンジオキシチオフエン)ポリ(スチレンスルホン酸)(P E D O T : P S S)をITO上で4000 rpmで40秒間回転させ、120 °で15分間焼成し、約40 nmの厚さを得た。蒸着は、30 nmの厚さの4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(-N P D)正孔輸送層(H T L)から開始した。素子3の場合、6重量%の青色発光リン光体であるイリジウム(I I I)ビス(4, 6-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N, C²)ピコリナート(F I r p i c)をドーブした主として電子伝導性ホスト4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル(C B P)の20 nmの厚さの層、続いて、赤色リン光体であるビス(2-(2'-ベンゾ[4, 5-a]チエニル)ピリジナト-N, C³)イリジウム(アセチルアセトナート)

($\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$)を8重量%ドーブした2nmの厚さのCBP層及び黄色リン光体であるビス(2-フェニルベンゾチオゾラト-N, $\text{C}^{2'}$)イリジウム(アセチルアセトナート)($\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$)を8重量%ドーブした2nmの厚さのCBP層からなる発光領域(EMR)を成長させた。BCPが、すべての素子上に蒸着され、正孔/励起子阻止及び電子輸送層(ETL)としての役割を果たす最後の有機層であった。有機層の蒸着後に、サンプルを蒸発チャンバーから N_2 を満たし、1ppm以下の H_2O 水及び O_2 を含むグローブボックスに移した。1mmの直径の開口部を有するマスクをサンプルに付けた後、サンプルを第2の真空チャンバー($<10^{-7}$ トル)に移し、マスクを通して陰極を蒸着した。陰極は、5nmの厚さのLiF層と続いて100nmのAlからなっていた。

10

【0068】

素子4：ポリ(エチレンジオキシチオフエン)ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)をITO上で4000rpmで40秒間回転させ、120℃で15分間焼成し、約40nmの厚さを得た。蒸着は、30nmの厚さの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(PPH-NPD)正孔輸送層(HTL)から開始した。素子4の場合、EMRは、6重量%の FIrpic をドーブしたCBPの20nmの厚さの層、続いて、3nmの厚さの2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)励起子阻止層及び8重量%の $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ をドーブした10nmの厚さのCBP層からなっていた。BCPが、すべての素子上に蒸着され、正孔/励起子阻止及び電子輸送層(ETL)としての役割を果たす最後の有機層であった。有機層の蒸着後に、サンプルを蒸発チャンバーから N_2 を満たし、1ppm以下の H_2O 水及び O_2 を含むグローブボックスに移した。1mmの直径の開口部を有するマスクをサンプルに付けた後、サンプルを第2の真空チャンバー($<10^{-7}$ トル)に移し、マスクを通して陰極を蒸着した。陰極は、5nmの厚さのLiF層と続いて100nmのAlからなっていた。

20

【0069】

三重項励起子の拡散の制御は、所望の色バランスを得るための手段である。三重項励起子は、一重項励起子よりも数桁長い寿命を有し、したがって、より長い拡散距離を有し、そのため、発光層の厚さを10nmより厚くすることができる。したがって、所望の発光色を実現するために、異なるリン光体をドーブした各層の厚さを、HTL/EMR界面で最初に生成した励起子のうちの適切な割合のものの再結合ゾーンとして機能するように調節することができる。

30

【0070】

そのような構造を設計するために、CBP三重項励起子拡散距離 L_D を最初に決定する。これは、図13に示す構造における30nmの厚さのCBP層内の $\text{facTris}(2\text{-フェニルピリジン})\text{Ir}(\text{ppy})_3$ リン光体ドーブ層の厚さ(d)を変化させることによって行う。次いで、種々の素子の効率を、全CBP領域に $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ をドーブした素子の効率と比較する。すなわち、位置 x と $x + \Delta x$ との間の励起子密度とその領域から放射される光の量との間の直線関係を仮定すると、CBP励起子密度は以下の式により緑色 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 発光と関連づけられる。

40

【0071】

【数1】

$$\eta(x) = \frac{\eta(30)(1 - e^{-d/L_D})}{(1 - e^{-d_0/L_D})}, \quad (1)$$

ここで、 $\eta(d)$ は厚さ d のドーブされたCBP層を有する素子の効率であり、 $\eta(30)$ は $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ をドーブされた $d_0 = 30\text{nm}$ の素子の効率である。我々は、図13のデータの式(1)へのカイ2乗適合(実線)を用いて、CBP三重項拡散距離として(

50

8.3 ± 1) を得た。

【0072】

ドーパントの濃度、励起子の生成が起こるHTL界面に対する種々の色領域の位置、各層の厚さを変化させることにより、そして、発光層間に励起子阻止層を挿入することにより、OLED発光のCIE座標を広い範囲にわたって調節することができる。しかし、我々は、より低い励起子エネルギーを有し、したがって、励起子を最も容易に捕捉するリン光体は励起子生成領域から最も遠い位置に置くべきであることを確認している。これにより、確実に励起子が発光領域全体に拡散することができ、所望の出力色バランスがもたらされる。図14に、層厚さ、リン光体ドーパ濃度、及びFIrpicドーパ領域とBtp₂Ir(acac)ドーパ領域との間への阻止層の挿入に対する素子3の電界リン光スペクトルの依存性を示す。すべてのスペクトルを400 ~ 800 cd/m²の輝度に対応する10 mA/cm²で記録した。

10

【0073】

図14に示す $\lambda = 472 \text{ nm}$ 及び $\lambda = 500 \text{ nm}$ でのFIrpic発光ピークは、Btp₂Ir(acac)及びBtp₂Ir(acac)ドーパ層を2 nmに減少させ、また、FIrpic層を20 nmに増加させたとき、 $\lambda = 620 \text{ nm}$ でのBtp₂Ir(acac)発光と比べて増加する。その理由は、励起子の総数のうちのより大きい割合の数の励起子がFIrpic層に拡散し、このいくぶん効率の低いドーパントからの発光に利用可能になるためである。しかし、FIrpic発光は、FIrpicドーパ層の厚さが30 nmを超えた場合に、Btp₂Ir(acac)発光と比べて増加しない。これは、FIrpic発光がFIrpic層の厚さの増加とともに他のすべてのリン光体発光と比較して増加し続けるはずであるので、Ir(ppy)₃を用いて測定したCBP三重項の拡散プロファイルで認められるように、励起子生成ゾーン(EFZ)がHTL/EMR界面ではないことを示唆している。WOLEDにおけるEFZの正確な位置は、色バランスについて考察したいいくつかの変数によって変化する可能性があるので、確定することは困難である。

20

【0074】

色バランス(特に、青色発光の増強)は、素子4におけるFIrpic及びBtp₂Ir(acac)ドーパ層間に薄いBCP正孔/励起子阻止層を挿入することにより改善することができる。この層は、FIrpicドーパ層から陰極への正孔の流れを阻止し、それにより、より多くの励起子がFIrpic層中で生成させ、FIrpicドーパ層における生成後に励起子が陰極に向かって拡散することを妨げる。これらの2つの作用がBtp₂Ir(acac)と比べてFIrpic発光を増加させる。

30

【0075】

$\lambda = 563 \text{ nm}$ での主Btp₂Ir(acac)発光ピークは、主Btp₂Ir(acac)ピークと重複している $\lambda = 600 \text{ nm}$ での副ピークと容易に識別できる(図14)。Btp₂Ir(acac)のドーパ濃度が8重量%から1重量%に低下したとき、また、層の厚さが10 nmから2 nmに減少したとき、 $\lambda = 563 \text{ nm}$ でのピークは低下する。1重量% Btp₂Ir(acac)では、ホストのフェスター(Foster)移動半径(約30 Å)内にゲスト分子が少ないため、ホスト分子とゲスト分子との間の三重項励起子の移動が妨げられ、Btp₂Ir(acac)発光の割合が比例して低くなる。式(1)により記述される励起子濃度プロファイルにおいて、ドーパントはより厚いドーパ領域においてより多くのCBP励起子を捕捉するので、 $(2) < (10)$ である。したがって、2 nmの厚さのBtp₂Ir(acac)ドーパ層からの発光は、CBP励起子の捕捉がより少ないので、10 nmの厚さの層よりも低いはずである。

40

【0076】

素子3及び4のエレクトロルミネセントスペクトルを図15で比較する。素子4では $\lambda = 520 \text{ nm}$ と $\lambda = 600 \text{ nm}$ との間の発光はほとんど存在しないのに対して、素子3はこの領域におけるBtp₂Ir(acac)からの有意に大きい発光を有している。素子3ではスペクトルの黄色領域が増加しているため、素子4と比べて、CRIが50から83

50

に増加し、CIEが(0.35、0.36)から(0.37、0.40)に変化している。すべての素子のx及びy CIE座標は、60～20000 cd/m²の範囲の輝度に対応する1 mA/cm²～500 mA/cm²の範囲において変動が10%未満である。

【0077】

ディスプレイからの白色のヒトの知覚はスペクトルの黄色領域における発光の欠如の影響を受けないので、素子4はパネル型ディスプレイに有用である。理論的には、CBPにドーブされたFIRPICとBtp₂Ir(acac)により得ることができる最良の白色は(0.33、0.32)であり、これは素子4の(0.35、0.36)に近い。CRIが83である素子3は、パネル型ディスプレイに用いることができるが、このように高いCRI値では、物体は昼光条件のもとにあるように見えるので、照明の光源としても用いることができる。素子4のCRIは、理論的には88の最大値まで改善することができるが、そのような最適化された素子のCIEは(0.47、0.40)である。ドーブ層の追加によっても、ヒトの眼が最高の明所視効率を有する黄色発光を増強することにより、また、FIRPICよりも高い η_{ext} を有するBtp₂Ir(acac)の使用により、素子4の効率が素子3と比べて改善される。

【0078】

我々は、ランベルト強度プロファイルを仮定し、図15の挿入図に示す電流密度 - 電圧特性を用いて、 η_{ext} 、 η_p (図16に示す)及び輝度を計算した。表2に素子3及び4の結果を示す。ここで、 η_{ext}^3 は3桁の電流密度にわたって3.0%であり、 η_{ext} は最大値に増加した後、高い電流密度で低下することが認められる。最初の低い η_{ext} はおそらく電流漏洩に起因すると思われるが、高電流密度($J > 10 \text{ mA/cm}^2$)では低下は以前に三重項 - 三重項消滅に帰せられた。素子3は14 Vで31000 cd/m²の最大輝度を達成し、素子4は13.4 Vで30000 cd/m²を発光する。

【0079】

陰極領域を定めるために必要な真空の破壊は、大気への曝露に起因する非発光性欠陥状態が導入されるため、すべてのリン光体WOLEDの効率を制限している。CBPとFIRPICとの間の励起子の移動は、この材料系の吸熱過程特性により、欠陥に対して特に敏感である。したがって、素子全体を高真空下で成長させるならば、さらに高い効率のWOLEDを期待することができる。

【0080】

当業者は、本明細書に記載し、例示した本発明の実施形態の様々な変更形態を認識し得るが、本発明は、これらの変更形態を含み、本明細書に含まれる実施例に限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】本発明によるOLED構造の一実施形態の概略図である。

【図2】本発明の一実施形態における電流密度の関数としての外部量子効率及び光源効率を示すグラフである。

【図3】本発明の一実施形態における波長の関数としてのエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフである。

【図4】本発明の一実施形態の電圧の関数としての電流密度を示すグラフである。

【図5】本発明によるOLED構造の他の実施形態の概略図である。

【図6】本発明によるOLED構造の他の実施形態のエネルギーレベルの概略図である。

【図7】図6に示す構造に従って製造した3つの素子の(a)エレクトロルミネセンススペクトル対波長並びに(b)量子効率及び光源効率対電流密度を示すグラフである。

【図8】図9に示す素子構造の実施形態による(a)ITO層の上のPEDOT:PSS層の存在下及び非存在下での量子効率及び光源効率対電流密度並びに(b)ITO層の上のPEDOT:PSS層の存在下及び非存在下での電流密度を示すグラフである。

【図9】本発明の一実施形態における素子構造を示す図である。

【図10】すべてのリン3発光領域、すなわちCBP中にドーブされたFIRPIC、I

10

20

30

40

50

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 及び $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ を用いた白色OLEDを含む本発明の一実施形態におけるエネルギーレベル図である。励起子生成ゾーンはNPD/CBP界面にあり、励起子が励起子阻止BCP層に向かって拡散することが示されている。

【図11】FIRPIC及び $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ドープ領域の位置を交換した類似の素子構造を有する、図9に示す本発明の実施形態及び本発明の他の実施形態におけるエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフである。520nmにおける主 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ピークは、NPD/CBP界面に存在する励起子生成ゾーン側の位置に $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を有する素子で有意に高い。500nmにおけるピークは $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ によるものであり、副ピークはFIRPICによるものである。 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ピークは、620nm及び675nmにある。

10

【図12】CIE座標(0.31、0.35)及び図9に示す素子構造を有する本発明の一実施形態における電力及び外部量子効率を示すグラフである。最大外部量子効率 η_p 及び光源効率はそれぞれ $(4.0 \pm 0.4)\%$ 、 $(3.3 \pm 0.3) \text{ lm/W}$ 及び $(36000 \pm 4000) \text{ cd/m}^2$ である。

【図13】 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ をドープした300ÅのCBPを含む素子と比較した、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ をドープした300ÅのCBPを含む素子の相対効率を示すグラフである。実線は、式(2)への各点のカイ2乗適合である。この適合から、CBP三重項拡散距離 $(83 \pm 10) \text{ Å}$ が得られた。挿入図は、CBP中の三重項励起子濃度を探索するために用いた素子構造。

【図14】素子3における層厚さ、ドーパント濃度並びにFIRPIC及び $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ドープ層間への励起子/正孔阻止層の挿入によるエレクトロルミネセンススペクトルの 10 mA/cm^2 における変化を示すグラフである。

20

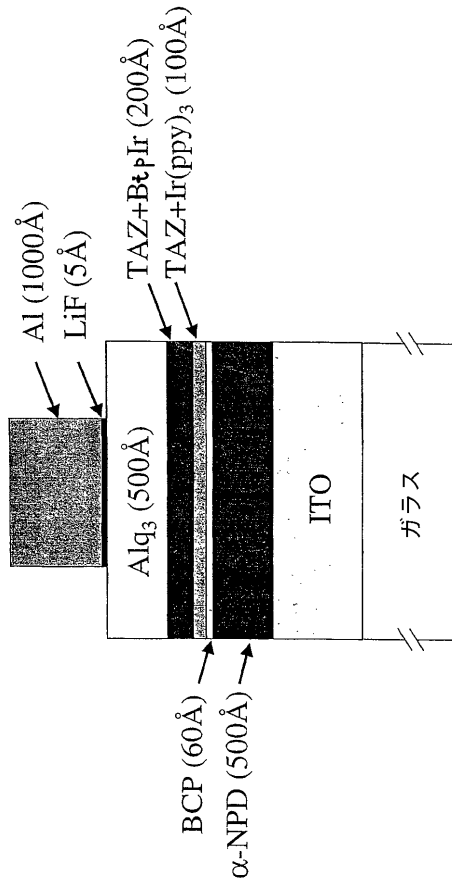
【図15】 10 mA/cm^2 における素子3及び4のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフである。挿入図は、素子3及び4の電流密度対電圧特性。

【図16】素子3及び4の電力及び外部量子効率対電流密度を示すグラフである。

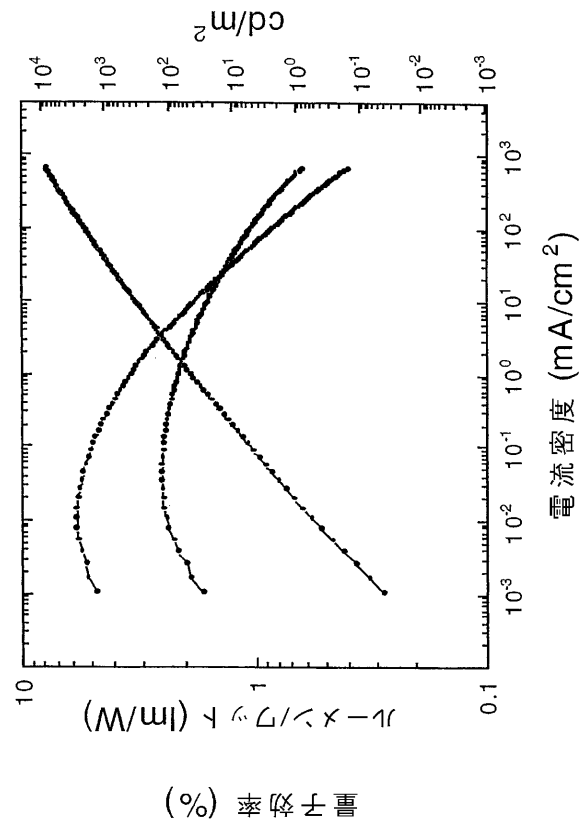
【図17】 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、FIRPIC、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 及び $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ の化学構造図である。

素子構造

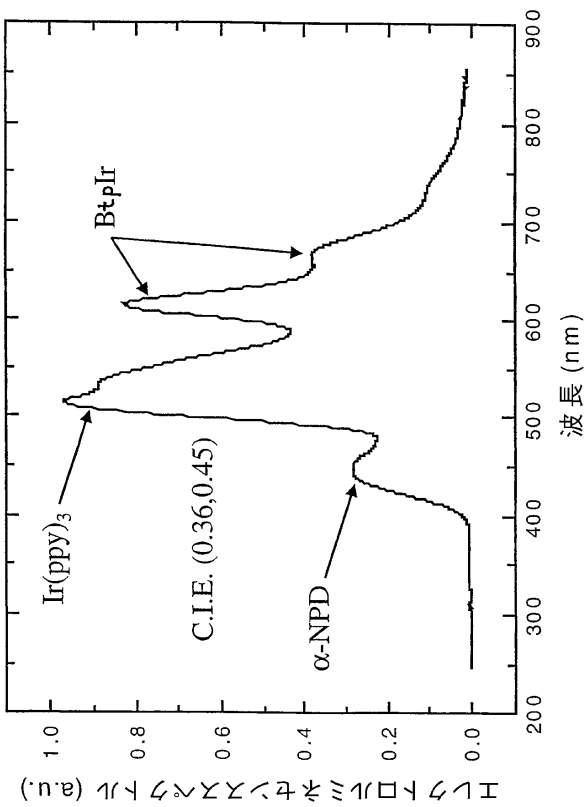
【図1】



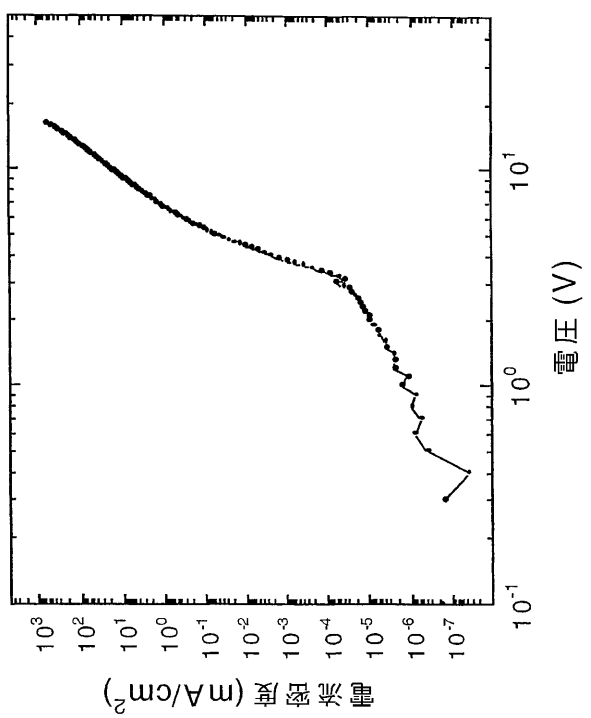
【図2】



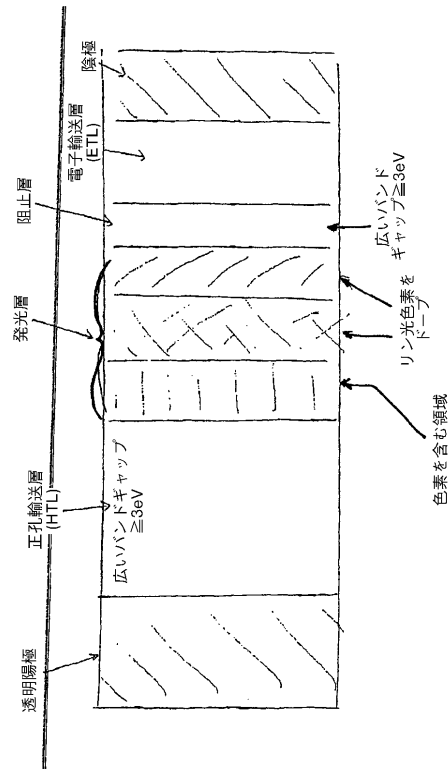
【図3】



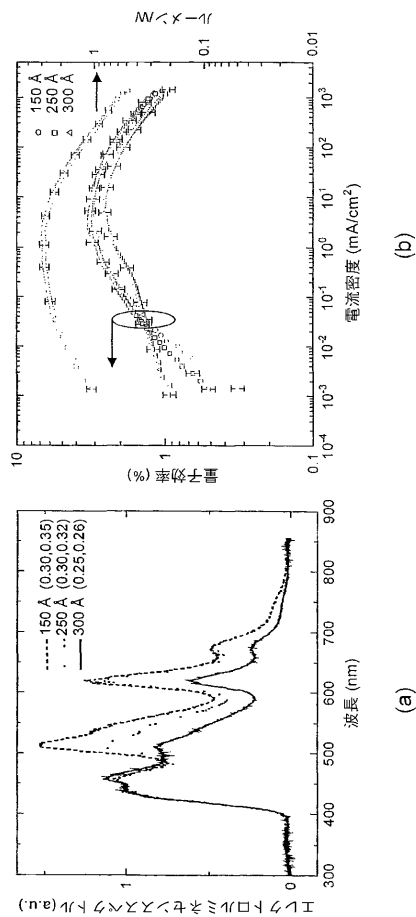
【図4】



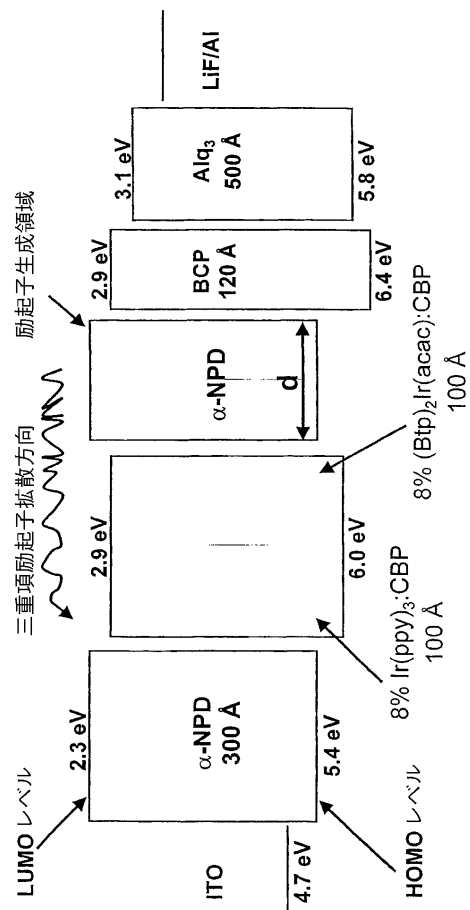
【図 5】



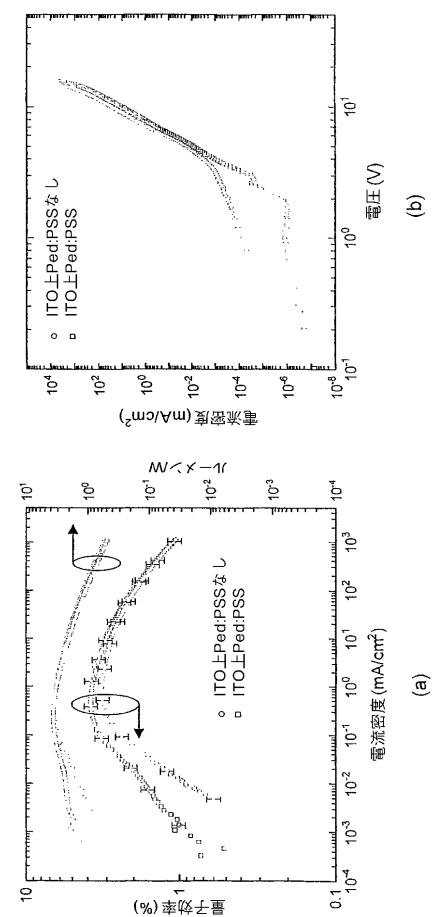
【図 7】



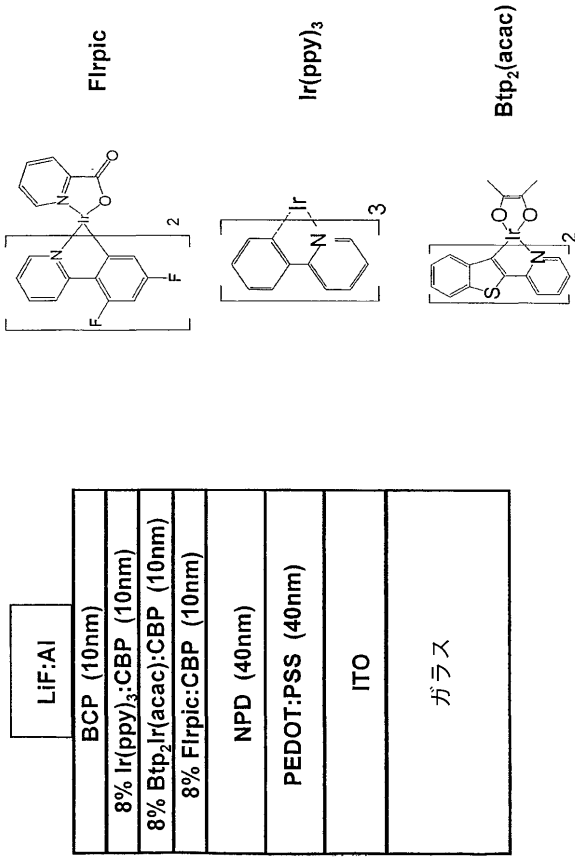
【図 6】



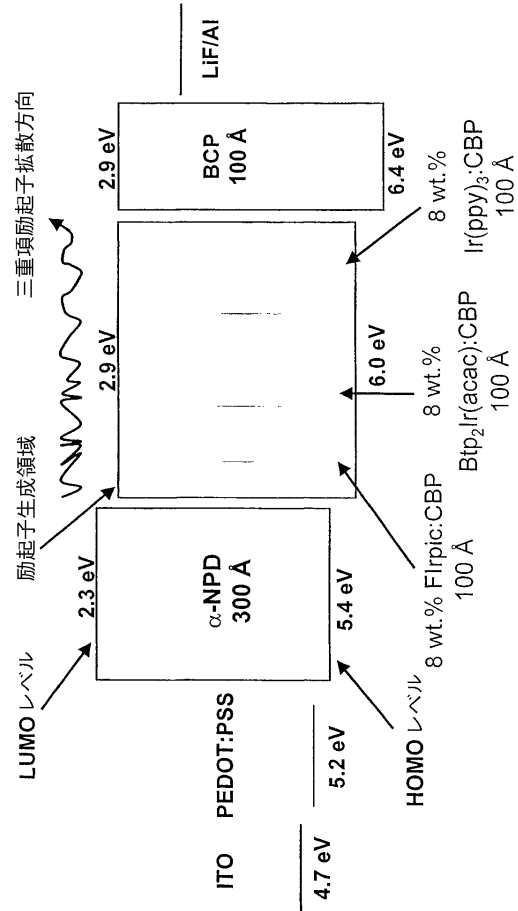
【図 8】



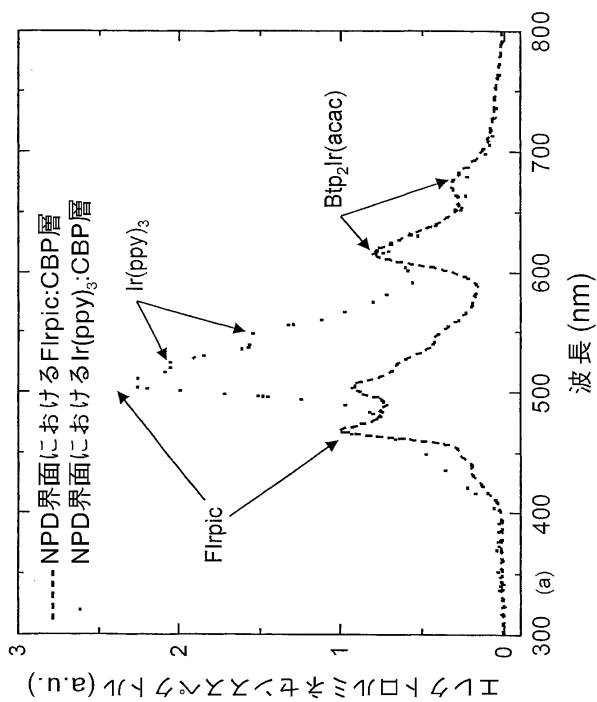
【図9】



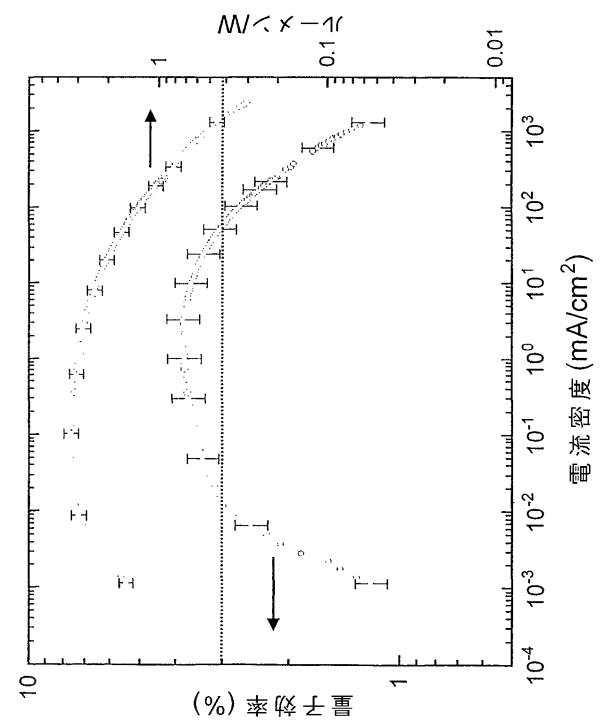
【図10】



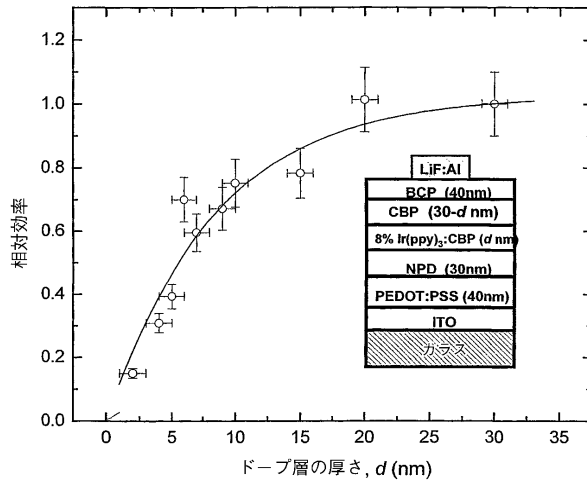
【図11】



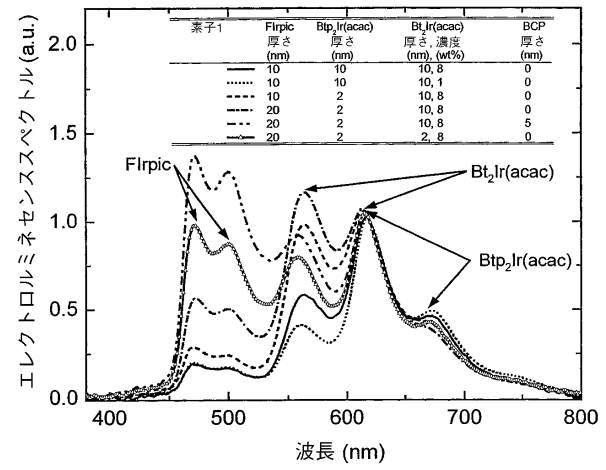
【図12】



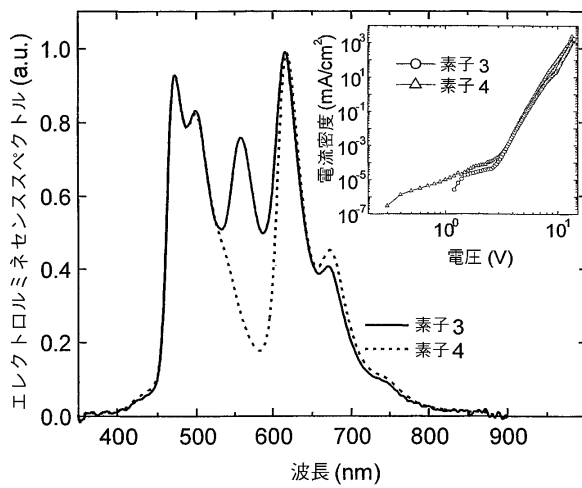
【図 13】



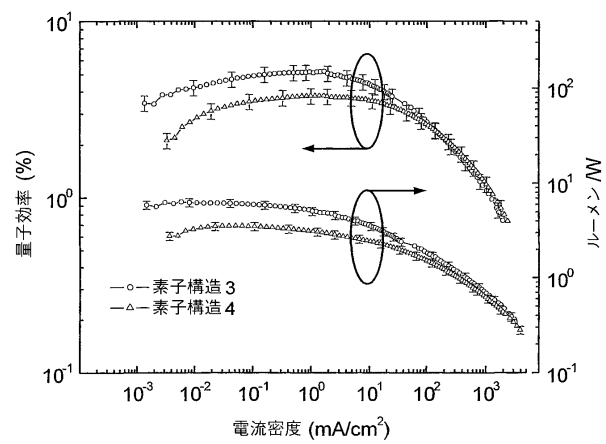
【図 14】



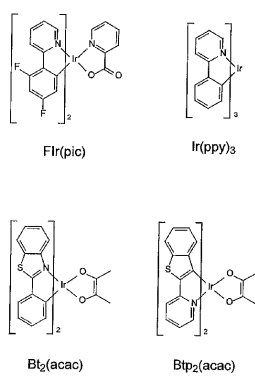
【図 15】



【図 16】



【図 17】
Figure 17.



フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74)代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ダンドレイド、ブライアン

アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリンストン、 ファカルティールード、ヒッペン 5キ
ュー

(72)発明者 トンプソン、マーク、イー

アメリカ合衆国 カリフォルニア、アナハイム、 ペPPER クリーク ウェイ 4 4 4 7

(72)発明者 フォレスト、スティーブン、アール

アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリンストン、 ハント ドライブ 1 4 8

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開2002-324673(JP,A)

特開2000-182768(JP,A)

特開2001-052870(JP,A)

国際公開第00/070655(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50