

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2005-531915
(P2005-531915A)

(43) 公表日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

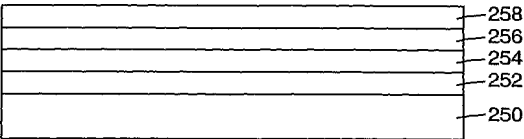
(51) Int.Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)	
H 0 5 B	33/22	H O 5 B 33/22	D	3 K O O 7
H 0 5 B	33/02	H O 5 B 33/02		
H 0 5 B	33/10	H O 5 B 33/10		
H 0 5 B	33/12	H O 5 B 33/12	E	
H 0 5 B	33/14	H O 5 B 33/14	A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)				
(21) 出願番号	特願2004-532564 (P2004-532564)		(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成15年5月7日 (2003. 5. 7)			スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月22日 (2004. 12. 22)			ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/014466			アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 4 4 -
(87) 国際公開番号	W02004/021463			1 0 0 0, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成16年3月11日 (2004. 3. 11)			センター
(31) 優先権主張番号	10/183, 717		(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成14年6月26日 (2002. 6. 26)			弁理士 青山 稔
(33) 優先権主張国	米国 (US)		(74) 代理人	100088801
				弁理士 山本 宗雄
			(74) 代理人	100122297
				弁理士 西下 正石
最終頁に続く				

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス・デバイス用のバッファ層、並びに製造および使用方法

(57) 【要約】

有機エレクトロルミネセンス・デバイスを、電極、発光層、およびバッファ層を含む多重層で形成することができる。発光層は、発光材料を含む。バッファ層は、電極と発光層との間に配置され、かつ電極および発光層と電気的に通じており、トリアリールアミン正孔輸送材料および電子受容体材料を含む。バッファ層には、場合により、1つもしくはそれ以上の、a) 高分子バインダ、b) 色変換材料、および、c) 光散乱粒子が含まれる。バッファ層はまた、複数のトリアリールアミン部分を有する高分子正孔輸送材料を使用して形成することができる。

。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極、

発光材料を含んでなる発光層、並びに、

前記電極と前記発光層との間に配置され、かつ前記電極および前記発光層と電気的に通じているバッファ層、

を含んでなるエレクトロルミネセンス・デバイスであって、前記バッファ層が、高分子バインダ、前記高分子バインダ中に配置されたトリアリールアミン正孔輸送材料、および、前記高分子バインダ中に配置された電子受容体材料を含んでなる、エレクトロルミネセンス・デバイス。

10

【請求項 2】

前記バッファ層が、前記高分子バインダ中に配置された色変換材料をさらに含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 3】

前記バッファ層が、前記高分子バインダ中に配置された複数の光散乱粒子をさらに含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 4】

前記トリアリールアミン正孔輸送材料が、ポリマーを含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 5】

前記バッファ層の前記高分子バインダが、架橋されている、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

20

【請求項 6】

前記バッファ層が、架橋剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 7】

前記高分子バインダが、電荷輸送ポリマーを含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 8】

前記高分子バインダが、イオン性部分を含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

30

【請求項 9】

前記電極がアノードであり、前記エレクトロルミネセンス・デバイスが、前記発光層と電気的に通じているカソードをさらに含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 10】

前記バッファ層と前記発光層の間に配置された正孔輸送層をさらに含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 11】

電極、

発光材料を含んでなる発光層、並びに、

前記電極と前記発光層との間に配置され、かつ前記電極および前記発光層と電気的に通じているバッファ層、

を含んでなるエレクトロルミネセンス・デバイスであって、前記バッファ層が、(a) 複数のトリアリールアミン部分を含んでなる高分子正孔輸送材料、および、(b) 前記高分子正孔輸送材料中に配置された電子受容体材料を含んでなる、エレクトロルミネセンス・デバイス。

40

【請求項 12】

前記バッファ層が、前記高分子バインダ中に配置された色変換材料をさらに含んでなる、請求項 11 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

50

【請求項 13】

前記バッファ層が、前記高分子バインダ中に配置された複数の光散乱粒子をさらに含んでなる、請求項 11 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 14】

前記高分子正孔輸送材料が、複数のトリアリールアミン部分の少なくとも一部が主鎖中に配置された状態で主鎖を含んでなる、請求項 11 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 15】

前記高分子正孔輸送材料が主鎖を含んでなり、前記複数のトリアリールアミン部分が、前記主鎖から延在している側基である、請求項 11 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。 10

【請求項 16】

前記バッファ層の前記高分子正孔輸送材料が、架橋されている、請求項 11 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 17】

前記バッファ層が、架橋剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 18】

電極、

発光材料を含んでなる発光層、並びに、 20

前記電極と前記発光層との間に配置され、かつ前記電極および前記発光層と電気的に通じているバッファ層、

を含んでなるエレクトロルミネセンス・デバイスであって、前記バッファ層が、トリアリールアミン正孔輸送材料、前記トリアリールアミン正孔輸送材料中に配置された色変換材料、および、前記トリアリールアミン正孔輸送材料中に配置された電子受容体材料を含んでなる、エレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 19】

前記バッファ層が、前記高分子バインダ中に配置された複数の光散乱粒子をさらに含んでなる、請求項 18 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 20】

前記トリアリールアミン正孔輸送材料が、ポリマーである、請求項 18 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。 30

【請求項 21】

前記色変換材料が、色素材料を含んでなる、請求項 18 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 22】

前記色変換材料が、前記発光層の前記発光材料から発生した光を吸収するように構成され、かつ配列された、請求項 18 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 23】

前記色変換材料が、前記発光層の前記発光材料から発生した光を吸収した後に再発光するように構成され、かつ配列された、請求項 18 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。 40

【請求項 24】

前記色変換材料が、無機または有機金属の材料を含んでなる、請求項 18 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 25】

電極、

発光材料を含んでなる発光層、並びに、

前記電極と前記発光層との間に配置され、かつ前記電極および前記発光層と電気的に通じているバッファ層、 50

を含んでなるエレクトロルミネセンス・デバイスであって、前記バッファ層が、トリアリアルアミン正孔輸送材料、前記トリアリアルアミン正孔輸送材料中に配置された複数の光散乱粒子、および、前記トリアリアルアミン正孔輸送材料中に配置された電子受容体材料を含んでなる、エレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 26】

前記複数の光散乱エレクトロルミネセンス・デバイスが、無機材料を含んでなる、請求項 25 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 27】

エレクトロルミネセンス・デバイスを製造する方法であって、
電極を形成するステップと、
高分子バイнда、トリアリアルアミン正孔輸送材料、および電子受容体材料を含んでなるバッファ層を、溶液から前記電極の上にコーティングするステップと、
前記バッファ層の上に発光層を配置するステップと、
を含んでなり、前記電極、バッファ層、および発光層が電気的に通じており、前記発光層が発光材料を含んでなる、方法。

10

【請求項 28】

前記バッファ層の上に前記発光層を配置するステップの前に、前記バッファ層の上に正孔輸送層を配置するステップをさらに含んでなる、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

エレクトロルミネセンス・デバイスを製造する方法であって、
ドナー基板上に正孔注入転写層を形成するステップであって、前記バッファ層がトリアリアルアミン正孔輸送材料および電子受容体材料を含んでなるステップと、
レセプタ基板上に電極を形成するステップと、
前記バッファ層の一部を前記レセプタ基板の上に、前記電極と電気的に通じた状態に選択的に熱転写するステップと、
前記レセプタ基板の上に選択的に熱転写された前記バッファ層の前記部分の上に発光層を配置するステップと、
を含んでなる、方法。

20

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

30

【0001】

有機エレクトロルミネセンス・デバイス(OEL)は、有機物の層を含み、そのうちの少なくとも1つは、電荷を伝導することができる。有機エレクトロルミネセンス・デバイスの例には、有機発光ダイオード(OLED)が含まれる。しばしばランプと呼ばれる特定のOELデバイスは、それらの薄いプロファイル、低重量、および低駆動電圧のため、電子メディアに使用するのに望ましい。OELデバイスは、例えば、照明への応用、グラフィックスのバックライティング、画素化したディスプレイ、および大容量発光型グラフィックスなどの応用分野では潜在的用途を有する。

【0002】

OELデバイスは、通常有機発光素子層、および場合により1つもしくはそれ以上の電荷輸送層を含み、その全てが2個の電極、すなわちカソードとアノードの間にはさま込まれる。電荷キャリアである電子および正孔は、それぞれカソードおよびアノードから注入される。電子は負に帯電した原子の粒子であり、正孔は、あたかもそれらが正に帯電した粒子であるかのように振る舞う空電子のエネルギー状態である。電荷キャリアは、発光体層に移動し、そこでそれらが結合して光を放つ。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

この基本的なOELデバイス構造を改変して、デバイスの1つもしくはそれ以上の電氣的、化学的、または物理的な特性を改善する、または強化することができる。かかる改変

50

は、1つもしくはそれ以上の基本的な層の付加または改変を含むことができる。

【課題を解決するための手段】

【0004】

一般に、本発明は、有機エレクトロルミネセンス・デバイス、有機エレクトロルミネセンス・デバイスを含む物品、並びに、有機エレクトロルミネセンス・デバイスおよび物品の製造および使用方法に関する。

【0005】

一実施形態は、電極、発光層、およびバッファ層を含むが、これらに限らない多重層を有するエレクトロルミネセンス・デバイスである。発光層には、発光材料が含まれる。バッファ層は、電極と発光層との間に配置され、かつ電極および発光層と電気的に通じており、トリアリールアミン正孔輸送材料および電子受容体材料が含まれる。バッファ層には、場合により1つもしくはそれ以上の、a) 高分子バインダ、b) 色変換材料、および、c) 光散乱粒子が含まれる。

10

【0006】

別の実施形態は、エレクトロルミネセンス・デバイスの製造方法である。この方法には、電極を形成するステップと、バッファ層を溶液から電極の上にコーティングするステップと、バッファ層の上に発光層を配置するステップとが含まれる。電極、バッファ層、および発光層は、電気的に通じている。発光層には、発光材料が含まれる。バッファ層には、トリアリールアミン正孔輸送材料および電子受容体材料が含まれる。場合により、バッファ層には、1つもしくはそれ以上の、a) 高分子バインダ、b) 色変換材料、および、c) 光散乱粒子が含まれる。

20

【0007】

さらに別の実施形態は、電極、発光層、およびバッファ層を含むが、これらに限らない多重層を有するエレクトロルミネセンス・デバイスである。発光層には、発光材料が含まれる。バッファ層は、電極と発光層の間に配置され、かつ電極および発光層と電気的に通じている。バッファ層には、(a) トリアリールアミン部分を有する高分子正孔輸送材料、および、(b) 電子受容体材料が含まれる。場合により、バッファ層には、1つもしくはそれ以上の、a) 色変換材料、および、b) 光散乱粒子が含まれる。

【0008】

別の実施形態は、エレクトロルミネセンス・デバイスの製造方法である。この方法には、電極を形成するステップと、溶液からバッファ層を電極の上にコーティングするステップと、バッファ層の上に発光層を配置するステップとが含まれる。電極、バッファ層、および発光層は、電気的に通じている。発光層には、発光材料が含まれる。バッファ層には、(a) トリアリールアミン部分を有する高分子正孔輸送材料、および、(b) 電子受容体材料が含まれる。場合により、バッファ層には、1つもしくはそれ以上の、a) 色変換材料、および、b) 光散乱粒子が含まれる。

30

【0009】

上記本発明の要約は、開示した個々の実施形態、または本発明のあらゆる実施を記載することを意図していない。以下の図および詳細な説明が、これらの実施形態をより詳しく例証する。

40

【0010】

本発明は、添付図面と関連した本発明の様々な実施形態の次の詳細な説明を考慮して、より完全に理解することができる。

【0011】

本発明は様々な改変および代替形態に影響を受けやすいが、その詳細は、図面中の実施例によって示され、詳述することになろう。しかし、その趣旨は、本発明を記載した具体的な実施形態に制限すべきではないことを理解すべきである。それどころか、その趣旨は、本発明の範囲内に入る全ての改変、均等物、および代替物を含むべきである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

50

本発明は、エレクトロルミネセンス・デバイス、エレクトロルミネセンス・デバイスを含む物品、並びに、エレクトロルミネセンス・デバイスおよび物品の製造方法および使用方法に適用できると考えられる。具体的には、本発明は、トリアリールアミン材料および電子受容体材料を有するバッファ層を含む有機エレクトロルミネセンス・デバイス、有機エレクトロルミネセンス・デバイスを含む物品、並びに、有機エレクトロルミネセンス・デバイスおよび物品の製造方法および使用方法を対象とする。画素化および非画素化エレクトロルミネセンス・ディスプレイ、バックライト、および他の照明素子が、有機エレクトロルミネセンス・デバイスを含むことができるいくつかの物品の例である。本発明はそれほど限定されないが、本発明の様々な態様の評価は、以下に提供される実施例の議論を通じて得られることになる。

10

【0013】

有機エレクトロルミネセンス・デバイスは、有機発光材料を含むエレクトロルミネセンス・デバイスを指す。発光材料には、例えば、小分子(SM)発光体、SMドーブしたポリマー、発光ポリマー(LEP)、ドーブしたLEP、ブレンドしたLEP、またはこれらの材料の任意の組合せが含まれ得る。この発光材料は、単独で、または、例えば、有機エレクトロルミネセンス・デバイスにおいて機能性もしくは非機能性である、バインダ、色変換材料、および散乱材料を含めて、任意の他の有機もしくは無機材料と組み合わせて提供することができる。

【0014】

R. H. フレンド(Friend)らは(「共役ポリマーにおけるエレクトロルミネセンス(Electroluminescence in Conjugated Polymers)」ネイチャー(Nature)、397、1999、121、参照により本明細書に援用される)、エレクトロルミネセンスの一つのメカニズムを、「一方の電極からの電子と他方の電極からの正孔の注入、反対に帯電したキャリアの捕捉(いわゆる再結合)、および、この再結合過程によって生成した励起状態の電子正孔状態(エキシトン)の発光失活。」を含むものとして述べた。

20

【0015】

エレクトロルミネセンス・デバイス構造の例として、図1は、素子層110および基板120を含む有機エレクトロルミネセンス・デバイス100を示す。他の任意の適切なデバイス素子もまた、デバイス100に含まれ得る。場合により、追加の光学素子、あるいは、電子ディスプレイ、デバイス、またはランプの用途に適切な他のデバイスを、任意選択の素子130によって示されるように、ディスプレイ100と視聴者位置140との間に設けることができる。

30

【0016】

基板120は、エレクトロルミネセンス・デバイス応用に適切な任意の基板でよい。例えば、基板120には、ガラス、クリアなプラスチック、または可視光に対し実質的に透明な他の適切な材料が含まれ得る。適切なプラスチック基板の例には、ポリオレフィン類、ポリエーテルスルホン類、ポリカーボネート類、ポリエステル類、およびポリアリレート類などのポリマーからできているものが含まれる。基板120はまた、例えばステンレス鋼、結晶質シリコン、ポリシリコン等の可視光に対して不透明体であってもよい。エレクトロルミネセンス・デバイス中のいくつかの材料は、酸素または水への曝露に起因する損傷に特に影響を受けやすいことがあるので、基板120は、十分な環境障壁を備えるか、あるいは、十分な環境障壁をもたらす1つもしくはそれ以上の層、コーティング、またはラミネートを備えることが好ましい。

40

【0017】

基板120はまた、エレクトロルミネセンス・デバイスおよびディスプレイに適切なデバイスまたは素子、例えば、トランジスタアレイおよび他の電子デバイス；色フィルタ、偏光子、波長板、ディフューザ、および他の光学的デバイス；絶縁体、バリヤー・リブ(barrier ribs)、ブラック・マトリックス(black matrix)、マスクワーク(mask works)、および他のこの種の素子；並びにこれらの類

50

似物をいくつでも含むことができる。一般に、１個もしくはそれ以上の電極が、基板１２０の上にコーティングされ、堆積され、パターン化され、またはそうでない場合は配置され、その後、残りの層、または、素子層１１０のエレクトロルミネセンス・デバイスの層を形成する。光透過基板１２０が使用され、有機エレクトロルミネセンス・デバイスが下部発光する場合、基板１２０と発光材料の間に配置される電極は、光に対して実質的に透明であることが好ましい。例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）、相当数の他の任意の半透明もしくは透明導電性酸化物もしくは窒化物、または、半透明もしくは透明金属などの透明導電性電極を使用することができる。

【００１８】

素子１３０は、エレクトロルミネセンス・デバイス１００の用途に適切な任意の素子または素子の組合せでよい。例えば、デバイス１００がバックライトである場合、素子１３０はLCDモジュールでよい。LCDモジュールとバックライト・デバイス１００の間に、１個もしくはそれ以上の偏光子または他の素子、例えば、吸収または反射クリーンアップ偏光子を備えてもよい。あるいは、デバイス１００それ自体が情報表示である場合、素子１３０は、１個もしくはそれ以上の、偏光子、波長板、タッチパネル、反射防止コーティング、耐汚れコーティング、映写スクリーン、輝度向上フィルム、散乱フィルム、光抽出フィルム、屈折率傾斜フィルム、または、他の光学素子、コーティング、ユーザー・インタフェース機器もしくはその他同種のものを含むことができる。

【００１９】

示されたもののようないくつかの実施形態では、素子層１１０には、視聴者位置１４０の方へ基板を経由して発光する１個もしくはそれ以上のエレクトロルミネセンス・デバイスが含まれる。視聴者位置１４０は、それが、実際のヒト観察者、スクリーン、光学的素子、電子的デバイス、またはその他同種のものかどうかに関係なく、一般的に放出光の目的とする転送先を示すために使用される。他の実施形態（図示せず）では、素子層１１０は、基板１２０と視聴者位置１４０の間に配置される。例えば、基板１２０が、素子層１１０によって発光された光を透過する場合、および、透明導電性電極が、デバイスの発光層と基板の間のデバイスに配置される場合、図１に示されるデバイス構成（「下部発光」と呼ぶ）を使用することができる。例えば、基板１２０が、素子層によって発光された光を透過するまたはしない場合、および、基板とデバイスの発光層の間に配置された電極が、デバイスによって発光された光を透過しない場合、逆にした構成（「上部発光」と呼ぶ）を使用することができる。さらに他の実施形態では、デバイスは、上部および下部から発光することができ、その場合には、両方の導電性電極は、透明または半透明であることが好ましい。

【００２０】

素子層１１０は、任意の適切な方法で配列される１個もしくはそれ以上のエレクトロルミネセンス・デバイスを含むことができる。例えば、ランプ応用では（例えば、液晶ディスプレイ（LCD）モジュールをバックライトで照らす）、素子層１１０を、所期の全体のバックライト領域をまたがる単一のエレクトロルミネセンス・デバイスで構成することができる。あるいは、他のランプ応用では、素子層１１０を、同時にアクティブにできる、密接した複数のエレクトロルミネセンス・デバイスで構成することができる。例えば、発光体がアクティブになったとき、素子層１１０が白色光を発光しているように見えるように、比較的小さくてかつ密接した赤・緑・青の発光素子を、共通電極間にパターン化することができる。バックライト応用の他の構成もまた、企図されている。

【００２１】

直接表示または他のディスプレイ応用では、素子層１１０が、同じまたは異なる色を発光する、独立してアドレス可能な複数のエレクトロルミネセンス・デバイスを含むことが望ましい場合がある。それぞれのデバイスは、画素化した（pixelated）ディスプレイの別々の画素または別々のサブ画素（例えば高解像度ディスプレイ）、セグメントに分けられたディスプレイの別々のセグメントまたはサブ・セグメント（例えば低情報量ディスプレイ）、あるいは、別々のアイコン、アイコンの一部、またはアイコン用ラン

10

20

30

40

50

ブ（例えば表示器応用）を意味することができる。

【0022】

少なくともいくつかの場合に、エレクトロルミネセンス・デバイスには、カソードとアノードの間にはさみ込まれる1つもしくはそれ以上の適切な材料の薄層が含まれる。アクティブになったとき、電子がカソードからこの層に注入され、正孔がアノードからこの層に注入される。注入された電荷が反対に帯電した電極の方へ移動するとき、電荷が再結合して、電子正孔対を形成することができ、それは通常エキシトンと呼ばれる。一般にエキシトン（*exciton*）が形成されるデバイスの領域を、再結合ゾーンと呼ぶことがある。これらのエキシトンまたは励起状態の化学種は、それらが基底状態に戻って失活するとき、光の形のエネルギーを放出することができる。

10

【0023】

例えば、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、正孔障壁層、電子障壁層、バッファ層などの、他の層もまた、エレクトロルミネセンス・デバイスに存在することができる。さらに、例えば、エレクトロルミネセンス材料によって放出された光の色を別の色に変換する光ルミネセンス材料が、エレクトロルミネセンス中に、またはエレクトロルミネセンス・デバイスの他の層中に存在することができる。層状のエレクトロルミネセンス・デバイスの電子的な特性、および振る舞いを変更する、または調整するために、例えば、所望の電流/電圧応答、所望のデバイス効率、所望の色、所望の輝度、所望のデバイス寿命、またはこれらの特徴の所望の組合せなどの、1つもしくはそれ以上の特徴を達成するために、これらのおよび他のこの種の層および材料を使用することができる。

20

【0024】

図2、3、および4は、異なるエレクトロルミネセンス・デバイス構成の例を示す。ここでは、類似の素子には同じ参照番号を付与した。それぞれの構成には、基板250、アノード252、バッファ層254、発光層256、およびカソード258が含まれる。図3および4の構成にはまた、バッファ層254と発光層256の間に正孔輸送層260が含まれる。これに替えてまたは追加として、正孔輸送層（図示せず）を、アノードとバッファ層の間に配置する場合がある。図4の構成には、電子輸送または電子注入層262が含まれる。基板250は、図1の基板120に関して議論した材料のいずれかで製作することができる。場合により、また、正孔注入層、電子注入層、またはその両方を追加することができる、あるいは、正孔輸送層260を取り除くことができる。いくつかの実施形態では、バッファ層254は、少なくとも部分的に、正孔注入層または正孔輸送層としての働きをする。さらに、図2、3、および4に示した層のいずれも、単一の材料層、または同じもしくは異なる材料の多重層を使用して形成することができる。それぞれの層の材料は、単一の化合物または2種以上の異なる化合物の組合せでもよい。

30

【0025】

アノード252およびカソード258は、通常、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、チタン、窒化チタン、インジウム酸化物、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化バナジウム、亜鉛酸化スズ、フッ素酸化スズ（FTO）、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、およびこれらの材料の組合せまたはアロイを含めて、金属、合金、金属性の化合物、金属酸化物、導電性セラミック、導電性分散体、および導電性ポリマーなどの、導電性材料を使用して形成される。アノード252およびカソード258は、単層の導電性材料でよく、または、それらは多重層を含むことができる。例えば、アノードまたはカソードは、アルミニウムの層および金の層、カルシウムの層およびアルミニウムの層、フッ化リチウムの層およびアルミニウムの層、マグネシウムおよび銀の層、別の銀の層が次にくるマグネシウムおよび銀の層、あるいは、金属層および導電性有機層を含むことができる。

40

【0026】

発光層256には、1種もしくはそれ以上の、小分子（SM）発光体、SMドーブしたポリマー、発光ポリマー（LEP）、ドーブしたLEP、ブレンドしたLEP、別の有機発光材料、またはこれらの材料の任意の組合せなどの発光材料が含まれる。適切なLEP

50

材料の一群の例には、ポリ(フェニレンビニレン)類(PPVs)、ポリパラフェニレン類(PPPs)、ポリフルオレン類(PFs)、現在知られている、または後に開発される他のLEP材料、およびそれらの共重合体またはブレンドが含まれる。また、適切なLEPには、分子的にドーブする、発光色素または他の光ルミネセンス(PL)材料を分散する、活性または非活性物質をブレンドする、活性または非活性物質を分散する、およびその他同種のことをすることができる。適切なLEP材料の例は、例えば、クラフト(Kraft)らのアンゲヴァンテ・ケミー・国際版(Angew. Chem. Int. Ed.) (37、402~428(1998))、米国特許第5,621,131号明細書、米国特許第5,708,130号明細書、米国特許第5,728,801号明細書、米国特許第5,840,217号明細書、米国特許第5,869,350号明細書、米国特許第5,900,327号明細書、米国特許第5,929,194号明細書、米国特許第6,132,641号明細書、およびPCT国際公開第99/40655号パンフレットに記載されている。これらの全てが参照により本明細書に援用される。

【0027】

SM材料は、一般に非ポリマーの有機または有機金属の分子材料であり、それは、有機エレクトロルミネセンス・ディスプレイおよびデバイスにおいて、発光体材料、電荷輸送材料、発光体層中のドーパントとして(例えば、発光された色を制御するために)、または電荷輸送層などとして使用することができる。一般に使われるSM材料には、金属キレート化合物、例えばトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(ALQ)およびその誘導体、並びに、有機化合物、例えばN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(TPD)が含まれる。他のSM材料は、例えば、C.H.チェン(Chen)らのマクロモレキュラ・シンポジウム(Macromol. Symp.) (125、1(1997))、特開2000-195673号公報、米国特許第6,030,715号明細書、米国特許第6,150,043号明細書、および米国特許第6,242,115号明細書、並びに、PCT国際公開第00/18851号パンフレット(二価ランタニド金属錯体)、国際公開第00/70655号パンフレット(シクロメタル化イリジウム化合物およびその他)、および国際公開第98/55561号パンフレットに開示されている。これらの全てが参照により本明細書に援用される。

【0028】

任意選択の正孔輸送層260は、アノードからの正孔のデバイスの中への注入、およびそれらの再結合ゾーンの方への移動を促進する。正孔輸送層260はさらに、アノード252への電子の通過に対して障壁の働きをすることができる。正孔輸送層260は、例えば、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(TPDとしても知られている)、またはN,N'-ビス(3-ナフタレン-2-イル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(NPD)などのジアミン誘導体、あるいは、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)、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)、4,4',4''-トリ(N-フェノチアジニル)トリフェニルアミン(TPTTA)、4,4',4''-トリ(N-フェノキサジニル)トリフェニルアミン(TPOTA)などのトリアリールアミン誘導体を含むことができる。他の例には、銅フタロシアニン(CuPC)、1,3,5-トリス(4-ジフェニルアミノフェニル)ベンゼン(TDAPBs)、ポリ(ビニルカルバゾール)、並びに、シロタ(Shirota)のジャーナル・オブ・マテリアルズ・ケミストリ(J. Mater. Chem.) (10、1(2000))、H.フジカワ(Fujikawa)らのシンセティック・メタルズ(Synthetic Metals) (91、161(1997))、および、J.V.グラツレヴィシウス(Grazulevicius)、P.ストロリーグル(Strohriegel)の「電荷輸送ポリマーおよび分子性ガラス(Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses)」(進歩した電子的および光材料並びにデバイスのハンドブック(Handbook of Advanced Electronic and Photonic

Materials and Devices)、H. S. ナルワ (Nalwa) (編集)、10、233~274(2001))に記載されているものなどの他の化合物が含まれる。これらの全てが参照により本明細書に援用される。

【0029】

任意選択の電子輸送層262は、電子の注入、およびそれらの再結合ゾーンの方への移動を促進する。電子輸送層262はさらに、必要に応じて、カソード258への正孔の通過に対して障壁の働きをすることができる。一例として、電子輸送層262は、有機金属化合物トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(AlQ)を使用して形成することができる。電子輸送材料の他の例には、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、1,3-ビス[5-(4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン、2-(ピフェニル-4-イル)-5-(4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(tBuPBD)、並びに、シロタのジャーナル・オブ・マテリアルズ・ケミストリ(10、1(2000))、C. H. チェンらのマクロモレキュラ・シンポジウム(125、1(1997))、および、J. V. グラツレヴィシウス、P. ストロリーグルの「電荷輸送ポリマーおよび分子性ガラス」(進歩した電子的および光材料並びにデバイスのハンドブック、H. S. ナルワ(編集)、10、233(2001))に記載されている他の化合物が含まれる。これらの全てが参照により本明細書に援用される。

10

【0030】

バッファ層254は、アノードからの正孔の正孔輸送層260または発光層256の中への注入を促進する。バッファ層はまた、アノードなどの予め形成された層の平坦化を助ける場合がある。この平坦化はまた、アノードの不均一性に起因する短絡を減らす、またはなくすのに助けとなる場合がある。さらに、バッファ層は、バッファ層上への熱転写によって他の層を形成することを含めて、バッファ層上への他の層の形成を容易にすることができる。

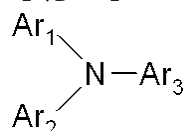
20

【0031】

バッファ層には、トリアリールアミン材料および電子受容体材料が含まれる。トリアリールアミン材料には、ポリマーを含めて、式1を有する1個もしくはそれ以上のトリアリールアミン部分を有する少なくとも1種の化合物が含まれる。

30

【化1】



1

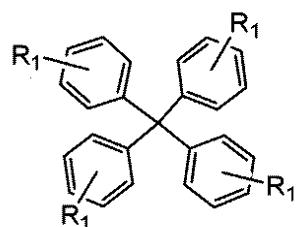
式中、Ar₁、Ar₂、およびAr₃は、置換もしくは非置換のアリールまたはアリーレン官能基であり、場合により、トリアリールアミン部分は、1個もしくはそれ以上のアリーレン官能基が存在する場合それを通じて、その化合物の他の部分に結合している。適切な材料の例には、例えば、N,N'-ビス(ナフタリン-2-イル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(NPD)、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(TPD)、および4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CPB)などのトリフェニルアミンおよびピフェニルジアミンが含まれる。

40

【0032】

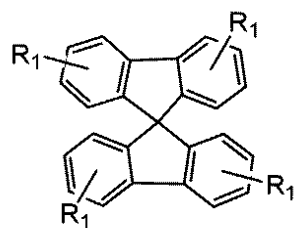
他の例には、式2、3、および4を有する化合物などの、四面体のコアを有するトリアリールアミン化合物が含まれる。

【化 2】



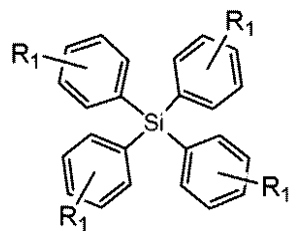
2

【化 3】



3

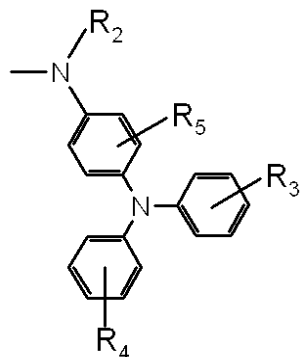
【化 4】



4

式中、それぞれの R_1 は、トリアリールアミン部分（ R_1 が結合するフェニル基と共に、トリアリールアミン構造を形成する部分を含む）から独立して選択される（すなわち、それぞれの R_1 は、式中の他の R_1 置換基と同じでも異なってもよい）。 R_1 用の適切なトリアリールアミン部分の例には、式 5、6、7、および 8 が含まれる。

【化 5】



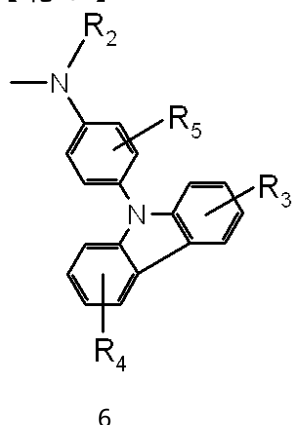
5

10

20

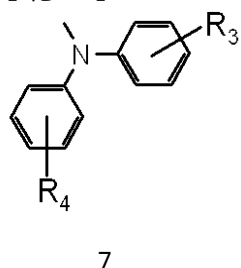
40

【化 6】



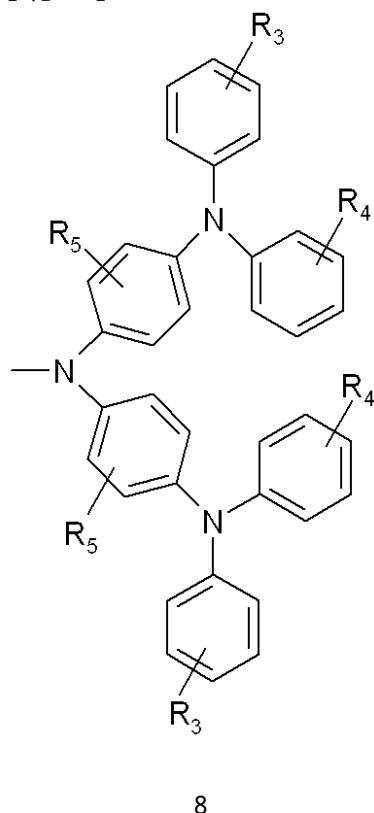
10

【化 7】



20

【化 8】



30

40

8

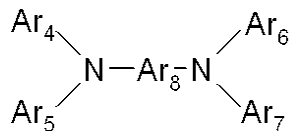
式中、R₂ は、アルキルまたはアリールであり、それぞれの R₃、R₄、および R₅ は、独立して H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ハロ、アルキルチオ、アリールチオ、または -NR_aR_b であり、ここで、R_a および R_b は、アリールまたはアルキルである。式 8 に関して、いくつかの実施形態では、全ての R₃ は同じものであり、全ての R₄ は同じものであり、全ての R₅ は同じものであり、または、このいずれかの組合せ（例えば、全ての R₃ および R₄ が同じものである）である。これらの置換基のいずれかのそれぞれのアリールまたはアルキル部分は、例えばフッ化およびペルフルオロ化アルキルを含めて、置換することができ、あるいは非置換でもよい。

50

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態では、トリアリールアミン材料は、式 9 の 1 個もしくはそれ以上のアリーレンジアミン結合を組み込むことが好ましい。

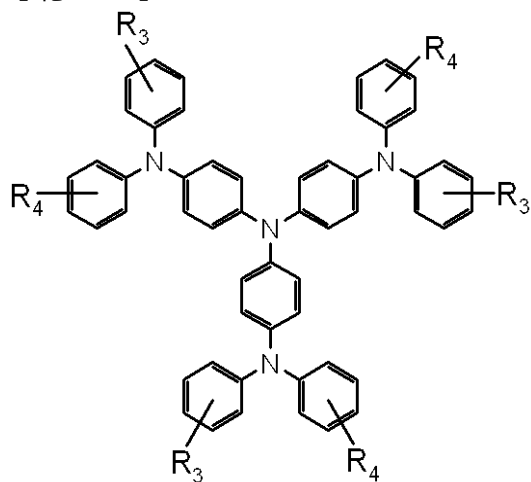
【 化 9 】



9

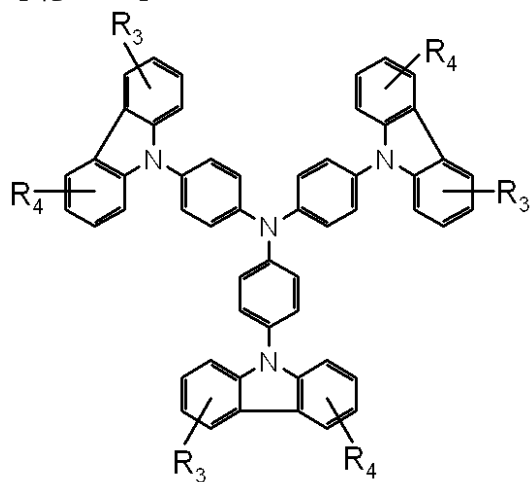
式中、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 、および Ar_8 は、置換もしくは非置換のアリールまたはアリーレン基であり、場合により、1 個もしくはそれ以上のアリーレン官能基が存在する場合それを通じて、アリーレンジアミン結合が、その化合物の他の部分に結合されている。好ましい一つのアリーレンジアミン結合は、 Ar_8 がフェニレン基であるフェニレンジアミン結合である。このタイプの適切な化合物の例には、式 10 ~ 12 に示した化合物が含まれる。

【 化 1 0 】



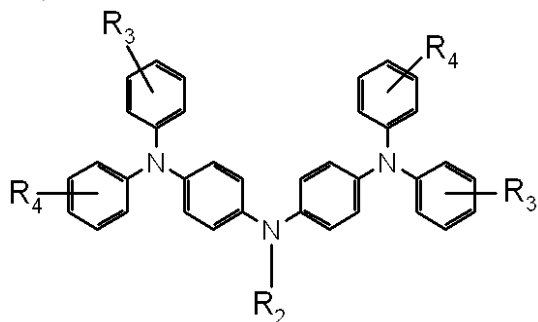
1 0

【 化 1 1 】



1 1

【化 1 2】



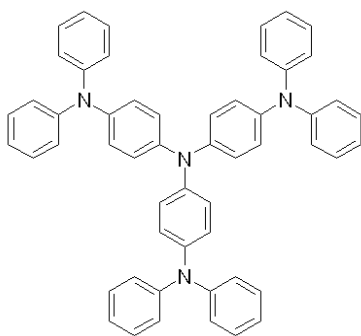
1 2

式中、それぞれの R_2 は、独立してアルキルまたはアリールであり、それぞれの R_3 および R_4 は、独立してH、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、アルキルチオ、ハロ、または $-NR_aR_b$ であり、ここで、 R_a および R_b は、アリールまたはアルキルである。これらの置換基のいずれかのそれぞれのアリールまたはアルキル部分は、置換することができ、あるいは、非置換でもよい。いくつかの実施形態では、次の条件のうちの一つが適用される。 R_3 および R_4 置換基の全てが同じものである； R_3 置換基の全てが同じものである； R_4 置換基の全てが同じものである；または、 R_3 置換基の全て、および R_4 置換基の全ては同じものであり、しかし、 R_3 と R_4 は異なる。

【0 0 3 4】

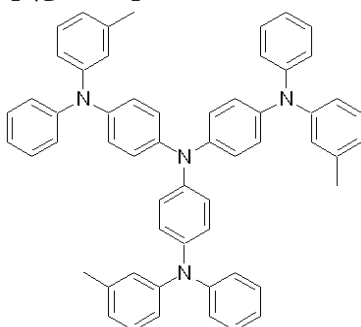
このタイプの適切な化合物の具体的な例には、4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン (TDATA) (式 1 3)、4, 4', 4'' - トリス (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン (MTDATA) (式 1 4)、4, 4', 4'' - トリス (カルボゾール (carbozol) - 9 - イル) トリフェニルアミン (TCTA) (式 1 5)、4, 4', 4'' - トリス (N - ナフチル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン (2 - TNATA) (式 1 6) が含まれる。

【化 1 3】



1 3

【化 1 4】



10

20

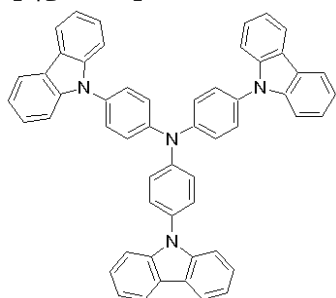
30

40

50

1 4

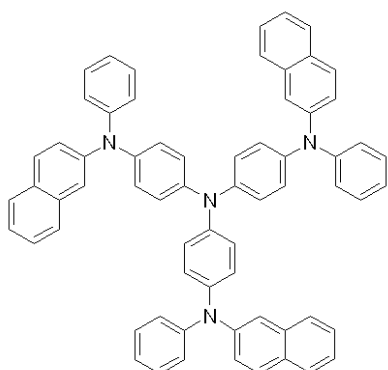
【化 1 5】



10

1 5

【化 1 6】

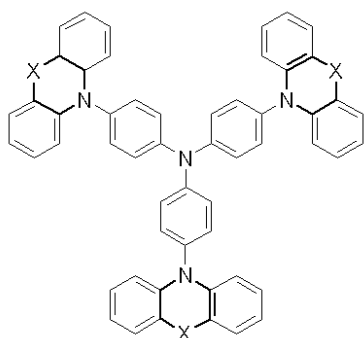


20

1 6

別の例は、式 1 7 である。式中、それぞれの X は、独立して O または S である（X 置換基の全てが同じものであることが好ましい）。

【化 1 7】



30

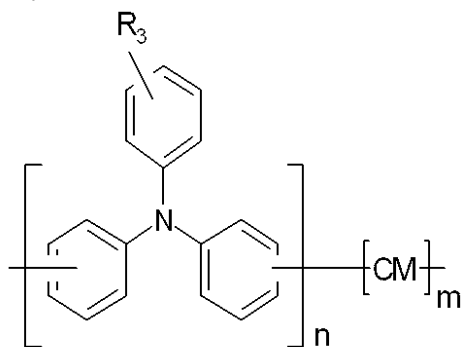
1 7

【0 0 3 5】

小分子トリアリールアミン材料に対する代替物として、トリアリールアミン部分を有する高分子材料を使用することができる。トリアリールアミン部分は、高分子材料の主鎖にあってもよく、高分子材料の主鎖から延在する側基でもよく、または、その両方であってもよい。主鎖中にトリアリールアミン部分を有するポリマーには、例えば、式 1 8、1 9、2 0、および 2 1 のポリマーが含まれる。

40

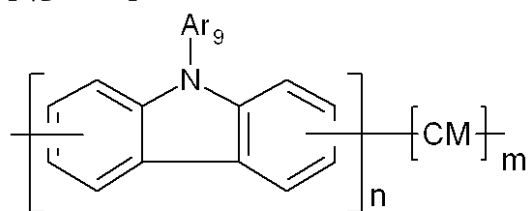
【化 1 8】



10

1 8

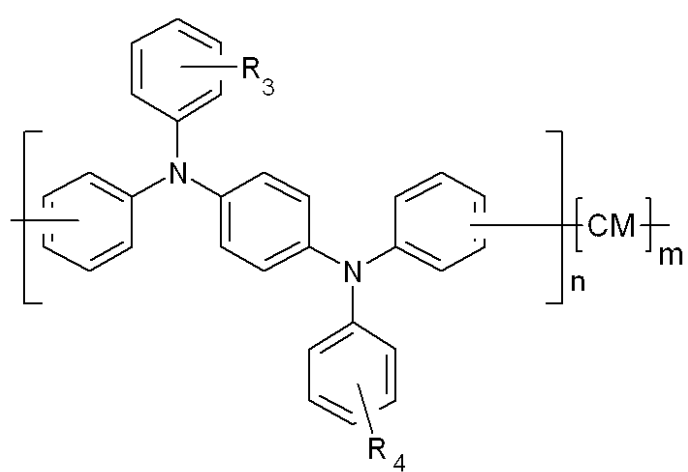
【化 1 9】



20

1 9

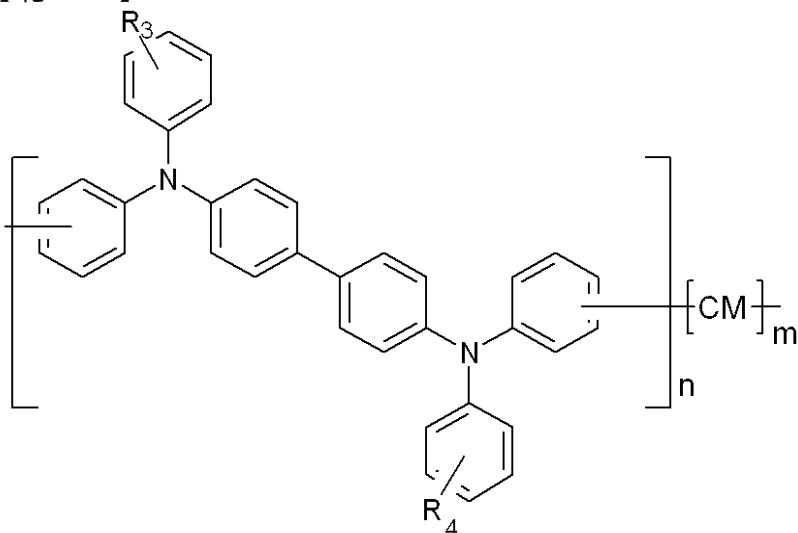
【化 2 0】



30

2 0

【化 2 1】



10

2 1

式中、 R_3 および R_4 は、独立して H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、アルキルチオ、ハロ、または $-NR_aR_b$ であり、ここで、 R_a および R_b はアリールまたはアルキルであり、 Ar_9 はアリールまたはアリーレンであり、 CM は、1 個もしくはそれ以上のモノマーであり、 n は 3 以上の整数であり、好ましくは 10 以上であり、 m は 0 以上の整数である。これらの置換基のいずれかのそれぞれのアリールまたはアルキル部分は、置換することができ、あるいは、非置換でもよい。適切なモノマー CM には、例えば、以下の式 18 ~ 21 または 33 ~ 34 に示したもののなどのもう一つのトリアリールアミンを含有したモノマー、アリーレン（置換もしくは非置換のpara または meta フェニレンを含む）、置換もしくは非置換のスチレン・モノマー、誘導体化したカルバゾール・モノマー（N-アルキル・カルバゾールまたは N-アリール・カルバゾールなど、例えば、式 29 および 32 に示したようなモノマー）、エーテルおよびポリエーテルに結合したモノマー、カルボナート・モノマー、ウレタンに結合したモノマー、チオエーテルに結合したモノマー、エステルに結合したモノマー、並びに、イミドおよびアミドに結合したモノマーが含まれる。この種のモノマーの例には、 $-O-(C_nH_{2n}O)-$ 、および、 $-Ar_{10}-O-(C_nH_{2n}O)-Ar_{11}-$ が含まれるが、これに限定されるものではない。ここで、 Ar_{10} および Ar_{11} はアリーレンである。

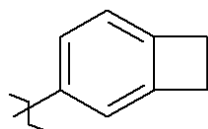
20

30

【0036】

事例によっては、モノマーは、ベンゾシクロブテン（式 22）、または、例えば式 23 のアクリル酸基などのアクリル酸もしくはメタクリル酸の基のような、1 個もしくはそれ以上の光または熱架橋官能基を含む。

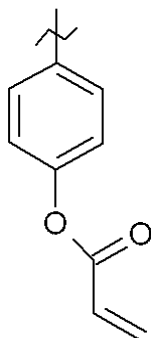
【化 2 2】



2 2

40

【化 2 3】



10

2 3

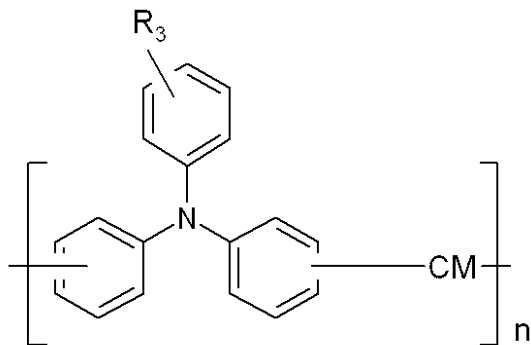
架橋可能な部分の他の例は、例えば P C T 国際公開第 9 7 / 3 3 1 9 3 号パンフレットに記載されている。これは参照により本明細書に援用される。いくつかの実施形態では、そのような架橋可能な部分を含むポリマーは、比較的マイルドな光化学的または熱的条件の下で架橋するように選択される。例えば、熱的架橋は、100 ~ 150 で起こり得る。これに替えて、ポリマーを架橋するために、300 ~ 700 nm の範囲の UV - 可視光線を使用してもよい。

【0037】

通常、モノマーは、トリアリールアミン含有モノマー・ユニットと共重合される。しかし、事例によっては、重合の前に、モノマーを、トリアリールアミン含有モノマー・ユニットに結合させることができる。そのようなポリマーは、共重合体とみなせず、むしろ、ポリマーの基本的なモノマー・ユニットとして、結合されたトリアリールアミン含有ユニット / モノマー・ユニットを有するホモポリマーである。かかるポリマーの例は、式 2 4 ~ 2 7 によって示される。

20

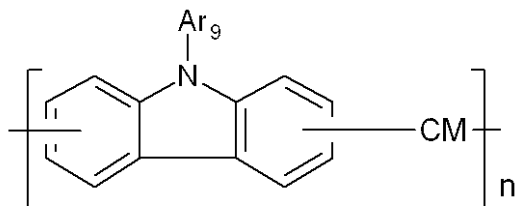
【化 2 4】



30

2 4

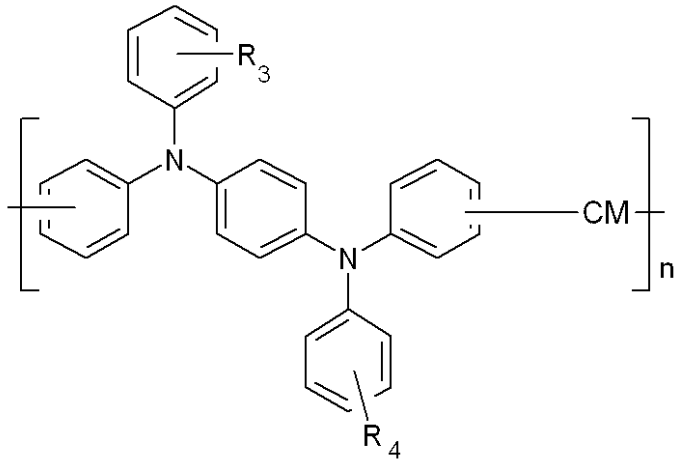
【化 2 5】



40

2 5

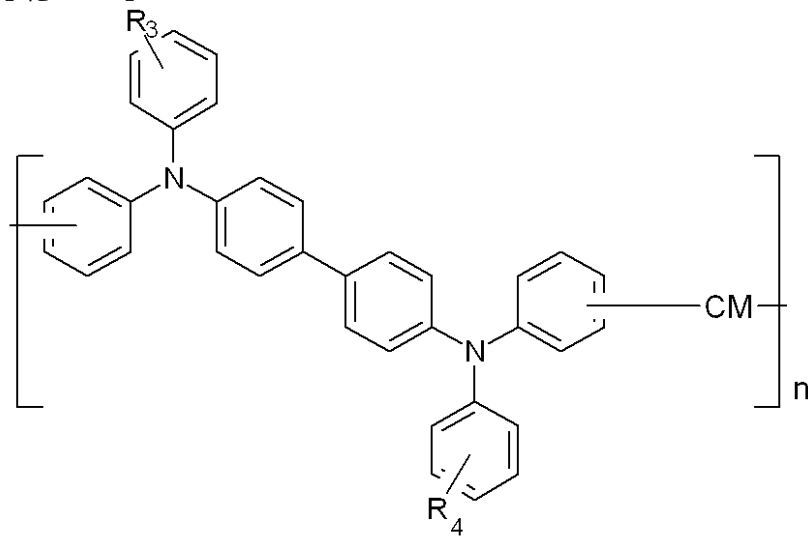
【化 2 6】



10

2 6

【化 2 7】



20

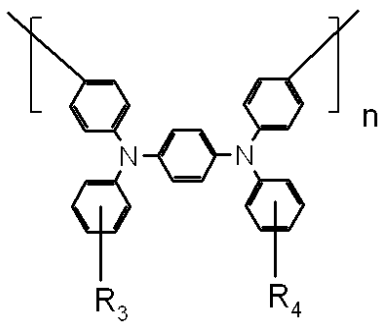
30

2 7

【 0 0 3 8】

式 2 4 ~ 2 7 のポリマーの具体的な例には、式 2 8 ~ 3 2 のポリマーが含まれる。

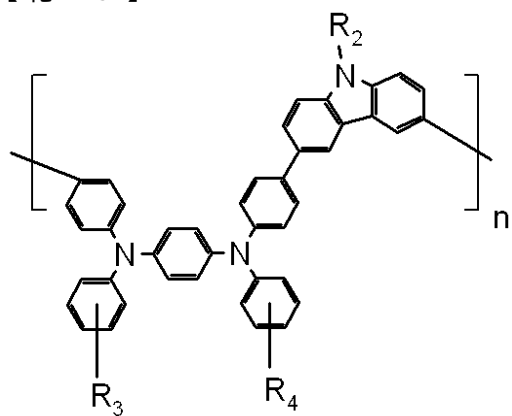
【化 2 8】



40

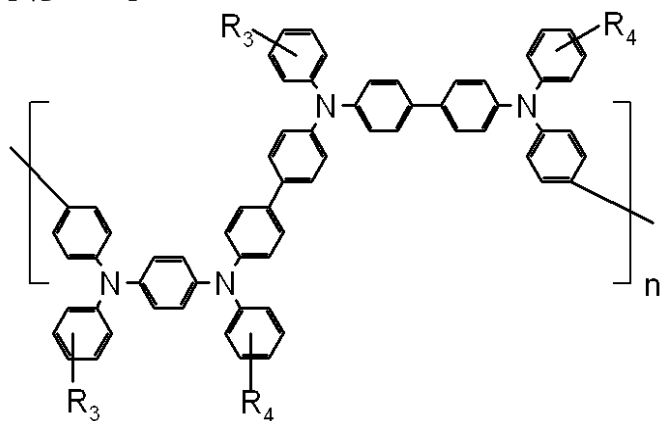
2 8

【化 2 9】



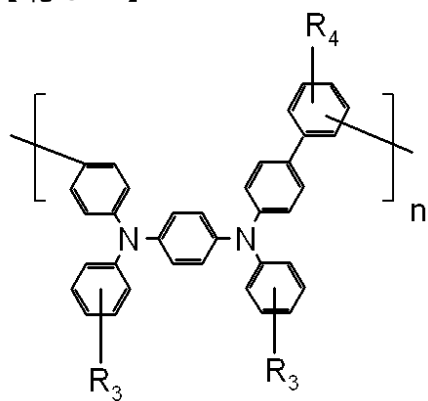
2 9

【化 3 0】



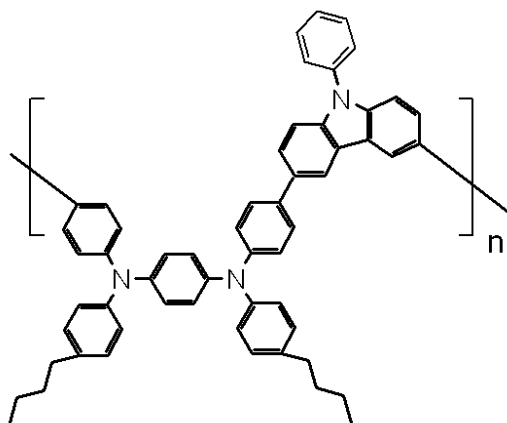
3 0

【化 3 1】



3 1

【化 3 2】



10

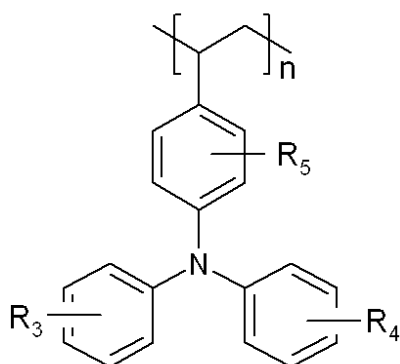
3 2

式 2 9 ~ 3 2 では、モノマー・ユニットは、2 種のモノマー・ユニットがポリマー中において交互になるような方法でトリアリールアミン部分含有モノマー・ユニットに結合される。

【 0 0 3 9 】

式 3 3 および 3 4 は、トリアリールアミン側基を有するポリマーを示す。

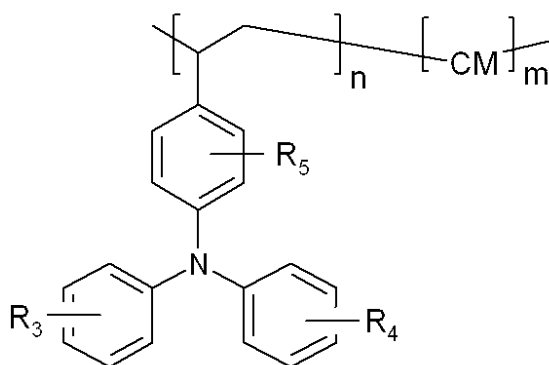
【化 3 3】



30

3 3

【化 3 4】



40

3 4

式中、 R_3 、 R_4 、および R_5 は、独立して H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、アルキルチオ、ハロ、または $-NR_aR_b$ であり、ここで、 R_a および R_b はアリールまたはアルキルであり、 CM は 1 種もしくはそれ以上のモノマーであり、 n は 3 以上の整数であり、好ましくは 10 以上であり、 m は 0 以上の整数である。これらの置換基のいずれかのそれぞれのアリールまたはアルキル部分は、置換す

50

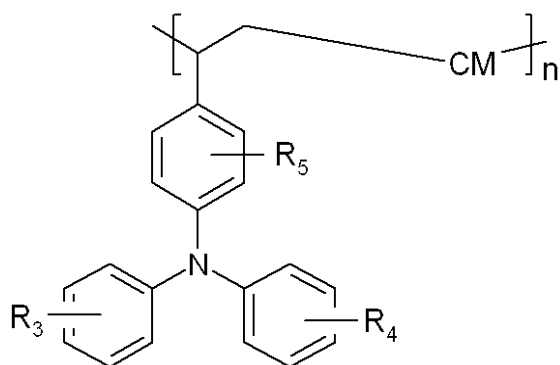
ることができ、または、非置換でもよい。適切なコモノマーCMには、例えば、1種もしくはそれ以上の連鎖重合可能な部分を含みもう一つのトリアリールアミンを含有するモノマー、1種もしくはそれ以上の連鎖重合可能な部分を有するアリーレン（置換もしくは非置換のパラまたはメタフェニレンを含む）、誘導体化したカルバゾール・コモノマー（例えばN-ビニルカルバゾール）、カルボナート・コモノマー、ウレタンに結合したコモノマー、チオエーテルに結合したコモノマー、エステルに結合したコモノマー、イミドおよびアミドに結合したコモノマー、置換もしくは非置換のスチレン・コモノマー、例えばC1～C12アルコールの（メタ）アクリル酸コモノマー、例えばブタジエン、イソプレン、および1,3シクロヘキサジエンなどのジエン・コモノマー、および他の連鎖重合可能なコモノマーが含まれる。

10

【0040】

通常、コモノマーは、トリアリールアミン含有モノマー・ユニットと共重合される。しかし、事例によっては、コモノマーを、重合の前に、トリアリールアミン含有モノマー・ユニットに結合させることができる。そのようなポリマーは、共重合体とみなせず、むしろ、ポリマーの基本的なモノマー・ユニットとして、結合されたトリアリールアミン含有ユニット/コモノマー・ユニットを有するホモポリマーである。一例を、式35として例示する。

【化35】



20

35

30

【0041】

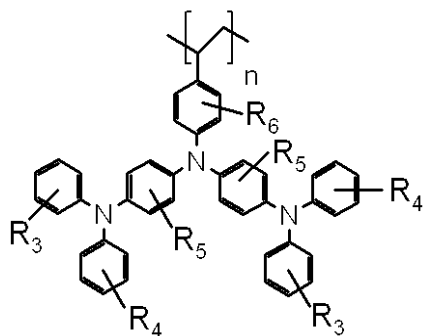
側基はまた、式33および34に示したエチレン部分以外の主鎖部分から延在できることが理解されよう。トリアリールアミン側基が延在できる他の主鎖ユニットの例には、例えば、アルキレン（プロピレン、ブチレン、イソプレン、または1,3-シクロヘキサジエンなど）、シラン、アリーレン（置換もしくは非置換のパラまたはメタフェニレンを含む）、（式29および32に示したような）誘導体化したカルバゾール・モノマー、カルボナート・モノマー、ウレタンに結合したモノマー、チオエーテルに結合したモノマー、エステルに結合したモノマー、イミドおよびアミドに結合したモノマー、置換および非置換スチレンモノマー、並びに（メタ）アクリル酸モノマーが含まれる。トリアリールアミンを、主鎖に直接結合しない場合があり、例えば、アルキレン基（例えばメチレンまたはエチレン）、アルケニレン（例えば $-(CH=CH)_n-$ 、 $n=1\sim6$ ）、アルキニレン（例えば $-(C\equiv C)_n-$ 、 $n=1\sim6$ ）、アリーレン、アルキルエーテル（例えば $-CH_2-O-$ ）基、または、これらの基のいずれかの組合せなどの、スペーサ基によって主鎖から隔てられる場合がある。

40

【0042】

ペンダント・トリアリールアミン基を有する適切なポリマーの具体的な例には、例えば式36～38のポリマーが含まれる。

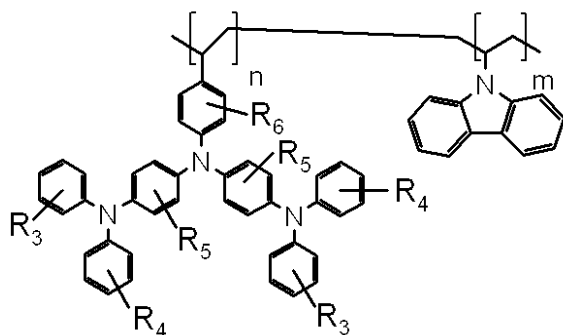
【化 3 6】



3 6

10

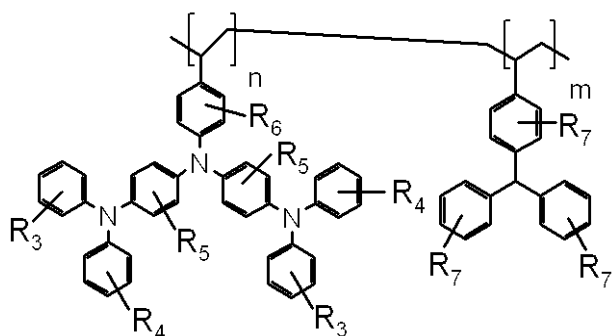
【化 3 7】



3 7

20

【化 3 8】



3 8

30

式中、それぞれの R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、独立して H、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、アルキルチオ、ハロ、または $-N(R_a)(R_b)$ であり、ここで、 R_a および R_b はアリールまたはアルキルである。これらの置換基のいずれかのそれぞれのアリールまたはアルキル部分は、置換することができ、または、非置換でもよい。いくつかの実施形態では、次の条件のうちの 1 つもしくはそれ以上が適用される： R_3 、 R_4 、および R_5 置換基の全てが同じものである； R_3 置換基の全てが同じものである； R_4 置換基の全てが同じものである； R_5 置換基の全てが同じものである； R_7 置換基の全てが同じものである；または、 R_3 置換基の全て、および R_4 置換基の全ては同じものであり、しかし、 R_3 と R_4 は異なる。例えば、式 3 6 ~ 3 8 のいずれかにおいて、 R_3 、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、H であり得て、 R_4 は、メチルであり得る。

40

【0043】

特に明記しない限り、用語「アルキル」には、直鎖、分岐、および環状アルキル基が含まれ、非置換および置換の両方のアルキル基が含まれる。特に明記しない限り、アルキル

50

基は通常 C 1 ~ C 2 0 である。本明細書で使用される「アルキル」の例には、メチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、n - ペンチル、イソブチル、およびイソプロピルなどを含むが、これに限定されるものではない。

【0044】

特に明記しない限り、用語「アリール」は、フェニルもしくはビフェニル (b i p h e y n y l)、またはナフチルもしくはアントリルなどの多重縮合環、あるいは、その組合せなどの、1 ~ 15 個の芳香環を有する一価の不飽和芳香族炭素環式のラジカルを指す。本明細書で使用されるアリールの例には、フェニル、2 - ナフチル、1 - ナフチル、ビフェニル、2 - ヒドロキシフェニル、2 - アミノフェニル、および 2 - メトキシフェニルなどが含まれるが、これに限定されるものではない。

10

【0045】

特に明記しない限り、用語「アリーレン」は、フェニレン、または、フルオレン、ナフチレン、またはアントリレンなどの多重縮合環、あるいはその組合せなどの、1 ~ 15 個の芳香環を有する二価の不飽和芳香族炭素環式のラジカルを指す。本明細書で使用される「アリーレン」の例には、ベンゼン - 1, 2 - ジイル、ベンゼン - 1, 3 - ジイル、ベンゼン - 1, 4 - ジイル、ナフタレン - 1, 8 - ジイル、アントラセン - 1, 4 - ジイル、フルオレン、フェニレンビニレン、およびフェニレンジビニレンなどが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

特に明記しない限り、用語「アルコキシ」は官能基 - O R を指し、R は置換もしくは非置換のアルキル基である。特に明記しない限り、このアルキル基は通常 C 1 ~ C 2 0 である。本明細書で使用される「アルコキシ」の例には、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、および 1 - メチルエトキシなどが含まれるが、これらに限定されるものではない。

20

【0047】

特に明記しない限り、用語「アリーロキシ」は、官能基 - O A r を指し、A r は置換もしくは非置換のアリール基である。本明細書で使用される「アリーロキシ」の例には、フェニロキシ、ナフチロキシなどが含まれるが、これに限定されるものではない。

【0048】

置換されるアルキル、アリール、およびアリーレン基にとって適切な置換基には、アルキル、アルケニル、アリール、アリーレン、ヘテロアリール、ヘテロアリーレン、アルケニル、アルケニレン、- N R R '、F、Cl、Br、I、- O R、- S R、シアノ、ニトロ、- C O O H、および - C O O - アルキルが含まれるが、これに限定されるものではなく、ここで、R および R ' は、独立して水素、アルキル、またはアリールである。

30

【0049】

特に明記しない限り、用語「ハロ」には、フルオロ、クロロ、ブロモ、およびヨードが含まれる。

【0050】

特に明記しない限り、用語「ポリマー」には、ホモポリマー、並びに、ブロック共重合体およびランダム共重合体を含む共重合体が含まれる。

【0051】

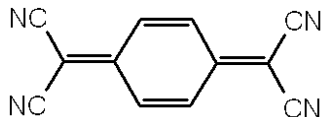
トリアリールアミン材料に加えて、バッファ層はまた、電子輸送を向上させる電子受容体材料を含む。かかる化合物は、比較的高い電子親和性、および、最低空分子軌道 (L U M O) の比較的低いエネルギーを有することが好ましい。適切な電子受容体材料には、例えば、テトラシアノキノジメタンおよび誘導体、チオピラニリジン (t h i o p y r a n y l i d i n e s)、ポリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン (T C N E)、クロラニル、並びに電荷移動材料および電子写真において電子受容体として一般に使用される他の化合物などの、電子不足化合物が含まれる。電子受容体材料の具体的な例には、テトラシアノキノジメタン (T C N Q) (式 3 9)、テトラフルオロ - テトラシアノキノジメタン (F ₄ - T C N Q) (式 4 0)、テトラシアノエチレン、クロラニル、2 - (4 - (1 - メチルエチル) フェニル - 6 - フェニル - 4 H - チオピラン - 4 - イリデン) - プ

40

50

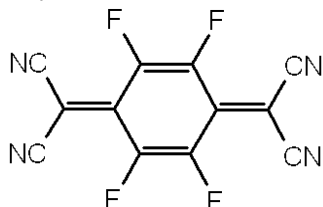
ロパンジニトリル - 1, 1 - ジオキシド (P T Y P D) (式 4 1)、および 2, 4, 7 - トリニトロフルオレノン (式 4 2) が含まれる。

【化 3 9】



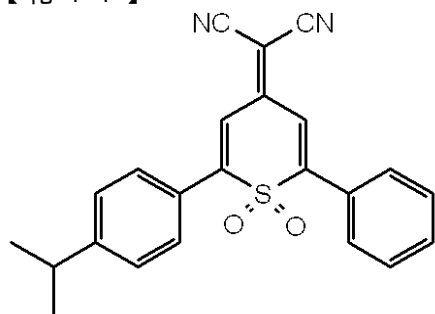
3 9

【化 4 0】



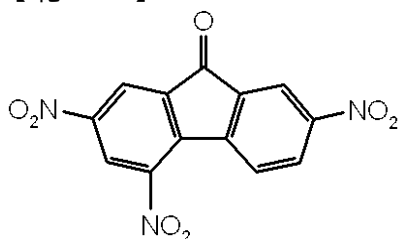
4 0

【化 4 1】



4 1

【化 4 2】



4 2

電子受容体材料は、好ましくは 1 種もしくはそれ以上の有機溶媒に、より好ましくはトリアリールアミン材料もまた可溶である 1 種もしくはそれ以上の有機溶媒に可溶である。通常、電子供与体材料は、トリアリールアミン材料の 0.5 ~ 20 重量%の範囲でバッファ層に存在する。いくつかの実施形態では、電子供与体材料は、トリアリールアミン材料の 1 ~ 5 重量%の範囲でバッファ層に存在する。

【0052】

バッファ層は、場合により高分子バインダを含む。高分子バインダは、不活性または電気活性ポリマー、あるいはその組合せを含むことがありえる。高分子バインダ用の適切なポリマーには、例えば、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリフルオレン、ポリ(パラフェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート(例えば、ポリ(メタクリル酸メチル))、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、およびこれらの共重合体または混合物が含まれる。トリアリールアミン材料がトリアリールアミン含有ポリマーを含む場合、そのポリマーは、必要に応じて、高分子バインダとして働くことが

10

20

30

40

50

でき、または、高分子バインダと協同して働くことができる。使用される場合、高分子バインダは、通常、トリアリールアミン材料の20～150重量%、好ましくは70～120重量%の範囲で提供される。

【0053】

いくつかの実施形態では、高分子バインダを、それ自体とまたはバッファ層中の他の成分と、光化学的にまたは熱的に架橋させることができる。したがって、場合により、例えば2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノンなどの熱化学的または光化学的架橋剤を、バッファ層中に含むことができる。架橋することは、バッファ層からのバッファ層構成成分の移動を減少させること、バッファ層の中への他の材料の移動を減少させること、熱安定性を増大させること、機械的安定性を増大させること、形態安定性を増大させること、バッファ層の安定性を増大させること、および、特に後続の溶液処理の間、層の整合性を増大させることなどの、1つもしくはそれ以上の目的にとって望ましい場合がある。バッファ層を架橋することはまた、バッファ層を溶解することについての懸念が実質的に伴わずに、他の層をその上に溶液コーティングまたはキャストできるようなバッファ層を提供するので、デバイスの製造を容易にすることができる。

10

【0054】

バッファ層は、場合により色変換材料を含むことができる。この材料は、発光性もしくは非発光性の、有機、有機金属、または無機化合物、あるいはその組合せであってもよい。色変換材料は、選択的な光吸収によって、または、光吸収と、異なるスペクトル範囲の光の再発光によって、発光層からのエレクトロルミネセンスの色を変える。適切な材料には、例えば色素、顔料、およびナノ粒子が含まれる。適切な非発光および発光色素の例には、アゾ色素(例えばC.I.ダイレクト・グリーン26(C.I. Direct Green 26)および他)、アントラキノン色素(例えばC.I.リアクティブ・ブルー4(C.I. Reactive Blue 4)および他)、インジゴイド色素(例えばティリアンパープル(Tyrian Purple)および他)、トリフェニルメタンベースの色素(例えばエオシン(Eosin)および他)、クマリン色素(例えばクマリン6(Coumarin 6)および他)、金属ポルフィリン(例えば白金[II]オクタエチルポルフィリンおよび他)、シクロメタル化遷移金属錯体(例えばイリジウム・トリス(2-フェニルピリジン)および他)、並びに、H.ゾリンガー(Zollinger)の「色の化学(Color Chemistry)」(1991、VCH出版社、ニューヨーク)、および、「色素の化学および応用(The Chemistry and Application of Dyes)」(D.R.ワーリング(Waring)およびG.ホールズ(Halls)編集、1990、プリナム・プレス(Plenum Press)、ニューヨーク)に議論されているものを含む他の色素が含まれる。この両方とも参照により本明細書に援用される。色変換に適切なナノ粒子の例は、M.ブルーチェズ(Bruchez)らのサイエンス(Science)(281、2013(1998))に見出すことができる。これは参照により本明細書に援用される。色変換材料は、主鎖中に、ペンダント鎖上に、またはその両方に色変換部分を有する高分子でよい。色変換材料は、使用される場合、通常、トリアリールアミン材料の0.1～100重量%、好ましくは0.1～10重量%の範囲の量でバッファ層に含まれる。

20

30

40

【0055】

バッファ層はまた、場合により、小粒子、ナノ結晶、またはクラスタなどの散乱材料を含むことができる。適切な材料の例には、クレイ、酸化物、金属、およびガラスが含まれる。適切な材料の具体的な例には、平均粒径約0.05～0.2ミクロンを有し、0.1～20重量%、好ましくは約1～5重量%の濃度でバッファ層組成物に添加される、チタニア、アルミナ、およびシリカ粉末が含まれる。

【0056】

バッファ層254は、基板250の上にバッファ層の材料を溶液コーティングすることによって形成される。バッファ層254を形成した後、正孔輸送層260または発光層256などの追加の層を、例えば、溶液コーティング、物理的または化学的気相成長、およ

50

び、後述のような光誘起熱転写を含む熱転写を含む様々な技術によって、バッファ層上に形成することができる。

【0057】

バッファ層用溶液を製造するのに、有機溶媒が使用される。適切な有機溶媒の例には、四塩化炭素、トルエン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ピリジンなどが含まれる。バッファ層の残りの材料は、通常有機溶媒に分散可能、または、好ましくは可溶である。

【0058】

従来のいくつかのデバイス形成方法では、水中の構成成分溶液を使用して層が形成される。これらの方法の欠点は、一部のデバイス材料が、水の存在下で劣化すること、または、不可逆的物理変化が起こる場合があり、デバイス劣化につながることである。したがって、水溶液を使用して層を形成する場合、水は、全体として完全に取り除く必要がある。一方、本発明によれば、取り除くのがより容易である、または、デバイス中の材料を劣化させない、あるいは、その両方の有機溶剤を選択することができる。

10

【0059】

他の従来のデバイス形成方法では、層の材料は、蒸着によって配置される。相当数の材料は、蒸着方法によって正確に、かつむらなく堆積させるのが難しい。これらの材料に含まれるものが、様々なポリマーおよびイオン化合物である。したがって、蒸着技術を使用して高分子バインダおよび架橋剤などの材料を堆積させることは、難しいことがある。さらに、組成物が複数の構成成分を含む場合、蒸着された組成物の整合化および均一化がますます難しくなる。一方、本発明によれば、溶液コーティングによってバッファ層を形成することは、高分子バインダ、高分子トリアリールアミン材料、架橋剤、色素、顔料、分散乱粒子等々などの材料の使用を容易にすることができる。さらに、構成成分の全てが溶媒に可溶または分散可能な場合、コーティング技術は、多成分系の使用を可能にする。

20

【0060】

基板の上にバッファ層材料を直接溶液コーティングすること、または、インクジェット技術を使用してバッファ層材料を堆積させることに対する代替法として、バッファ層材料をドナー性シートの上にコーティングし、次いで、熱転写などの技術によって基板に転写することができる。これは、バッファ層を基板の上にパターン化する場合、特に有用な場合がある。例えば、バッファ層材料を、例えばドナー性シートへの光または熱の選択的な適用によるパターンに従って、ドナー性シートから基板へ選択的に転写することができる。これは、例えば、異なる色変換材料を有する（または、色変換材料の欠如）個々のバッファ層を基板の上にパターン化するのに有用な場合がある。したがって、例えば、3種の異なる色変換材料を有する3つの異なるバッファ層（または、2つの異なる色変換材料と、色変換材料を欠いている第3のバッファ層）を使用して、フルカラーのディスプレイを形成することができる。バッファ層に色変換材料を選択的にパターン化する方法には、例えば、色変換材料の熱拡散、色変換材料を有する（または有さない）バッファ材料の基板上へのインクジェット転写、および選択的な光ブリーチングが含まれる。

30

【0061】

基板にまたは予め形成されたバッファ層の上にバッファ層または他の素子層を転写するのに適切な熱的転写法には、例えば、熱ヘッド転写方法および光誘起熱転写方法が含まれる。基板上にバッファ層が存在することは、少なくとも事例によっては、これらの方法により基板に他の層を転写することを容易にする。ドナー性成分の転写層をレセプタに隣接させて置き、ドナー性成分を選択的に加熱することによって、材料、層、または他の構造を、ドナー性シートの転写層からレセプタ基板に選択的に転写することができる。例えば、ドナー中に、しばしば別々の光熱変換（LTHC）層中に配置された光熱変換材料により吸収され、熱に変換され得る結像照射光を、ドナー性成分に照射することによってドナー性成分を選択的に加熱することができる。かかる方法、ドナー性成分、およびレセプタ、並びに、熱転写を使用して形成することができる物品およびデバイスの例は、米国特許第5,521,035号明細書、米国特許第5,691,098号明細書、米国特許第5

40

50

、 6 9 3 , 4 4 6 号明細書、米国特許第 5 , 6 9 5 , 9 0 7 号明細書、米国特許第 5 , 7 1 0 , 0 9 7 号明細書、米国特許第 5 , 7 2 5 , 9 8 9 号明細書、米国特許第 5 , 7 4 7 , 2 1 7 号明細書、米国特許第 5 , 7 6 6 , 8 2 7 号明細書、米国特許第 5 , 8 6 3 , 8 6 0 号明細書、米国特許第 5 , 8 9 7 , 7 2 7 号明細書、米国特許第 5 , 9 7 6 , 6 9 8 号明細書、米国特許第 5 , 9 8 1 , 1 3 6 号明細書、米国特許第 5 , 9 9 8 , 0 8 5 号明細書、米国特許第 6 , 0 5 7 , 0 6 7 号明細書、米国特許第 6 , 0 9 9 , 9 9 4 号明細書、米国特許第 6 , 1 1 4 , 0 8 8 号明細書、米国特許第 6 , 1 4 0 , 0 0 9 号明細書、米国特許第 6 , 1 9 0 , 8 2 6 号明細書、米国特許第 6 , 1 9 4 , 1 1 9 号明細書、米国特許第 6 , 2 2 1 , 5 4 3 号明細書、米国特許第 6 , 2 1 4 , 5 2 0 号明細書、米国特許第 6 , 2 2 1 , 5 5 3 号明細書、米国特許第 6 , 2 2 8 , 5 4 3 号明細書、米国特許第 6 , 2 2 8 , 5 5 5 号明細書、米国特許第 6 , 2 4 2 , 1 5 2 号明細書、米国特許第 6 , 2 7 0 , 9 3 4 号明細書、および米国特許第 6 , 2 7 0 , 9 4 4 号明細書、並びに、P C T 国際公開第 0 0 / 6 9 6 4 9 号パンフレット、および国際公開第 0 1 / 3 9 9 8 6 号パンフレット、並びに、米国特許出願第 0 9 / 6 6 2 , 8 4 5 号明細書、同第 0 9 / 6 6 2 , 9 8 0 号明細書、同第 0 9 / 8 4 4 , 1 0 0 号明細書、および同第 0 9 / 9 3 1 , 5 9 8 号明細書に見出すことができる。これらの全てが参照により本明細書に援用される。ドナー性基板を経由して、レセプタを経由して、またはその両方を経由して、ドナーを結像照射光に露出させることができる。照射光は、例えばレーザー、ランプ、または他の照射源からの、可視光、赤外線、または紫外光を含めて、1 つもしくはそれ以上の波長を含むことができる。

【 0 0 6 2 】

熱プリントヘッドの使用、または熱ホットスタンプ（例えば、選択的にドナーを加熱するのに使用できるレリーフ・パターンを有する、加熱したシリコン・スタンプなどの、パターン形成した熱ホットスタンプ）の使用などの他の選択的加熱方法もまた、使用することができる。熱プリントヘッドまたは他の発熱体は、材料から低い解像度パターンを製作するのに、または、その配置を精密に制御する必要がない成分をパターン化するのに特に適している場合がある。

【 0 0 6 3 】

このようにして転写層からの材料をレセプタに選択的に転写して、転写された材料のパターンをレセプタ上にイメージ通りに形成することができる。多くの場合、例えば、ランプまたはレーザーからの光を使用して、ドナーをパターン通りに露出する熱転写が、しばしば達成することができる正確さおよび精密さのため、有利なことがある。転写されるパターンのサイズおよび形状（例えば、線、円、正方形、または他の形状）は、例えば、光線のサイズを選択すること、光ビームの露出パターン、有向ビームのドナー・シートに接触する継続時間、またはドナー・シートの材料によって、制御することができる。転写されるパターンはまた、マスクを介してドナー性成分に照射することによって制御することもできる。

【 0 0 6 4 】

転写層はまた、転写層を選択的に転写せずに、ドナー・シートから転写することができる。例えば、転写層をドナー基板に形成することができて、このドナー基板は、本質的に、一般に熱または圧力をかけたレセプタ基板に転写層を接触させた後に、放出され得る一時的なライナーとして働く。かかる方法は、ラミネーション転写と呼ばれ、転写層全体または転写層の大部分をレセプタに転写するために使用することができる。

【 0 0 6 5 】

光誘起熱転写用のドナー・シートは、例えば、ドナー基板、任意選択の基層、任意選択の光熱変換（L T H C）層、任意選択の中間層、および転写層を含むことができる。ドナー基板は、ポリマーフィルム、または、他の適切な任意の、好ましくは透明基板でよい。ドナー基板はまた、通常、ドナーの 1 つもしくはそれ以上の層を加熱しても依然として安定である材料から選択される。しかし、結像の間に L T H C 層に発生する熱から基板を断熱するために、基板と L T H C 層の間の基層の介在物を使用することができる。

【 0 0 6 6 】

基層は、ドナー性成分に所望の機械的または熱的特性を与える材料を含むことができる。例えば、基層は、比熱と密度の数学的な積の低い値、または、ドナー基板に対して相対的に低い熱伝導度を示す材料を含むことができる。転写層に対し熱流を増加させるために、例えば、ドナーの結像感度を向上させるために、かかる基層を使用することができる。基層はまた、それらの機械的な特性のための、または、基板とＬＴＨＣの間の密着性のための材料を含むことができる。

【 0 0 6 7 】

照射エネルギーをドナー・シートの中に結びつけるために、ＬＴＨＣ層を、本発明のドナー・シート中に含めることができる。ＬＴＨＣ層は照射光吸収体を含むことが好ましく、それは、入射照射光（例えばレーザー光線）を吸収し、入射照射光の少なくとも一部を熱へ変換して、ドナー・シートからレセプタへの転写層の転写を可能にする。

10

【 0 0 6 8 】

任意選択の中間層は、ＬＴＨＣ層と転写層の間に配置することができる。中間層は、例えば、転写層の転写された部分の損傷および汚染を最小にするために使用することができる、また転写層の転写された部分の変形を低減することができる。中間層はまた、ドナー・シートの残りの部分に対する転写層の密着性に影響を与えることができる。通常、中間層は高い耐熱性を有する。中間層は、結像条件下で、特に転写された画像を非機能的にする程度にまで変形しない、または化学的に分解しないことが好ましい。中間層は、通常転写過程の間、ＬＴＨＣ層と接触したままであり、実質的に転写層に転写されない。

20

【 0 0 6 9 】

中間層は、必要に応じて、相当数の恩恵を提供することができる。中間層は、光熱変換層からの材料の転写に対して障壁になり得る。中間層はまた、熱的に不安定な材料を転写できるように、転写層で得られる温度を調節することができる。例えば、中間層は、中間層と転写層の間のインターフェイスで、ＬＴＨＣ層で得られる温度と関連させて温度を制御する熱拡散体として働くことができる。これは、転写された層の品質（すなわち表面粗さ、エッジ粗さなど）を向上させることができる。また、中間層の存在により、転写された材料中に改善されたプラスチックメモリが得られる。

【 0 0 7 0 】

熱転写層には、必要に応じて、バッファ層を形成するためのバッファ材料、または、所望の熱転写に応じて、他の層を形成するための適切な材料が含まれる。例えば、正孔輸送層または発光層などのデバイスの他の層を、基板の上に、あるいは、これらの方法によって基板上に配置されたバッファ層または他の層の上に転写することができる。このような転写を、複数のドナー・シートを使用して逐次的にすることができ、または、いくつかの実施形態では、個々の副層を持つ転写層を有する単一のドナー・シートを使用して、多重層を転写することができる。

30

【 0 0 7 1 】

本発明は、発光ＯＥＬディスプレイおよびデバイスを企図している。一実施形態では、光を発し、かつ、異なる色の光を発することができる隣接するデバイスを有する、ＯＥＬディスプレイを製作することができる。例えば、図５は、基板３２０上に配置された複数のＯＥＬデバイス３１０を含むＯＥＬディスプレイ３００を示す。隣接するデバイス３１０は、異なる色の光を発するように製作することができる。

40

【 0 0 7 2 】

デバイス３１０の間に示されている分離は、例示の目的だけのためにある。隣接するデバイスは、ディスプレイ基板上で複数の向きに、分離していても、接触していても、部分的に重なり合っている、または、これらのうちの異なる組合せでもよい。例えば、平行縞状の透明導電性アノードのパターンを基板上に形成し、続けて正孔輸送材料の縞状パターン、並びに、赤、緑、および青光を発するＬＥＰ層の縞状の繰り返しパターン、続けてカソードの縞状パターンを形成することができ、カソード縞は、アノード縞に対して垂直に向きを定められる。このような構造は、パッシブ・マトリックス・ディスプレイを形成

50

するのに適する場合がある。他の実施形態では、透明導電性アノード・パッドを、アクティブ・マトリックス・ディスプレイを製作するのに適するように、基板上に二次元パターンで、かつ、１個もしくはそれ以上のトランジスタ、キャパシタなどのアドレッシング・エレクトロニクスと関連付けて、設けることができる。次に、発光層を含めて他の層を、単一の層としてコーティングまたは堆積させることができ、あるいは、アノードまたは電子デバイスの上にパターン（例えばアノードに相応した平行縞、二次元パターンなど）を形成することができる。他のいかなる適切な構造もまた、本発明によって企図されている。

【００７３】

一実施形態では、ディスプレイ３００は、複数カラーのディスプレイになり得る。このように、例えばディスプレイのコントラストを高めるために、任意選択の偏光子３３０を発光素子と視聴者の間に配置することが望ましい場合がある。例示的实施形態では、デバイス３１０のそれぞれが光を発する。図３に示す一般的な構造に含まれる多くのディスプレイおよびデバイス構造がある。それらの構造のいくつかを以下に議論する。

10

【００７４】

OELバックライトは、発光層を含むことができる。構造には、裸のまたは回路付きの基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変換層、および他の層、並びに、OELデバイスに適切な材料が含まれ得る。構造にはまた、偏光子、拡散体、光導波路、レンズ、光量制御フィルム、輝度向上フィルムなどが含まれ得る。応用には、例えば、熱スタンプ転写、ラミネーション転写、電気抵抗ヘッド熱プリントなどによって発光材料が設けられる場合の、白または単色の大面積単一画素ランプ、レーザー誘起熱転写によってパターン化された多数の密接した発光層を有する白または単色の大面積単電極対ランプ、および、同調可能な色の多重電極大面積ランプ、が含まれる。

20

【００７５】

低解像度OELディスプレイは、発光層を含むことができる。構造には、裸のまたは回路付きの基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変換層、および他の層、並びに、OELデバイスに適する材料が含まれ得る。構造にはまた、偏光子、拡散体、光導波路、レンズ、光量制御フィルム、輝度向上フィルムなどが含まれ得る。応用には、グラフィック表示ランプ（例えばアイコン）、セグメントに分けられた英数字ディスプレイ（例えば器具の時間表示器）、小さい単色のパッシブ型またはアクティブ型・マトリックス・ディスプレイ、一体化されたディスプレイの一部としてのグラフィック表示ランプを加えた、小さい単色のパッシブ型またはアクティブ型・マトリックス・ディスプレイ（例えば携帯電話ディスプレイ）、使用される屋外ディスプレイに適し得るような大面積画素ディスプレイ・タイル（例えば、それぞれが比較的小数の画素を有する複数のモジュールまたはタイル）、および、機密保護ディスプレイへの応用が含まれる。

30

【００７６】

高解像度OELディスプレイは、発光層を含むことができる。構造には、裸のまたは回路付きの基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変換層、および他の層、並びに、OELデバイスに適する材料が含まれ得る。構造にはまた、偏光子、拡散体、光導波路、レンズ、光量制御フィルム、輝度向上フィルムなどが含まれ得る。応用には、アクティブ型またはパッシブ型マトリックス・多色またはフルカラー・ディスプレイ、セグメントに分けたまたはグラフィックの表示ランプを加えた、アクティブ型またはパッシブ型マトリックス・多色またはフルカラー・ディスプレイ（例えば、同じ基板上のアイコンの熱ホットスタンプを加えた、高解像度デバイスのレーザー誘起転写）、および、機密保護ディスプレイへの応用が含まれる。

40

【実施例】

【００７７】

特に明記しない限り、全ての化学物質は、アルドリッチ・ケミカル社（A l d r i c h

50

Chemical Co.) (ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee)) から入手できる。

【0078】

ITO基板の調製

実施例1～13の場合、ITO基板を以下のように調製した。ITO (インジウムスズ酸化物) ガラス基板 (アプライド・フィルム社 (Applied Films Corporation)、CO; 約25オーム/スクエア) を、アセトン (アルドリッチ・ケミカル社) 中で洗浄し、窒素で乾燥させ、TX1010ベクトラ・シールド・ボーダー・ワイパー (Vectra Sealed-Border Wipers) (ITW テックスワイプ (Texwipe) (ニュージャージー州アップー・サドル・リバー (Upper Saddle River))) でラビングし、メタノール (アルドリッチ・ケミカル社 (ウィスコンシン州ミルウォーキー)) 中に浸漬した。その後、テクニクス・マイクロ・リアクティブ・イオン・エッチャ・シリーズ80 (Technics Micro Reactive Ion Etcher, Series 80) (K&M社 (K&M Company)、カリフォルニア州) 中で、200mT (約27Pa) のベース酸素圧力および50Wの出力パワーで、それらに酸素プラズマ処理を4分間施した。後述のOLEDは、一般にサイズ1～1.5cm²であった。

【0079】

比較例1および実施例1～3

電氣的に不活性なポリマーを有するトリアリールアミン材料を含有するバッファ層 20

この実施例では、トリアリールアミン材料としての4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン (MTDATA)、電氣的に不活性な高分子バインダとしてのポリスチレン (PS)、および、電子受容ドーパント材料としてのテトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン (F₄-TCNQ) またはテトラシアノキノジメタン (TCNQ) を組み込んだ、溶液処理した正孔注入バッファ層を有するOLEDの形成を記載する。

【0080】

バッファ層、すなわち20nmのN,N'-ビス(ナフタン-2-イル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン (NPD、H.W. サンド社 (Sands Corp.) (フロリダ州ジュピター (Jupiter)))、続けて、約1重量%の緑色発光クマリン 545T (Coumarin 545T) (C545T、イーストマンコダック社 (Eastman Kodak Co.) (ニューヨーク州ロチェスター (Rochester))) をドーブした、30nmのアルミニウム・トリス(8-ヒドロキシキノラート) (AlQ、H.W. サンド社 (Sands Corp.) (フロリダ州ジュピター))、続けて20nmのAlQを、ITO基板の上に蒸着することによって、OLEDを調製した。OLEDを、約0.7nmのフッ化リチウム (LiF、アルファ・アイザー社 (Alfa Aesar Co.) (マサチューセッツ州ワードヒル (Ward Hill)))、および200nmのアルミニウム (Al、アルファ・アイザー社 (マサチューセッツ州ワードヒル)) からなるカソードでキャップした。このOLED構造では、NPD層は正孔輸送層および電子障壁層として働き、C545T (AlQ:C545T) をドーブした AlQの層は発光層として働き、AlQの層は電子注入および輸送層として働く。さらにこれらのOLED構造は「/NPD/AlQ:C545T/AlQ/LiF/Al」と呼ばれる。

【0081】

バッファ層以外の全ての有機層およびカソード層は、約10⁻⁵～10⁻⁷ トール (約10⁻⁵～10⁻³ Pa) のベース真空で、有機物の場合0.05～0.2nm/s、LiFの場合0.05nm/s、Alの場合1.5～2nm/sの蒸発速度の標準的な真空蒸着手順で製作した。

【0082】

比較例1では、PPYの上に、および、ドーブされたトリアリールアミンベースのバッ 50

ファ層の上に堆積したデバイスのOLED挙動との比較のために、ポリピロール（PPY、アルドリッチ・ケミカル社）を、対照正孔注入バッファ層として使用した。PPYは、 $0.2\mu\text{m}$ のナイロン（Nylon）・ミクロフィルタを介して懸濁液をろ過した後、その水懸濁液からスピン・コートし、続けて窒素ガスフローの下で、110、約15分間のアニーリングをした。

【0083】

実施例1～4では、MTDATA、PS、およびTCNQを含むバッファ層を有するOLEDを調製し、対照PPYベースのOLEDのそれとともに、それらの性能を評価した。MTDATA、PS、およびTCNQは、それぞれHWサンド社（フロリダ州ジュピター）、ポリサイエンス社（Poly Sciences Inc.）（ドイツ、エッペルハイム（Eppelheim））、およびTCIアメリカ（TCI America）（オレゴン州ポートランド（Portland））から購入した。バッファ層を、トルエン中のそれらの約1.5重量%溶液から2000RPM（約 33s^{-1} ）のスピン速度でスピン・コートし、ITOコートした基板上に厚さ約90nmのフィルムを形成した。デバイス構造は、ガラスITO／バッファ層／NPD／AlQ：C545T／AlQ／LiF／Alである。実施例のバッファ層は以下の通りである。

比較例1：PPY

実施例1：31重量%のPS、62重量%のMTDATA、および7重量%のTCNQ

実施例2：47重量%のPS、46重量%のMTDATA、および7重量%のTCNQ

実施例3：62重量%のPS、31重量%のMTDATA、および7重量%のTCNQ

調べたエレクトロルミネセンス・ランプのいずれにおいても短絡は全く観察されなかった。実施例1～3の場合、OLEDは、高い動作効率および低い動作電圧を示し、トリアリアルアミン濃度の増加に伴い動作電圧が低下した。

【0084】

実施例5～6

トリアリアルアミンおよび電気活性高分子バイндаを含むバッファ層

比較的高い酸化電位（約1V対SCE）および低い正孔移動度（約 $10^{-6} \sim 10^{-5}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ （約 $10^{-10} \sim 10^{-9}\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ））を有する、高バンドギャップ正孔輸送のポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK、ポリマー・ソース社（Polymer Source Inc.））ケベック、ドーバル（Dorval））を、次のバッファ組成物中の電気活性バイндаとして使用した。a）60重量%のPVKおよび40重量%のMTDATA、b）56重量%のPVK、37重量%のMTDATA、および7重量%の F_4 -TCNQ。これらのバッファ層を、トルエン中のそれらの約1.5%重量溶液から2000RPM（約 33s^{-1} ）のスピン速度でスピン・コートし、ITOコートした基板上に厚さ約90nmのフィルムを形成した。

【0085】

OLEDデバイスを、比較例1および実施例1～3の場合に記載したように製作した。ただし、次に対応するバッファ層を除く。

実施例5：60重量%のPVK、および40重量%のMTDATA

実施例6：56重量%のPVK、37重量%のMTDATA、および7重量%の F_4 -TCNQ。

【0086】

調べたエレクトロルミネセンス・ランプのいずれにおいても短絡は全く観察されなかった。OLEDの輝度-電圧-電流密度スクリーニングでは、トリアリアルアミンベースのバッファを含む組成物において、低い動作電圧とともに高効率を得ることができることが示された。PVK：MTDATAブレンドに F_4 -TCNQをドーブすると、OLEDの動作電圧がかなり低下した。トリアリアルアミンベースの組成物に関する動作寿命の検討によれば、その検討では、不活性雰囲気下で、約 $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$ （約 $18\text{A}/\text{m}^2$ ）の定電流でOLEDを駆動したが、これらのOLEDの推定される動作寿命が、最初の数百 Cd/m^2 の輝度で $10^3 \sim 10^4$ 時間の範囲に延びることが示された。

【 0 0 8 7 】

実施例 7 および 8

ポリオレフィン主鎖にトリアリールアミン部分ペンダントを有する共重合体を含むバッファ層

この実施例では、ポリオレフィン主鎖に官能性ペンダントとしてトリアリールアミン部分を組み込んだ共重合体をベースにした、ドーブされたトリアリールアミン・バッファ層を、OLEDの中に組み込んだ。

【 0 0 8 8 】

モル比約 6 : 1 のモノマーを有する、スチレンとジフェニルアミノスチレン (P S - p D P A S) のブロック共重合体を合成し、トリアリールアミン含有ポリマーとしてのスクリーニングをした。

10

【 0 0 8 9 】

全ての材料は、p - ジフェニルアミノスチレンを除いて、アルドリッチ・ケミカル社 (ウィスコンシン州ミルウォーキー)、および注記したところから入手できる。このモノマーは、G . N . チュウ (T e w)、M . U . プラーレ (P r a l l e)、および S . I . スタップ (S t u p p) 著 アングェバンテ・ケミー・国際版 (A n g e w . C h e m . I n t . E d .) (2 0 0 0、3 9、5 1 7) に記載されているものに類似した調製法によって合成した。これは参照により本明細書に援用される。

【 0 0 9 0 】

p - ジフェニルアミノスチレンの合成

20

窒素下で、4 - (ジフェニルアミノ) ベンズアルデヒド (2 0 . 0 6 g、7 3 m m o l、フルカ・ケミカル社 (F l u k a C h e m i c a l C o .)、ウィスコンシン州ミルウォーキー)、メチルトリフェニル臭化ホスホニウム (2 6 . 2 2 g、7 3 m m o l)、および乾燥テトラヒドロフラン (4 5 0 m L) の混合物に、テトラヒドロフラン (8 0 m L、8 0 m m o l) 中の 1 M カリウム t - ブトキシド溶液を 5 分間かけて加えた。混合物を、室温で 1 7 時間撹拌した。水 (4 0 0 m L) を加え、テトラヒドロフランを減圧下で取り除いた。混合物をエーテルで抽出し、化合した有機層を M g S O₄ 上で乾燥させ、真空下で濃縮した。粗固体を、カラムクロマトグラフィによって、ジクロロメタンおよびヘキサンの 5 0 / 5 0 混合物を使用してシリカゲル上で精製し、黄色の固体が得られ、それをさらにヘキサンから一回再結晶した (1 5 . 3 7 g、7 8 %)。

30

【 0 0 9 1 】

スチレンとジフェニルアミノスチレン (P S - p D P A S) とのブロック共重合体の合成

丸底ガラス反応器を、真空下で 2 0 0 度で 2 時間バークアウト (b a k e d o u t) し、次に、冷却させた。反応器を乾燥窒素で充満させた。次に、7 1 . 8 g のシクロヘキサンおよび 4 . 4 m L のテトラヒドロフラン (T H F) を、シリンジで反応器に加えた。T H F は、水および酸素を取り除くために、使用前に、窒素下でナトリウム / ベンゾフェノン溶液から蒸留した。シクロヘキサンを、活性化された塩基性アルミナを介して通過させることによって乾燥させ、続けて使用前に窒素ガスで 3 0 分間噴霧した。その溶媒を加えた後、反応フラスコを、氷水浴中で 3 度 に冷却させ、その後、0 . 0 2 m L のスチレンを反応器に加えた。スチレンは、予め、活性化された塩基性アルミナを介して通過させてインヒビターおよび水を取り除き、窒素ガスで噴霧して酸素を取り除いてあった。次に、シクロヘキサン中の s - ブチルリチウム溶液 (0 . 4 m L、1 . 3 m o l / L) を反応器に加えた。溶液は、ポリスチリル・アニオン形成の特徴であるオレンジ色に直ちに变化した。3 度で 2 時間撹拌した後、シクロヘキサン (2 0 m L) 中の p - ジフェニルアミノスチレン溶液 (1 . 6 1 g) を、カニューレで反応器に加えた。この溶液は、それを繰り返し液体窒素で凍結させ、それを真空にさらすことによって、予め脱ガスされていた。室温に加温しながら溶液を一晩撹拌した。次に、反応を、メタノールの添加によって終了させ、メタノールとイソプロパノールの混合物中に沈澱させ、真空オーブン中で一晩乾燥させ、3 . 2 g のポリマーを得た。得られた P S - p D P A S ブロックポリマーは、¹ ³ C N M R に基づき、7 4 . 1 m o l % のスチレンおよび 2 5 . 9 m o l % の p - ジフェニルア

40

50

ミノスチレンを含んでいた。ブロック共重合体の分子量は、ポリスチレン基準に対して T H F 中のゲルパーミエーションクロマトグラフィに基づき、7700 g / m o l であった。

【0092】

O L E D 調製

O L E D を、比較例 1 および実施例 1 ~ 3 に記載したように形成した。ただし、バッファ層が以下であったことを除く。

実施例 7 : P S - p D P A S

実施例 8 : 93 重量 % の P S - p D P A S、および 7 重量 % の F₄ - T C N Q

【0093】

これらのバッファ層を、トルエン中のそれらの約 1 . 5 % 重量溶液から 2000 R P M (約 33 s⁻¹) のスピン速度でスピン・コートし、I T O コートした基板上に厚さ約 90 n m フィルムを形成した。

【0094】

調べたエレクトロルミネセンス・ランプのいずれにおいても短絡は全く観察されなかった。O L E D の輝度 - 電圧 - 電流密度スクリーニングでは、高効率および低動作電圧が得られたことが示された。P S - p D P A S に F₄ - T C N Q をドーブすると、O L E D の動作電圧がかなり低下した。

【0095】

比較例 2 並びに実施例 9 および 10

主鎖中にトリアリールアミン部分を有する共役共重合体を含むバッファ層

これは、ドーブされた共重合体ベースのトリアリールアミンの正孔注入バッファ層を有する O L E D の調製およびキャラクタリゼーションを記載する。バッファ層には、P E D T (バイエル社 (B a y e r A G) (ドイツ、レーヴァークセン (L e v e r k u s e n) から C H 8000 として入手できるポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン))、無ドーブのポリ { (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 , 6 - ジイル) [N , N ' - ビス (フェニル - 4 - イル) - N , N ' - ビス (4 - ブチルフェニル) ベンゼン - 1 , 4 - ジアミン] } (C z - トリアリールアミン)、および、F₄ - T C N Q をドーブした C z - トリアリールアミンが含まれる。正孔注入バッファ層用のトリアリールアミン含有共重合体として、C z - トリアリールアミンを使用する利点は、フェニレンジアミン結合の存在にあり、それは、一般に低いイオン化ポテンシャル (最高被占分子軌道のより高いエネルギー) の原因になる。これは、電子受容体 (例えば F₄ - T C N Q) をドーブしたことに起因して、導電率の増加に好適な条件を与える。

【0096】

3 , 6 - ジブromo - 9 - フェニルカルバゾールは、M . パーク (P a r k)、J . R . ヴィック (B u c k)、C . J . リゾー (R i z z o)、J . キャルメロ (C a r m e l o) のテトラヘドロン (T e t r a h e d r o n) (119、54 (42) (12707 ~ 12714)) に従って製造した。これは参照により本明細書に援用される。N , N ' - ビス (4 - ブromoフェニル) - N , N ' - ビス (4 - ブチルフェニル) ベンゼン - 1 , 4 - ジアミンは、レイモンド (R a y m o n d) らのポリマー・プレプリント (P o l y m e r P r e p r i n t s) (2001、42 (2)、587 ~ 588) 中で報告されているように、1 , 4 - フェニレンジアミンから 2 ステップで得ることができる。これは参照により本明細書に援用される。トリカプリリルメチルアンモニウム塩化物は、アルドリッチ・ケミカル社から商品名アリクアット (A l i q u a t) (登録商標) 336 の下で入手できる。その他の全ての材料は、アルドリッチ・ケミカル社から得た。

【0097】

9 - フェニル - 3 , 6 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 H - カルバゾールの調製

2 L フラスコに、600 m L の乾燥 T H F および 3 , 6 - ジブromo (d i b r i m o) - 9 - フェニルカルバゾール (60 g、0 . 15 モル) を仕込んだ。これを、アセトン -

10

20

30

40

50

ドライアイス浴で - 78 に冷却した。n - ブチルリチウム (ヘキサン中 2.5 M 溶液 138 mL、0.34 モル) をシリンジを介して滴下した。反応物を、20 分間攪拌し、次いで - 50 に暖めた。その温度を - 78 下げ、2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン (64 g、0.34 モル) を、- 60 未満の温度に維持されるような速度でシリンジを介して加えた。反応を - 78 で 2 時間維持し、次いで酢酸アンモニウムの水溶液 (2100 mL 水中 90 g) の中へ注いだ。層が相分離し、水相をメチル tert - ブチルエーテルで抽出した (2 × 200 mL)。化合した有機相および抽出物を、ブラインで洗浄し (2 × 200 mL)、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。固体の濃縮およびアセトンから得られる再結晶により、純粋な 9 - フェニル - 3, 6 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 H - カルバゾールが得られた (12 g、収率 16%)。

10

【0098】

ポリ { (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3, 6 - ジイル) [N, N' - ビス (フェニル - 4 - イル) - N, N' - ビス (4 - ブチルフェニル) ベンゼン - 1, 4 - ジアミン] } (Cz - トリアリールアミン、上記式 32) の調製

ゴム・セプタムおよび還流凝縮器を取り付けた 50 mL の丸底フラスコに、9 - フェニル - 3, 6 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 H - カルバゾール (0.79 g、1.59 mmol、5 当量)、N, N' - ビス (4 - プロモフェニル) - N, N' - ビス (4 - ブチルフェニル) ベンゼン - 1, 4 - ジアミン (0.65 g、0.952 mmol、3 当量)、アリクエット (登録商標) 336 (0.16 g、0.405 mmol、1.28 当量)、2 M 炭酸ナトリウム溶液 (5.4 mL、10.8 mmol、34 当量)、および、20 mL のトルエンを導入した。これを、窒素の流れで 30 分間パージした。窒素パージ下で、テトラキストリフェニルホスフィン・パラジウム (0) (10 mg、0.0068 mmol、0.02 当量) を加えた。次に反応混合物を 16 時間還流した。パージされたトルエン 5 mL 中の 0.5 g プロムベンゼン溶液を加え、続けてさらにテトラキストリフェニルホスフィン・パラジウム (palladium) (0) (10 mg) を仕込み、次に還流をさらに 16 時間続けた。次に反応を室温まで冷却させ、30 mL の水を加えた。有機層が分離し、水で続けてブラインで洗浄した。このようにして得られた固体のメタノール中への沈殿、ろ過、および真空乾燥により、必要とされる正孔輸送ポリマー 0.62 g が得られた。ポリスチレン基準に対するゲルパーミエーションクロマトグラフィによる分子量測定では、 $M_w 2.39 \times 10^3$ 、 $M_n 1.49 \times 10^3$ 、および多分散度 1.67 が得られた。

20

30

【0099】

OLED 調製

OLED を、比較例 1 および実施例 1 ~ 3 に記載したように形成した。ただし、バッファ層が以下であったことを除く。

比較例 2 : PEDT

実施例 9 : Cz - トリアリールアミン

実施例 10 : 93 重量% の Cz - トリアリールアミン、および 7 重量% の F_4 - TCNQ

40

これらのバッファ層を、トルエン中のそれらの約 1.5 重量% 溶液から 2000 RPM (約 33 s^{-1}) のスピン速度でスピン・コートし、ITO コートした基板上に厚さ約 90 nm のフィルムを形成した。

【0100】

調べたエレクトロルミネセンス・ランプのいずれにおいても短絡は全く観察されなかった。ドープした場合、および無ドープの場合の Cz - トリアリールアミンベースのバッファ層を有するデバイスは、高い外部量子効率を示した。無ドープの場合の Cz - トリアリールアミン・バッファ層を有するデバイスは、PEDT 上に製造されたものに比べて、著しく高い動作電圧を示した。Cz - トリアリールアミンに F_4 - TCNQ をドープすると、動作電圧は、PEDT ベースの LED の場合に観察されたもののレベルまで低下した。

50

これは、Cz - トリアリールアミンは、有効なF₄ - TCNQドーブが正孔注入バッファ層の導電率を増加させるのに十分なほど低いイオン化ポテンシャルを有することを示す。

【0101】

約1.8 mA/cm²の電流密度レベル(100~150 Cd/m²の輝度)での定電流連続掃引領域で行われた、Cz - トリアリールアミン・バッファ層を組み込んだデバイスに関する予備的な動作安定性の検討では、Cz - トリアリールアミンベースのバッファ層を使用して、OLEDにおいて改善された動作寿命を達成できることが示唆された。

【0102】

実施例11~13

吸収性の色素をドーブした色変換バッファ層

10

この実施例は、このようなバッファ層を組み込んだOLEDのエレクトロルミネセンス・エネルギーおよびCIE色度座標を調整するために、電気活性高分子バイндаをブレンドし、かつ、色変換有機色素材料をブレンドした、ドーブされたトリアリールアミンをベースにした、正孔注入溶液処理バッファ層の製作を記載する。

【0103】

a) 30 mgのポリ(ビニルカルバゾール)(PVK、アルドリッチ・ケミカル社)、20 mgのMTDATA(H.W. サンド社、フロリダ州ジュピター)、2 mgのF₄ - TCNQ(TCIアメリカ、オレゴン州ポートランド)、3.7 mlのCHCl₃、b) 30 mgのPVK、20 mgのMTDATA、2 mgのF₄ - TCNQ、75 mgの1, 4 - ビス(2 - メチル - 6 - エチルアニリノ)アントラキノン(色素)、3.7 mlのCHCl₃、および、c) 30 mgのPVK、20 mgのMTDATA、2 mgのF₄ - TCNQ、117 mgの1, 4 - ビス(2 - メチル - 6 - エチルアニリノ)アントラキノン(色素)、3.7 mlのCHCl₃、からなる3つの溶液を調製した。この色素は、米国特許第5, 639, 896号明細書に従って調製することができ、これは参照により本明細書に援用され、コッパース社(Koppers Co.) (ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh))の一ユニットである「アメリカン・アニリン・プロダクツ(American Aniline Products)」(ニューヨーク州ニューヨーク)から供給される「アマプラスト・ブルーRFC(Amaplast Blue RFC)」として入手できる。次にそれぞれの溶液を、洗浄したITO基板の上に3000 R.P.M.で30秒間スピン・コートした。NPD(20 nm、0.2 nm/s)、AlQ(50 nm、0.1 nm/s)、LiF(0.7 nm、0.05 nm/s)、Al(200 nm、2 nm/s)を有する蒸着小分子OLEDを、比較例1および実施例1~3に記載したように、10⁻⁶ トール(約10⁻⁴ Pa)での標準の真空蒸着手順で、上部に逐次的に堆積させた。

20

30

【0104】

OLEDを、比較例1および実施例1~3に記載したように形成した。ただし、バッファ層が以下であったことを除く。

実施例11: 58重量%のPVK、38重量%のMTDATA、および4重量%のF₄ - TCNQに対応する溶液a)、

実施例12: 24重量%のPVK、16重量%のMTDATA、2重量%のF₄ - TCNQ、および58重量%の色素に対応する溶液b)、

40

実施例13: 18重量%のPVK、12重量%のMTDATA、1重量%のF₄ - TCNQ、および69重量%の色素に対応する溶液c)

【0105】

バッファ層に色素を含むデバイスは、エレクトロルミネセンス・スペクトルおよび対応するC.I.E座標において、色素によるAlQ発光の選択吸収に起因するクリアな変化を示した。調べた異なる濃度の色素材料を含む2つの正孔注入バッファ層組成物の場合のCIE色度座標、および対照デバイスのそれらを、表Iに示した。

【0106】

表I: 色度座標シフト

50

サンプル	CIE (x)	CIE (y)
実施例 11	0.34	0.55
実施例 12	0.20	0.56
実施例 13	0.17	0.57

【 0 1 0 7 】

実施例 1 4 : 熱転写調製を使用した O L E D デバイスの調製

転写層のないドナー・シートの調製

熱転写ドナー・シートを、次の方法で調製した。表 I I に与えられている L T H C 溶液を、厚さ 0 . 1 mm のポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム基板 (帝人 (T e i j i n) (日本、大阪) から M 7) 上にコートした。コーティングを、ヤスイ・セイキ・ラボ・コーター (Y a s u i S e i k i L a b C o a t e r) モデル C A G - 1 5 0 を使用し、1 インチあたり 1 5 0 個のらせん形セルを有するマイクログラビア (m i c r o g r a v u r e) ・ローラーを使用して行った。L T H C コーティングは、8 0 でインライン乾燥させ、紫外線 (U V) 照射下で硬化させた。

【 0 1 0 8 】

表 I I : L T H C コーティング溶液

成分	商品名	重量部
カーボンブラック顔料	レイブレン760ウルトラ (Raven 760 Ultra) ⁽¹⁾	3.55
ポリビニルブチラル樹脂	ブトバール (Butvar) B-98 ⁽²⁾	0.63
アクリル樹脂	ヨンクリル (Joncryl) 67 ⁽³⁾	1.90
分散剤	ディスパービク (Disperbyk) 161 ⁽⁴⁾	0.32
界面活性剤	FC-430 ⁽⁵⁾	0.09
エポキシ・ノボラック・アクリル酸	エベクリル (Ebecryl) 629 ⁽⁶⁾	12.09
アクリル樹脂	エルバサイト (Elvacite) 2669 ⁽⁷⁾	8.06
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-(モルホリニル)フェニル)ブタノン	イルガキュア (Irgacure) 369 ⁽⁸⁾	0.82
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	イルガキュア184 ⁽⁸⁾	0.12
2-ブタノン		45.31
1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセテート		27.19

(¹) コロンビアン・ケミカル社 (Columbian Chemicals Co.) (ジョージア州アトランタ (Atlanta)) から市販

(²) ソルーチア社 (Solutia Inc.) (ミズーリ州セントルイス (St. Louis)) から市販

(³) S.C.ジョンソン・アンド・サン社 (Johnson & Son, Inc.) (ウィスコンシン州ラシーヌ (Racine)) から市販

(⁴) ビック・ケミー U S A (Byk-Chemie USA) (コネティカット州ウォーリングフォード (Wallingford)) から市販

(⁵) ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチャリング社 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.) (ミネソタ州セントポール (St. Paul)) から市販

(⁶) UCBラドキュア社 (Radcure Inc.) (サウスカロライナ州 N.オーガスタ (N. Augusta)) から市販

(⁷) ICIアクリクス社 (Acrylics Inc.) (テネシー州メンフィス (Memphis)) から市販

(⁸) チバ・ガイギー社 (Ciba-Geigy Corp.) (ニューヨーク州タリータウン (Tarrytown)) から市販

【0109】

次に、表ⅠⅠⅠに与えられた中間層溶液を、ヤスイ・セイキ・ラボ・コーター・モデルCAG-150を使用し、線状の1インチあたり180個のらせん形セルを有するマイクログラビア・ローラーを用いて、輪転グラビアコーティング法によって硬化したLTHC層の上にコートした。このコーティングを、60 でインライン乾燥させ、紫外線(UV)照射下で硬化させた。

【0110】

表ⅠⅠⅠ：中間層コーティング溶液

成分	重量部
S R 351HP (トリメチロールプロパントリアクリレートエステル、サートマー(Sartomer) (ペンシルバニア州エキシトン (Exton)) から市販)	14.85
ブトパールB-98	0.93
ヨンクリル67	2.78
イルガキュア369	1.25
イルガキュア184	0.19
2-ブタノン	48.00
1-メトキシ-2-プロパノール	32.00

10

【0111】

レセプタ用溶液の調製

次の溶液を調製し、レセプタ基板上への層の調製の際に使用した。

20

【0112】

MTDATA：

トルエン中1.0%(w/w)の(4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン)(OSA 3939、H.W. サンド社、フロリダ州ジュピター)をろ過し、0.45 μmのポリプロピレン(PP)シリンジ・フィルタのワットマン・ブラディスク(Whatman Puradisc)(登録商標)を介して調剤した。

【0113】

PVK：

トルエン中1.0%(w/w)のポリ(9-ビニルカルバゾール)(アルドリッチ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー)をろ過し、0.45 μmのポリプロピレン(PP)シリンジ・フィルタのワットマン・ブラディスク(登録商標)を介して調剤した。

30

【0114】

F₄-TCNQ：

トルエン中0.25%(w/w)のテトラフルオロテトラシアノキノジメタン(東京化成工業社(Tokyo Kasei Kogyo Co.))、日本、東京)をろ過し、0.45 μmのポリプロピレン(PP)シリンジ・フィルタのワットマン・ブラディスク(登録商標)を介して調剤した。

【0115】

MTDATA/F₄-TCNQ：

MTDATA/F₄-TCNQの98/2 w/w%混合物

40

【0116】

MTDATA/PVK：

MTDATA/PVKの65/35 w/w%混合物

【0117】

MTDATA/PVK/F₄-TCNQ：

MTDATA/PVK/F₄-TCNQの64/35/1 w/w/w%混合物

【0118】

レセプタの調製

50

レセプタを以下のように形成した。ITO（インジウムスズ酸化物）ガラス（デルタ・テクノロジー（Delta Technologies）、ミネソタ州スチルウォーター（Stillwater）、100オーム/スクエア未満、厚さ1.1mm）を、フォトリトグラフィを使用して処理し、エレクトロルミネセンス・デバイスを製造できる、パターン形成したITO構造を形成した。基板を、デコネックス（Deconex）12NS（ボーラ・ケミー社（Borer Chemie AG）、スイス、チュービル（Zuchwil））の3%ホット溶液中で超音波洗浄した。次に、基板を、表面処理のために、次の条件下でプラズマ・サイエンス（Plasma Science）のプラズマ処理器の中に置いた。

時間：2分

電力：500ワット（165W/cm²）

酸素流れ：100sccm

【0119】

プラズマ処理の直後に、材料の溶液を、以下の表IVに従ってITO表面に適用した。

【0120】

表IV：レセプタの調製

レセプタ番号	レセプタ・コーティング溶液	組成	スピン速度（RPM）	フィルム厚さ（nm）
1	MTDATA	ストレート	1000	40
2	MTDATA/F ₄ -TCNQ	98/2 w/w%	1000	40
3	MTDATA/PVK	65/35 w/w%	1000	40
4	MTDATA/PVK/F ₄ -TCNQ	64/35/1 w/w/w%	1000	40

【0121】

転写層用溶液の調製

次の溶液を調製した。

【0122】

コビオン・スーパー・イエロー（Covion Super Yellow）：

コビオン・オルガノ・セミコンダクタ社（Covion Organic Semiconductors GmbH）（ドイツ、フランクフルト）からのコビオンPPVポリマーPDY132「スーパー・イエロー」（75mg）を、PTFEキャップで琥珀色のバイアルに秤量した。これに、トルエン9.925g（アルドリッチ・ケミカル（ウィスコンシン州ミルウォーキー）から得たHPLC等級）を加えた。溶液を一晩攪拌した。溶液を、5μmのミリポア・マイレックス（Millipore Millex）シリンジ・フィルタを介してろ過した。

【0123】

ポリスチレン：

アルドリッチ・ケミカル（ウィスコンシン州ミルウォーキー）からのポリスチレン（250mg）（M_w = 2,430）を、トルエン9.75g（アルドリッチ・ケミカル（ウィスコンシン州ミルウォーキー）から得たHPLC等級）に溶解した。溶液を、0.45μmのポリプロピレン（PP）シリンジ・フィルタを介してろ過した。

【0124】

ドナー・シート上への転写層の調製および転写層の転写

転写層を、前節のコビオン・スーパー・イエローとポリスチレンの溶液の33/67w/w%ブレンドを使用して、ドナー・シート上に形成した。このブレンドを得るために、上記溶液を適切な比で混合し、得られたブレンド溶液を室温で20分間攪拌した。

【0125】

ブレンド溶液を約2000~2500rpmで30秒間スピニングすることによって（ヘッドウェイ・リサーチ（Headway Research）・スピンコータ）、転写

10

20

30

40

50

層をドナー・シート上に配置し、約 100 nm のフィルム厚さを生成した。

【0126】

コピオン・スーパー・イエローノポリスチレンをコートしたドナー・シートを、上記節で調製したそれぞれのレセプタ基板に接触させた。次に、ドナー・シートに、2つの単一モード Nd:YAG レーザーを使用して結像させた。近テレセントリック構成の一部として f - スキャン・レンズを使用し、一緒にしたレーザー光線の焦点を画面上に合わせ、線形ガルバノメーターのシステムを使用して、スキャニングを行った。レーザーエネルギー密度は、 $0.4 \sim 0.8 \text{ J/cm}^2$ であった。レーザー・スポット・サイズは、 $1/e^2$ 強度で測定して、30 マイクロメートル \times 350 マイクロメートルであった。線形レーザー・スポット速度は、画面で測定して、10 ~ 30 メートル/秒の間で調整できた。レーザー・スポットは、主要な移動方向に対して垂直に、約 100 nm の振幅でディザされた。転写層は、線としてレセプタ基板の上に転写され、意図した線幅は約 100 nm であった。

10

【0127】

転写層は、レセプタ基板上の ITO 縞に覆いかぶさるレジストリにある一連の線で首尾よく転写され、良好なイメージ転写が得られた。

【0128】

OEL デバイスの調製

上記節で転写した LEP (コピオン・スーパー・イエローノ PS) の上にカルシウム/銀カソードを堆積させることによって、エレクトロルミネセンス・デバイスを調製した。LEP の上に、 0.11 nm/s の速度で約 40 nm のカルシウムを、続けて 0.5 nm/s の速度で約 400 nm の銀を蒸着した。全ての場合において、ダイオードの振る舞いおよび黄色発光が観察された。

20

【0129】

本発明は、上記具体的な実施例に限定されるとみなすべきではなく、むしろ、添付の特許請求の範囲に明瞭に詳述されたように本発明の全ての態様を含むと理解すべきである。様々な修正形態、均等な方法、および本発明が適用できる多数の構造物は、本明細書をレビューする際に本発明が対象とする当業者に直ちに明らかになるう。

【図面の簡単な説明】

【0130】

30

【図1】有機エレクトロルミネセンス・ディスプレイ構造の概略側面図である。

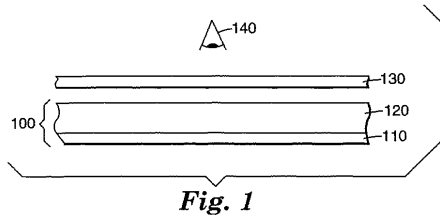
【図2】本発明によるエレクトロルミネセンス・デバイスの第1の実施形態の概略側面図である。

【図3】本発明によるエレクトロルミネセンス・デバイスの第2の実施形態の概略側面図である。

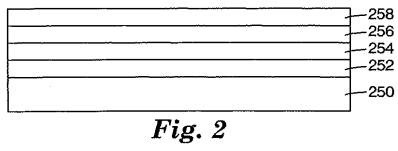
【図4】本発明によるエレクトロルミネセンス・デバイスの第3の実施形態の概略側面図である。

【図5】本発明による有機エレクトロルミネセンス・ディスプレイの概略側面図である。

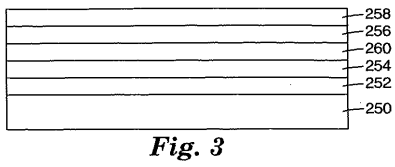
【 図 1 】



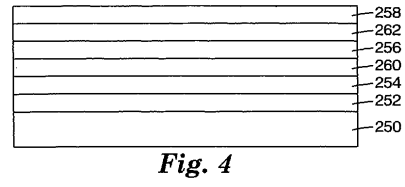
【 図 2 】



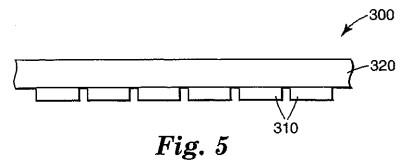
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No
PCT/US 03/14466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L51/30 H01L51/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/18888 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 15 March 2001 (2001-03-15) the whole document page 2, line 5 - line 13 page 5, line 21 - line 29 ---	1,11,18, 25,29
A	US 5 858 562 A (NIPPON ELECTRIC CO) 12 January 1999 (1999-01-12) figure 1 column 77 -column 78 ---	1,11,18, 25,29
A	DE 198 25 737 A (BAYER AG) 16 December 1999 (1999-12-16) page 2, line 30 - line 39 the whole document ---	1,11,18, 25,29
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 April 2004		Date of mailing of the international search report 14/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/14466

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KIDO J ET AL KIDO J ET AL: "BRIGHT ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES HAVING A METAL-DOPED ELECTRON-INJECTING LAYER BRIGHT ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES HAVING A METAL-DOPED ELECTRON-INJECTING LAYER"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 73, no. 20, 16 November 1998 (1998-11-16), pages 2866-2868, XP000788585</p> <p>page 1</p> <p>the whole document</p> <p>-----</p>	<p>1,11,18, 25,29</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/US 03/14466

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0118888	A	15-03-2001	US 6611096 B1	26-08-2003
			AU 2219800 A	10-04-2001
			EP 1210740 A1	05-06-2002
			JP 2003509816 T	11-03-2003
			WO 0118888 A1	15-03-2001
<hr/>				
US 5858562 2	A		NONE	
<hr/>				
DE 19825737	A	16-12-1999	DE 19825737 A1	16-12-1999
			CA 2273707 A1	09-12-1999
			EP 0964459 A2	15-12-1999
			JP 2000030866 A	28-01-2000
			KR 2000005992 A	25-01-2000
			TW 432897 B	01-05-2001
			US 6294273 B1	25-09-2001
<hr/>				

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 セルゲイ・エイ・ラマンスキー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 マノジ・ナーマル

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 フレッド・ビー・マコーミック

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 ラルフ・アール・ロバーツ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 ジョン・ピー・ベイツォルド

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 トッド・ディ・ジョーンズ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB05 AB11 AB17 DB03 FA00 FA01