(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2012-527123
(P2012-527123A)
(43)公表日　平成24年11月1日(2012.11.1)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/50	***(2006.01)***	H05B	33/22	A	3K107
		H05B	33/14	A	
		H05B	33/22	C	
		H05B	33/22	B	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2012-510923 (P2012-510923)
(86)(22)出願日　平成22年5月11日 (2010.5.11)
(85)翻訳文提出日　平成23年11月7日 (2011.11.7)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/034341
(87)国際公開番号　WO2010/132416
(87)国際公開日　平成22年11月18日 (2010.11.18)
(31)優先権主張番号　61/177,308
(32)優先日　平成21年5月12日 (2009.5.12)
(33)優先権主張国　米国 (US)

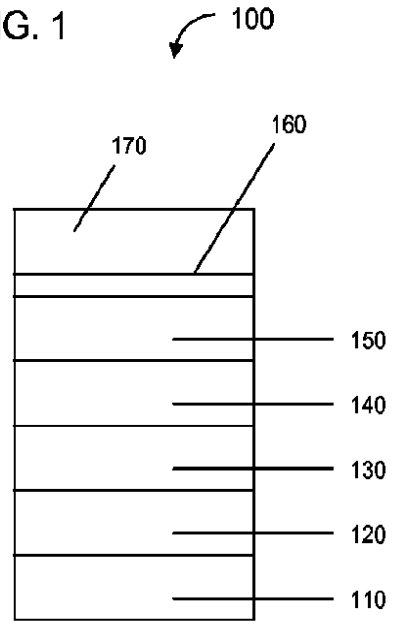
(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　110001243
特許業務法人　谷・阿部特許事務所
(72)発明者　ガオ　ウェイイン
アメリカ合衆国　１９３５０　ペンシルベニア州　ランデンバーグ　チェーンゲート　サークル　２２３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子トンネル層を有する有機電子デバイス

(57)【要約】
アノードと；光活性層と；電子輸送層と；１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；カソードとを含む有機電子デバイスを提供する。

FIG. 1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
アノードと；
光活性層と；
電子輸送層と；
１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；
カソードと
を含む有機電子デバイス。
【請求項２】
前記電子トンネル層が１４～３５Åの範囲内の厚さを有する、請求項１に記載のデバイス。
【請求項３】
前記電子トンネル層が２０～３０Åの範囲内の厚さを有する、請求項１に記載のデバイス。
【請求項４】
前記電子トンネル層が、ＬｉＦ、Li_2O、Ｌｉ含有有機金属化合物、Ｃｓ含有有機金属化合物、ＣｓＦ、Cs_2O、Cs_2CO_3、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項１に記載のデバイス。
【請求項５】
前記電子トンネル層が、ＬｉＦ、Li_2O、Ｃｓ含有有機金属化合物、ＣｓＦ、Cs_2O、Cs_2CO_3、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される材料から実質的になる、請求項１に記載のデバイス。
【請求項６】
前記電子トンネル層がＬｉＦおよびＣｓＦからなる群から選択される材料から実質的になる、請求項１に記載のデバイス。
【請求項７】
前記アノードと前記光活性層との間に正孔注入層をさらに含む、請求項１に記載のデバイス。
【請求項８】
前記アノードと前記光活性層との間に正孔輸送層をさらに含む、請求項１に記載のデバイス。
【請求項９】
アノードと；
正孔注入層と；
正孔輸送層と；
発光層と；
電子輸送層と；
１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；
カソードと
を含む、請求項１に記載のデバイス。
【請求項１０】
前記電子トンネル層が１４～３５Åの範囲内の厚さを有する、請求項９に記載のデバイス。
【請求項１１】
前記電子トンネル層が２０～３０Åの範囲内の厚さを有する、請求項９に記載のデバイス。
【請求項１２】
前記電子トンネル層が、ＬｉＦ、Li_2O、Ｌｉ含有有機金属化合物、Ｃｓ含有有機金属化合物、ＣｓＦ、Cs_2O、Cs_2CO_3、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項９に記載のデバイス。

【請求項１３】
前記電子トンネル層が、ＬｉＦ、$Ｌｉ_2Ｏ$、Ｃｓ含有有機金属化合物、ＣｓＦ、$Ｃｓ_2Ｏ$、$Ｃｓ_2ＣＯ_3$、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項９に記載のデバイス。
【請求項１４】
前記電子トンネル層がＬｉＦおよびＣｓＦからなる群から選択される材料を含む、請求項９に記載のデバイス。
【請求項１５】
アノードと；
正孔注入層と；
正孔輸送層と；
発光層と；
電子輸送層と；
１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；
カソードと
から実質的になる、有機電子デバイス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、一般に有機電子デバイスに関し、特に電子トンネル層を含むデバイス構造に関する。
【背景技術】
【０００２】
関連出願
本出願は、米国特許法第１１９条（ｅ）に基づき、その記載内容全体が参照により援用される２００９年５月１２日に出願された米国仮特許出願第６１／１７７，３０８号明細書の優先権を主張する。
【０００３】
ＯＬＥＤディスプレイを構成する有機発光ダイオード（「ＯＬＥＤ」）などの有機電子デバイスにおいては、２つの電気接触層の間に有機活性層が挟まれている。ＯＬＥＤ中、少なくとも１つの電気接触層は光透過性であり、電気接触層の間に電圧を印加すると、有機活性層は、光透過性電気接触層を透過する光を発する。
【０００４】
発光ダイオード中の活性成分として有機エレクトロルミネッセンス化合物が使用されることは周知である。単純な有機分子、共役ポリマー、および有機金属錯体が使用されている。デバイスは、多くの場合、光活性（たとえば発光）層と電気接触層との間に配置される１つ以上の電荷輸送層を含む。１つのデバイスは２つ以上の接触層を含むことができる。光活性層と正孔注入接触層との間には正孔輸送層を配置することができる。正孔注入接触層はアノードと呼ばれる場合もある。光活性層と電子注入接触層との間には電子輸送層を配置することができる。電子注入接触層はカソードと呼ばれる場合もある。電荷輸送材料は、光活性材料と組み合わせてホストとして使用することもできる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
改善された性質を有するデバイスが引き続き必要とされている。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
アノードと；
光活性層と；
電子輸送層と；

１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；
カソードと
を含む有機電子デバイスを提供する。
【０００７】
別の一実施形態においては、本発明のデバイスは、アノードと光活性層との間に正孔注入層および／または正孔輸送層をさらに含む。
【０００８】
以上の一般的説明および以下の「発明を実施するための形態」は、単に例示的および説明的なものであり、添付の特許請求の範囲において規定される本発明を限定するものではない。
【０００９】
本明細書において提示される概念をより理解しやすくするために、添付の図面において実施形態を説明する。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】有機電子デバイスの一例の図である。
【００１１】
当業者であれば理解しているように、図面中の物体は、平易かつ明快にするために示されており、必ずしも縮尺通りに描かれているわけではない。たとえば、実施形態を理解しやすいようにするために、図面中の一部の物体の寸法が他の物体よりも誇張されている場合がある。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
多数の態様および実施形態を以上に説明してきているが、これらは単に例示的で非限定的なものである。本明細書を読めば、本発明の範囲から逸脱しない他の態様および実施形態が実現可能であることが、当業者には分かるであろう。
【００１３】
いずれか１つ以上の実施形態のその他の特徴および利点は、以下の「発明を実施するための形態」および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。「発明を実施するための形態」では、最初に、用語の定義および説明を扱い、続いて電子デバイス、および実施例を扱う。
【００１４】
１．用語の定義および説明
以下に説明する実施形態の詳細を扱う前に、一部の用語について定義または説明を行う。
【００１５】
層、材料、部材、または構造に関して言及される場合、用語「電荷輸送」は、そのような層、材料、部材、または構造が、比較的効率的かつ少ない電荷損失で、そのような層、材料、部材、または構造の厚さを通過するそのような電荷の移動を促進することを意味することを意図している。正孔輸送材料は正電荷を促進し；電子輸送材料は負電荷を促進する。発光材料も、ある程度の電荷輸送特性を有する場合があるが、用語「電荷輸送層、材料、部材、または構造」、「正孔輸送層、材料、部材、または構造」、ならびに「電子輸送層、材料、部材、または構造」は、主要な機能が発光または光吸収である層、材料、部材、または構造を含むことを意図していない。
【００１６】
用語「ドーパント」は、ホスト材料を含む層中で、そのような材料を含まない場合の放射線放出の波長と比較して、層の放射線放出の波長を変化させる材料を意味することを意図している。特定の色のドーパントは、その色を発光するドーパントのことである。
【００１７】
用語「電子トンネル」は、エネルギー障壁を通過する電子輸送の純粋な量子力学的効果

を意味することを意図している。電子は、伝播できない材料を透過することが可能な波動として扱われる。電子の伝播が可能な２つの材料の間に障壁が挟まれている場合、および障壁が典型的にはナノメートルのオーダーの十分薄い場合に、電子は、障壁材料を通過することができる。トンネル電流は、障壁の幅に反比例的および指数関数的に依存する。

【００１８】

用語「ホスト材料」は、ドーパントを加える場合も加えない場合もある、通常は層の形態の材料を意味することを意図している。ホスト材料は、電子的特性、あるいは放射線の放出、受信、またはフィルタリングする能力を有する場合もあるし、有さない場合もある。ドーパントがホスト材料中に存在する場合、ホスト材料はドーパント材料の発光波長を大きく変化させることがない。

【００１９】

用語「層」は、用語「膜」と同義的に使用され、所望の領域を覆うコーティングを意味する。この用語は大きさによって限定されることはない。この領域は、デバイス全体の大きさであってもよいし、実際の視覚的表示などの特殊機能領域の小ささ、または１つのサブピクセルの小ささであってもよい。層および膜は、気相堆積、液相堆積（連続的技術および不連続な技術）、および熱転写などの従来のあらゆる堆積技術によって形成することができる。連続堆積技術としては、スピンコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティングが挙げられるが、これらに限定されるものではない。不連続堆積技術としては、インクジェット印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２０】

用語「液体組成物」は、材料が溶解して溶液を形成する液体媒体、材料が分散して分散液を形成する液体媒体、あるいは材料が懸濁して懸濁液またはエマルジョンを形成する液体媒体を意味することを意図している。

【００２１】

用語「液体媒体」は、純液体、複数の液体の組み合わせ、溶液、分散液、懸濁液、およびエマルジョンなどの液体材料を意味することを意図している。液体媒体は、１種類以上の溶媒が存在するかどうかとは無関係に使用される。

【００２２】

用語「光活性」は、エレクトロルミネッセンスまたは感光性を示すあらゆる材料を意味することを意図している。

【００２３】

本明細書において使用される場合、用語「含んでなる」、「含んでなること」、「含む」、「含むこと」、「有する」、「有すること」、またはそれらの他のあらゆる変形は、非排他的な包含を扱うことを意図している。たとえば、ある一連の要素を含むプロセス、方法、物品、または装置は、それらの要素にのみに必ずしも限定されるわけではなく、そのようなプロセス、方法、物品、または装置に関して明示されず固有のものでもない他の要素を含むことができる。さらに、反対の意味で明記されない限り、「または」は、包含的な「または」を意味するのであって、排他的な「または」を意味するのではない。たとえば、条件ＡまたはＢが満たされるのは、Ａが真であり（または存在し）Ｂが偽である（または存在しない）、Ａが偽であり（または存在せず）Ｂが真である（または存在する）、ならびにＡおよびＢの両方が真である（または存在する）のいずれか１つによってである。

【００２４】

また、本発明の要素および成分を説明するために「ａ」または「ａｎ」も使用されている。これは単に便宜的なものであり、本発明の一般的な意味を提供するために行われている。この記述は、１つまたは少なくとも１つを含むものと読むべきであり、明らかに他の意味となる場合を除けば、単数形は複数形も含んでいる。

【００２５】

元素周期表中の縦列に対応する族の番号は、ＣＲＣ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ，８１st Ｅｄｉｔｉｏｎ（２０００－２００１）に見ることができる「新表記法」（Ｎｅｗ Ｎｏｔａｔｉｏｎ）の規則を使用している。

【００２６】

特に定義しない限り、本明細書において使用されるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されている意味と同じ意味を有する。本明細書に記載されているものと類似または同等の方法および材料を使用して、本発明の実施形態の実施または試験を行うことができるが、好適な方法および材料については以下に説明する。本明細書において言及されるあらゆる刊行物、特許出願、特許、およびその他の参考文献は、特定の部分に言及される場合を除けば、それらの記載内容全体が援用される。矛盾が生じる場合には、定義を含めて本明細書に従うものとする。さらに、材料、方法、および実施例は、単に説明的なものであって、限定を意図したものではない。

【００２７】

本明細書に記載されていない程度の、具体的な材料、処理行為、および回路に関する多くの詳細は従来通りであり、それらについては、有機発光ダイオードディスプレイ、光検出器、光電池、および半導体要素の技術分野の教科書およびその他の情報源中に見ることができる。

【００２８】

２．電子デバイス

本明細書に記載の緑色発光材料を含む１つ以上の層を有することが有益となりうる有機電子デバイスとしては、（１）電気エネルギーを放射線に変換するデバイス（たとえば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、またはダイオードレーザー）、（２）電子的過程を介して信号を検出するデバイス（たとえば、光検出器、光導電セル、フォトレジスタ、光スイッチ、光トランジスタ、光電管、ＩＲ検出器、バイオセンサー）、（３）放射線を電気エネルギーに変換するデバイス（たとえば、光起電力デバイスまたは太陽電池）、ならびに（４）１つ以上の有機半導体層を含む１つ以上の電子部品（たとえば、トランジスタまたはダイオード）を含むデバイスが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２９】

有機電子デバイス構造の一例を図１に示す。デバイス１００は、第１の電気接触層のアノード層１１０、光活性層１４０、電子輸送層１５０、電子トンネル層１６０、および第２の電気接触層のカソード層１７０を有する。アノードに隣接して、正孔注入層１２０が存在する。正孔注入層に隣接して、正孔輸送材料を含む任意の正孔輸送層１３０が存在する。場合により追加層が存在することもできる。選択肢の１つとして、デバイスは、アノード１１０の隣に１つ以上の追加の正孔注入層または正孔輸送層（図示せず）、および／または光活性層と電子障壁層との間に１つ以上の追加の電子輸送層（図示せず）を使用することができる。アノード１１０およびカソード１７０との間の層は、個別におよび集合的に活性層と呼ばれる。

【００３０】

有機発光ダイオード（「ＯＬＥＤ」）においては、光活性層は発光層である。ＯＬＥＤは、発光層中に注入された電子および正孔を有することによって機能し、発光層中で電子と正孔とが再結合して光を発生する。電子と正孔とのバランスをとることが、高効率を実現するための重要な要因の１つである。フェナントロリン類などの高い電子移動度を有する材料は、高い出力効率を得るために電子輸送層として使用されることが多い。しかし、これらのデバイス中では、寿命に悪影響が生じることが多い。一般に、有機材料は、電子に対して比較的不安定であることが知られている。ＯＬＥＤ中の電子流を制御するために、数種類の異なる方法が使用されている。ある方法においては、電子注入を減少させるために、電子移動度が低い、または最低空分子軌道（「ＬＵＭＯ」）が浅い材料が発光層（「ＥＭＬ」）と電子輸送層（「ＥＴＬ」）との間に挿入される。別の方法の１つにおいて

は、電子を捕捉して、デバイスの残りの部分に電子が深く侵入するのを防止するために、電子捕獲材料がＥＭＬ、正孔輸送層（「ＨＴＬ」）、またはその両方に加えられる。しかし、これらの方法では、すでに要求の厳しいＯＬＥＤ製造プロセスがより複雑になる。同時にこれらの方法では、捕獲された電子によって、またはギャップの狭い材料層の電子移動度が低いことによって、励起子の消光などのさらなる問題が発生する。

【００３１】

アノードと；
光活性層と；
電子輸送層と；
１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；
カソードと
を含む有機電子デバイスを本発明において提供する。

【００３２】

電子トンネル層を加えることによって、電子流が調節可能になることが分かった。予期せぬことありかつ驚くべきことに、最適な厚さの電子トンネル層においてデバイス寿命が改善されることが分かった。電子トンネル層は、どちらも電子の伝播が可能な電子輸送層およびカソードとの間にあり、それらと物理的に接触する。

【００３３】

ある実施形態においては、本発明のデバイスは、アノードと光活性層との間に正孔注入層をさらに含む。ある実施形態においては、本発明のデバイスは、アノードと光活性層との間に正孔輸送層をさらに含む。ある実施形態においては、光活性層は発光層である。

【００３４】

ある実施形態においては、有機電子デバイスは：
アノードと；
正孔注入層と；
正孔輸送層と；
発光層と；
電子輸送層と；
１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；
カソードと
を含む。

【００３５】

ある実施形態においては、有機電子デバイスは：
アノードと；
正孔注入層と；
正孔輸送層と；
発光層と；
電子輸送層と；
１０～５０Åの範囲内の厚さを有する電子トンネル層と；
カソードと
から実質的になる。

【００３６】

ａ．電子トンネル層

電子トンネル層１６０の厚さは１０～５０Åの範囲内である。ある実施形態においては、この層の厚さは１４～３５Åの範囲内であり；ある実施形態においては２０～３０Åの範囲内である。

【００３７】

ある実施形態においては、電子トンネル層は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物またはフッ化物である材料を含む。ある実施形態においては、電子トンネル層は、ＬｉＦ、$Ｌｉ_2Ｏ$、Ｌｉ含有有機金属化合物、Ｃｓ含有有機金属化合物、ＣｓＦ、$Ｃｓ_2Ｏ$

、Cs_2CO_3、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む。有機金属化合物は、アルキル金属化合物またはアリール金属化合物であってよい。例としては、フェニルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、およびメチルセシウムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ある実施形態においては、電子トンネル層は、ＬｉＦ、Li_2O、Ｌｉ含有有機金属化合物、Ｃｓ含有有機金属化合物、ＣｓＦ、Cs_2O、Cs_2CO_3、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される材料から実質的になる。ある実施形態においては、電子トンネル層は、ＬｉＦおよびＣｓＦからなる群から選択される材料から実質的になる。

【００３８】

ｂ．その他のデバイス層

アノード１１０は、正電荷キャリアの注入に特に有効な電極である。アノードは、たとえば金属、混合金属、合金、金属酸化物、または混合金属酸化物を含有する材料でできていてもよいし、導電性ポリマー、およびそれらの混合物であってもよい。好適な金属としては、１１族金属、４族、５族、および６族の金属、ならびに８～１０族の遷移金属が挙げられる。アノードが光透過性となるべき場合には、インジウムスズ酸化物などの１２族、１３族、および１４族の金属の混合金属酸化物が一般に使用される。アノードは、“Ｆｌｅｘｉｂｌｅ ｌｉｇｈｔ－ｅｍｉｔｔｉｎｇ ｄｉｏｄｅｓ ｍａｄｅ ｆｒｏｍ ｓｏｌｕｂｌｅ ｃｏｎｄｕｃｔｉｎｇ ｐｏｌｙｍｅｒ”，Ｎａｔｕｒｅ ｖｏｌ．３５７，ｐｐ ４７７ ４７９（１１ Ｊｕｎｅ １９９２）に記載されるようなポリアニリンなどの有機材料を含むこともできる。アノードおよびカソードの少なくとも１つは、発生した光を観察できるように、少なくとも部分的に透明となるべきである。

【００３９】

場合により使用される正孔注入層１２０は正孔注入材料を含む。正孔注入材料は、一般に導電性材料または半導体材料であり、この材料は、下にある層の平坦化、電荷輸送および／または電荷注入特性、酸素または金属イオンなどの不純物の捕捉、ならびに有機電子デバイスの性能を促進または改善する他の特徴を含むがこれらに限定されない１つ以上の機能を有機電子デバイス中で有することができる。正孔注入材料は、ポリマー、オリゴマー、または小分子であってよく、溶液、分散体、懸濁液、エマルジョン、コロイド混合物、またはその他の組成物の形態であってよい。

【００４０】

正孔注入層は、プロトン酸がドープされることが多いポリアニリン（ＰＡＮＩ）またはポリエチレンジオキシチオフェン（ＰＥＤＯＴ）などのポリマー材料を使用して形成することができる。プロトン酸は、たとえば、ポリ（スチレンスルホン酸）、ポリ（２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸）などであってよい。正孔注入層は、銅フタロシアニンやテトラチアフルバレン－テトラシアノキノジメタン系（ＴＴＦ－ＴＣＮＱ）などの電荷輸送化合物などを含むことができる。一実施形態においては、正孔注入層は、導電性ポリマーとコロイド形成性ポリマー酸との分散体から作製される。このような材料は、たとえば、米国特許出願公開第２００４－０１０２５７７号明細書、米国特許出願公開第２００４－０１２７６３７号明細書、および米国特許出願公開第２００５－２０５８６０号明細書に記載されている。

【００４１】

場合により使用される正孔輸送層１３０は正孔輸送材料を含む。正孔輸送層用の正孔輸送材料の例は、たとえば、Ｙ．Ｗａｎｇにより，Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｆｏｕｒｔｈ Ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｖｏｌ．１８，ｐ．８３７－８６０，１９９６にまとめられている。正孔輸送小分子および正孔輸送ポリマーの両方を使用することができる。一般に使用される正孔輸送分子としては：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）；Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジアミン

（ＴＰＤ）；４，４’－ビス（カルバゾール－９－イル）ビフェニル（ＣＢＰ）；１，３－ビス（カルバゾール－９－イル）ベンゼン（ｍＣＰ）；１，１－ビス［（ジ－４－トリルアミノ）フェニル］シクロヘキサン（ＴＡＰＣ）；Ｎ，Ｎ’－ビス（４－メチルフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ビス（４－エチルフェニル）－［１，１’－（３，３’－ジメチル）ビフェニル］－４，４’－ジアミン（ＥＴＰＤ）；テトラキス－（３－メチルフェニル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－２，５－フェニレンジアミン（ＰＤＡ）；α－フェニル－４－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチレン（ＴＰＳ）；ｐ－（ジエチルアミノ）ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン（ＤＥＨ）；トリフェニルアミン（ＴＰＡ）；ビス［４－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－２－メチルフェニル］（４－メチルフェニル）メタン（ＭＰＭＰ）；１－フェニル－３－［ｐ－（ジエチルアミノ）スチリル］－５－［ｐ－（ジエチルアミノ）フェニル］ピラゾリン（ＰＰＲまたはＤＥＡＳＰ）；１，２－トランス－ビス（９Ｈ－カルバゾール－９－イル）シクロブタン（ＤＣＺＢ）；Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（４－メチルフェニル）－（１，１’－ビフェニル）－４，４’－ジアミン（ＴＴＢ）；Ｎ，Ｎ’－ビス（ナフタレン－１－イル）－Ｎ，Ｎ’－ビス－（フェニル）ベンジジン（α－ＮＰＢ）；および銅フタロシアニンなどのポルフィリン系化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一般に使用される正孔輸送ポリマーとしては、ポリビニルカルバゾール、（フェニルメチル）ポリシラン、ポリ（ジオキシチオフェン）類、ポリアニリン類、およびポリピロール類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中に、上述のものなどの正孔輸送分子をドープすることによって、正孔輸送ポリマーを得ることもできる。場合によっては、トリアリールアミンポリマー類、特にトリアリールアミン－フルオレンコポリマー類が使用される。場合によっては、これらのポリマー類およびコポリマー類は架橋性である。架橋性正孔輸送ポリマー類の例は、たとえば、米国特許出願公開第２００５－０１８４２８７号明細書および国際公開第２００５／０５２０２７号パンフレットに見ることができる。ある実施形態においては、正孔輸送層は、テトラフルオロテトラシアノキノジメタンおよびペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸－３，４，９，１０－二無水物などのｐ－ドーパントでドープされる。

【００４２】

デバイスの用途に依存するが、光活性層１４０は、印加電圧によって活性化される発光層（発光ダイオードまたは発光電気化学セル中など）、放射エネルギーに応答し、バイアス電圧の印加を伴ってまたは伴わずに信号を発生する材料の層（光検出器中など）であってよい。ある実施形態においては、光活性層は、発光層であり、有機エレクトロルミネッセンス（「ＥＬ」）材料を含む。限定するものではないが、小分子有機蛍光化合物、蛍光性およびリン光性の金属錯体、共役ポリマー、ならびにそれらの混合物などのあらゆるＥＬ材料をデバイス中に使用することができる。蛍光化合物の例としては、クリセン類、ピレン類、ペリレン類、ルブレン類、クマリン類、アントラセン類、チアジアゾール類、それらの誘導体、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。金属錯体の例としては、トリス（８－ヒドロキシキノラト）アルミニウム（Ａｌｑ３）などの金属キレート化オキシノイド化合物；Ｐｅｔｒｏｖらの米国特許第６，６７０，６４５号明細書ならびに国際公開第０３／０６３５５５号パンフレットおよび国際公開第２００４／０１６７１０号パンフレットに記載されるような、フェニルピリジン、フェニルキノリン、またはフェニルピリミジンの配位子を有するイリジウム錯体などの、シクロメタレート化されたイリジウムおよび白金のエレクトロルミネッセンス化合物、ならびに、たとえば国際公開第０３／００８４２４号パンフレット、国際公開第０３／０９１６８８号パンフレット、および国際公開第０３／０４０２５７号パンフレットに記載される有機金属錯体、ならびにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。場合によっては、加工特性および／または電子特性を改善するために小分子蛍光材料または有機金属材料がドーパントとしてホスト材料とともに堆積される。共役ポリマーの例としては、ポリ（フェニレンビニレン）類、ポリフルオレン類、ポリ（スピロビフルオレン）類、ポリチオフェン類、ポリ（ｐ－フェニレン）類、それらのコポリマー、およびそれ

らの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００４３】

電子輸送層１５０は電子輸送材料を含む。電子輸送材料の例としては、トリス（８－ヒドロキシキノラト）アルミニウム（ＡｌＱ）、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（ｐ－フェニルフェノラト）アルミニウム（ＢＡｌｑ）、テトラキス－（８－ヒドロキシキノラト）ハフニウム（ＨｆＱ）、およびテトラキス－（８－ヒドロキシキノラト）ジルコニウム（ＺｒＱ）などの金属キノレート誘導体などの金属キレート化オキシノイド化合物；ならびに２－（４－ビフェニリル）－５－（４－ｔ－ブチルフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール（ＰＢＤ）、３－（４－ビフェニリル）－４－フェニル－５－（４－ｔ－ブチルフェニル）－１，２，４－トリアゾール（ＴＡＺ）、および１，３，５－トリ（フェニル－２－ベンズイミダゾール）ベンゼン（ＴＰＢＩ）などのアゾール化合物；２，３－ビス（４－フルオロフェニル）キノキサリンなどのキノキサリン誘導体；４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＤＰＡ）および２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＤＤＰＡ）などのフェナントロリン類；ならびにそれらの混合物が挙げられる。ある実施形態においては、電子輸送材料は、金属キノレート類およびフェナントロリン誘導体類からなる群から選択される。

【００４４】

ある実施形態においては、電子輸送層はｎ－ドーパントをさらに含む。ｎ－ドーパント材料は周知である。ｎ－ドーパントとしては、１族および２族金属；１族および２族金属の塩、たとえばＬｉＦ、ＣｓＦ、およびCs_2CO_3；１族および２族金属の有機化合物、たとえばＬｉキノレート；ならびに分子ｎ－ドーパント、たとえばロイコ染料、$W_2(hpp)_4$（式中、ｈｐｐ＝１，３，４，６，７，８－ヘキサヒドロ－２Ｈ－ピリミド－［１，２－ａ］－ピリミジンである）などの金属錯体、ならびにコバルトセン、テトラチアナフタセン、ビス（エチレンジチオ）テトラチアフルバレン、複素環式ラジカル類またはジラジカル類、ならびに複素環式ラジカル類またはジラジカル類のダイマー、オリゴマー、ポリマー、ジスピロ化合物、および多環化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００４５】

カソード１７０は、電子または負電荷キャリアの注入に特に効率的な電極である。カソードは、アノードよりも低い仕事関数を有するあらゆる金属または非金属であってよい。カソードの材料は、１族のアルカリ金属（たとえば、Ｌｉ、Ｃｓ）、２族（アルカリ土類）金属、１２族金属、たとえば希土類元素およびランタニド、ならびにアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム、およびマグネシウム、ならびにそれらの組み合わせなどの材料を使用することができる。

【００４６】

有機電子デバイス中に別の層が存在することが知られている。たとえば、注入される正電荷の量を制御するため、および／または層のバンドギャップを一致させるため、または保護層として機能させるために、アノードと正孔注入層との間に層（図示せず）が存在することができる。銅フタロシアニン、ケイ素オキシ窒化物、フルオロカーボン類、シラン類、またはＰｔなどの金属の超薄層などの当技術分野において周知の層を使用することができる。あるいは、アノード層、カソード層、およびこれらの層の間の活性層の一部またはすべては、電荷キャリア輸送効率を増加させるために表面処理することができる。それぞれの構成層の材料の選択は、好ましくは、高エレクトロルミネッセンス効率を有するデバイスを得るために発光層中の正電荷および負電荷のバランスがとられるように行われる。

【００４７】

それぞれの機能層が２つ以上の層で構成されてもよいことを理解されたい。

【００４８】

一実施形態においては、種々の層は以下の範囲の厚さを有する：アノード、５００～５０００Å、一実施形態においては１０００～２０００Å；場合により使用される正孔注入

層、５０～２０００Å、一実施形態においては２００～１０００Å；場合により使用される正孔輸送層、５０～２０００Å、一実施形態においては２００～１０００Å；光活性層、１０～２０００Å、一実施形態においては１００～１０００Å；電子輸送層、５０～５００Å、一実施形態においては１００～３００Å；電子トンネル層１０～５０Å、一実施形態においては１５～３５Å；カソード、２００～１００００Å、一実施形態においては３００～５０００Å。層の厚さの所望の比は、使用される材料の厳密な性質に依存する。

【００４９】

デバイス層は、気相堆積技術、液相堆積技術、および熱転写技術などのあらゆる堆積技術またはそれらの技術の組み合わせによって形成することができる。ガラス、プラスチック、および金属などの基体を使用することができる。熱蒸着、化学蒸着などの従来の気相堆積技術を使用することができる。限定するものではないがスピンコーティング、浸漬コーティング、ロール・トゥ・ロール技術、インクジェット印刷、連続ノズル印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷などの従来のコーティング技術または印刷技術を使用して好適な溶媒中の溶液または分散液から有機層を塗布することができる。

【００５０】

ある実施形態においては、本発明のデバイスは、正孔注入層、正孔輸送層、および発光層の液相堆積と、アノード、電子輸送層、電子トンネル層、およびカソードの気相堆積とによって製造される。

【００５１】

ある実施形態においては、本発明のデバイスは、正孔注入層の液相堆積と、アノード、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子トンネル層、およびカソードの気相堆積とによって製造される。

【００５２】

ある実施形態においては、本発明のデバイスは、アノード、電子トンネル層、およびカソードの気相堆積と、他のすべての層の液相堆積とによって製造される。

【００５３】

本明細書に記載の新規な組成物を使用して製造されるデバイスの効率は、デバイス中の他の層を最適化することによってさらに改善できることを理解されたい。たとえば、ＣａまたはＢａなどのより効率的なカソードを使用することができる。動作電圧が低下する、または量子効率が増加する成形された基体および新規な正孔輸送材料も使用することができる。種々の層のエネルギーレベルを調整し、エレクトロルミネッセンスを促進する追加層を加えることもできる。

【実施例】

【００５４】

本明細書に記載の概念を以下の実施例においてさらに説明するが、これらの実施例は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定するものではない。

【００５５】

実施例１～３および比較例Ａ

これらの実施例では、光活性層が蒸着されたＯＬＥＤデバイスの性能を示す。正孔注入層はスピンコーティングによって形成した。他のすべての層は気相堆積によって形成した。デバイスは、以下に列挙する材料を有する層を有した：

アノード＝インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）（５０ｎｍ）

正孔注入層＝ＨＩＪ－１（５０ｎｍ）であり、これは、導電性ポリマーおよびポリマーフッ素化スルホン酸の水性分散体から製造される。このような材料は、たとえば、米国特許出願公開第２００４／０１０２５７７号明細書、米国特許出願公開第２００４／０１２７６３７号明細書、および米国特許出願公開第２００５／０２０５８６０号明細書に記載されている。

【００５６】

正孔輸送層＝ＨＴ－１（２０ｎｍ）であり、これはアリールアミン含有コポリマーである。このような材料は、たとえば、米国特許出願公開第２００８／００７１０４９号明細

書に記載されている。
【００５７】
光活性層＝１３：１のホストＨ１：ドーパントＥ１（３２ｎｍ）。ホストＨ１はアントラセン誘導体である。このような材料は、たとえば米国特許第７，０２３，０１３号明細書に記載されている。Ｅ１は青色発光アリールアミン化合物である。このような材料は、たとえば米国特許出願公開第２００６／００３３４２１号明細書に記載されている。
【００５８】
電子輸送層＝２，４，７，９－テトラフェニル－１，１０－フェナントロリン（１０ｎｍ）
電子トンネル層＝ＣｓＦであり、表１に示す厚さを有する
カソード＝Ａｌ（１００ｎｍ）
デバイスの性質を表１に示す。
【００５９】
【表１】

表 1. デバイスの性質

例	CsF (Å)	EQE %	V(ボルト)	CIEx	CIEy	T50 (hr)
比較例 A	7	8.6	3.3	0.139	0.109	2369
実施例 1	15	8.4	3.5	0.139	0.109	3799
実施例 2	25	7.1	4.2	0.139	0.109	5637
実施例 3	35	7.1	4.5	0.138	0.111	5821

EQE = 1000 ニトにおける外部量子効率であり;V = 300A/m^2 における電圧であり;CIEx および CIEy は、C.I.E.色度図(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)に準拠した x および y の色座標であり;T50 は、1000 ニトにおける初期輝度の 50%に到達するまでの時間(hr)である。

【００６０】
実施例４～６および比較例Ｂ
これらの実施例では、光活性層が液相堆積によって形成されたＯＬＥＤデバイスの性能を示す。正孔注入層、正孔輸送層、および光活性層はスピンコーティングによって形成した。他のすべての層は気相堆積によって形成した。デバイスは、以下に列挙する材料を有する層を有した：
アノード＝ＩＴＯ（５０ｎｍ）
正孔注入層＝ＨＩＪ－１（５０ｎｍ）
正孔輸送層＝ＨＴ－１（２０ｎｍ）
光活性層＝１３：１のホストＨ１：ドーパントＥ２（４０ｎｍ）。Ｅ２は青色発光アリールアミン化合物である。このような材料は、たとえば米国特許出願公開第２００６／００３３４２１号明細書に記載されている。
【００６１】
電子輸送層＝２，４，７，９－テトラフェニル－１，１０－フェナントロリン（１０ｎｍ）
電子トンネル層＝ＣｓＦ、表２に示す厚さを有する
カソード＝Ａｌ（１００ｎｍ）
デバイスの性質を表２に示す。
【００６２】

【表２】

表 2. デバイスの性質

例	CsF (Å)	EQE %	V(ボルト)	CIEx	CIEy	T50 (hr)
比較例 B	7	5.9	3.7	0.135	0.139	6755
実施例 4	14	6.0	4.0	0.135	0.133	9559
実施例 5	24	5.3	4.5	0.134	0.135	15,515
実施例 6	35	4.8	4.8	0.134	0.140	11,384

EQE = 1000 ニトにおける外部量子効率であり;V = 300A/m^2 における電圧であり;CIEx および CIEy は、C.I.E.色度図(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)に準拠した x および y の色座標であり;T50 は、1000 ニトにおける初期輝度の 50%に到達するまでの時間(hr)である。

【００６３】

実施例７～８および比較例Ｃ

これらの実施例では、光活性層が液相堆積によって形成されたＯＬＥＤデバイスの性能を示す。緑色発光材料Ｅ３を使用したことを除けば、実施例４～６の手順を繰り返した。このような材料は、たとえば米国特許出願公開第２００６／００３３４２１号明細書に記載されている。ＣｓＦ層の厚さおよびデバイスの結果を表３に示す。

【００６４】

【表３】

表 3. デバイスの性質

例	CsF (Å)	EQE %	V(ボルト)	CIEx	CIEy	T50 (hr)
比較例 C	7	8.5	4.4	0.237	0.643	199,392
実施例 7	14	8.0	4.6	0.240	0.644	231,885
実施例 8	21	6.9	4.9	0.244	0.644	240,570

EQE = 1000 ニトにおける外部量子効率であり;V = 300A/m^2 における電圧であり;CIEx および CIEy は、C.I.E.色度図(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)に準拠した x および y の色座標であり;T50 は、1000 ニトにおける初期輝度の 50%に到達するまでの時間(hr)である。

【００６５】

一般的説明または実施例において前述した全ての行為が必要であるとは限らず、特定の行為の一部は不要である場合があり、記載の行為に加えて１つ以上のさらなる行為を行うことができることを留意されたい。さらに、行為が記載される順序は、必ずしもそれらが行われる順序ではない。

【００６６】

以上の明細書において、具体的な実施形態を参照しながら本発明の概念を説明してきた。しかし、当業者であれば、以下の特許請求の範囲に記載される本発明の範囲から逸脱せずに種々の修正および変更を行えることが理解できよう。したがって、本明細書および図面は、限定的な意味ではなく説明的なものであると見なすべきであり、すべてのこのような修正は本発明の範囲内に含まれることを意図している。

【００６７】

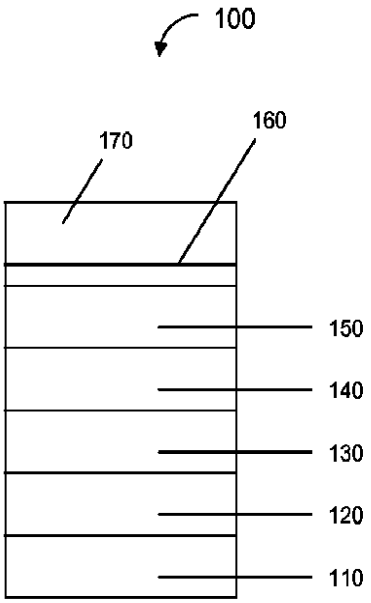
特定の実施形態に関して、利益、その他の利点、および問題に対する解決法を以上に記載してきた。しかし、これらの利益、利点、問題の解決法、ならびに、なんらかの利益、利点、または解決法を発生させたり、より顕著にしたりすることがある、あらゆる特徴が、特許請求の範囲のいずれかまたはすべての重要、必要、または本質的な特徴であるとして解釈すべきではない。

【００６８】

別々の実施形態の状況において、明確にするために本明細書に記載されている特定の複数の特徴は、１つの実施形態の中で組み合わせても提供できることを理解されたい。逆に、簡潔にするため１つの実施形態の状況において説明した種々の特徴も、別々に提供したり、あらゆる副次的な組み合わせで提供したりすることができる。さらに、ある範囲内にあると記載される値への言及は、その範囲内のありとあらゆる値を含んでいる。

【図１】

FIG. 1



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2010/034341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/52(2006.01)i, H05B 33/22(2006.01)i, H01L 51/54(2006.01)i

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)
H01L 51/52; G06F 15/16; H04J 3/22; H04B 7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: OLED, electron tunneling, LiF, CsF

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-287218 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 19 October 2006 See figure 1, paragraph 35-46, claims 1-19	1-15
X	KR 10-0751381 B1 (SAMSUNG SDI CO LTD) 22 August 2007 See page 4, line 2-line 38, figures 1-2 and their corresponding descriptions	1,4-9,12-15
X	JP 2006-522487 A (University of Califonia) 28 September 2006 See abstract, figures 6,11, paragraph 15-26	1,4-9,12-15
X	JP 2009-094456 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 30 April 2009 See paragraph 41,figures 1-2 and their corresponding descriptions	1,4-9,12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent 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 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 DECEMBER 2010 (06.12.2010)	**07 DECEMBER 2010 (07.12.2010)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Kim, Ju Seung Telephone No. 82-42-481-8576

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2010/034341

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006-287218 A	19.10.2006	CN 100565965 C	02.12.2009
		CN 1881649 A	20.12.2006
		CN 1881649 C0	20.12.2006
		DE 602006001542 D1	07.08.2008
		EP 1717875 A1	02.11.2006
		EP 1717875 B1	25.06.2008
		JP 04-050300 B2	20.02.2008
		KR 10-0696505 B1	19.03.2007
		KR 10-0696505 B1	19.03.2007
		KR20060104670A	09.10.2006
		US 2006-0222888 A1	05.10.2006
KR 10-0751381 B1	22.08.2007	None	
JP 2006-522487 A	28.09.2006	CN 1795569 C0	28.06.2006
		EP 1609197 A1	28.12.2005
		EP 1609197 B1	28.02.2007
		JP 2006-522487 A	28.09.2006
		KR 10-2005-0109618 A	21.11.2005
		US 07090928 B2	15.08.2006
		US 07824778 B2	02.11.2010
		US 2004-0197600 A1	07.10.2004
		US 2006-0269785 A1	30.11.2006
		WO 2004-093210 A1	28.10.2004
JP 2009-094456 A	30.04.2009	EP 2048721 A1	15.04.2009
		JP 2009-094456 A	30.04.2009
		KR 10-0879477 B1	20.01.2009
		US 2009-0096357 A1	16.04.2009

フロントページの続き

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

(72)発明者 ディーン ティー. デイブラー
アメリカ合衆国 １９０６１ ペンシルベニア州 ブースウィン ローリング グレン ドライブ １３２９

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 CC11 DD71 DD74 DD76 DD78 DD84 FF15