

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4268041号
(P4268041)

(45) 発行日 平成21年5月27日 (2009. 5. 27)

(24) 登録日 平成21年2月27日 (2009. 2. 27)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 5 B 33/22

B

C O 7 D 207/335 (2006. 01)

H O 5 B 33/22

D

C O 7 D 213/26 (2006. 01)

C O 7 D 207/335

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

C O 7 D 213/26

G O 9 F 9/30 (2006. 01)

C O 9 K 11/06

6 6 0

請求項の数 24 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-525557 (P2003-525557)
 (86) (22) 出願日 平成14年8月23日 (2002. 8. 23)
 (65) 公表番号 特表2005-502165 (P2005-502165A)
 (43) 公表日 平成17年1月20日 (2005. 1. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/026819
 (87) 国際公開番号 W02003/022007
 (87) 国際公開日 平成15年3月13日 (2003. 3. 13)
 審査請求日 平成17年7月1日 (2005. 7. 1)
 (31) 優先権主張番号 60/315, 527
 (32) 優先日 平成13年8月29日 (2001. 8. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/317, 540
 (32) 優先日 平成13年9月5日 (2001. 9. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591003552
 ザ、トラスティーズ オブ プリンストン
 ユニバーシティ
 アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州
 O 8 5 4 4、プリンストン、ピー・オー・
 ボックス 3 6
 (73) 特許権者 502023332
 ザ ユニバーシティ オブ サザン カリ
 フォルニア
 アメリカ合衆国・カリフォルニア・9 0 0
 8 9・ロサンゼルス・マッククリントック
 ・アヴェニュー・3 7 4 0・ヒューズ・セ
 ンター・スイート・イーイービー・1 3 1
 ・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】 金属錯体を含むキャリア阻止層を有する有機発光デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの阻止層を含む発光デバイスであって、該阻止層が少なくとも1種の遷移金属錯体を含む発光デバイス。

【請求項 2】

前記デバイスにおいて前記阻止層がエレクトロルミネセンスを示さない請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項 3】

前記阻止層が正孔阻止層である請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項 4】

前記阻止層が電子阻止層である請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項 5】

前記阻止層がエキシトン阻止層である請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項 6】

前記阻止層が本質的に前記金属錯体からなる請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項 7】

前記遷移金属が第2系列又は第3系列の遷移金属である請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項 8】

前記遷移金属がイリジウムである請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項 9】

前記金属錯体がビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル-N、C2')イリジウム(III)ピコリナートである請求項1に記載の発光デバイス。

【請求項10】

発光層と正孔阻止層を含む発光デバイスであって、前記層のそれぞれが陽極側と陰極側を有し、前記発光層の前記陰極側が前記正孔阻止層の前記陽極側と接触しており、前記正孔阻止層が、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより低いHOMOエネルギーレベルを有し、かつ少なくとも1種の遷移金属錯体を含む発光デバイス。

【請求項11】

前記正孔阻止層と前記発光層とのLUMOエネルギーレベル差の大きさが、前記正孔阻止層と前記発光層とのHOMOエネルギーレベル差の大きさより小さい請求項10に記載の発光デバイス。

10

【請求項12】

前記正孔阻止層が本質的に前記金属錯体からなる請求項10に記載の発光デバイス。

【請求項13】

前記発光層が発光材料でドーブされたホスト材料を含む請求項10に記載の発光デバイス。

【請求項14】

前記正孔阻止層が、前記金属錯体でドーブされた広幅バンド・ギャップ有機マトリックスを含む請求項13に記載の発光デバイス。

【請求項15】

20

前記金属錯体が前記マトリックスより小さいバンド・ギャップを有する請求項14に記載の発光デバイス。

【請求項16】

前記金属錯体のLUMOエネルギーレベルが、前記発光層のLUMOエネルギーレベルより約200meV低い請求項15に記載の発光デバイス。

【請求項17】

前記発光材料が金属錯体である請求項13に記載の発光デバイス。

【請求項18】

発光デバイス中で正孔を発光層に閉じ込める方法であって、前記発光層が陽極側と陰極側を含み、前記デバイスが前記発光層の前記陰極側に隣接した阻止層を含み、前記阻止層が、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより低いHOMOエネルギーレベルを有し、かつ少なくとも1種の遷移金属錯体を含む方法。

30

【請求項19】

前記阻止層が本質的に前記金属錯体からなる請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記阻止層が、前記金属錯体でドーブされた広幅バンド・ギャップ有機マトリックスを有する請求項18に記載の方法。

【請求項21】

発光デバイスを作成する方法であって、既存層上に阻止層を蒸着することを含み、前記阻止層がイリジウムを含有する金属錯体を含む方法。

40

【請求項22】

前記金属錯体がF Irpicである請求項21に記載の方法。

【請求項23】

請求項1に記載の発光デバイスを含む画素。

【請求項24】

請求項1に記載の発光デバイスを含む電子ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2001年8月29日出願の米国仮出願第60/315,527号及び20

50

01年9月5日出願の米国出願第60/317,540号に関する特典を請求する。本出願は、同日に出願の同時係属中の米国仮出願第60/317,541号に関連するものであり、その全体を参照により本明細書に取り込むものとする。

【0002】

米国政府は本発明の支払済み実施権を有し、かつ、限定的な状況において、DARPAによって裁定された契約条件番号____によって規定された妥当な条件で、他者に実施権を許諾することを特許権者に要求する権利を有するものとする。

【0003】

本発明は、効率と安定性が改善されている金属錯体を組み込んだ発光デバイスを対象とする。

【背景技術】

【0004】

電子ディスプレイは現在、迅速な情報提供のための主要な手段である。テレビ、コンピュータ用モニター、計器用ディスプレイパネル、電卓、プリンター、携帯電話、ハンドヘルドコンピュータなどは、速さ、汎用性及びこの媒体の特徴である対話性を適切に実証している。既知の電子ディスプレイ技術の中で、多くのテレビやコンピュータモニターで現在依然として使用されているかさ高いブラウン管を陳腐化させる可能性のある、フルカラーのフラットパネルディスプレイ装置の開発において、有機発光デバイス(OLED)はその潜在的な役割に多大な関心がもたれている。

【0005】

一般に、OLEDは複数の有機層を備えていて、その層の少なくとも1つを、デバイスに電圧を印加することによってエレクトロルミネセンスを示すように作製することができる(例えば、Tangら、Appl. Phys. Lett. 1987年、第51巻、913頁、及びBurroughesら、Nature、1990年、第347巻、359頁を参照)。デバイスに電圧を印加すると、陰極は隣接する有機層を効果的に還元し(すなわち、電子を注入する)、同時に陽極は隣接する有機層を効果的に酸化する(すなわち、正孔を注入する)。正孔と電子は、それぞれその反対に帯電した電極の方へデバイスを横切って移動する。正孔と電子が同一分子上で出会うと、再結合が起こるとされており、エキシトンが形成される。正孔と電子の再結合が放射線の放出を伴うことが好ましく、それによってエレクトロルミネセンスをもたらす。

【0006】

正孔と電子のスピン状態に応じて、正孔と電子の再結合によって得られるエキシトンは三重項か又は一重項のスピン状態を有することができる。一重項エキシトンからのルミネセンスは蛍光発光をもたらす、他方三重項エキシトンからのルミネセンスはリン光をもたらす。OLEDで一般に使用される有機材料に関しては、統計的にエキシトンの約4分の1は一重項であり、残りの4分の3は三重項である(例えば、Baldoら、Phys. Rev. B、1999年、第60巻、14422頁を参照)。最大100%の理論的量子効率を有する(すなわち、三重項と一重項の両方のすべてを収穫する)実用的な電界リン光OLEDを作製するのに使用できるある種のリン光性材料が存在するということが発見されるまで、最も効率的なOLEDは一般に蛍光を発する材料に基づいてきた。三重項の基底状態への遷移は形式的にはスピン禁止プロセスであるので、これらの材料は最大で25%の理論的量子効率(ここで、OLEDの量子効率は正孔と電子がその効率で再結合しルミネセンスを発生することを指す)でしか蛍光を発しない。電界リン光OLEDは、電子蛍光OLEDと比べて、優れた総括的デバイス効率を有していることが現在分かっている(例えば、Baldoら、Nature、1998年、第395巻、151頁及びBaldo, et al., Appl. Phys. Lett. 1999年、第75巻、第3号、4頁参照)。

【0007】

一般にOLEDは、インジウムスズ酸化物(ITO)、Zn-In-SnO₂、SbO₂などの酸化物物質を含む正孔注入陽極層と、Mg、Mg:Ag又はLiF:Alなどの金

10

20

30

40

50

属層を含む電子注入陰極層との間に、複数の薄い有機層を備えている。正電荷（すなわち正孔）を伝導するその傾向により、陽極層に近接して位置する有機層を通常「正孔輸送層」（HTL）と称する。HTL材料として種々の化合物が使用されてきた。最も一般的な材料は、高い正孔移動性を示す種々のトリアリールアミンからなる。同様に、負電荷（すなわち電子）を伝導するその傾向により、陰極層に近接して位置する有機層を「電子輸送層」（ETL）と称する。HTLに比べると、OLEDで使用されるETL材料ではある程度変化に富んでいる。一般的なETL材料はアルミニウムトリス（8-ヒドロキシキノラート）（Alq₃）である。ETLとHTLはまとめてキャリア層と称されることが多い。場合によって、電極からHTL又はETLへの、それぞれ正孔又は電子の注入を増進させるために追加の層を存在させてもよい。これらの層は、しばしば正孔注入層（HIL）又は電子注入層（EIL）と称される。HILは、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）などの小さい分子、又はポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）などのポリマー材料からできていてよい。EILは銅フタロシアニン（CuPc）などの小さい分子材料からできていてよい。多くのOLEDはさらに、ETLとHTLとの間に位置する発光層（EL）、あるいは別の用語では、ルミネッセエントな層を備えており、そこでエレクトロルミネセンスが発生する。種々の発光性材料を用いて発光層をドーピングすることによって、広範囲の色を有するOLEDの作製が可能になった。

【0008】

電極、キャリア層及び発光層に加えて、OLEDには、効率最大化の助けとなる1個又は複数の阻止層も設けられている。これらの層は正孔、電子及び/又はエキシトンが移動してデバイスの不活性領域に侵入するのを防止するのに役立つ。例えば、正孔を発光層に閉じ込める阻止層は、正孔が光放出事象となる可能性を効率的に増大させる。正孔阻止層は、深い（すなわち低い）HOMOエネルギーレベル（酸化しにくい材料の特徴）を有することが望ましく、逆に、電子阻止材料は一般に高いLUMOエネルギーレベルを有する。エキシトン阻止材料もデバイス効率を増大させることが分かっている。比較的寿命の長い三重項エキシトンは約1500~2000移動でき、この距離がデバイス全体の幅より大きいこともある。広幅バンド・ギャップを特徴とする材料を含むエキシトン阻止層は、デバイスの非放出領域への、エキシトンの損失を防止する助けとなりうる。

【0009】

より高い効率を求めて、発光金属錯体を含む層を有するデバイスが実験的に作製されている。トリス（2,2';-ビピリジン）ルテニウム（II）錯体又はそのポリマー誘導体からなる発光層を有する機能性OLEDが、Gaoら、J. Am. Chem. Soc.、2000年、第122巻、7426頁、Wuら、J. Am. Chem. Soc.、1999年、第121巻、4883頁、Lyonsら、J. Am. Chem. Soc.、1998年、第120巻、12100頁、Elliotら、J. Am. Chem. Soc.、1998年、第120巻、6781頁及びManesssら、J. Am. Chem. Soc.、1997年、第119巻、3987頁に報告されている。イリジウムをベースとした金属及び他の金属を含有する発光材料が、例えばBaldoら、Nature、1998年、第395巻、151頁；Baldoら、Appl. Phys. Lett.、1999年、第75巻、4頁；Adachiら、Appl. Phys. Lett.、2000年、第77巻、904頁；Adachiら、Appl. Phys. Lett.、2001年、第78巻、1622頁；Adachiら、Bull. Am. Phys. Soc.、2001年、第46巻、863頁、Wangら、Appl. Phys. Lett.、2001年、第79巻、449頁並びに米国特許第6,030,715号、同6,045,930号及び同6,048,630号に報告されている。ホスト材料として（5-ヒドロキシ）キノキサリン金属錯体を含む発光層も米国特許第5,861,219号に記載されている。効率的なマルチカラーのデバイス及びディスプレイも米国特許第5,294,870号及び国際特許出願第WO98/06242号に記載されている。

【0010】

金属含有阻止層も報告されている。具体的には、Watanabeらの「Ir錯体を用いた有機LEDデバイスの駆動寿命持続性の最適化(Optimization of driving lifetime durability in organic LED devices using Ir complex)」Kafafi編、「有機光発光材料及びデバイスIV(Organic Light Emitting Materials and Devices IV)」、Proceedings of SPIE、第4105巻、175頁(2001年)の報告において、(1,1'-ビフェニル)-4-オラート)ビス(2-メチル-8-キノリノラートN1,O8)アルミニウム(BAlq)が、OLEDでの阻止層として使用されている。

【0011】

10

OLEDは電子ディスプレイにおける新規技術として約束されているが、分解、短い寿命及び経時的な効率性のロスが問題となることが多い。有機層は、デバイスが通常受ける高温への恒常的な暴露によって不可逆的に損傷を受ける可能性がある。多数の酸化及び還元事象も有機層に損傷を与える原因となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、OLEDの作製用の新規材料の開発が必要である。酸化と還元の両方に対して安定であり、高い T_g 値を有し、かつ容易にガラス状の薄膜を形成する化合物が望ましい。以下に述べる本発明は、これら及びその他の必要性を実現する助けとなるものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、とりわけ、阻止層が少なくとも1種の遷移金属錯体を含む、少なくとも1つの阻止層を含む発光デバイスを提供する。

【0014】

いくつかの実施形態では、前記デバイス中で阻止層はエレクトロルミネセンスを示さない。他の実施形態では、阻止層は、正孔阻止層、電子阻止層又はエキシトン阻止層である。阻止層は本質的に前記遷移金属錯体からなっており、さらに、遷移金属はイリジウムなどの第2系列又は第3系列の遷移金属であってよい。金属錯体はビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル-N,C2')イリジウム(III)ピコリナートであってよい。

30

【0015】

本発明はさらに、少なくとも1つの阻止層を含む発光デバイスであって、阻止層が13より大きい原子番号を有する典型金属原子を含む少なくとも1種の金属錯体を含むデバイスを提供する。いくつかの実施形態では、阻止層は、正孔阻止層、電子阻止層又はエキシトン阻止層であってよい。いくつかの実施形態では、阻止層は本質的に前記金属錯体からなる。典型金属原子はガリウムなどの第3、第4又は第5の典型金属原子であってよい。さらに、金属錯体はガリウム(III)トリス[2-(ピロール-2-イル)メチリデン)アミノ)エチル]アミンであってよい。

40

【0016】

他の態様によれば、本発明は、少なくとも1つの阻止層を含む発光デバイスであって、阻止層が典型金属原子を含む少なくとも1種の金属錯体を含み、錯体が六配位であるデバイスを提供する。

【0017】

他の態様では、発明は、少なくとも1つの阻止層を含む発光デバイスであって、阻止層が少なくとも1種の金属錯体を含み、金属錯体がアルミニウムを含みかつ金属錯体がBAlqではないデバイスを提供する。

【0018】

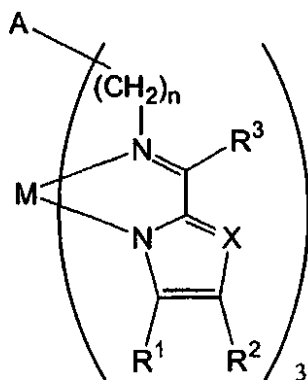
本発明は、阻止層を含む発光デバイスであって、阻止層が、金属錯体がドーブされた広

50

幅バンド・ギャップ有機マトリックスを含むデバイスも提供する。いくつかの実施形態では、広幅バンド・ギャップ有機マトリックスは約 1 ~ 約 50 重量%の金属錯体でドーブされている。他の実施形態では、有機マトリックスは、オクタフェニルシクロオクタテトラエン又はオリゴフェニルを含むことができる。

【 0 0 1 9 】

さらに他の実施形態では、本発明は式 I I I の化合物
【 化 1 】



III

[式中、

Mは金属原子であり、

XはN又はCX' (式中、X'はH、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₄₀モノ - もしくはポリアルケニル、C₂~C₄₀モノ - もしくはポリアルキニル、C₃~C₈シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、又はハ口である)であり、

AはCH、CX'、N、P、P(=O)、アリール又はヘテロアリールであり、

R¹及びR²はそれぞれ独立に、H、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₄₀アルケニル、C₂~C₄₀アルキニル、C₃~C₈シクロアルキル、アリール、アラルキル、又はハ口であり、又はR¹及びR²は、これらを結合している炭素原子と共に、連結して縮合したC₃~C₈シクロアルキル又はアリール基を形成し、

R³はH、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₄₀アルケニル、C₂~C₄₀アルキニル、C₃~C₈シクロアルキル、アリール、アラルキル、又はハ口であり、

nは1~5である]

を含む少なくとも1つの阻止層を含む発光デバイスを提供する。いくつかの実施形態では、MはAl又はGaである。他の実施形態では、R¹とR²は結合して縮合フェニル基を形成する。他の実施形態ではAはNである。

【 0 0 2 0 】

他の態様では、本発明は、発光層と正孔阻止層を含む発光デバイスであって、前記層のそれぞれが陽極側及び陰極側を有し、前記発光層の前記陰極側が前記正孔阻止層の前記陽極側と接触しており、前記正孔阻止層が、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより低いHOMOエネルギーレベルを有しかつ少なくとも1種の遷移金属錯体を含むデバイスを提供する。いくつかの実施形態では、正孔阻止層と発光層とのLUMOエネルギーレベル差の大きさは、正孔阻止層と発光層とのHOMOエネルギーレベル差の大きさより小さい。他の実施形態では、正孔阻止層は本質的に前記金属錯体からなる。他の実施形態では、発光層は発光材料でドーブされたホスト材料を含む。さらに他の実施形態では、正孔阻止層は、前記金属錯体でドーブされた広幅バンド・ギャップ有機マトリックスを含む。いくつかの実施形態では、ドーブされた金属錯体はマトリックスより小さいバンド・ギャップ

を有する。他の実施形態では、ドーブされた金属錯体のLUMOエネルギーレベルは、発光層のLUMOエネルギーレベルより約200meV低い。他の態様では発光材料は金属錯体である。

【0021】

本発明はさらに、発光層と正孔阻止層を含む発光デバイスであって、前記層のそれぞれが陽極側と陰極側を有し、前記発光層の前記陰極側が、前記正孔阻止層の前記陽極側と接触しており、前記正孔阻止層が、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより低いHOMOエネルギーレベルを有し、かつ13超の原子数を有する典型金属原子を含む少なくとも1種の金属錯体を含むデバイスを提供する。

【0022】

本発明はさらに、発光層と正孔阻止層を含む発光デバイスであって、前記層のそれぞれが陽極側と陰極側を有し、前記発光層の前記陰極側が前記正孔阻止層の前記陽極側と接触しており、前記正孔阻止層が、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより低いHOMOエネルギーレベルを有しかつ少なくとも1種の六配位金属錯体を含むデバイスを提供する。

【0023】

本発明はさらに、発光層と正孔阻止層を含む発光デバイスであって、前記層のそれぞれが陽極側と陰極側を有し、前記発光層の前記陰極側が前記正孔阻止層の前記陽極側と接触しており、前記正孔阻止層が、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより低いHOMOエネルギーレベルを有しかつアルミニウムを含む少なくとも1種の金属錯体を含み、前記金属錯体がBa1qではないデバイスを提供する。

【0024】

本発明はさらに、発光層と電子阻止層を含む発光デバイスであって、前記層のそれぞれが陽極側と陰極側を有し、前記発光層の前記陽極側が前記電子阻止層の前記陰極側と接触しており、前記電子阻止層が、前記発光層のLUMOエネルギーレベルより高いLUMOエネルギーレベルを有しかつ少なくとも1種の金属錯体を含むデバイスを提供する。いくつかの実施形態では、電子阻止層と発光層とのHOMOエネルギーレベル差の大きさが、前記正孔阻止層と発光層とのLUMOエネルギーレベル差の大きさより小さい。他の実施形態では、電子阻止層は発光層のHOMOエネルギーレベルより約200meV低いHOMOエネルギーレベルを有する。さらに他の実施形態では、電子阻止層は本質的に前記金属錯体からなる。他の実施形態では、発光層は発光材料でドーブされたホスト材料を含む。さらに他の実施形態では、電子阻止層は金属錯体でドーブされた広幅バンド・ギャップ有機マトリックスを含む。いくつかの実施形態では、ドーブされた金属錯体はマトリックスより小さいバンド・ギャップを有する。他の実施形態では、ドーブされた金属錯体のHOMOエネルギーレベルは発光層のHOMOエネルギーレベルより約200meV低い。

【0025】

さらに他の実施形態では、本発明は、発光層とエキシトン阻止層を含む発光デバイスであって、発光層がエキシトン阻止層と接触しており、エキシトン阻止層が発光層の光学的ギャップより広い光学的ギャップを有し、エキシトン阻止層が少なくとも1種の金属錯体を含むデバイスを提供する。いくつかの実施形態では、エキシトン阻止層は、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより約200meV低いHOMOエネルギーレベルを有する。他の実施形態では、エキシトン阻止層は前記発光層のLUMOエネルギーレベルより約200meV低いLUMOエネルギーレベルを有する。他の実施形態では、前記エキシトン阻止層は本質的に前記金属錯体からなる。

【0026】

本発明はさらに、陽極/HTL/EL/HBL/ETL/陰極の構造を有する発光デバイスであって、HBLが、金属錯体でドーブされた広幅バンド・ギャップ有機マトリックスを含むデバイスを提供する。

【0027】

本発明はさらに、陽極/HTL/EBL/EL/ETL/陰極の構造を有する発光デバ

10

20

30

40

50

イスであって、E B L が、金属錯体でドーブされた広幅バンド・ギャップ有機マトリックスを含むデバイスを提供する。

【 0 0 2 8 】

本発明はさらに、発光デバイス中で正孔を発光層に閉じ込める方法であって、発光層が陽極側と陰極側を含み、デバイスが、前記発光層の陰極側に隣接した阻止層を含み、阻止層が、発光層のH O M Oエネルギーレベルより低いH O M Oエネルギーレベルを有しかつ少なくとも1種の遷移金属錯体を含む方法を提供する。

【 0 0 2 9 】

他の態様では、本発明は、発光デバイス中で正孔を発光層に閉じ込める方法であって、発光層が陽極側と陰極側を含み、デバイスが、発光層の陰極側に隣接した阻止層を含み、阻止層が、発光層のH O M Oエネルギーレベルより低いH O M Oエネルギーレベルを有しかつ13より大きい原子番号を有する典型金属原子を含む少なくとも1種の金属錯体を含む方法を提供する。

10

【 0 0 3 0 】

さらに他の態様では、本発明は、発光デバイス中で正孔を発光層に閉じ込める方法であって、発光層が陽極側と陰極側を含み、デバイスが、前記発光層の前記陰極側に隣接した阻止層を含み、阻止層が、発光層のH O M Oエネルギーレベルより低いH O M Oエネルギーレベルを有しかつ少なくとも1種の六配位金属錯体を含む方法を提供する。

【 0 0 3 1 】

さらに他の態様では、本発明は、発光デバイス中で正孔を発光層に閉じ込める方法であって、発光層が陽極側と陰極側を含み、デバイスが、前記発光層の陰極側に隣接した阻止層を含み、阻止層が、発光層のH O M Oエネルギーレベルより低いH O M Oエネルギーレベルを有しかつアルミニウムを含む少なくとも1種の金属錯体を含み、金属錯体がB A 1 qではない方法を提供する。

20

【 0 0 3 2 】

さらに他の態様では、本発明は、発光デバイス中で電子を発光層に閉じ込める方法であって、発光層が陽極側と陰極側を含み、デバイスが、発光層の陰極側に隣接した阻止層を含み、阻止層が、発光層のL U M Oエネルギーレベルより高いL U M Oエネルギーレベルを有しかつ少なくとも1種の金属錯体を含む方法を提供する。該方法はデバイスに電圧を印加することを含むことが好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

本発明はさらに、発光デバイス中でエキシトンを発光層に閉じ込める方法であって、発光層がエキシトン阻止層に接触しており、エキシトン阻止層が発光層の光学的ギャップより広い光学的ギャップを有し、エキシトン阻止層が少なくとも1種の金属錯体を含み、該方法がデバイスに電圧を印加することを含む方法を提供する。

【 0 0 3 4 】

他の態様では、本発明は発光デバイスを作製する方法であって、阻止層を既存層 (p r e e x i s t i n g l a y e r) 上に蒸着することを含み、阻止層が上記の式 I I I の化合物を含む方法を提供する。いくつかの実施形態では化合物はG a (p m a)₃である。

40

【 0 0 3 5 】

さらに他の態様では、本発明は発光デバイスを作製する方法であって、該方法が既存層上に阻止層を蒸着することを含み、阻止層がイリジウムを含有する金属錯体を含む方法を提供する。いくつかの実施形態では金属錯体はF I r p i cである。

【 0 0 3 6 】

いくつかの上記のデバイス及び方法の実施形態では、阻止層は本質的に金属錯体からなる。他の上記のデバイス及び方法の他の実施形態では、阻止層は金属錯体でドーブされた有機マトリックスを含み、好ましくは、有機マトリックスは広幅バンド・ギャップ有機マトリックスである。

【 0 0 3 7 】

50

他の態様では、本発明は本明細書で述べる発光デバイスを含む画素及びディスプレイを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0038】

本明細書では、分子軌道エネルギーに関して、「低い」及び「深い」という用語は互換的に使用する。より低い、及びより深いということは一般に、分子軌道がより低い、すなわち、より安定なエネルギーレベルにあることを表す。より深い軌道からの電子の電離はより浅い、すなわち、より高い軌道での電子の電離より大きいエネルギーを必要とする。したがって、より深い軌道はより低いと称されるが、これらは数値的にはしばしばより大きい数で表される。例えば、5.5 eVに位置する分子軌道は、2.5 eVに位置する分子軌道より低い（より深い）。同様に、軌道エネルギーレベルに関して、「浅い」及び「高い」という用語は、より安定でないエネルギーレベルの軌道を表す。これらの用語は当分野の技術者によく知られている。

10

【0039】

本明細書では、「隣接する」という用語は、発光デバイスの層に関して、接触している側面を有する層を指す。例えば、互いに隣接する第1層及び第2層ということは、例えば、一方の層の片側が他方の層の片側と接触している、接触した層を表す。

【0040】

本明細書では、「ギャップ」又は「バンド・ギャップ」という用語は一般に、例えばHOMOとLUMOとの間などのエネルギーの差を表す。「より広いギャップ」とは、「より狭いギャップ」又は「より小さいギャップ」より大きなエネルギーの差を表す。「キャリアギャップ」は、キャリアのHOMOとLUMOとの間のエネルギー差を表す。

20

【0041】

本発明は、とりわけ、少なくとも1種の金属錯体を含有する1つ又は複数の層を含む発光デバイスを対象とする。そうしたデバイスは、従来の有機阻止層を有するデバイスと比較して、より高い効率とより高い安定性を有することもある。

【0042】

本発明の発光デバイスは一般に、デバイスに電圧が印加されるとエレクトロルミネセンスを示す積層化された構造である。典型的なデバイスは、1つ又は複数の層が、正孔注入陽極層と電子注入陰極層との間に挟まれるように構築される。その挟まれた層は、一方が陽極に面し他方が陰極に面した2つの側面を有している。これらの側面はそれぞれ陽極側と陰極側と称される。層は一般にガラスなどの基板上に蒸着され、基板上に陽極層又は陰極層のどちらがあってもよい。いくつかの実施形態では、陽極層は基板と接触している。多くの場合、例えば基板が導体又は半導体材料を含む場合、電極層と基板の間に絶縁材料を挿入することができる。一般的な基板材料は剛性、柔軟性、透明又は不透明であってよく、それにはガラス、ポリマー、石英、サファイアなどが含まれる。

30

【0043】

電子の輸送を容易にするために、陽極層に隣接して正孔輸送層を配置する。いくつかの実施形態では、正孔注入増進層と称されることがある、正孔注入を増進させるための正孔注入層を、陽極とHTLとの間に、陽極に隣接して配置することができる。HTLに適した材料には、当分野の技術者に知られているそのように機能する任意の材料が含まれる。適切な材料は、一般に酸化し易いもので、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[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α -NPD)、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(β -NPD)などのトリアリールアミンが含まれる。HTLに金属錯体を使用することもできる。いくつかの適切な金属錯体が、例えば2001年4月13日出願の出願第60/283,814号に記載されており、その全体を参照により本明細書に取り込むものとする。同様に、電子の輸送を容易にするために、ETLを陰極層に隣接して配置する。電子注入増進層を、任意選択でETL又は陰極層に隣接して配置することができる。ETLに適した材料には、当

40

50

分野の技術者に知られているそうした機能をもつ任意の材料が含まれる。典型的な E T L 材料は、比較的還元し易いもので、例えばアルミニウムトリス(8-ヒドロキシキノレート)(Alq₃)、カルバゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チオフェン、オリゴチオフェンなどが含まれる。H T L 及び E T L キャリア層は、約 100 ~ 約 1000 の厚さを有することができる。E L 層は、一般にそれがエキシトンの生成と発光の部分であるので、H T L と E T L の間のどこかであることが好ましい。E L は任意選択で H T L 及び E T L の 1 つ又は両方に接触していてもよい、あるいは 1 つ又は複数の阻止層が横付けになっていてもよい。E L 材料には例えば染料をドーブした Alq₃ などを含んでもよい。いくつかの実施形態では、何も加えていない(ドーブしていない)発光性材料のフィルムを発光層として使用することができる。さらに、層は二重の機能の働きをすることができる。例えば、E T L 又は H T L は、E L としても機能することができる。

10

【0044】

いくつかの実施形態では、デバイスの 1 つ又は複数の層が 1 つ又は複数のドーパントを含むことが望ましい。効率及び色調整可能性を向上させるために、例えば E L などの少なくとも 1 つの層中に、発光ドーパント(すなわち光放出分子、発光材料)を含有させることができる。ドーブされた層は通常、大部分を占めるホスト材料と少量部分であるドーパントを含む。ホスト材料(マトリックスとも称される)は一般に、非放射性プロセスを経てエキシトンを発光ドーパント材料に輸送し、次いでこれが、ホストというよりはむしろドーパントの波長特性の光を放出する。

【0045】

20

ドーパントは電荷を捕捉する働きもする。例えば、ドーパントの L U M O レベルがホストの L U M O レベルより低くなるようにホスト及びドーパントの L U M O レベルを調整し、その結果ドーパント分子が電子捕捉体として作用できるようにすることができる。同様に、ドーパントの H O M O レベルがホストの H O M O レベルより高くなるようにホスト及びドーパントの H O M O レベルを調整し、その結果ドーパント分子が正孔捕捉体として作用するようにすることができる。ホストから発光ドーパントへのエネルギー輸送を容易にするために、さらに輸送ドーパントと称される 1 つ又は複数のドーパントを使用することができる。例えば、1 つ又は複数の輸送ドーパントを通して、ホスト分子から発光ドーパントへのエキシトンの非放射性輸送を引き起こす、カスケードドーピングを使用することができる。これらの中間輸送は、結果的に輸送ドーパント又は発光ドーパントでのエキシトンの生成をもたらす、フェルスター(F o e r s t e r)輸送、デクスター(D e x t e r)輸送、正孔捕捉又は電子捕捉によるものであってよく、あるいは適切な他の任意のメカニズムによってもよい。

30

【0046】

ドーパントはホスト材料中に例えば約 0.1 ~ 約 50%、約 1 ~ 約 20%、又は 1 ~ 約 10 重量%の範囲の量で存在してよい。ホスト材料中の発光ドーパントは約 1 重量%のレベルのドーピングが好ましい。あるいは、いくつかの実施形態では、ドーパントのレベルは、およそドーパントのフェルスター半径、例えば約 20 ~ 約 40 Å 又は約 25 ~ 約 35 Å、又は約 30 Å である、ドーパント分子同士の間の平均分子間距離という結果となる。発光ドーパントには光放出が可能な任意の化合物が含まれる。発光ドーパントには、レーザ染料などの当技術分野で公知公用の蛍光有機染料が含まれる。好ましい発光ドーパントには、1997年12月1日出願の出願第08/980,986号、2001年6月18日出願の同09/883,734号及び2001年4月13日出願の同60/283,814号に開示されている、I r、P t 及び他の重金属錯体などのリン光性金属錯体が含まれる。それぞれのその全体を参照により本明細書に取り込むものとする。

40

【0047】

いくつかの実施形態では、本発明のデバイスは少なくとも 1 つの阻止層を含む。阻止層(B L)は正孔、電子及び/又はエキシトンを発光デバイスの特定の領域に閉じ込めるように機能する。例えば、エキシトンが E L に閉じ込められた場合、及び/又は正孔と電子が E L から移動するのを妨げられた場合、デバイス効率の増大が可能である。阻止層は 1

50

つ又は複数の阻止機能の働きをすることができる。例えば、正孔阻止層はエキシトン阻止層としての働きもすることができる。いくつかの実施形態では、本発明のデバイスで、正孔阻止層は同時に発光層として働くことはない。阻止層は放出が可能である化合物を含むことができるが、放出は別の発光層で発生することができる。したがって、好ましい実施形態では阻止層はルミネセンスを示さない。阻止層はキャリア層より薄くすることができる。典型的な阻止層は、約50～約1000 又は約50～約750 、又は約50～約500 の範囲の厚さを有する。さらに、阻止層はBAlq以外の化合物を含むことが好ましい。

【0048】

正孔阻止層(HBL)は一般に正孔を獲得しにくい材料を含む。例えば、正孔阻止材料は比較的酸化されにくい。ほとんどの場合、正孔阻止材料は、輸送正孔からの酸化を隣接する層より受けにくい。酸化するのが他の材料より困難な材料は一般により低いHOMOエネルギーレベルを有する。例えば、ELに隣接した材料の阻止層をデバイスの陰極側に配置することによって、陽極から発生してELに移動する正孔が、EL(陰極側で)を励起することを効果的に阻止することができる。阻止層はELのHOMOエネルギーレベルより低いHOMOエネルギーレベルを有することが好ましい。HOMOエネルギーレベルの差が大きいことが、より良好な正孔阻止能力に対応する。阻止層の材料のHOMOは、少なくとも約50、100、200、300、400、500 meV(ミリ電子ボルト)、あるいは正孔が閉じ込められる隣接した層のHOMOレベルより深いことが好ましい。いくつかの実施形態では、阻止層の材料のHOMOは正孔が閉じ込められる隣接した層のHOMOレベルより少なくとも約200 meV深い。

【0049】

本発明のいくつかのデバイスでは、正孔が閉じ込められる層は、ホスト材料(マトリックス)及びドーパントなどの2つ以上の材料を含むことができる。この場合、HBLは、正電荷の大部分を運ぶ隣接した層の材料(すなわち最も高い(最も浅い)HOMOエネルギーレベルを有する材料)より低い(より深い)HOMOエネルギーレベルを有することが好ましい。例えば、発光層は、ドーパントより深いHOMOエネルギーレベルを有するホスト材料を含むことができる。この場合、ドーパントは正孔のための捕捉体として作用し、発光層の主要な正孔輸送体であることができる。したがって、そうした実施形態では、正孔阻止層を選択する際、ドーパントのHOMOエネルギーを考慮する。したがって、いくつかの実施形態では、HBLのHOMOエネルギーレベルは、ホスト材料より高くかつドーパントのレベルより低くてよい。

【0050】

正孔阻止層は好ましくは良好な電子注入体でもある。したがって、HBLのLUMOエネルギーレベルは、正孔が閉じ込められる層のLUMOエネルギーレベルに近似していることが好ましい。いくつかの実施形態では、2つの層間のLUMOエネルギーレベルの差は約500 meV、200 meV、100 meV、50 meV未満、あるいはそれ以下でもよい。良好な電子注入体でもある正孔阻止層は一般に、正孔の漏出に対するより電子注入に対してより小さいエネルギーバリアを有している。したがって、HBLと、正孔が閉じ込められる(電子注入エネルギーバリアに相当する)層のLUMOエネルギーの差は、それらのHOMOエネルギーの差(すなわち正孔阻止エネルギーバリア)より小さい。

【0051】

逆に、電子阻止層(EBL)は、電子を獲得しにくい(すなわち比較的還元しにくい)材料を含む。発光デバイスという点では、EBLは、電子が移動する隣接層よりも還元されにくいことが好ましい。他の材料より還元しにくい材料は一般により高いLUMOエネルギーレベルを有している。例として、阻止層がそこでELのLUMOエネルギーレベルより高いLUMOエネルギーレベルを有するELの陽極側に隣接した阻止層を配置することによって、陰極から発生しEL層へ移動する電子がELを励起するのを阻止することができる(陽極側で)。LUMOエネルギーレベルの差がより大きいことは、電子阻止能力がより良好であることに相当する。阻止層の材料のLUMOは、正孔が閉じ込められる隣

接層のLUMOレベルより、少なくとも約50meV、100meV、200meV、300meV、400meV、500meV、あるいはそれ以上高い(より浅い)ことが好ましい。いくつかの実施形態では、阻止層の材料のLUMOは、正孔が閉じ込められる隣接層のLUMOレベルより、少なくとも約200meV高く(より浅く)てよい。

【0052】

いくつかの実施形態では、電子が閉じ込められる層は、ホスト材料(マトリックス)及びドーパントなどの2つ以上の材料を含むことができる。この場合EBLは、負電荷の大部分を運ぶ隣接した層(例えば最も低いLUMOエネルギーレベルを有するホストか、又はドーパント)の材料より高いLUMOエネルギーレベルを有することが好ましい。例えば、発光層はドーパントより深いLUMOエネルギーレベルを有するホスト材料を含むことができる。この場合、ホストは発光層の主要な電子輸送体であってよい。このような実施形態では、EBLのLUMOエネルギーレベルは、ホスト材料より高く、ドーパントのレベルより低くてよい。同様に、ドーパントが電子の主要なキャリアとして働く場合、EBLはドーパントより高いLUMOを有することが好ましい。

【0053】

電子阻止層は良好な正孔注入体でもあることが好ましい。したがって、EBLのHOMOエネルギーレベルは、電子が閉じ込められる層のHOMOエネルギーレベルに近似していることが好ましい。いくつかの実施形態では、2つの層の間のHOMOエネルギーレベルの差は、約500meV、200meV、100meV、50meV未満、あるいはそれ以下であってよい。良好な正孔注入体でもある電子阻止層は一般に、電子の漏出に対するより正孔注入に対して、より小さいエネルギーバリアを有している。したがって、EBLと、電子が閉じ込められる層(正孔注入エネルギーバリアに相当する)との間のHOMOエネルギー差は、これらのLUMOエネルギー差より小さい(例えば電子阻止エネルギーバリア)。

【0054】

ELからデバイスの他の部分へのエキシトンの移動は、エキシトンを獲得しにくい材料で阻止することができる。その受け入れ側の材料が、エキシトンを供与する材料より広い(より大きい)光学的ギャップを有する場合、1つの材料から他の材料へのエキシトンの移動を防止することができる。例えば、EL層に隣接して、EL層を含む材料より広い光学的ギャップを有するエキシトン阻止層を配置することによって、デバイスのEL層にエキシトンを実質的に閉じ込めることができる。エキシトン阻止層はELのどちらか一方の側に配置してもよい。隣接する層のものと比較したエキシトン阻止材料のHOMO又はLUMOのエネルギーレベルに従って、エキシトン阻止層はHBL又はEBLとしても働くことができる(上記に考察したように)。さらに、エキシトン阻止層のHOMOエネルギーレベルかLUMOエネルギーレベルのどちらかが、隣接する層のそれぞれのHOMOエネルギーレベルかLUMOエネルギーレベルに、エネルギー的に近似している場合、エキシトン阻止層は良好な電子又は正孔注入体でありうる。例えば、エキシトン阻止層及び発光層を有するデバイスでは、エキシトン阻止層は、前記発光層のHOMOエネルギーレベルより約500、200、又は100meV低いHOMOエネルギーレベルを有することができる。逆に、エキシトン阻止層は前記発光層のLUMOエネルギーレベルより約500、200、100meV低いLUMOエネルギーレベルを有することができる。

【0055】

本発明のいくつかの実施形態によれば、阻止層はドーパントも含むことができる。例として、阻止層は、より少ないバンド・ギャップドーパントでドーブされた広幅バンド・ギャップマトリックス(ホスト)材料から構成されることができる。マトリックスとドーパントの組合せによっては、ドーパントの存在によって、阻止層の有効なLUMOエネルギーを下げることができ、その結果、正孔阻止層の電子伝導性と注入特性を向上させることができる。逆に、ドーパントの存在によって阻止層の有効なHOMOエネルギーを上昇させることができ、それによって正孔注入特性を向上させることができる。例えば、いくつかの実施形態では、HBLは、より小さいバンド・ギャップ材料でドーブされた広幅バン

ド・ギャップマトリックスを含み、そこでは、マトリックスの深いHOMOエネルギーレベルは正孔の輸送を防止する働きをし、ドーパントの比較的浅いLUMOレベルは電子注入に好都合である。本発明のいくつかの実施形態では、マトリックスは、オクタフェニルシクロオクタテトラエン(OPCOT)、ヘキサフェニルなどのオリゴフェニレン、及び広幅バンド・ギャップを有する他の同様の物質などの実質的に共役している有機分子を含むことができる。適切なマトリックスバンド・ギャップ値は少なくとも約3 eVであってよいが、少なくとも約2.5 eV、3.0 eV、3.3 eV、3.5 eV、あるいはそれ以上であってよい。ドーパントは金属錯体であることが好ましい。ドーピングレベルは、重量%で、約1～約50%、より好ましくは約5～約20%、さらにより好ましくは約10～約15%の範囲でよい。阻止層用のドーパントとして使用される適切な金属錯体の例は、ビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル-N,C2')イリジウム(III)ピコリナート(Firpic)である。金属錯体でドーブされたマトリックスを含む正孔阻止層の例は、15重量%のFirpic(OPCOT:Firpic(15%))でドーブされたOPCOTである。例えば、OPCOT:Firpicは、OPCOTのHOMOがIrppyのHOMOより低く、FirpicのLUMOがCBPのLUMOより高いので(例えば実施例7及び8参照)、Ir(ppy)₃(トリス(2-フェニルピリジル-N,C2')イリジウム(III), Irppy)でドーブされたCBPを含む発光層に正孔を効果的に閉じ込めることができる。

【0056】

本発明のデバイスで使用する金属錯体には、少なくとも1種の金属原子と少なくとも1つの配位子を含有する金属配位錯体が含まれる。金属錯体は荷電していても荷電していなくてもよいが、荷電していない錯体は、OLEDの製作で使用する薄膜蒸着技術になじみ易い。金属錯体は、1電子酸化及び1電子還元プロセスの両方に対して安定であることが好ましい。レドックス安定錯体は、例えばサイクリックボルタンメトリーによって同定することができる(例えば、可逆的レドックス事象の特定)。さらにそうした金属錯体はしばしば、酸化及び還元に伴う低い再配合エネルギーバリア(reorganizational energy barrier(s))を有している。したがって、低い再配合エネルギーバリアを有する錯体は、休止状態、酸化状態及び還元状態の間で構造的な差をほとんど示さない。一般に、低い再配合エネルギーバリアを有することを特徴とする金属錯体はd⁰、d¹、d²、d³、d⁴、d⁵及びd⁶の電子配置を有する錯体を含む。例えば、d³又はd⁶金属を有する八面体錯体は典型的には、一般に低い再配合エネルギーバリアを有している。酸化又は還元での配位子セットに構造的な変化がほとんど見られないので、レドックス事象が支配的に非結合分子軌道(八面体遷移金属錯体におけるt_{2g}セットなど)に影響を及ぼす金属錯体は一般に低い再配合エネルギーバリアを有している。レドックス事象に伴う再配合エネルギーは配位子セットによって調節することもできる。例えば、金属錯体中で多座配位配位子は、ある種の配位幾何配置を構造的に賦課する。レドックス事象が顕著な構造的再結合をもたらさないように、比較的柔軟性のない三座、四座、六座などの配位子が配位幾何配置を束縛することができる。さらに、酸化又は還元に伴う顕著な構造変化がもたらされる可能性の小さい、六配位錯体などの配位的に飽和した金属錯体も好ましい。四配位錯体も適しており、四面体及び平面正方形の錯体並びにその他を含むことができる。ガラス状フィルムを形成する傾向があるので八面体錯体も適している。芳香族配位子を含む金属錯体は、好ましくはレドックス事象が配位子に大部分集中している場合、レドックスプロセスを容易にする助けとなることができる。さらに、そのより高い熱安定性のため、重金属を含む金属錯体は、より軽い金属を有するものより好ましい。例えば、第2及び第3系列の遷移金属を含む錯体が好ましい。

【0057】

メイングループ、遷移金属、ランタニド、アクチニド、アルカリ土類及びアルカリ金属を含む任意の金属原子が、利用できる任意のその酸化状態で、金属錯体に適している。遷移金属には、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir

、Pt、Au及びHgが含まれる。メイングループの金属には、Al、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi及びPoが含まれる。いくつかの実施形態では、約13、36又は54より大きい原子番号を有する金属が好ましい。

【0058】

金属錯体は適切な任意の配位子系を含むことができる。適切な配位子は、単座、二座、多座配位、 π 結合、有機、無機、荷電、非荷電の各型であってよい。さらに、配位子はそれを介して金属原子が配位される1種又は複数のヘテロ原子を含むことが好ましいが、配位炭素を含む有機金属性化合物も適しており、これも金属錯体と考えられる。配位子の配位ヘテロ原子には酸素、窒素、イオウ、リンなどを含んでよい。窒素含有配位子には、アミン、ナイトレン、アジド、ジアゼン、トリアゼン、一酸化窒素、ポリピラゾリルボラート、2,2'-ビピリジン(bpy)、1,10-フェナントロリン、ターピリジン(trpy)、ピリダジン、ピリミジン、プリン、ピラジン、ピリジン、1,8-ナフチリジン、ピラゾラート、イミダゾラート、並びに共役 π 系を有する及び有しないものを含む大環状物等のようなヘテロ環を含むことができる。リン含有配位子は一般にホスフィンなどを含む。酸素含有配位子には、水、水酸化物、オキシ、超酸化物、過酸化物、アルコキシド、アルコール、アリアルオキサイド、エーテル、ケトン、エステル、カルボキシレート、クラウンエーテル、 β -ジケトン、カーバメート、ジメチルスルホキサイド、並びに炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、シュウ酸塩及び関連したグループ等のオキシアニオンなどが含まれる。イオウ含有配位子には、硫化水素、チオール、チオラート、硫化物、ジスルフィド、チオエーテル、二酸化硫黄、ジチオカーバメート、1,2-ジチオレンなどを含むことができる。配位炭素原子を含む配位子には、シアン化物、二硫化炭素、アルキル、アルケン、アルキン、カーバイド、シクロペンタジエニドなどを含むことができる。ハロゲン化物も配位子として働くことができる。これらやその他の配位子を含む金属錯体は、Cotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry、第四版、John Wiley & Sons, New York、1980年に詳細に記載されている。その全体を参照により本明細書に取り込むものとする。別の適切な配位子が、2001年4月13日出願の出願第60/283,814号及び2001年6月18日出願の同09/883,734号に記載されている。それぞれのその全体を参照により本明細書に取り込むものとする。

【0059】

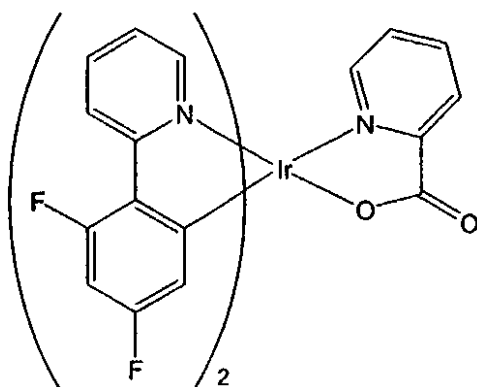
金属錯体の金属原子に付随する任意の正の形式電荷を、全体的に又は部分的に中和するために、配位子、特に中性配位子はさらにアニオン基を含む1種又は複数の置換基で誘導化されていてよい。適切なアニオン置換基には、炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩などを含むことができる。

【0060】

正孔阻止層に適した金属錯体には、1997年12月1日出願の出願第08/980,986号、2001年6月18日出願の同09/883,734号及び2001年4月13日出願の同60/283,814号に記載のものを含む、とりわけ、Os、Ir、Pt及びAuの錯体を含むことができる。それぞれのその全体を参照により本明細書に取り込むものとする。正孔阻止層に適している金属錯体の例は、ビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル-N,C2')イリジウム(III)ピコリナート(Firpic)であり、その構造を以下に示す。

【0061】

【化2】



10

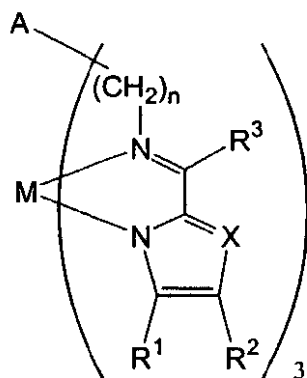
ビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル-N, C2')イリジウム(III)ピコリナート(FIrpic)

【0062】

電子阻止層に適した金属錯体には、比較的還元しにくい(すなわち高いLUMOエネルギーレベル)ものが含まれる。適切な金属錯体には以下の式

【化3】

20



30

[式中、

Mは金属原子であり、

XはN又はCX' (式中、X'はH、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₄₀モノ-もしくはポリアルケニル、C₂~C₄₀モノ-もしくはポリアルキニル、C₃~C₈シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、又はハロである)であり、

AはCH、CX'、N、P、P(=O)、アリール又はヘテロアリールであり、

R¹及びR²はそれぞれ独立に、H、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₄₀アルケニル、C₂~C₄₀アルキニル、C₃~C₈シクロアルキル、アリール、アラルキル、若しくはハロであり、

40

又はR¹及びR²は、これらを結合している炭素原子と共に、連結して縮合したC₃~C₈シクロアルキル又はアリール基を形成し、

R³はH、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₄₀アルケニル、C₂~C₄₀アルキニル、C₃~C₈シクロアルキル、アリール、アラルキル、又はハロであり、

nは1~5である]

の金属錯体が含まれる。

【0063】

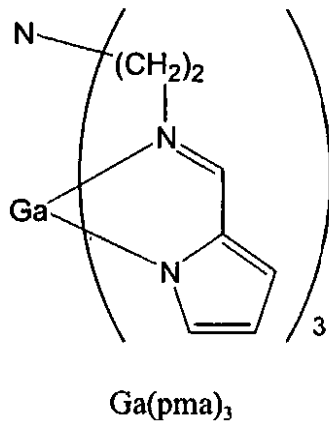
いくつかの好ましい実施形態では、MはAl又はGaなどの三価の金属である。可変であるAはCR³又はNが好ましい。いくつかの実施形態では、R¹及びR²は結合してフェ

50

ニル又はピリジルなどの縮合芳香族環を形成する。上記式の中で特に適している化合物は以下に示す、ガリウム(III)トリス[2-((ピロール-2-イル)メチリデン)アミノ)エチル]アミン($\text{Ga}(\text{pma})_3$)である。

【0064】

【化4】



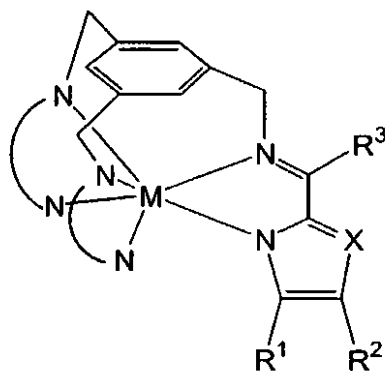
10

【0065】

他の適切な金属錯体は以下の式

20

【化5】



30

[式中、

Mは金属原子であり、

XはN又はCX' (式中、X'はH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ モノ-もしくはポリアルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ モノ-もしくはポリアルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、又はハ口である)であり、

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、アリール、アラルキル、若しくはハ口であり、

40

又は

R^1 及び R^2 は、これらを結合している炭素原子と共に、連結して縮合した $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル又はアリール基を形成し、

R^3 はH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、アリール、アラルキル、又はハ口である]

を有してよい。

【0066】

本発明の開示を通して表すところでは、アルキル基は任意選択で置換された直鎖状及び分枝脂肪族基を含む。シクロアルキルは、例えば、シクロヘキシル及びシクロペンチル、並びにピラニル及びフラニル基などのヘテロシクロアルキル基を含む環状アルキル基を指

50

す。シクロアルキル基は任意選択で置換されていてよい。アルケニル基は置換されていていなくてもよく、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む。アルキニル基は置換されていていなくてもよく、少なくとも1個の炭素-炭素三重結合を含む。アリール基は、例えば、フェニルを含む、約3～約50個の炭素原子を有する芳香族及び置換芳香族基である。ヘテロアリール基は、約3～約50個の炭素原子を有し、かつ少なくとも1種のヘテロ原子を含む芳香族又は置換芳香族基である。ヘテロアリール基の例には、ピリジル及びイミダゾリル基が含まれる。アラルキル基は置換されていていなくてもよく、約3～約30個の炭素原子を有し、例えばベンジルを含む。ヘテロアラルキルは少なくとも1種のヘテロ原子を含むアラルキル基を含む。ハロはフルオロ、クロロ、プロモ及びヨードを含む。置換された基は1個又は複数の置換基を含むことができる。適切な置換基には、例えばH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルキニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ハロ、アミノ、アジド、ニトロ、カルボキシル、シアノ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アミノカルボニル、ヒドロキシル、アルコキシなどが含まれる。置換基は電子求引基でも電子供与基でもよい。

【0067】

エキシトン阻止層に適した金属錯体には比較的広い光学的ギャップを有するものが含まれる。正孔阻止層の調製に適した金属錯体には高いエネルギー吸収体及び青色発光材料などの発光材料が含まれる。好ましい金属錯体には、金属が、閉じた原子価殻（不対電子がない）を有するものが含まれる。その結果、その光学的ギャップエネルギーが可視領域外になるので、エキシトン阻止層調製用に好ましい金属錯体の多くは無色である。さらに、重金属を有する錯体が好ましい。例えば、第2及び第3列の遷移系列の重金属は、より強い配位子場のため、より大きい光学的ギャップを有する傾向がある。エキシトン阻止層に適した金属錯体の例には、1997年12月1日出願の出願第08/980,986号、2001年6月18日出願の同09/883,734号及び2001年4月13日出願の同60/283,814号に記載されているものなどの、とりわけ、Os、Ir、Pt及びAuの錯体が含まれ、それぞれのその全体を参照により本明細書に取り込むものとする。いくつかの実施形態では、エキシトン阻止層に適した金属錯体にはFirpic、Ga(pma)₃及び関連化合物が含まれる。他の適切な錯体には実施例1に記載のものが含まれる。

【0068】

OLED材料のHOMO及びLUMOエネルギーレベルは、当技術分野で知られているいくつかの方法で測定もしくは推定することができる。HOMOエネルギーレベルの推定のための2つの一般的な方法にはサイクリックボルタンメトリーなどの溶液電気化学法、及び紫外光電子分光法(UPS)が含まれる。LUMOレベルの推定のための2つの方法には溶液電気化学及び逆光放出分光法が含まれる。上記で考察したように、隣接する層のHOMO及びLUMOエネルギーレベルの調節によって、2つの層の間の正孔と電子の通過を制御することができる。

【0069】

サイクリックボルタンメトリーは化合物の酸化及び還元電位を測定するための最も一般的な方法の1つである。この技術は当分野の技術者によく知られているものであり、この方法を簡単に説明すると以下の通りである。試験化合物を高濃度の電解液で溶解する。電極を挿入し、電圧を（酸化又は還元が行われているかどうかに応じて）正の方向か又は負の方向にスキャンする。セルを通して流れる電流によってレドックス反応の存在が示される。次いで電圧スキャンを逆にするとレドックス反応が逆転する。標準はAg/AgCl又はSCEなどの外部電極でよいが、あるいは、既知の酸化電位を有するフェロセンなどの内部電極でもよい。通常の参照電極は水をベースとしているので、有機溶媒には後者が好ましいことが多い。サイクリックボルタンメトリーで得られる有用なパラメータはキャリアギャップである。還元及び酸化がどちらも可逆的である場合、正孔と電子の間のエネルギー差（すなわち、HOMOからの電子の引き抜き対LUMOへの電子の押し込み）を

決めることができる。この値は、十分定義されたHOMOエネルギーから、LUMOエネルギーを決めるために使用することができる。サイクリックボルタンメトリーを用いたレドックス事象のレドックス電位や可逆性の決定する方法は当技術分野でよく知られている。

【0070】

UPSは固体中の絶対結合エネルギーを決めるための別の技術である。溶液電気化学は、一般的にほとんどの化合物に、また相対的レドックス電位を得るのに適しているが、溶液相中での測定値が固相中での値と異なる可能性がある。固体中のHOMOエネルギーの好ましい推定方法はUPSである。これは、固体にUV光子を照射する光電子的測定法である。光子のエネルギーが徐々に増大し、そして光によって発生した電子が観察される。電子の放出が開始するとHOMOのエネルギーがもたらされる。そのエネルギーでの光子は、充填されたレベルの頂部から電子を放出するのに十分なエネルギーを有している。UPSは真空を基準にしたeVでHOMOエネルギーレベル値を提供し、これは電子の結合エネルギーに相当する。

【0071】

LUMOエネルギーレベルを直接推定するために逆光放出を用いることができる。この技術ではサンプルの予備還元を含み、次いで充填状態をプローブしてLUMOエネルギーを推定する。より具体的には、材料に電子を注入し、それによって次いで非占有状態へ崩壊し、光を放出する。入ってくる電子のエネルギーや入射光線の角度を変化させることによって、材料の電子的構造を検討することができる。逆光放出を用いたLUMOエネルギーレベルの測定方法は当分野の技術者によく知られている。

【0072】

光学的ギャップ値は正規化吸収と発光スペクトルの交差から決定することができる。基底状態から励起状態へ移るのに構造的再配列がほとんどなく、その結果吸収と放出の λ_{max} 値の間のギャップが比較的小さい分子の場合、交差エネルギーは光学的ギャップ(0-0遷移エネルギー)を推定するのに好都合である。したがって、光学的ギャップは概略HOMO-LUMOギャップに相当し、このような推定は理想系に妥当なものである。しかし、吸収と放出の最大値間のシフトが大きい場合(ストークスシフト)、光学的ギャップを決めることはより困難になる。例えば、励起状態で構造的再配列がある、あるいは測定した吸収が最も低いエネルギー励起状態を表さない場合、相当な誤差が起きる可能性がある。したがって、潜在的なエキシトン阻止材料の選択のためには、その光学的ギャップの値を得るために、材料の吸収バンドのエッジを用いることが好ましい。この方法では、隣接する層の場合より高い吸収バンドエネルギーを有する材料を含むデバイス層は、効果的なエキシトン阻止層として働くことができる。例えば、エキシトンを含む材料より高いエネルギー吸収エッジを有するデバイス中で、エキシトンが層に接近する場合、エキシトンがより高いエネルギー材料へ輸送される確率は低い。三重項励起状態から放出する分子では、項間交差が非常に大きなストークスシフトをもたらすので、吸収エッジは光学的ギャップを推定するのに好ましい。

【0073】

本発明の発光デバイスは当分野の技術者によく知られている様々な技術によって作製することができる。中性金属錯体からなるものを含む小さい分子の層は、1997年11月17日出願の出願第08/972,156号(その全体を参照により本明細書に取り込む)に開示されているような、真空蒸着法、有機気相蒸着法(OVPD)、あるいはスピンコーティングなどの溶液処理によって調製することができる。ポリマーフィルムをスピンコーティング及びCVDで蒸着させることができる。荷電金属錯体の塩などの荷電した化合物の層は、スピンコーティングなどの溶液法、あるいは米国特許第5,554,220号(その全体を参照により本明細書に取り込む)に開示されているOVPD法によって調製することができる。層蒸着は一般に、必ずそうであるということではないが、陽極から陰極への方向に進め、一般に陽極は基板上に置く。金属錯体を含む阻止層を既存の層上に蒸着させることを含む、そうしたデバイスの作製方法も本発明に包含する。既存層には阻

10

20

30

40

50

止層と接触するように設計された任意の層が含まれる。いくつかの実施形態では、既存層は発光層又はHTLであってよい。その作製のための装置及び技術は、文献や例えば米国特許第5,703,436号、同5,986,401号、同6,013,982号、同6,097,147号及び同6,166,489号に記載されている。発光が実質的にデバイスの底部(すなわち基板側)の外に向けられるものであるデバイスに関して、ITOなどの透明な陽極材料を基底電極として使用することができる。このようなデバイスの頂部電極は透明である必要がないので、一般に陰極であるそうした頂部電極は、高い電気伝導度を有する厚い反射性金属層でできていてよい。これとは対照的に、透明もしくは頂部発光デバイス用には、米国特許第5,703,436号及び同5,707,745号(それぞれのその全体を参照により本明細書に取り込むものとする。)に開示されているような透明陰極を使用することができる。頂部発光デバイスは、デバイスの頂部から光が十分に発生するような不透明な及び/又は反射性の基板を有してよい。デバイスは、頂部と底部の両方から放出する、完全に透明なものであってもよい。

【0074】

頂部発光デバイスで使用するものなどの透明陰極は、少なくとも約50%の光学的透過率を有するデバイスのような、光学的透過特性を有することが好ましいが、より低い光学的透過率も用いることができる。いくつかの実施形態では、デバイスには、デバイスが少なくとも約70%、85%又はそれ以上の光学的透過率をもつことを可能にする光学的特性を有する透明陰極が含まれる。米国特許第5,703,436号及び同5,707,745号に記載されているものなどの透明陰極は、一般に例えば約100 未満の厚さを有するMg:Agなどの金属の薄い層を含む。Mg:Ag層は透明で、電気伝導性のある、スパッター蒸着したITO層でコーティングすることができる。このような陰極は化合物陰極あるいはTOLED(透明OLED)陰極と称されることが多い。化合物陰極のMg:Ag及びITO層の厚さをそれぞれ調節して、高い光学的透過率と高い電気伝導度、例えば約30~100Ω/□の総括陰極抵抗率で反映される電気伝導度、の両方の所望の組合せをもたらすことができる。しかし、たとえある種の応用分野ではそうした比較的低い抵抗率を許容することができるとしても、このような抵抗率は、各画素に電力を供給する電流が化合物陰極の細いストリップを通してアレイ全体に伝導する必要がある、受動マトリックスアレイOLED画素に対して、なお幾分高過ぎる。

【0075】

発光デバイスの構造は、スラッシュで仕切った層材料の順次列举で表すことが多い。例えば、陽極層が正孔輸送に隣接し、それが発光層に隣接し、それが電子阻止層に隣接し、それが陰極層に隣接する層を有するデバイスは、陽極/HTL/EL/ETL/陰極と表すことができる。したがって、本発明のデバイスは、部分構造のHTL/EL/HBL、HTL/EBL/EL、HTL/EBL/ETL、その他を含むことができる。本発明の好ましい複数の構造には、陽極/HTL/EL/HBL/ETL/陰極、及び陽極/HTL/EBL/EL/ETL/陰極が含まれる。

【0076】

本発明の発光デバイスはディスプレイ用の画素に使用することができる。実際には任意のタイプのディスプレイに本発明のデバイスを組み込むことができる。ディスプレイにはコンピュータモニター、テレビ、パーソナルデジタルアシスタント、プリンター、計器パネル、広告板などを含めることができる。使用しない場合実質的に透明であるので、特に、本発明のデバイスはヘッドアップ型(heads-up)ディスプレイに使用できる。

【0077】

当分野の技術者が理解するように、本発明の趣旨を逸脱しないで、本発明の好ましい実施形態に多くの変更や修正を加えることができる。そうした変更形態のすべては本発明の範囲に包含されるものとする。

【0078】

本明細書を通して、化合物の構成可変要素及び様々な関連部分のグループを便宜的に説明するために、様々なグルーピングを用いている。本明細書を通して特に、そうしたグル

10

20

30

40

50

ープの出現のそれぞれに、グループの個々のメンバーを含む、グループのメンバーからなる可能な下位組合せがすべて包含されるものとする。

【 0 0 7 9 】

本特許明細書で言及した特許、出願及び出版物のそれぞれのその全体を参照により本明細書に取り込むものとする。

【実施例 1】

【 0 0 8 0 】

本発明による阻止層に適したイリジウム錯体

以下の表は UPS に基づく HOMO エネルギー、キャリアギャップ (サイクリックボルタンメトリー) 及び LUMO エネルギーを示す。吸収バンドエッジも示す。すべての錯体が完全に可逆的な酸化及び還元波を有している。錯体の構造を図 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

表 1. Ir 錯体の特性

化合物	酸化 (V, vs. Fc/Fc+)	還元 (V, vs. Fc/Fc+)	キャリア ギャップ (V)	HOMO (UPSからのeV)	LUMO (eV, HOMO - キャリアギャップ)	光学的 ギャップ (eV)
<i>mer</i> - Irppy	0.25	-2.5	2.75	5.23	2.48	2.5
<i>fac</i> - Irppy	0.32	-2.69	3.01	5.36	2.35	2.59
BTPIr	0.36	-2.29	2.65	5.14	2.49	2.35
PQIr	0.43	-2.45	2.88	5.41	2.53	2.18
BSNIr	0.55	-2.18	2.73	5.24	2.51	2.32
BTIr	0.56	-2.15	2.71	5.45	2.74	2.17

【実施例 2】

【 0 0 8 2 】

2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジンの合成。

Synlett、1999年、第1巻、45頁(その全体を参照により本明細書に合体する。)により、化合物、2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジンを、Pd(OAc)₂/PPh₃触媒及びK₂CO₃塩基を用いて1, 2 - ジメトキシエタン中で4, 6 - ジフルオロフェニルボロン酸(Frontier Chemical)と2 - プロモピリジン(Alldrich)とを鈴木カップリングさせて調製した。

【実施例 3】

【 0 0 8 3 】

fac-トリス(2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナート - N , C 2 ') イリジウム(III)の合成。

Ir(acac)₃を、グリセロール中の6当量の2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジンで、不活性ガス雰囲気下、180 °Cで16時間処理した。室温に冷却後、粗生成物を沈殿させるために反応混合物に水を加えた。減圧下で溶媒を除去し、粗製黄色生成物をメタノールで洗浄した。シリカ:ジクロロメタンカラムを用いて粗生成物をフラッシュクロマトグラフィーにかけ、溶媒を蒸発させ乾燥した後、高純度の黄色の*fac*-トリス(2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナート - N , C 2 ') イリジウム(III)生成物を約75%の収率で得た。

【実施例 4】

【 0 0 8 4 】

[(2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジル)₂IrCl]₂の合成。

IrCl₃・H₂O又は他の任意のIr(III)種を含むすべての手順を不活性ガス中

で実施した。 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と4当量の2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジンの2-エトキシエタノール中の混合物を130℃で16時間加熱した。水を加えて、続いてろ過しメタノールで洗浄して、生成物を単離し90%の収率を得た。

【実施例5】

【0085】

ビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル-N,C2')イリジウム(III)ピコリナート(FIrpic)の合成。

錯体 $[(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル)_2\text{IrCl}]_2$ を2当量のピコリン酸と一緒に、不活性ガス下で1,2-ジクロロエタン中で還流させながら、16時間処理した。室温に冷却後、溶媒を減圧下で除去し、黄色の粗生成物をメタノールで洗浄し、すべての未反応ピコリン酸を除去した。シリカ：ジクロロメタンカラムを用いて、粗生成物をフラッシュクロマトグラフィーにかけ、溶媒を蒸発させ乾燥した後、高純度の黄色生成物を75%の収率で得た。

【実施例6】

【0086】

$\text{Ga}(\text{III})$ トリス[2-((ピロール-2-イル)メチリデン)アミノ)エチル]アミン($\text{Ga}(\text{pma})_3$)の合成。

ピロール-2-カルボキシアルデヒド(1.430g、15ミリモル、100mL)のメタノール溶液を、トリス(2-アミノエチル)アミン(0.720g、5ミリモル、10mL)のメタノール溶液に加えて、配位子[2-((ピロール-2-イル)メチリデン)アミノ)エチル]アミンを調製した。得られた黄色の溶液を室温で30分間攪拌した。硝酸ガリウム(III)水和物(1.280g、5ミリモル、150mL)のメタノール溶液をその配位子溶液に加え、室温で30分間攪拌した。溶液をろ過し、結晶化が起きるまで環境温度で静置した。次いで粗製物質を235℃で昇華させた。

【実施例7】

【0087】

金属錯体でドーピングされた広幅バンド・ギャップマトリックスからなる阻止層を有する発光デバイス。

広幅ギャップマトリックス中にドーピングされたFIrpicからなる正孔阻止層を含むデバイスを作製した。これらのドーピングされた層は、高純度のIr錯体からできている層より少ないIr錯体を含有し、また長期安定性の利点を有している。この方法の詳細を以下に示す。

【0088】

HBLを、構造ITO/NPD(300nm)/CBP:FIrpic(5%)(300nm)/HBL/ETL/Mg:Ag/Agを有する青色リン光性OLEDで試験した。ここで、ITOはインジウム-スズ酸化物であり、NPDは4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニルであり、CBPは4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルであり、FIrpicはビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジル-N,C2')イリジウム(III)ピコリナートである。青色リン光発光材料(CBP発光層中)として、かつHBL中のドーパント(OPCOT又はヘキサフェニル中)としてFIrpicを導入した、OPCOT(オクタフェニルシクロオクタテトラエン C_{18}Ar_8 、広幅バンド・ギャップ(3.3eV)材料)及びヘキサフェニル化合物を、正孔阻止マトリックスとして使用した。

【0089】

15%FIrpicでOPCOTをドーピングすると、ドーピングしていないOPCOTと比較して(LUMOレベルエネルギーを低下させることによって)HBLの電子伝導性と電子注入特性を著しく増大させることが実証された。したがって、OPCOT:FIrpicを効果的なHBLとして使用することができる。デバイスの効率はBCP:HBL:OLED(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、HBLとして通常使用される材料)に匹敵するものであった。さらに、マグネシウムの仕事関

10

20

30

40

50

数に比べて、F i r P i c の L U M O レベルがより低いことが、陰極からの電子の受取りを容易にするので、O P C O T : F i r P i c は効果的な正孔阻止体であるばかりでなく、非常に良好な電子注入材料でもある。

【 0 0 9 0 】

一定の H O M O エネルギーレベル及び L U M O エネルギーレベルを有する適切なドーパントを選択することによって、電子伝導性及び他の O L E D 特性（作動電圧、量子効率等）を調整することが可能である。

【実施例 8】

【 0 0 9 1 】

本発明によるデバイス。

F i r p i c でドーブされた O P C O T を含む正孔阻止材料を有するデバイス、及び従来の正孔阻止材料を有する比較デバイスの、効率と作動電圧を以下の表にまとめる。

【 0 0 9 2 】

【表 2】

表2. NPD/CBP:FIRPIC/OPCOT/OPCOT:FIRPIC(Alq₃)

デバイス構造	CIE	色調	V (作動)	2Cd/m ² での V	最大量子 効率 (g.e.)%	@V
NPD (300Å) CBP:FirPic 5% (300Å) OPCOT (300Å)	0.14 0.29	淡緑青色	4.0	4.9	0.4	8.0
NPD (300Å) CBP:FirPic 5% (300Å) OPCOT (300Å) OPCOT:FirPic 15% (200Å)	0.14 0.25	淡緑青色	5.3	7.0	0.81	11.4
NPD (300Å) CBP:FirPic 5% (300Å) OPCOT (300Å) Alq ₃ (200Å)	0.15 0.34	淡緑青色 — 緑味	5.0	6.4	0.61	10.8

【 0 0 9 3 】

【表 3】

表3. NPD/CBP:FirPic/HBL/ETL

デバイス構造	CIE	色調	V (作動)	2 Cd/m ² での V	最大量子 効率 (g.e.)%	@V
NPD (300Å) CBP:FirPic 5% (300Å) OPCOT:FirPic 15% (300Å)	0.15 0.30	淡緑青色	5.4	6.0	0.35	10.0
NPD (300Å) CBP:FirPic 5% (300Å) OPCOT:FirPic 15% (300Å) Alq ₃ (200Å)	0.18 0.36	淡緑青色	4.3	5.1	0.77	9.1
NPD (300Å) CBP:FirPic 5% (300Å) BCP (150Å) Alq ₃ (200Å)	0.14 0.29	淡緑青色	3.8	4.7	1.0	8.2

10

20

【 0 0 9 4 】

【表 4】

表4. NPD/CBP:Irppy₃/HBL/Alq₃

デバイス構造	λ max., nm	色調	V (作動)	100 Cd/m ² での V	最大量子 効率(g.e.)%	@V
NPD(400Å) CBP:Irppy ₃ (6%) (200Å) BCP(150Å) Alq ₃ (200Å)	516	緑色	3.5	4.0	2.7	7.0
NPD(400Å) CBP:Irppy ₃ (6%) (200Å) FirPic(150Å) Alq ₃ (200Å)	518	緑色	2.9	3.7	4.1	5.4
NPD(400Å) CBP:Irppy ₃ (6%) (200Å) OPCOT:FirPic(15%)(150Å) Alq ₃ (200Å)	514	緑色	4.0	4.5	1.7	7.0

30

40

【 0 0 9 5 】

【表 5】

表5. NPD/CBP:Firpic/BCP/Alq₃ v. NPD/CBP:Firpic/Firpic/Alq₃

デバイス構造	λ max., nm	色調	V(作動)	2 Cd/m ² での V	最大量子 効率(g.e.)%	@V
NPD(400Å) CBP:Firpic (300Å) BCP(150Å) Alq ₃ (200Å)	476 500	淡緑青色	4.0	4.6	0.68	6.8
NPD(200Å) CBP:Firpic (300Å) Firpic(150Å) Alq ₃ (200Å)	476 500	淡緑青色	4.0	4.2	0.61	7.4

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 6 】

20

【図 1】本発明のデバイスを調製するのに適した複数のイリジウム化合物を表す図である。

【図 2】構造ITO/NPD(400)/CBP:Irppy₃(6%200)(fac型)/HBL(150)/Alq₃(200)/Mg:Agのデバイスの電流対電圧のプロットを示す図である。

【図 3 A】構造ITO/NPD(400)/CBP:Irppy₃(6%200)(fac型)/HBL(150)/Alq₃(200)/Mg:Agのデバイスの量子効率対電流密度を示す図である。

【図 3 B】構造ITO/NPD(400)/CBP:Irppy₃(6%200)(fac型)/HBL(150)/Alq₃(200)/Mg:Agのデバイスの正規化EL対波長のプロットを示す図である。

30

【図 4】Firpic 阻止層を有するデバイスの量子効率対電流密度(下側)及びルーメン対電流密度(上側)のプロットを示す図である。

【図 5】Firpic 阻止層を有するデバイスの量子効率対電流密度(下側)及びルーメン対電流密度(上側)のプロットを示す図である。

【図 6】Firpic 阻止層を有するデバイスの電流密度対電圧のプロットを示す図である。

【図 7】Firpic 阻止層を有するデバイスのエレクトロルミネセンス・スペクトルを示す図である。

【図 8】図 8 A - 8 D は構造NPD(400)/CBP:Firpic(6%)(300)/HBL(200)/Alq₃(200)/Mg:Agのデバイス特性を比較したプロットを示す図である。

40

【図 9】構造NPD/CBP:Firpic/HBL/Alq₃のデバイス特性の比較を示す図である。

【図 10 A】Ga(pma)₃の電子スペクトルを示す図である。

【図 10 B】Ga(pma)₃の電子スペクトルを示す図である。

【図 11】構造ITO/Co(ppz)₃(400)/Ga(pma)₃(100)/Alq₃(500)/MgAg(1000)/Agを有するデバイスの電流密度対電圧のプロットを示す図である。

【図 12】構造ITO/Co(ppz)₃(400)/Ga(pma)₃(100)/

50

$\text{Alq}_3(500) / \text{MgAg}(1000) / \text{Ag}$ のデバイスの輝度対電圧のプロットを示す図である。

【図13】構造 $\text{ITO} / \text{Co}(\text{ppz})_3(400) / \text{Ga}(\text{pma})_3(100) / \text{Alq}_3(500) / \text{MgAg}(1000) / \text{Ag}$ のデバイスの外部量子効率対電圧のプロットを示す図である。

【図14】構造 $\text{ITO} / \text{Co}(\text{ppz})_3(400) / \text{Ga}(\text{pma})_3(100) / \text{Alq}_3(500) / \text{MgAg}(1000) / \text{Ag}$ を有するデバイスの量子効率対電流密度のプロットを示す図である。

【図15A】構造 $\text{ITO} / \text{HTL}(500) / \text{CBP}:\text{Irppy}(6\%)(200) / \text{BCP}(150) / \text{Alq}_3(200) / \text{LiF} / \text{Al}$ を有するデバイスの電流密度対電圧を示す図である。

10

【図15B】構造 $\text{ITO} / \text{HTL}(500) / \text{CBP}:\text{Irppy}(6\%)(200) / \text{BCP}(150) / \text{Alq}_3(200) / \text{LiF} / \text{Al}$ を有するデバイスの輝度対電圧プロットを示す図である。

【図16A】構造 $\text{ITO} / \text{HTL}(500) / \text{CBP}:\text{Irppy}(6\%)(200) / \text{BCP}(150) / \text{Alq}_3(200) / \text{LiF} / \text{Al}$ を有するデバイスの量子効率対電流密度を示す図である。

【図16B】構造 $\text{ITO} / \text{HTL}(500) / \text{CBP}:\text{Irppy}(6\%)(200) / \text{BCP}(150) / \text{Alq}_3(200) / \text{LiF} / \text{Al}$ を有するデバイスの発光スペクトルプロットを示す図である。

20

【図17】発光デバイスでの正孔阻止層の利点を示す図である。

【図18】発光デバイスでの正孔阻止層の利点をさらに示す図である。

【図19】発光デバイスに使用される従来の正孔阻止層材料を示す図である。

【図20】正孔阻止層材料としての金属錯体の優位点を示す図である。

【図21】正孔阻止層を構築するためのホスト・ドーパントのアプローチを示す図である。

【図22】ホスト・ドーパント構造での正孔阻止層を有するデバイスを示す図である。

【図23】正孔阻止層中のホスト及びドーパントのための材料を示す図である。

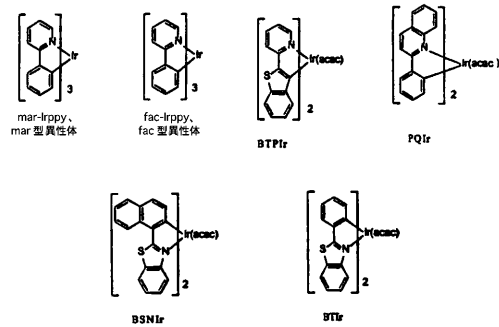
【図24】 FIrpic を含む異なる正孔阻止層を有するデバイスの特性を比較する図である。

30

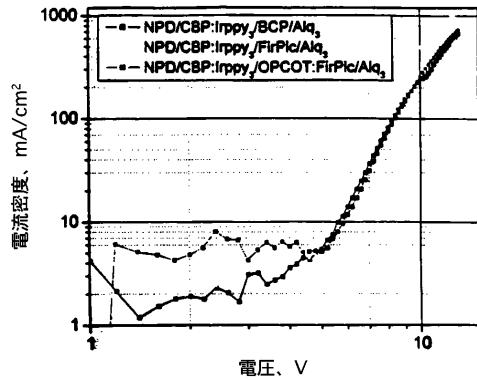
【図25】どちらも FIrpic を含む発光層と正孔阻止層とを有する異なるデバイスの特性を比較する図である。

【図26】異なる HBL を有するデバイスの特性を比較する図である。

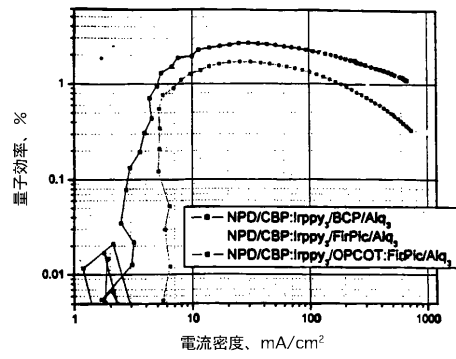
【図 1】



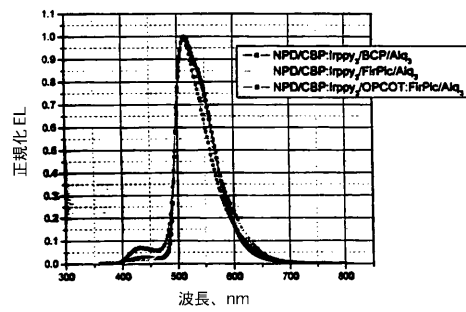
【図 2】



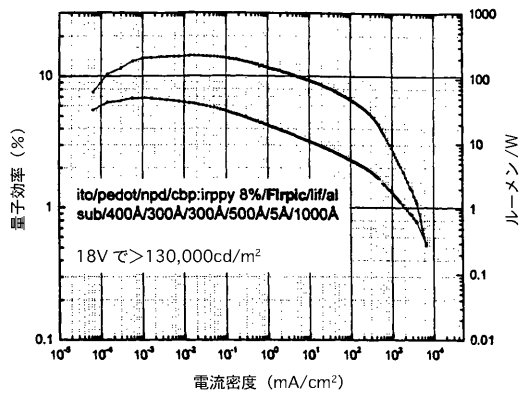
【図 3 A】



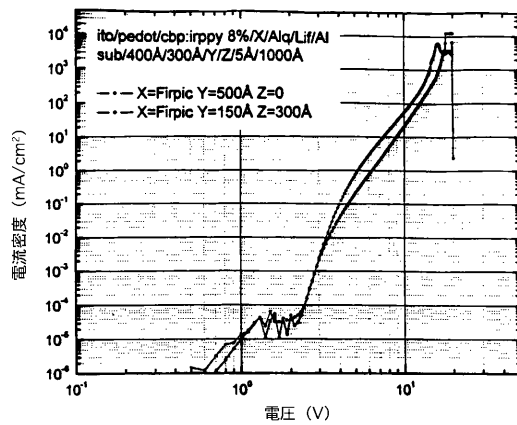
【図 3 B】



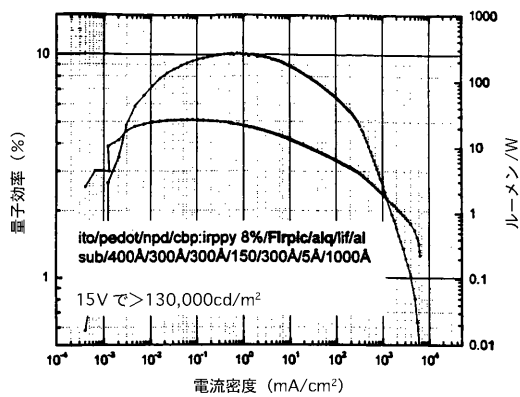
【図 4】



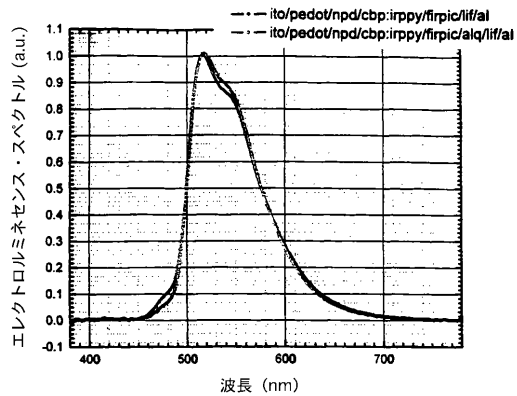
【図 6】



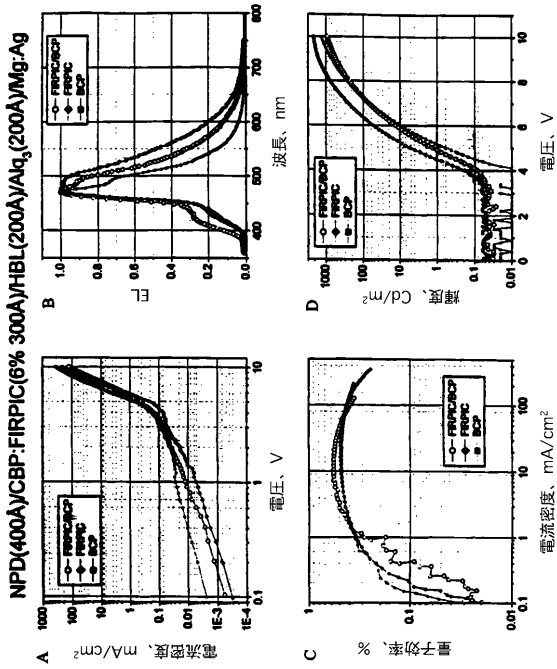
【図 5】



【図 7】



【図 8】

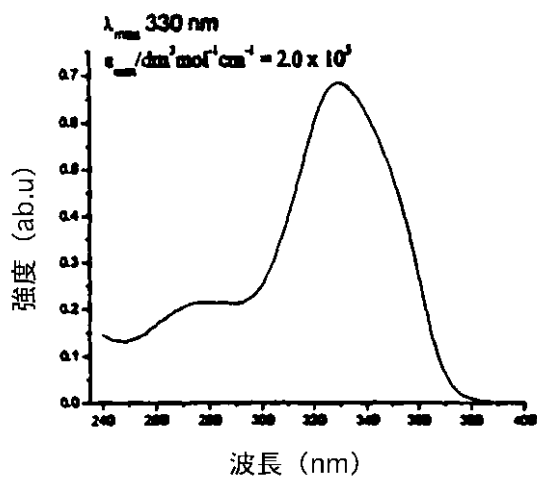


【図 9】

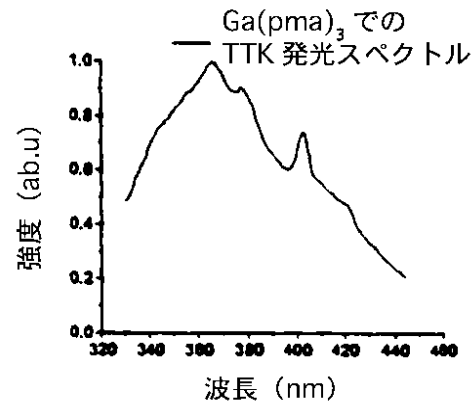
NPD/CBP-FIRPIC/HBL/Alq₃ OLEDs 88-14-01

デバイス構造	CIE	色調	V (作動) 0.2Cd/m ²	100 Cd/m ² での V	最大量子 効率 (g.e.)%	λV
NPD (400Å) CBP:FIRPIC 6% (200Å) FIRPIC (100Å) BCP (100Å) Alq ₃ (200Å) NPD (400Å)	0.19 0.29	淡緑青色	4.1	7.1	0.71	7.1
CBP:FIRPIC 6% (300Å) FIRPIC (200Å) Alq ₃ (200Å) NPD (400Å)	0.22 0.37	淡緑青色 緑味	3.8	6.2	0.57	6.8
CBP:FIRPIC 6% (300Å) FIRPIC (200Å) BCP (200Å) Alq ₃ (200Å)	0.16 0.25	淡緑青色 青味	4.5	7.2	0.58	7.7

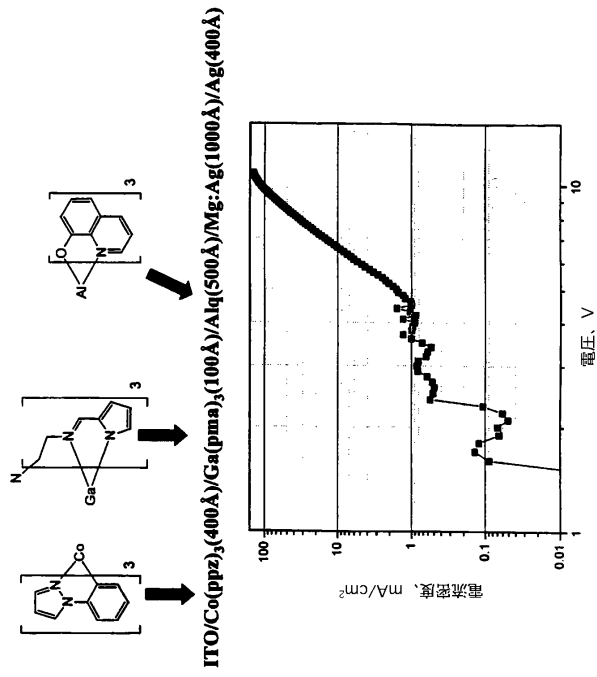
【図 10 A】



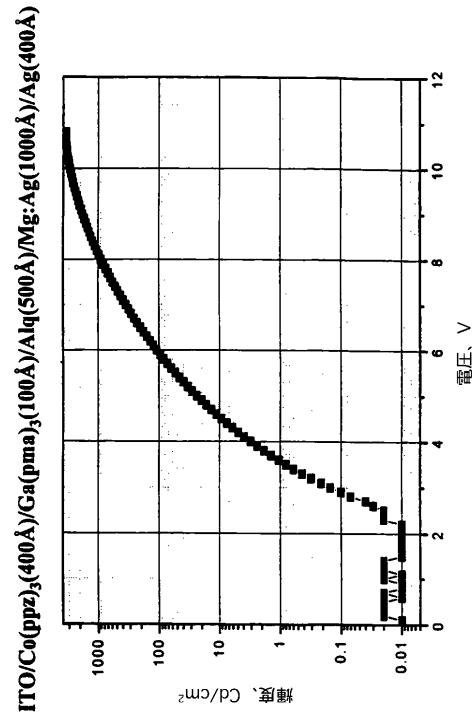
【図 10 B】



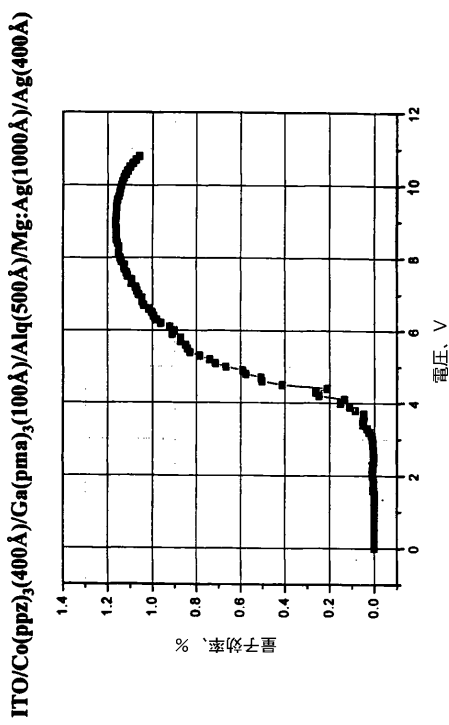
【図 1 1】



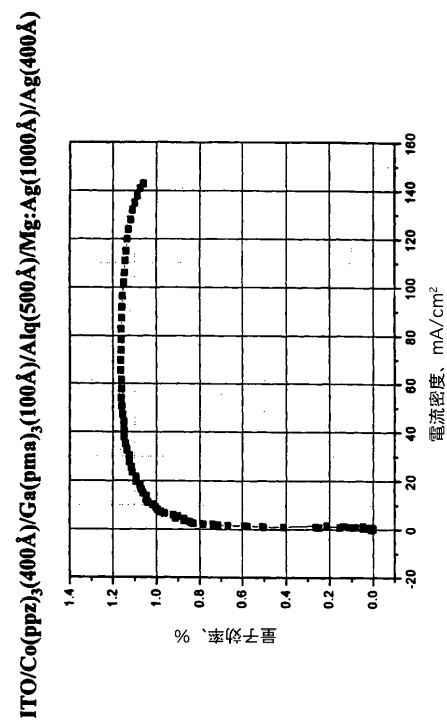
【図 1 2】



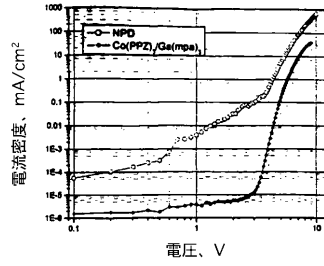
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 15 A】



OLED ベースの NPD 及び $\text{Co(ppz)}_3/\text{Ga(mpa)}_3$ の I-V 特性。デバイス構造：
ITO/HTL(500 Å)/CBP:Irppy(6% 200 Å)/BCP(150 Å)/Alq₃(200 Å)/LiF/Al

【図 15 B】

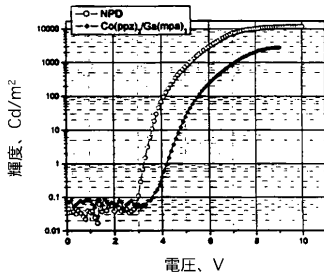


図 7 のデバイスの輝度対電圧

【図 16 A】

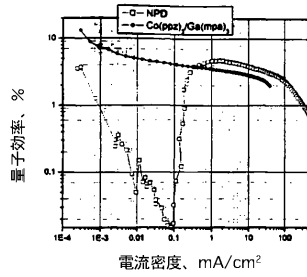


図 7 のデバイスの量子効率対電流密度

【図 16 B】

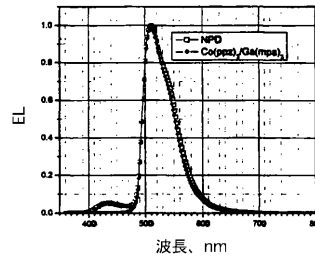
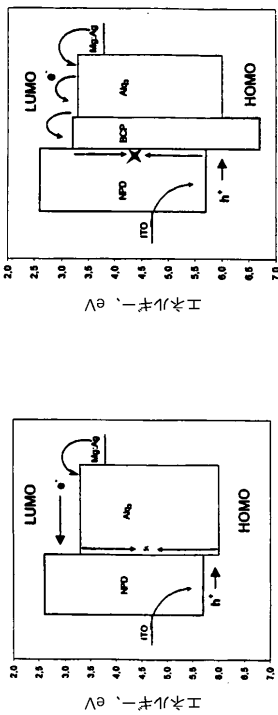


図 7 のデバイスの発光スペクトル

【図 17】

正孔阻止層の機能は何か？

HBL の導入により OLED の色調を変えることができる



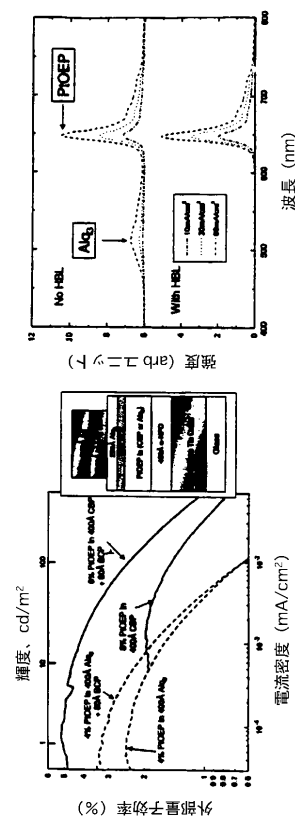
HBL あり
青色 NPD 発光 430nm

HBL なし
緑色 Alq₃ 発光 520nm

Kijima ら, Jpn.J.Appl.Phys. 38(1999年) 5274 ~ 5277 頁による

【図 18】

二重ヘテロ構造 OLED での HBL



正孔阻止層：

- 発光層内で正孔と電子を再結合させる
- 発光層内にエキシトン閉じ込める
- エネルギー輸送を向上する
- デバイス効率を劇的に向上する
- Alq₃ エミッションを防止することにより発光スペクトルを純粋な形で保持

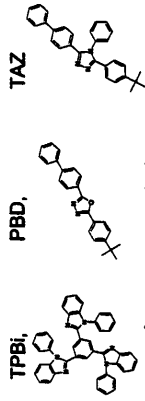
O'Brein ら, Appl.Phys.Lett. 1999 年 第 74 巻 第 3 号, 442 ~ 444 頁

【図 19】

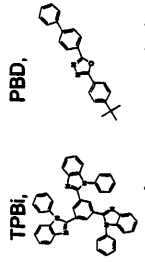
HBLとして使用した材料

NPD-Alq₃型OLEDの場合:

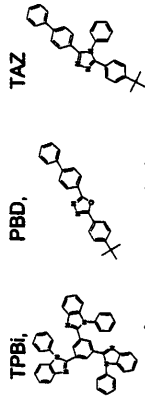
• TPBi,



PBD,



TAZ,



Jiang ら, J.Phys.D: Appl.Phys. 第33 巻 (2000 年), 473 ~ 476 頁

ポリマー OLED の場合:

• ポリキノリン

• オキダゾール含有分子

• カーボンナノチューブ (PV 中にトープしたもの)

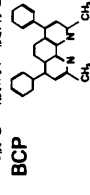
Kim ら, Macromolecules, 第33 巻 (2000 年), 5880 ~ 5885 頁

Wang ら, Chem.Mater. 第13 巻 (2001 年), 1167 ~ 1173 頁

Woo ら, Appl.Phys.Lett. 第77 巻, 第9 号 (2000 年), 1393 ~ 1395 頁

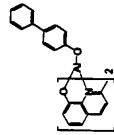
最も一般的に使用されているもの (二重ヘテロ構造 OLED の場合):

• BCP



O'Brien ら, Appl.Phys.Lett. 1999 年, 第74 巻, 第3 号, 442 ~ 444 頁

• BAlq



Adachi ら, Appl.Phys.Lett. 印刷中

【図 21】

HBL アーキテクチャへのホスト・ドーパントからのアプローチ

二重成分 HBL:

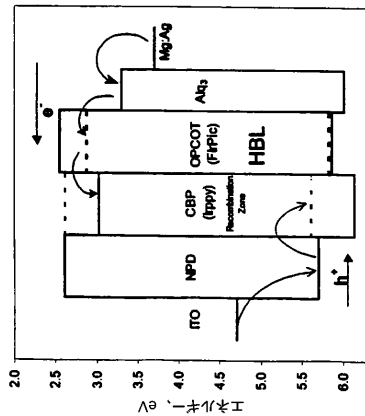
• 広幅バンド・ギャップ材料がマトリックス

• より小さいバンド・ギャップがドーパント

利点:

• マトリックスとドーパントの両方の深い HOMO レベルが正孔の ETL への輸送を防止する

• ドーパントの浅い LUMO レベルは電子伝導及び注入に好都合である

ITO/NPD/CBP:irppy(6%)/OPCOT:Firpic(15%)/Alq₃/Mg:Ag OLED の HOMO-LUMO ダイアグラム

OPCOT のドーピングは明らかに電子伝導性及び OLED 効率を向上させる

NPD/ETL OLEDs				
デバイス構造	λ max, nm	色調	V (作動) での V	最大量子効率 (qe), %
NPD (200A)	434	Deep-blue	13.0	10.0
OPCOT (200A)				0.002
OPCOT:Firpic (15%, 400A)	434, 660	Magenta	5.0	3.5
				0.1
				7.7

NPD/CBP:Firpic/HBL/Alq ₃ OLEDs				
デバイス構造	色調	V (作動)	V での V	最大量子効率 (qe), %
NPD (200A)				
CBP:Firpic 5% (200A)	Aqua	4.3	5.1	0.77
OPCOT:Firpic 15% (200A)				9.1
NPD (200A)				
CBP:Firpic 5% (200A)	Aqua	5.0	6.4	0.61
OPCOT (200A)				10.8
Alq ₃ (200A)				

LUMO レベル低下させるので、OPCOT への Firpic のドーピングは電子伝導性を増大させる

【図 20】

HBLとしての金属錯体

急速な BCP 分解はデバイスを破壊する。
なんらかの代替品が必要。

金属錯体は HBL になりうるか? なりうる?

金属錯体の有機材料に対する置位点:

• 酸化、還元どちらに対しても安定な傾向

• 高い Tg 値

• 優れたガラス状フィルムを形成

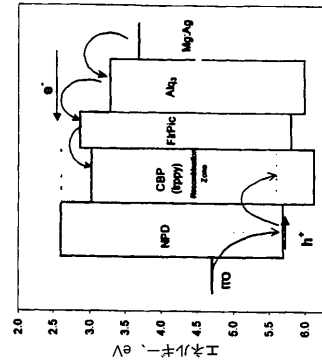
• 適切な金属と配位子の組合せを選択すれば

HOMO と LUMO の調節が容易

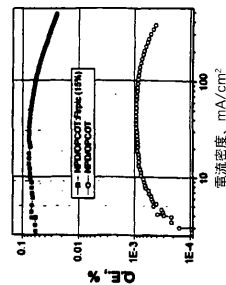
機能するか? 機能する!

• Firpic は 発光材料として Irppy と Firpic を有する OLED における HBL として、用いられる

• 標準の BCP HBL と比較して、Firpic HBL を有する OLED の効率はより高く、駆動電圧はより低い

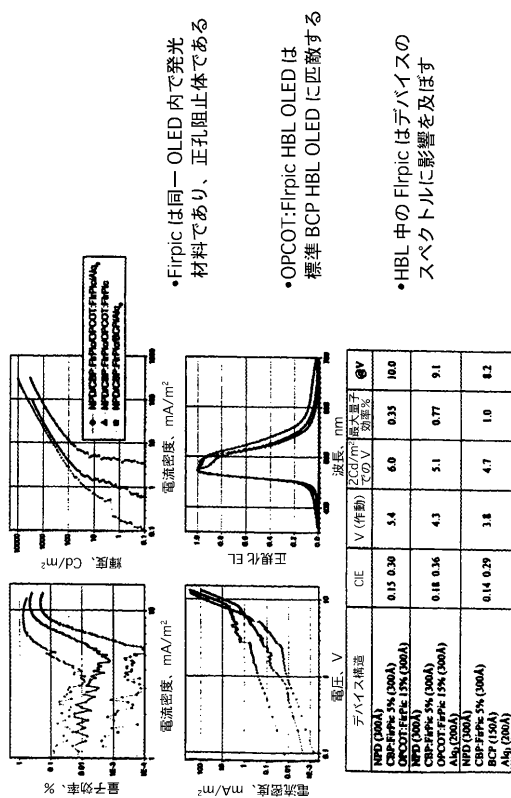


【図 22】



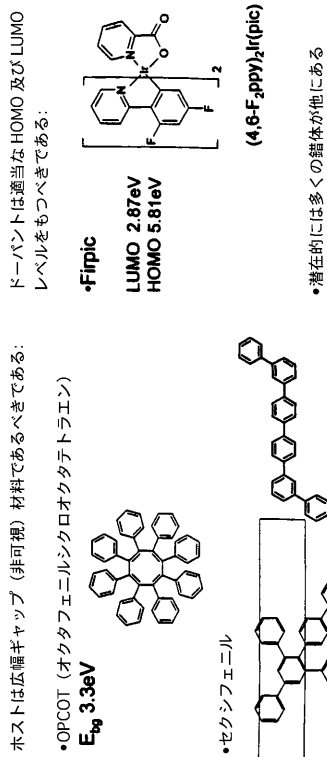
【図 2 5】

OPCOT : Firpic HBL を有する Firpic OLED



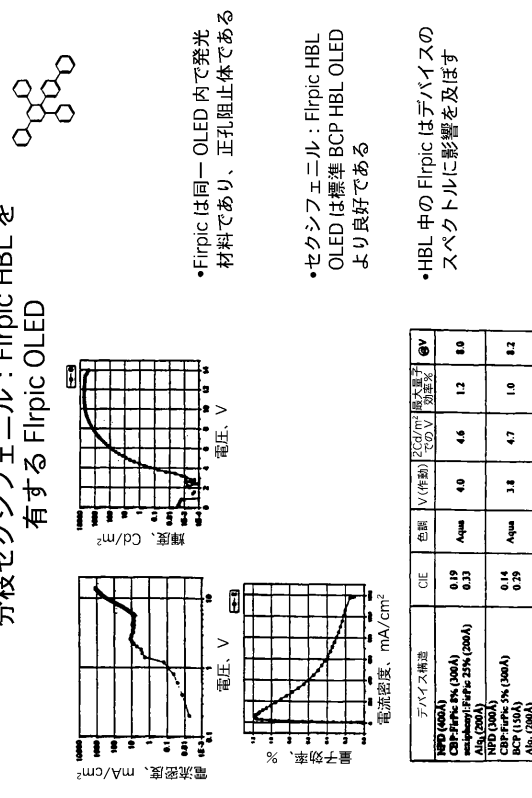
【図 2 3】

HBL のホスト及びドープアントとしての材料



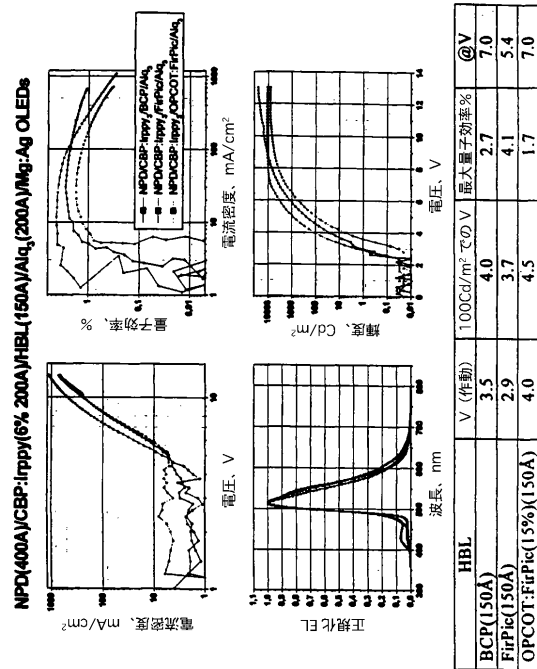
【図 2 6】

分枝セクシフェニル : Firpic HBL を有する Firpic OLED



【図 2 4】

Firpic HBL を有する Irppy OLED



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 27/32 (2006.01) C 0 9 K 11/06 6 9 0
H 0 5 B 33/14 A
G 0 9 F 9/30 3 6 5 Z

- (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 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
- (72)発明者 トムプソン、マーク
アメリカ合衆国、カリフォルニア、アナハイム、 ペッパー クリーク ウェイ 4 4 4 7
- (72)発明者 レン、シャオファン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロサンゼルス、 オーチャード アベニュー 2 7 1 7、アパ
ートメント ナンバー 2 0
- (72)発明者 アダモヴィヒ、ヴァディム
アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロサンゼルス、 ダブリュ・サーティース ストリート 1 1
0 3
- (72)発明者 コーデロ、スティーヴン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、レドンドビーチ、 ヴァンダーヴィルト 2 6 0 1 ナンバ
ー 4
- (72)発明者 ディアンドラーデ、ブライアン、ウェンデル
アメリカ合衆国、ニュージャージー、プリンストン、 ファクトリー ロード、ハイデン 5 キュ
ー
- (72)発明者 アレイネ、バート
アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロサンゼルス、 キーストーン アベニュー 3 6 0 1、アパ
ートメント ナンバー 6
- (72)発明者 フォーレスト、ステファン
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 松田 憲之

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 1 2 5 8 6 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 0 7 2 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 5 1 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 4 8 8 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 51/50
C07D 207/335
C07D 213/26
C09K 11/06