

(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2008-514002
(P2008-514002A)

(43) 公表日 平成20年5月1日(2008.5.1)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50
C09K 11/06(2006.01)
(2006.01)

F 1

H05B 33/14
C09K 11/06
C09K 11/06

B

690

660

テーマコード(参考)

3K1O7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願2007-532369 (P2007-532369)
 (86) (22) 出願日 平成17年9月7日 (2005.9.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年5月18日 (2007.5.18)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2005/031818
 (87) 國際公開番号 WO2006/033831
 (87) 國際公開日 平成18年3月30日 (2006.3.30)
 (31) 優先権主張番号 10/945,337
 (32) 優先日 平成16年9月20日 (2004.9.20)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 11/016,134
 (32) 優先日 平成16年12月17日 (2004.12.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

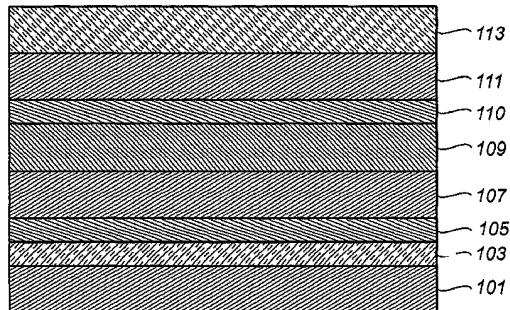
(71) 出願人 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク14650
 , ロチェスター、ステイト ストリート3
 43
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス・デバイスと組成物

(57) 【要約】

本発明のOLEDデバイスは、正孔輸送化合物と、置換された芳香族オキシ化合物である第3のリガンドを有するビス-(2置換)オキシノイドを含むある種のアルミニウムオキシノイド化合物と、リン光発光化合物を含む層とを備えている。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カソードと、アノードと、その両者の間に位置する発光層とを備える有機発光デバイスであって、その発光層が、

- A) a) 正孔輸送化合物と、
b) オルト位またはメタ位に少なくとも1つの置換基を有する芳香族環に結合した酸素原子を含むオキシ部分を通じてアルミニウムに結合した第3のリガンドを持つアルミニウムビス-(2置換)オキシノイド化合物を含む共同ホストと；
- B) リン光発光化合物を含む有機発光デバイス。

10

【請求項 2】

上記オキシ部分のオルト位とメタ位に置換基が存在していて、その置換基が合わさって縮合環を形成している、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 3】

上記オキシ部分が、オルト位とメタ位の中から選択した2個の置換基と、オルト位とメタ位の置換基を元にした縮合環とを含む、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 4】

上記オキシ部分が2個のオルト置換基を含む、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 5】

上記リン光化合物が、赤色発光化合物またはオレンジ色発光化合物である、請求項1に記載の有機発光デバイス。

20

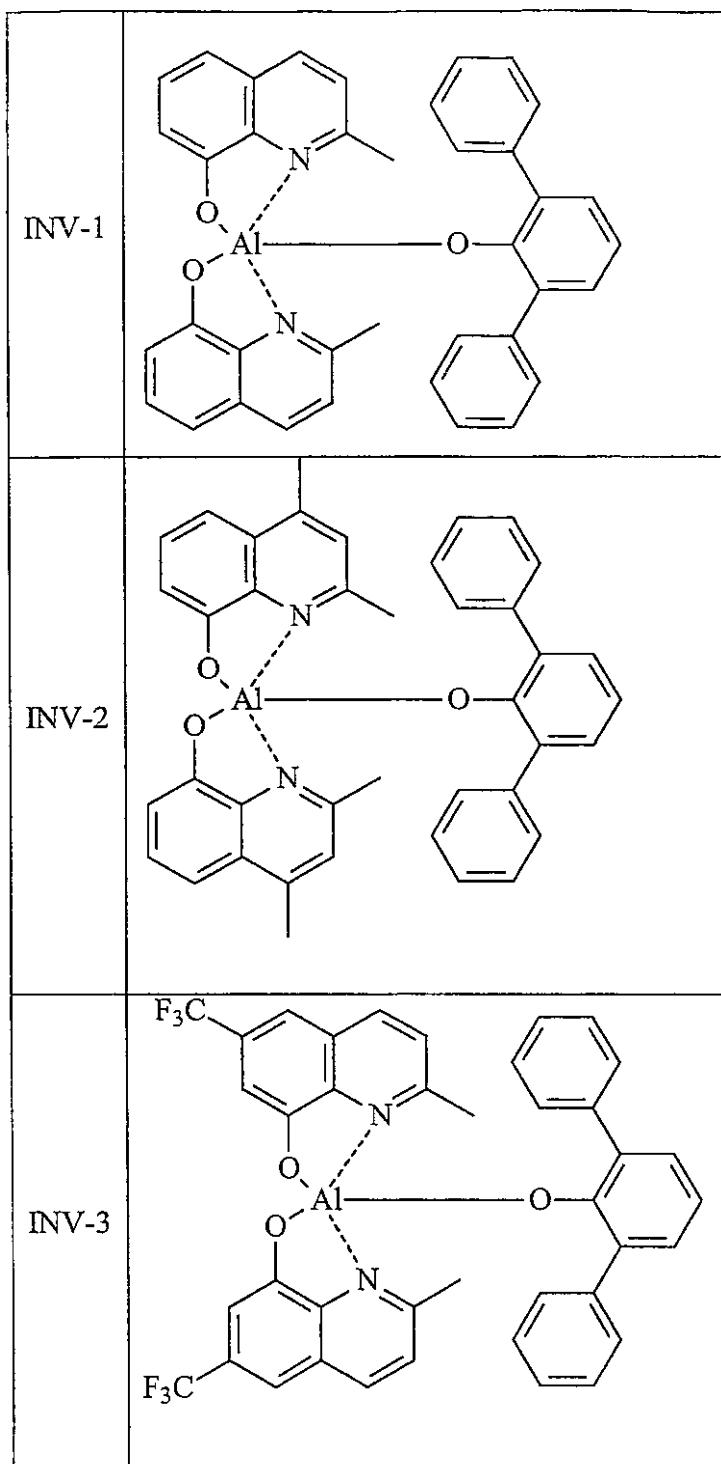
【請求項 6】

上記リン光化合物の三重項エネルギーが、上記ホストの三重項エネルギーよりも小さい、請求項1に記載の有機発光デバイス。

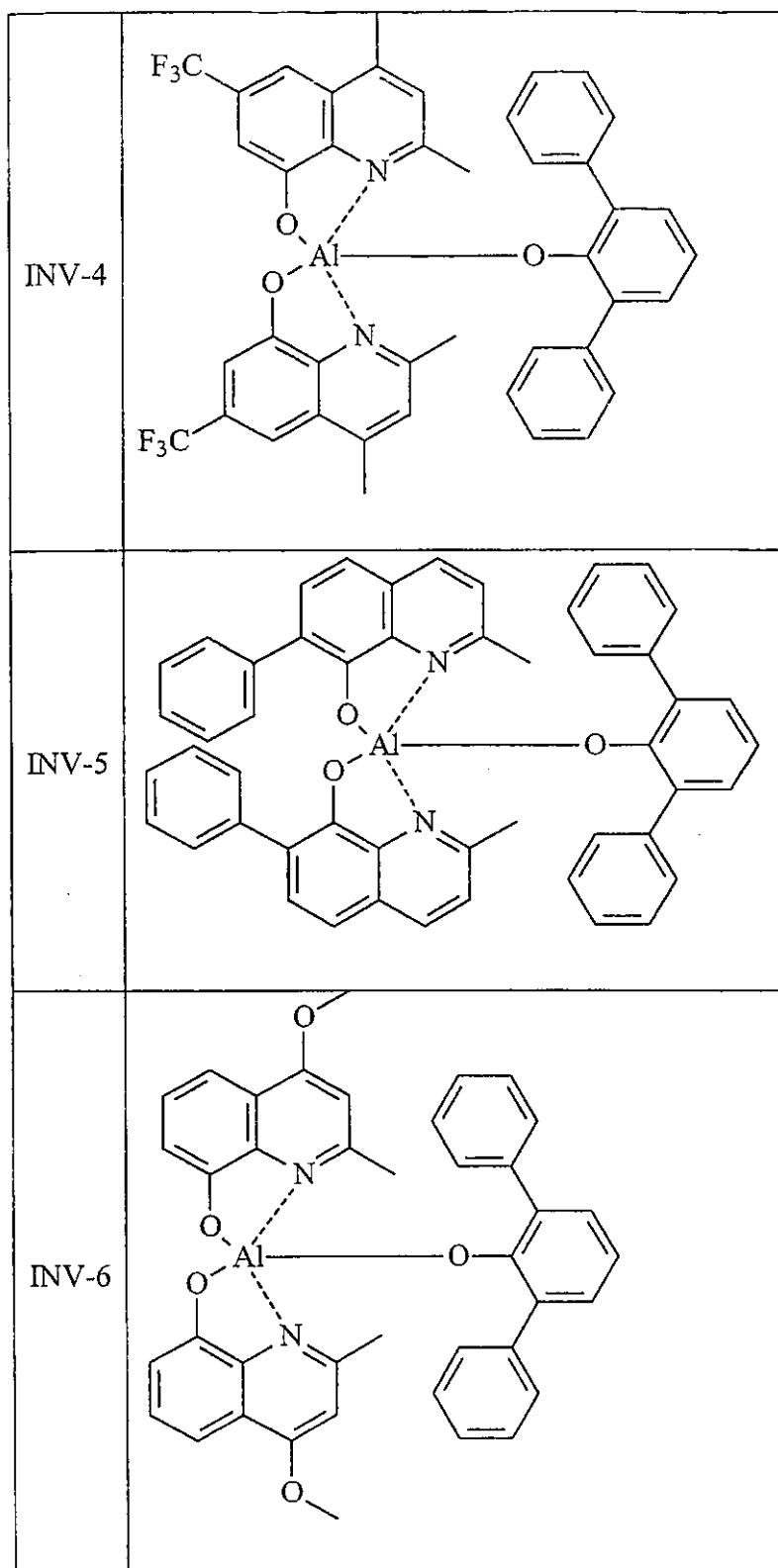
【請求項 7】

上記オキシノイド化合物の選択が、以下のグループ：

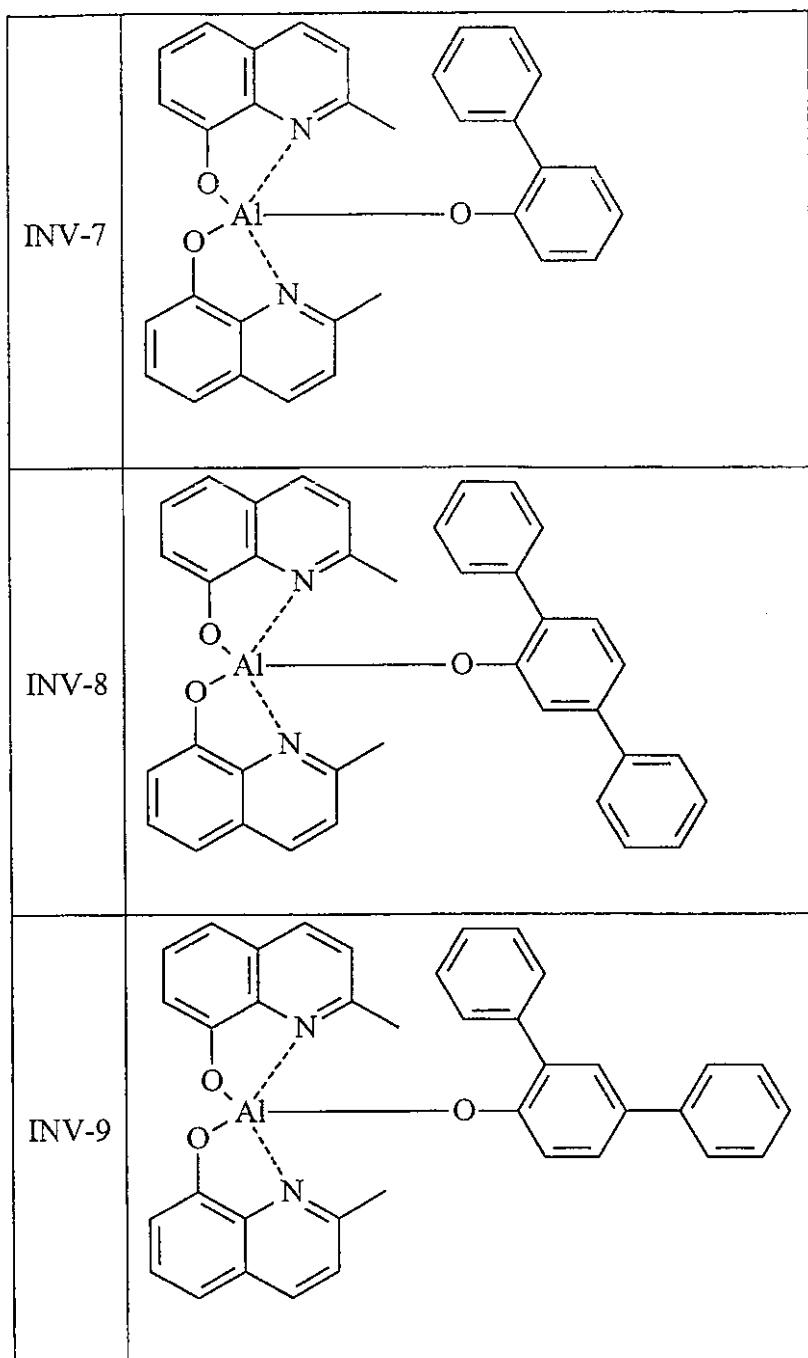
【化1】



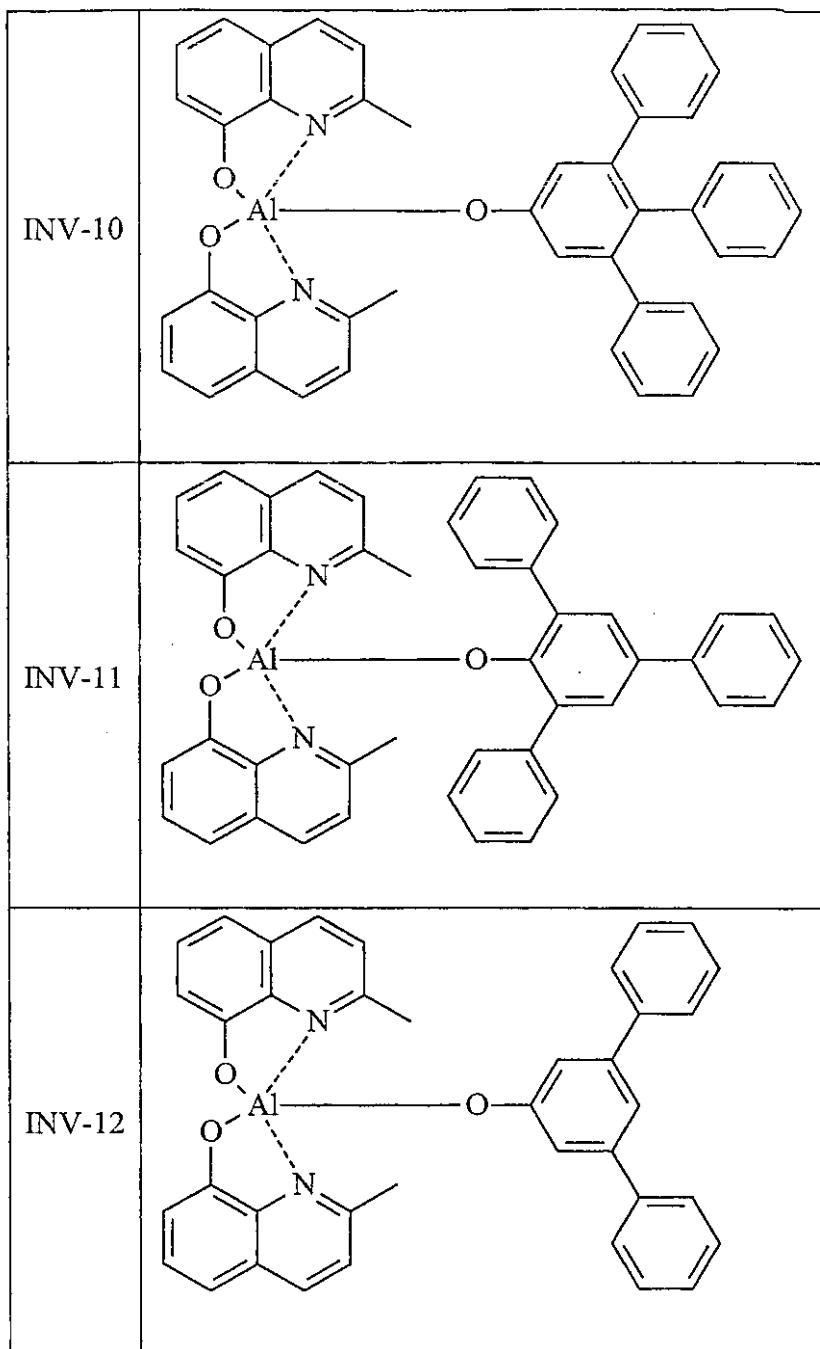
【化 2】



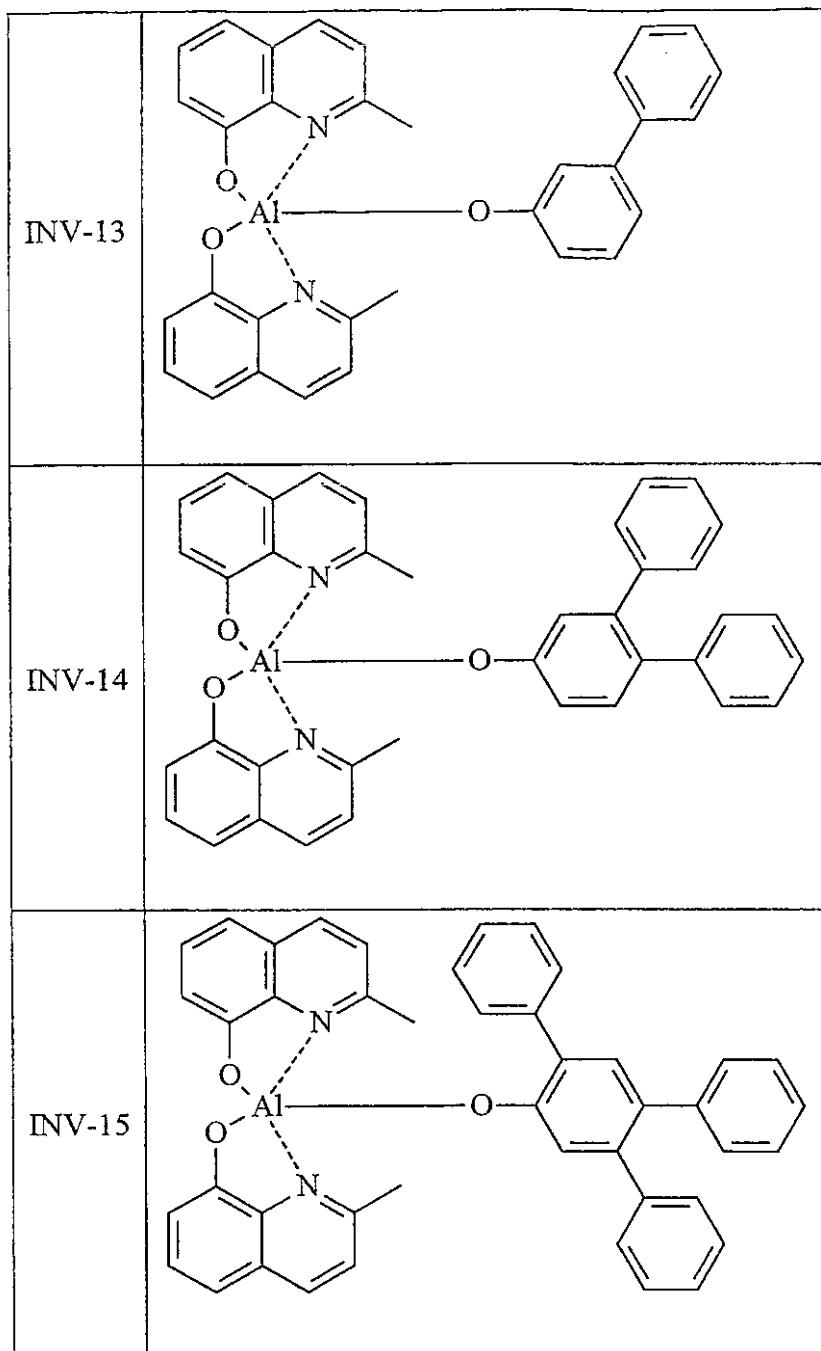
【化 3】



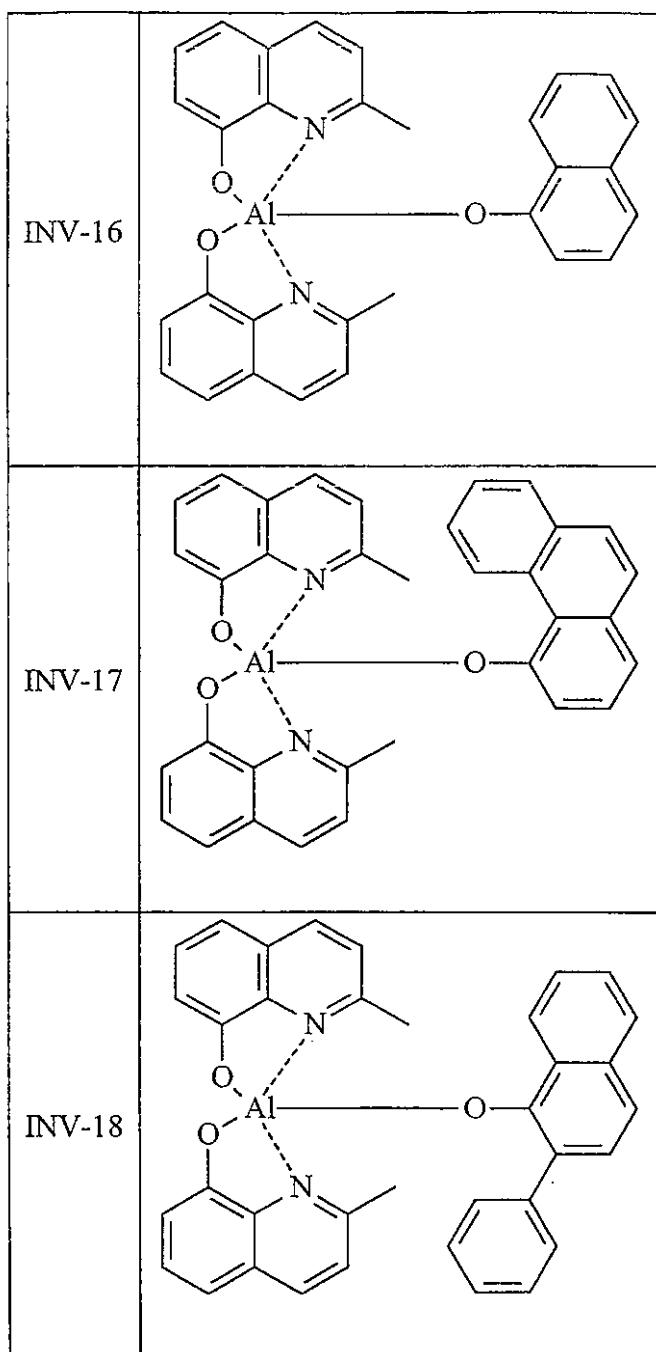
【化 4】



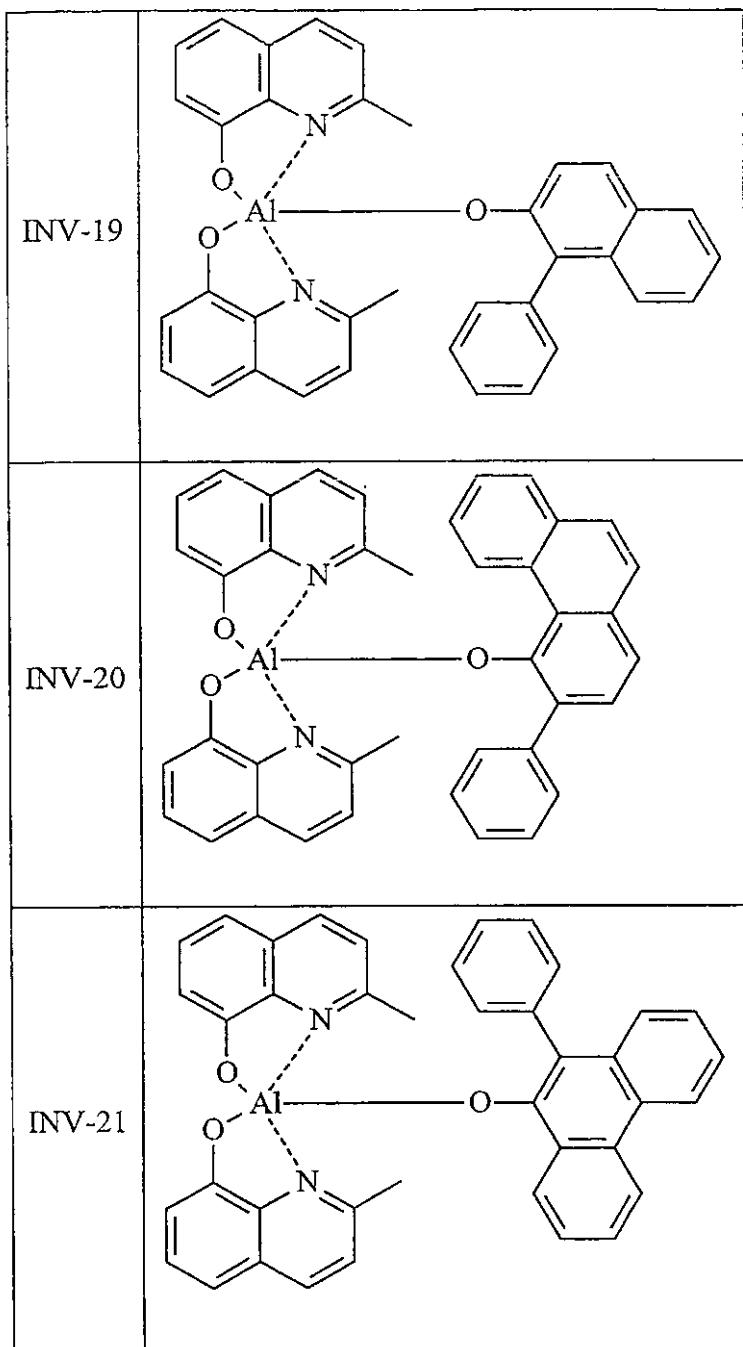
【化 5】



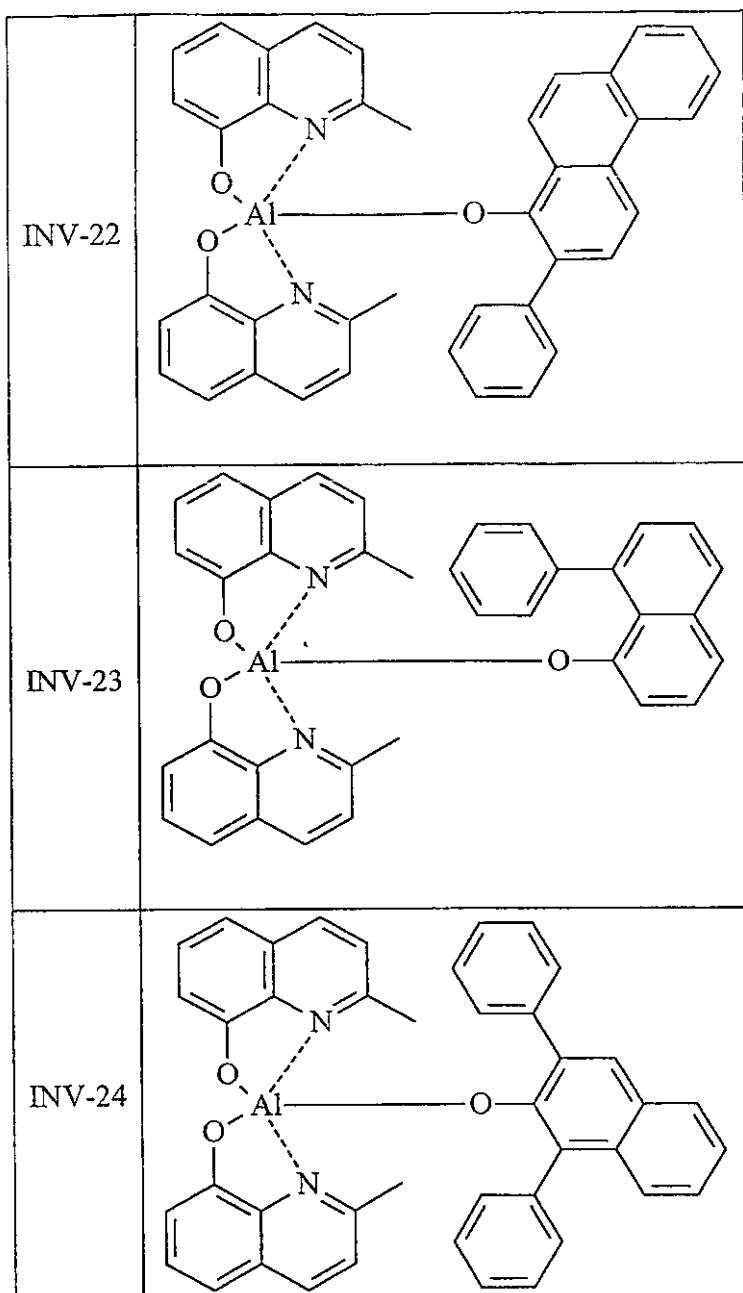
【化 6】



【化 7】



【化 8】



の中からなされる、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 8】

上記正孔輸送化合物が、上記ドーパントよりも大きな三重項エネルギーを持つトリアリールアミンを含む、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 9】

上記正孔輸送化合物が、ベンジンをベースとしたトリアリールアミンの中から選択した1つの化合物を含む、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 10】

上記正孔輸送化合物の選択が、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ビフェニルの中からなされる、請求項1に記載の有機発光デバイス。

40

50

【請求項 1 1】

上記正孔輸送化合物がアゾールを含む、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 1 2】

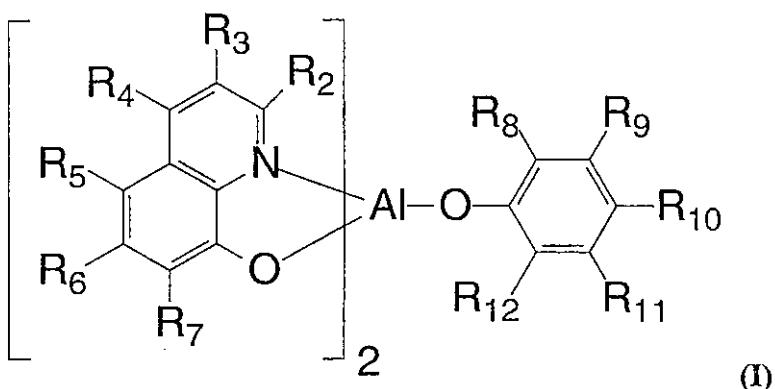
上記正孔輸送化合物が、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル、4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4',4"-トリス(カルバゾル-9-イル)トリフェニルアミンの中から選択したアゾールである、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 1 3】

上記オキシノイド化合物がビス-オキシノイド部分とオキシ部分を含んでおり、一般式(I)：

【化 9】

10



20

で表わされる（ただし、

R₂は、電子供与性基を表わし、

R₃とR₄は、それぞれ独立に、水素または電子供与性基を表わし、

R₅、R₆、R₇は、それぞれ独立に、水素または電子受容性基を表わし、

上記オキシ部分では、R₁₀は水素または置換基を表わし、

R₈、R₉、R₁₁、R₁₂の少なくとも1つは置換基を表わし、

30

R₈～R₁₂のうちの2つが合わさって環を形成していてもよい）、請求項1に記載の有機発光デバイス。

【請求項 1 4】

R₉とR₁₀、またはR₁₀とR₁₁が、互いに合わさって縮合環を形成することができ、R₈、R₉、R₁₁、R₁₂のうちで残った少なくとも1つが置換基を表わす、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項 1 5】

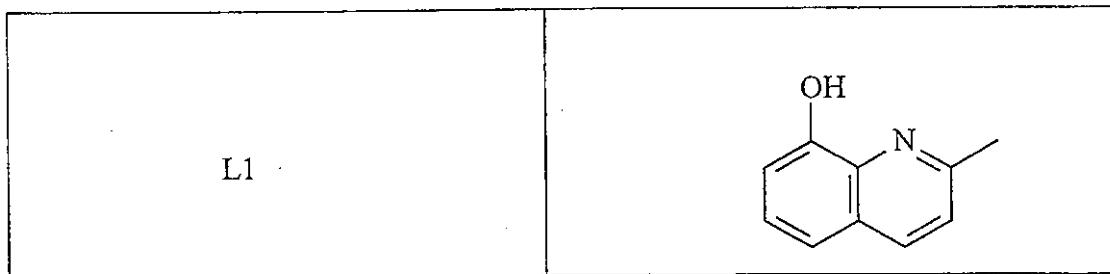
R₈～R₁₂のうちの少なくとも1つがアルキル基またはアリール基である、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項 1 6】

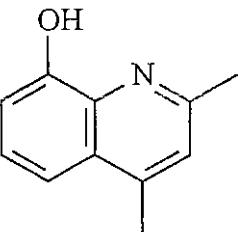
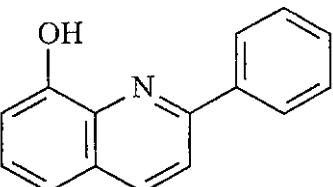
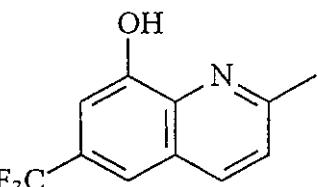
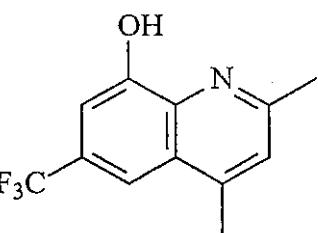
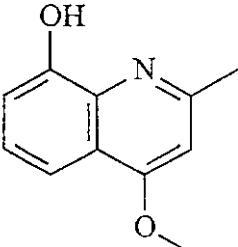
40

上記オキシノイド部分が、以下に示すもの：

【化 10】



【化11】

| | | |
|----|--|----|
| L2 |  | 10 |
| L3 |  | |
| L4 |  | 20 |
| L5 |  | 30 |
| L6 |  | 40 |

のうちの1つに由来する、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項17】

上記オキシノイドが2-メチル-8-ヒドロキシキノリンに由来する、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項18】

R_2 が、一般式- R' 、- OR' 、- $NR'(R'')$ を有する基の中から選択した電気供与性基である(

ただしR'は6個までの炭素原子を含む炭化水素であり、R"は、水素またはR'である)、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項19】

R₂が、メチル基、エチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、-N(CH₃)₂基、-N(CH₂CH₃)₂基、-NHCH₃基、-N(C₆H₅)₂基、-N(CH₃)(C₆H₅)基、-NHC₆H₅基の中から選択した電子供与性基である、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項20】

R₅、R₆、R₇のうちの少なくとも1つが電子受容性基である、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項21】

R₅、R₆、R₇のうちの少なくとも1つが、シアノ基、-ハロアルキル基、-ハロアルコキシ基、アミド基、スルホニル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基の中から選択される、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項22】

R₅、R₆、R₇のうちの少なくとも1つが、-CN基、-F基、-CF₃基、-OCF₃基、-CONHC₆H₅基、-SO₂C₆H₅基、-COC₆H₅基、-CO₂C₆H₅基、-OCOC₆H₅基の中から選択される、請求項13に記載の有機発光デバイス。

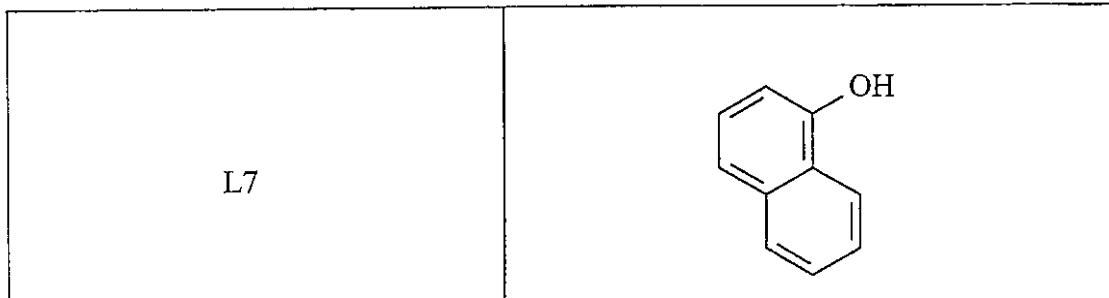
【請求項23】

上記オキシ部分が、以下に示すもの：

【化12】

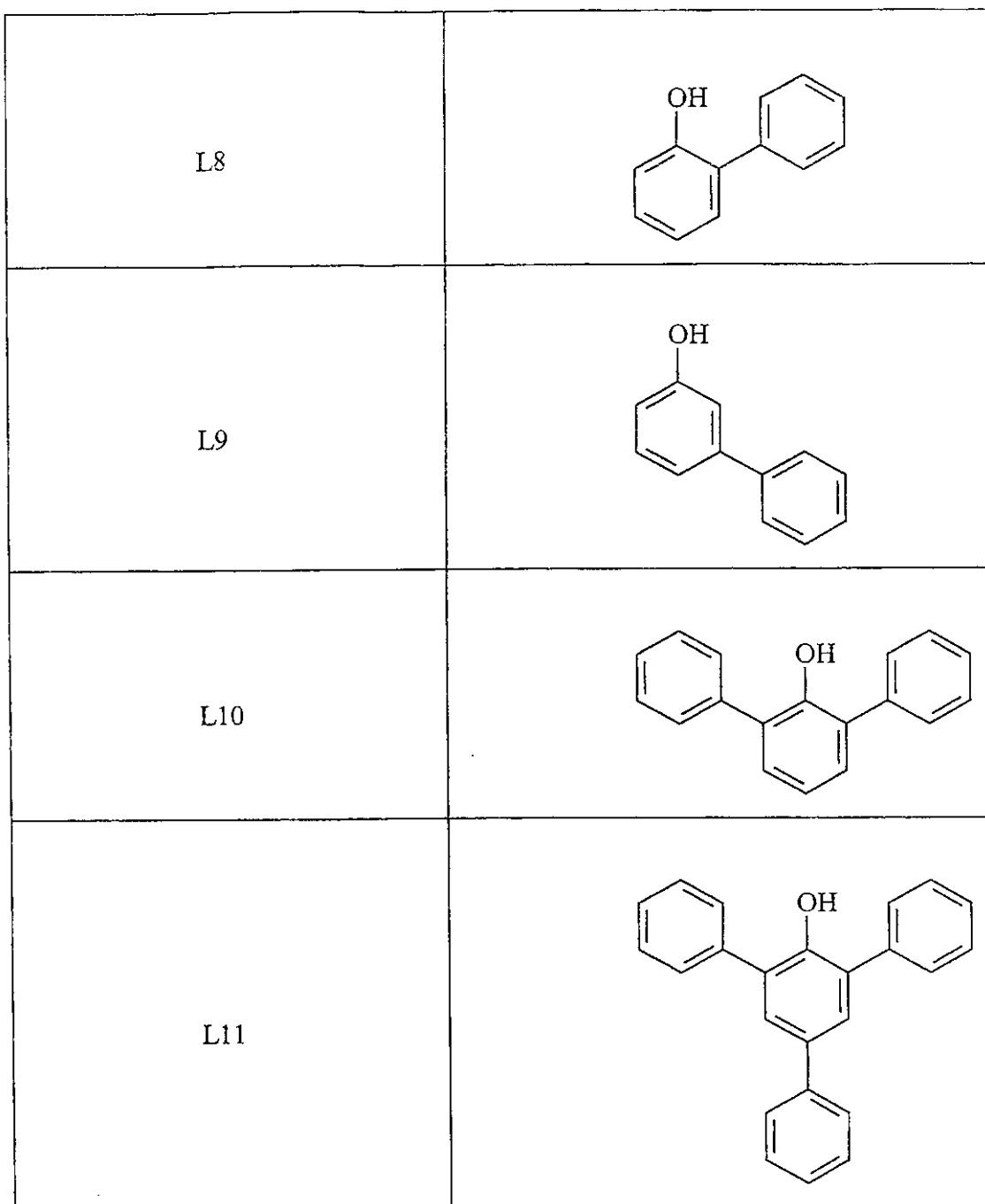
10

20

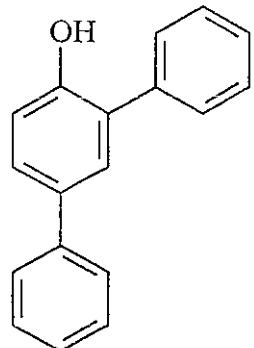
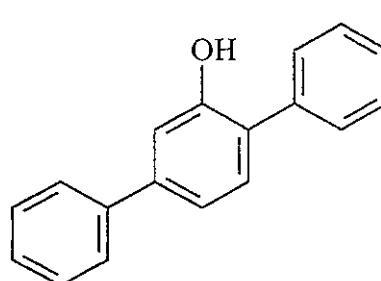
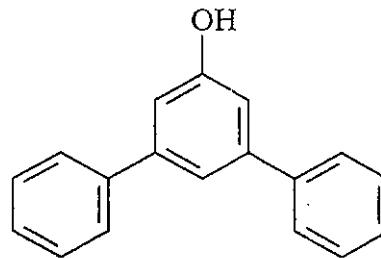
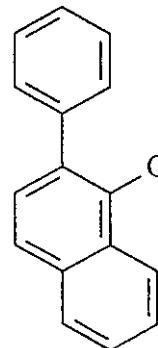


30

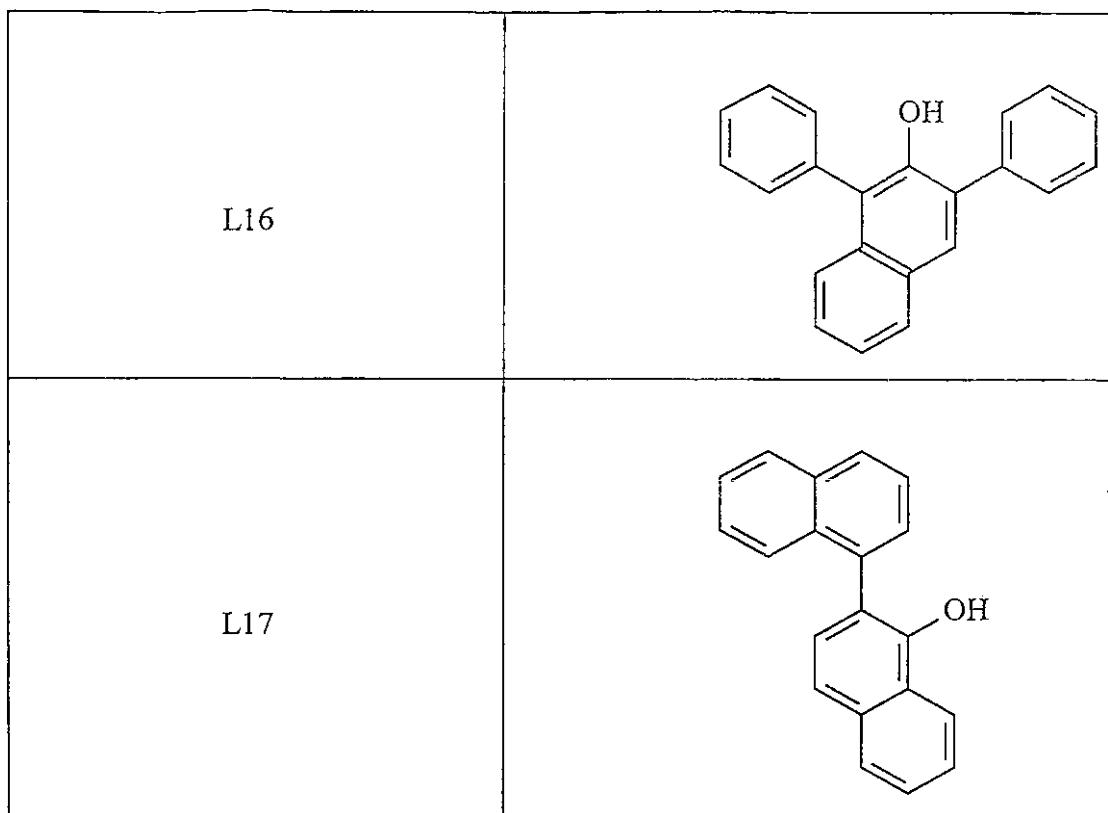
【化 13】



【化 14】

| | | |
|-----|--|----|
| |  | 10 |
| L13 |  | 20 |
| L14 |  | 30 |
| L15 |  | 40 |

【化15】



のうちの1つに由来する、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項24】

上記リン光発光材料が、第3遷移元素系列の1つの金属を含む有機金属化合物である、請求項1に記載の有機発光デバイス。

30

【請求項25】

上記金属がイリジウムまたは白金である、請求項24に記載の有機発光デバイス。

【請求項26】

上記リガンドが、置換されたフェニルピリジンまたは置換されていないフェニルピリジンである、請求項25に記載の有機発光デバイス。

【請求項27】

上記有機金属化合物が、トリス(1-フェニルイソキノリナト-N,C²⁻)イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C²⁻)イリジウム(III)(アセチルアセトネート)、白金オクタエチルポルフィリンの中から選択される、請求項24に記載の有機発光デバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、望ましいエレクトロルミネッセンス特性を提供することのできる有機金属錯体を含む発光層を有する有機発光ダイオード(OLED)エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスは20年以前から知られているが、性能が限られているため、望ましい多くの用途にとっての障害となっていた。最も単純な形態の有機ELデバイスは、正孔を注入するためのアノードと、電子を注入するためのカソード

50

と、これら電極に挟まれていて、電荷の再結合をサポートして光を発生させる有機媒体とで構成されている。このようなデバイスは、一般に有機発光ダイオード、またはOLEDとも呼ばれる。初期の代表的な有機ELデバイスは、1965年3月9日に付与されたGurneeらのアメリカ合衆国特許第3,172,862号；1965年3月9日に付与されたGurneeのアメリカ合衆国特許第3,173,050号；Dresner、「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネッセンス」、RCA Review、第30巻、322～334ページ、1969年；1973年1月9日に付与されたDresnerのアメリカ合衆国特許第3,710,167号である。これらデバイスの有機層は、通常は多環芳香族炭化水素で構成されているために非常に厚かった（ $1\mu\text{m}$ よりもはるかに厚い）。その結果、動作電圧が非常に大きくなり、100Vを超えることがしばしばあった。

【0003】

10

より最近の有機ELデバイスは、アノードとカソードに挟まれた極めて薄い層（例えば $1.0\mu\text{m}$ 未満）からなる有機EL素子を含んでいる。この明細書では、“有機EL素子”という用語に、アノード電極とカソード電極に挟まれたいろいろな層が含まれる。厚さを薄くして有機層の抵抗値を小さくすることで、デバイスがはるかに低電圧で動作できるようになった。アメリカ合衆国特許第4,356,429号に初めて記載された基本的な2層ELデバイス構造では、EL素子のアノードに隣接する一方の有機層は正孔を輸送するように特別に選択されているため、正孔輸送層と呼ばれ、他方の有機層は電子を輸送するように特別に選択されているため、電子輸送層と呼ばれる。有機EL素子の中で注入された正孔と電子が再結合することで効率的なエレクトロルミネッセンスが出る。

【0004】

20

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

【0005】

30

有機エレクトロルミネッセンス・デバイスでは、単純なスピン統計によると、電子と正孔の25%だけが一重項状態として再結合するのに対し、75%は三重項状態として再結合する。一重項状態と三重項状態、蛍光、リン光、項間交差については、J.G. CalvertとJ.N. Pitts, Jr.、『光化学』（ワイリー社、ニューヨーク、1966年）に記載されており、S.R. Forrestとその共同研究者による論文（例えばM.A. Baldo、D.F.O'Brien、M.E. Thompson、S.R. Forrest、Phys. Rev. B、第60巻、14422ページ、1999年）においてさらに詳しく議論されている。“三重項状態”という用語は、スピンが1で電子構造とエネルギーがほぼ同じだが、主に各状態の正味の磁気モーメントの方向が異なる3つの電子励起状態からなるセットに言及するときにしばしば用いられる。1つの分子は、一般に、エネルギーが大きく異なるそのような三重項状態を多く持っている。今後は、分子の“三重項状態”という用語は、スピン1である3つの最低エネルギー励起状態のセットを特に意味するものとし、“三重項エネルギー”という用語は、その分子の基底状態のエネルギーを基準としたこれら状態のエネルギーを意味するものとする。同様に、“一重項エネルギー”という用語は、分子の基底状態のエネルギーを基準とした最低励起一重項状態のエネルギーを意味する。たいていの有機化合物では、三重項状態からの発光は一般に非常に弱い。なぜなら、三重項励起状態から一重項基底状態への遷移はスピンによって禁止されているからである。したがってOLEDデバイスに役立つことが報告されている多くの発光材料は、励起した一重項状態から蛍光によって発光するため、電子と正孔の再結合のはんの25%しか利用できない。したがってホストとドーパントを適切に選択することにより、OLEDデバイスにおいて生成される一重項エキシトンと三重項エキシトンの両方からのエネルギーを回収し、非常に効率的にリン光を発生させることができる。リン光という用語は、発光メカニズムがリン光であるエレクトロルミネッセンスを指すのに用いられる。しかし強いスピン-軌

40

50

道結合相互作用を有する状態を持つ化合物は、三重項励起状態から一重項基底状態への強い発光（リン光）が可能である。そのような強力なリン光化合物は、緑色光を出すfac-トリス(2-フェニル-ピリジナト-N^C-)イリジウム(III) (Ir(ppy)₃)である（K.A. King、P.J. Spellane、R.J. Watts、J. Am. Chem. Soc.、第107巻、1431ページ、1985年；M.G. Colombo、T.C. Brunold、T. Reidener、H.U. Gudel、M. Fortsch、H.-B. Burgi、Inorg. Chem.、第33巻、545ページ、1994年）。リン光材料がIr(ppy)₃であり、ホストが4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)である場合に高効率の有機エレクトロルミネッセンス・デバイスになることが明らかにされている（M.A. Baldo、S. Lamansky、P.E. Burrows、M.E. Thompson、S.R. Forrest、Appl. Phys. Lett.、第75巻、4ページ、1999年；T. Tsutsui、M.-J. Yang、M. Yhiro、K. Nakamura、T. Watanabe、T. Tsuji、Y. Fukuda、T. Wakimoto、S. Miyaguchi、Jpn. J. Appl. Phys.、第38巻、L1502ページ、1999年）。リン光材料と、そのような材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス・デバイスに関するさらに別の開示事項は、アメリカ合衆国特許第6,303,238 B1号、WO 00/57676、WO 00/70655、WO 01/41512 A1、Yersin他、SPIEのプロシードィング、第5214巻、124～132ページに見いだされる。
10

【0006】

Bryanらは、アメリカ合衆国特許第5,141,671号に、有機エレクトロルミネッセンス・デバイスで使用される青色発光特性を有する混合リガンド・アルミニウム・キレート錯体を開示している。Tsujiらは、アメリカ合衆国特許公開2003/0129452 A1に、赤色リン光有機エレクトロルミネッセンス・デバイスにおいて、この青色発光アルミニウム・キレート化合物だけをホスト材料として使用することを開示している。Seoは、アメリカ合衆国特許公開2002/0101154 A1に、特別な1つの青色発光アルミニウム・キレートであるビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニル-フェノラト)アルミニウム(III)と、NPBと、PtOEPドーパントがそれぞれ80：20：4の組成になった発光層を有するデバイスの一例を開示している。
20

【0007】

実験データがない場合には、三重項エネルギーは以下のようにして推定できる。ある分子の三重項状態のエネルギーは、その分子の基底状態のエネルギー(E(gs))と、その分子の最低三重項状態のエネルギー(E(ts))の差として定義される（どちらも単位はeV）。これらのエネルギーは、ガウシャン98（ガウシャン社、ピッツバーグ、ペンシルヴェニア州）コンピュータ・プログラムに含まれているB3LYP法を利用して計算できる。B3LYP法で使用される基本セットは、以下のように定義される。すなわち、MIDI!（MIDI!が定義されているすべての原子に対して用いる）と、6-31G*（6-31G*で定義されているが、MIDI!では定義されていないすべての原子に対して用いる）と、LACV3PまたはLANL2DZという基本セットと擬ポテンシャル（MIDI!または6-31G*で定義されていない原子に対して用いられ、LACV3Pのほうが好ましい）である。残るすべての原子に関しては、公開されている任意の基本セットと擬ポテンシャルを用いることができる。MIDI!、6-31G*、LANL2DZは、ガウシャン98コンピュータ・コードに含まれているものが用いられ、LACV3Pは、Jaguar4.1（シュレーディンガー社、ポートランド、オレゴン州）コンピュータ・コードに含まれているものが用いられる。各状態のエネルギーは、その状態の最小エネルギー構造に関して計算される。2つの状態のエネルギー差は式1によってさらに変更されて、三重項エネルギー(E(t))が得られる。
30

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

【0008】

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

【0009】

有用なリン光材料の1つのクラスは、一重項基底状態と三重項基底状態を持つ遷移金属錯体である。例えばfac-トリス(2-フェニルピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III) (Ir(ppy)₃)
40

₃)は、重い原子が大きなスピン-軌道結合を持つことと、最低励起状態が基底状態へのラポルテ許容(軌道対称性)遷移を持つ電荷移動状態であるため、三重項励起状態から強い緑色光を出す(K.A. King、P.J. Spillane、R.J. Watts、J. Am. Chem. Soc.、第107巻、1431ページ、1985年; M.G. Colombo、T.C. Brunold、T. Reidener、H.U. Gudel、M. Fortsch、H.-B. Burgi、Inorg. Chem.、第33巻、545ページ、1994年)。リン光材料としてIr(ppy)₃を用い、ホストとして4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)を用いて真空蒸着した小分子OLEDも高効率になることがわかっている(M.A. Baldo、S. Lamansky、P.E. Burrows、M.E. Thompson、S.R. Forrest、Appl. Phys. Lett.、第75巻、4ページ、1999年; T. Tsutsui、M.-J. Yang、M. Yahiro、K. Nakamura、T. Watanabe、T. Tsuji、Y. Fukuda、T. Wakimoto、S. Miyaguchi、Jpn. J. Appl. Phys.、第38巻、L1502ページ、1999年)。LeClouxらの国際特許出願WO 03/040256 A2とPetrovらの国際特許出願WO 02/02714 A2には、エレクトロルミネッセンス・デバイスのための別のイリジウム錯体が記載されている。

10

20

【0010】

三重項OLEDデバイスの効率を向上させるのに添加物が使用してきた。アメリカ合衆国特許出願公開2002/0071963 A1では、4-(ジシアノメチレン)-2-t-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(DCJTB)が、三重項発光層への添加剤として使用された。しかしDCJTBはスペクトルの赤色領域に一重項発光があるという問題を持つため、三重項OLEDデバイスから出る光の色に影響が及ぶ可能性がある。特に、青色または緑色の光を出すOLEDデバイスが望ましい場合には、DCJTBの発光からの赤色の寄与は望ましくなかろう。

20

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

こうした進歩にもかかわらず、エレクトロルミネッセンス・デバイスの効率、安定性、製造しやすさ、スペクトル特性を改善するため、新しいホスト材料、特にリン光材料とともに機能するホストが、相変わらず必要とされている。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明により、カソードと、アノードと、その両者の間に位置する発光層とを備える有機発光デバイスであって、その発光層が、

40

A) a) 正孔輸送化合物と、
b) オルト位またはメタ位に少なくとも1つの置換基を有する芳香族環部分に結合した酸素原子を通じてアルミニウムに結合した第3のリガンドを持つアルミニウムビス-(2置換)オキシノイド化合物
を含む共同ホストと;

40

B) リン光発光化合物を含む有機発光デバイスが提供される。

50

【0013】

本発明により、このデバイスと、対応する発光プロセスにおいて有用な新規な組成物も提供される。このデバイスでは、エレクトロルミネッセンス・デバイスの効率、および/または安定性、および/または製造しやすさ、および/またはスペクトル特性が改善されている。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の目的は、駆動電圧が低くて動作寿命が長い高効率のOLEDを提供することである。本発明のエレクトロルミネッセンス・デバイスは、上記のようにまとめられる。このデバイスは、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層のいずれか、またはこれらの層のうちの2つ以上を備えることもできる。いくつかの実施態様では、発光層が赤色発光層またはオレンジ色発光層であることが好ましい。これは、カソードと、アノードと、その両者の間に位置する発光層を含んでいて、その発光層が、

50

A) a) 正孔輸送化合物と、

b) オルト位またはメタ位に少なくとも1つの置換基を有するフェノラト基を含む第3のリガンドを持つアルミニウムビス-(2置換)オキシノイド化合物を含む共同ホストと；

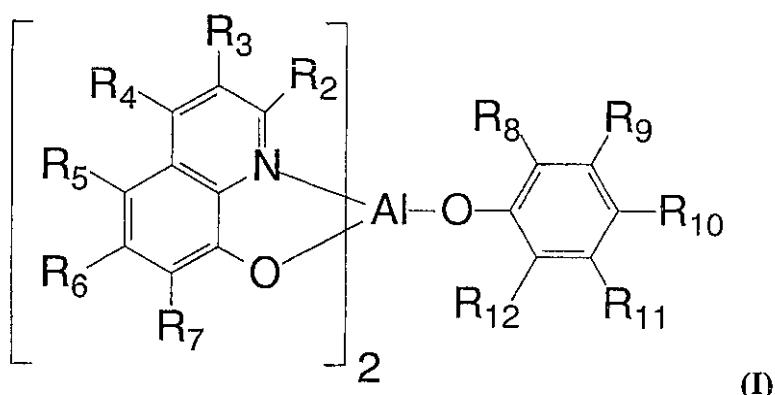
B) リン光発光化合物を含む有機発光デバイスによって実現される。

【0015】

本発明では、オキシノイド共同ホストとして、芳香族-オキシ基またはオキシ部分を含む第3のリガンドを持つ一般式(I)のアルミニウムビス-(2置換)オキシノイド化合物：

【化1】

10



20

を選択することが好ましい。ただし一般式(I)において、

R₂は、電子供与性基を表わし、

R₃とR₄は、それぞれ独立に、水素または電子供与性基を表わし、

R₅、R₆、R₇は、それぞれ独立に、水素または電子受容性基を表わし、

R₁₀は、水素または置換基を表わし、

R₈、R₉、R₁₁、R₁₂のうちの少なくとも1つは置換基を表わすが、

R₉とR₁₀、またはR₁₀とR₁₁は、合わさって縮合環を形成することができ、R₈、R₉、R₁₁、R₁₂のうちで残った少なくとも1つは置換基を表わし、さらに

R₈とR₉、またはR₁₁とR₁₂は、合わさって縮合環を形成することができる。

【0016】

一般式(I)において、R₂は、-R'、-OR'、-NR'(R")の中から選択した適切な電子供与性基に选ぶことができる。ただしR'は、6個までの炭素原子を含む炭化水素であり、R"は、水素またはR'である。R₂の具体例として、メチル、エチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、N(CH₃)₂、-N(CH₂CH₃)₂、-NHCH₃、-N(C₆H₅)₂、-N(CH₃)(C₆H₅)、-NHC₆H₅などがある。好ましい1つのR₂基はメチルである。R₃とR₄は、それぞれ独立に、R₂と同じ基の中から選択することができる。さらに、R₃とR₄は、独立に、水素にすることができる。なぜならこれらの位置には電子供与性基が必要とされないからである。好ましい1つのR₄基はメチルである。好ましい別の一実施態様では、R₂とR₄がそれぞれメチルである。

【0017】

R₅、R₆、R₇は、それぞれ、シアノ置換基、-ハロアルキル置換基、-ハロアルコキシ置換基、アミド置換基、スルホニル置換基、カルボニル置換基、カルボニルオキシ置換基、オキシカルボニル置換基のうちで、10個までの炭素原子を含むものからなるグループの中から独立に選択した電子受容性基に选ぶことができる。具体例として、-CN、-F、-CF₃、-OCF₃、-CONHC₆H₅、-SO₂C₆H₅、-COC₆H₅、-CO₂C₆H₅、-OCOC₆H₅などがある。さらに、R₅、R₆、R₇は、それぞれ独立に、水素にすることができる。なぜならこれらの位置には電子受容性基が必要とされないからである。

【0018】

30

40

50

10

置換基R₈～R₁₂としては水素または置換基が可能であるが、R₈、R₉、R₁₁、R₁₂のうちの少なくとも1つは置換基であり、これらは合わせて、上記の条件下で環を形成することができる。R₈～R₁₂として適切な置換基は、アリール（例えばフェニル）、核フェニル環と縮合した環、縮合炭素環基、縮合複素環基、トリフルオロメチルや、この明細書に記載した他の基である。

【0019】

当業者であれば、特定の基が電子供与性であるか電子受容性であるかを十分に判断できる。電子供与性と電子受容性の最も一般的な指標は、ハメット 値である。水素はハメット 値がゼロであるが、電子供与性基は負のハメット 値を持ち、電子受容性基は正のハメット 値を持つ。『ランゲの化学ハンドブック』、第12版、マグロウヒル社、1979年、表3-12、3-134～3-138ページ（その内容は、参考としてこの明細書に組み込まれているものとする）に、一般的な多数の基に関するハメット 値がリストにされている。ハメット 値は、フェニル環置換に基づいて割り当てられるが、キノリン環のための電子供与性基と電子受容性基を定性的に選択するための実際的なガイドとなる。

10

【0020】

これらの化合物は、他のアルミニウムオキシノイド系化合物（例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq)）と比べて青色側にシフトした蛍光発光特性（すなわち一重項励起状態からの発光）を持つ。芳香族オキシ基を含む第3のリガンドを有するこのようなアルミニウムビス-(2置換)オキシノイド化合物は、他のアルミニウムオキシノイド系化合物（例えばAlq）より大きな三重項エネルギーも提供するため、本発明のように三重項励起状態から発光するリン光ドーパントと組み合わせて用いると、より大きな輝度効率になる。特に、リン光ドーパントの三重項エネルギーよりも大きな三重項エネルギーを持つオキシノイド系化合物を選択した場合にそうなる。ホスト混合物にとって、これらアルミニウムオキシノイド系化合物は電子輸送特性を有する。これらの材料を用いると、デバイスの動作寿命が優れたものになる。芳香族オキシ基またはオキシ部分を含む第3のリガンドを有する本発明で用いられるアルミニウムビス-(2置換)オキシノイド化合物は、他のアルミニウムオキシノイド系化合物（例えばAlq）より大きなイオン化ポテンシャルも持っているため、特に、ドープされていない層が発光層とカソードの間、または発光層と任意の追加電子輸送材料との間に配置されている場合には、正孔が発光層から逃げ出しがより困難になる。本発明で用いられるアルミニウムオキシノイド系化合物は、Bryantらのアメリカ合衆国特許第5,141,671号に記載されている手続きに従って製造できる。

20

20

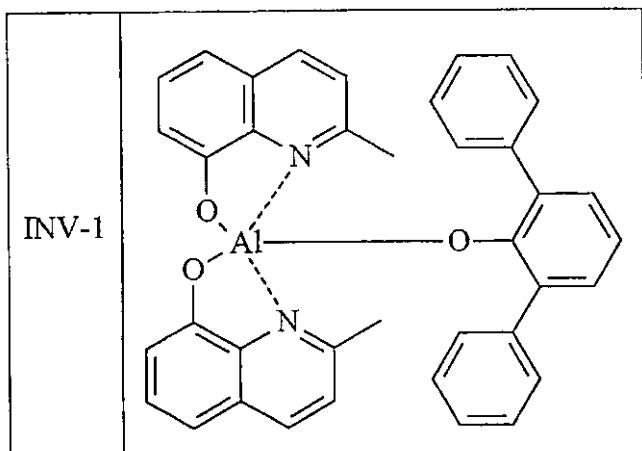
30

【0021】

本発明で有用な一般式(1)の錯体の代表例として、以下のものがある。

【0022】

【化2】

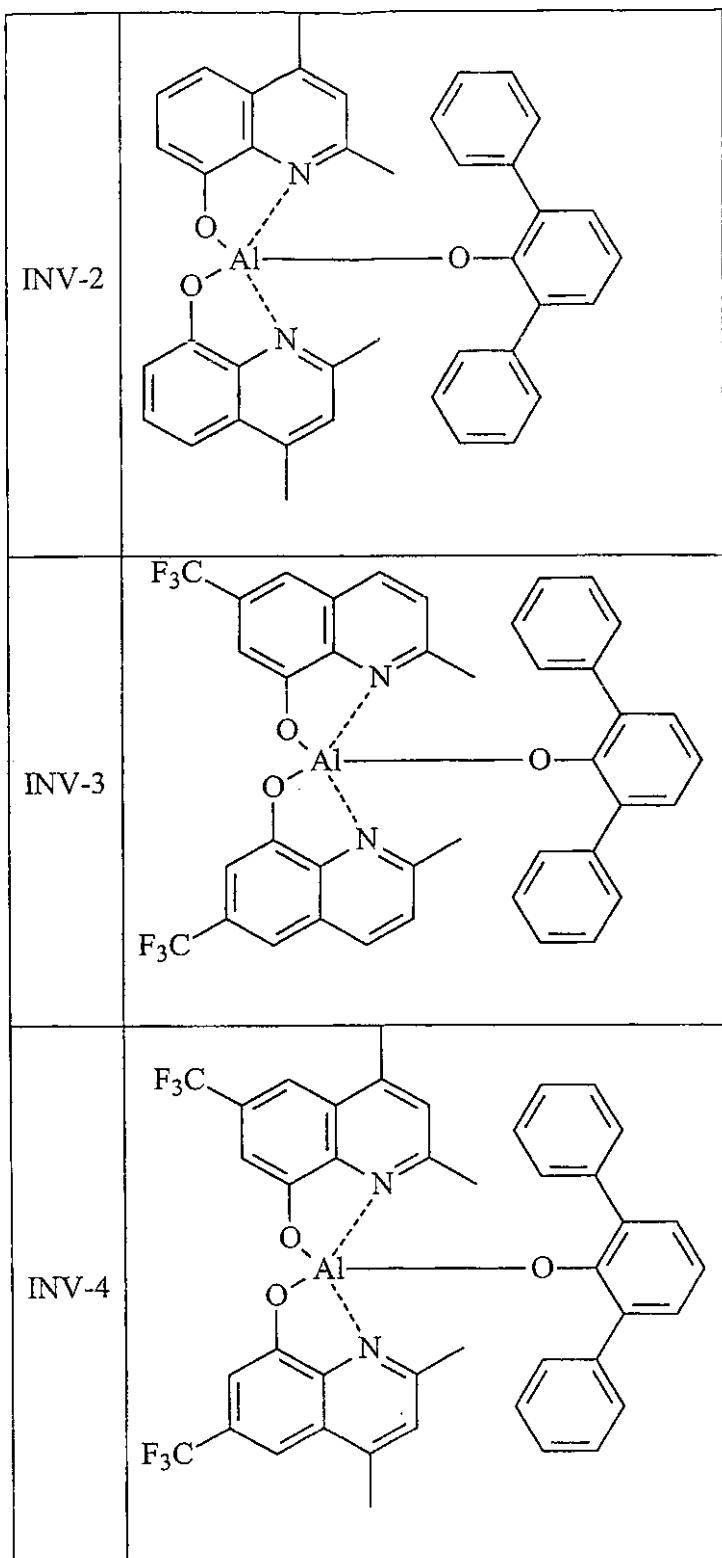


40

50

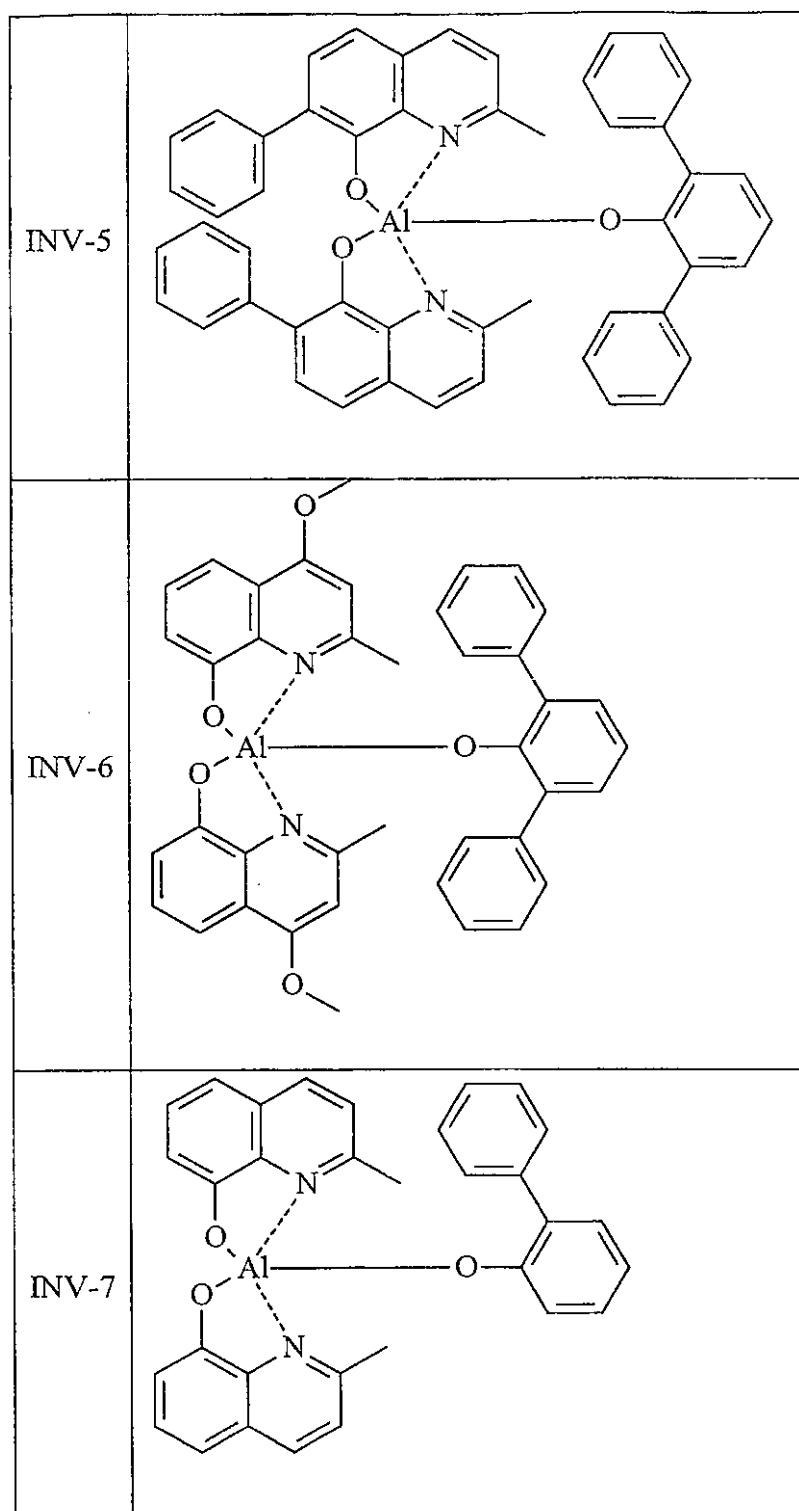
【 0 0 2 3 】

【 化 3 】



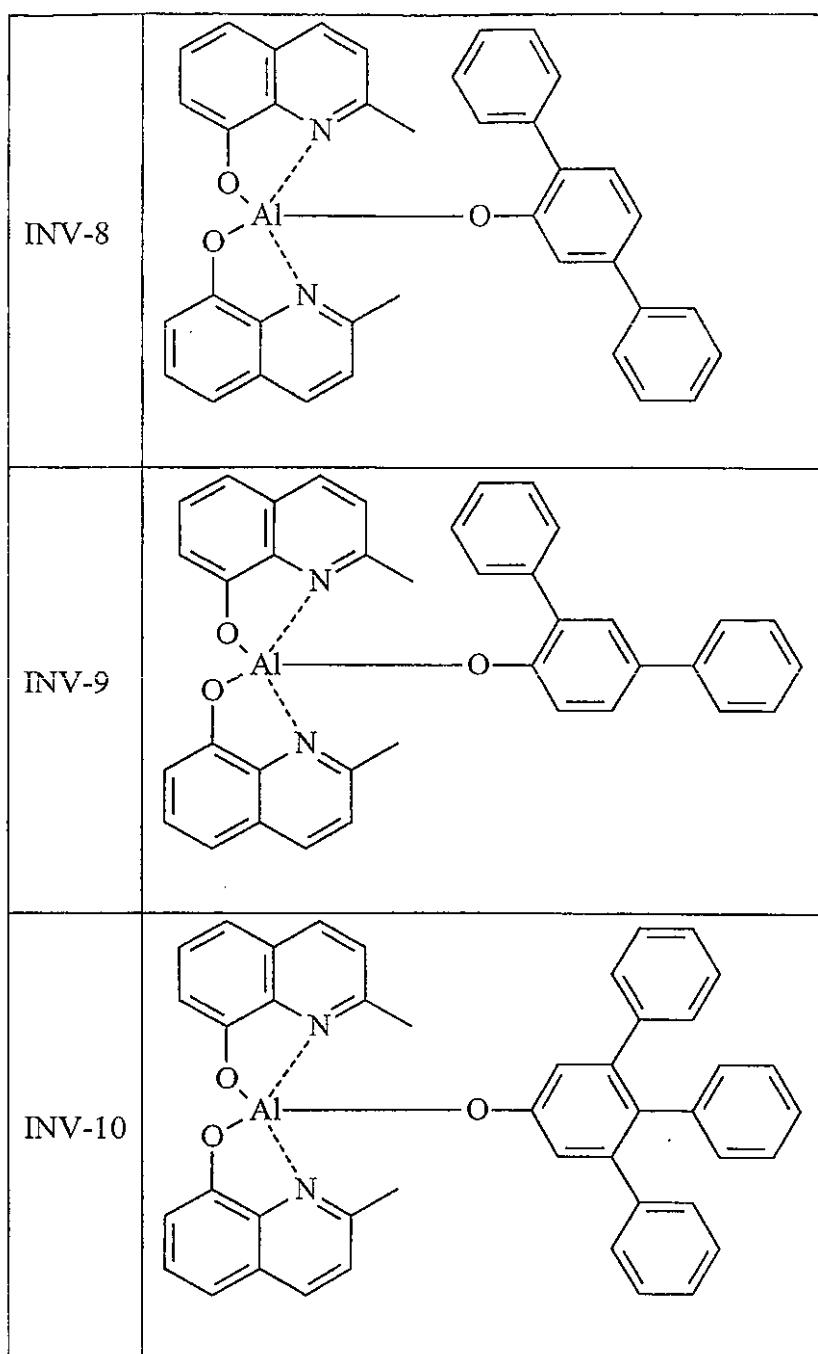
【 0 0 2 4 】

【化4】



【0025】

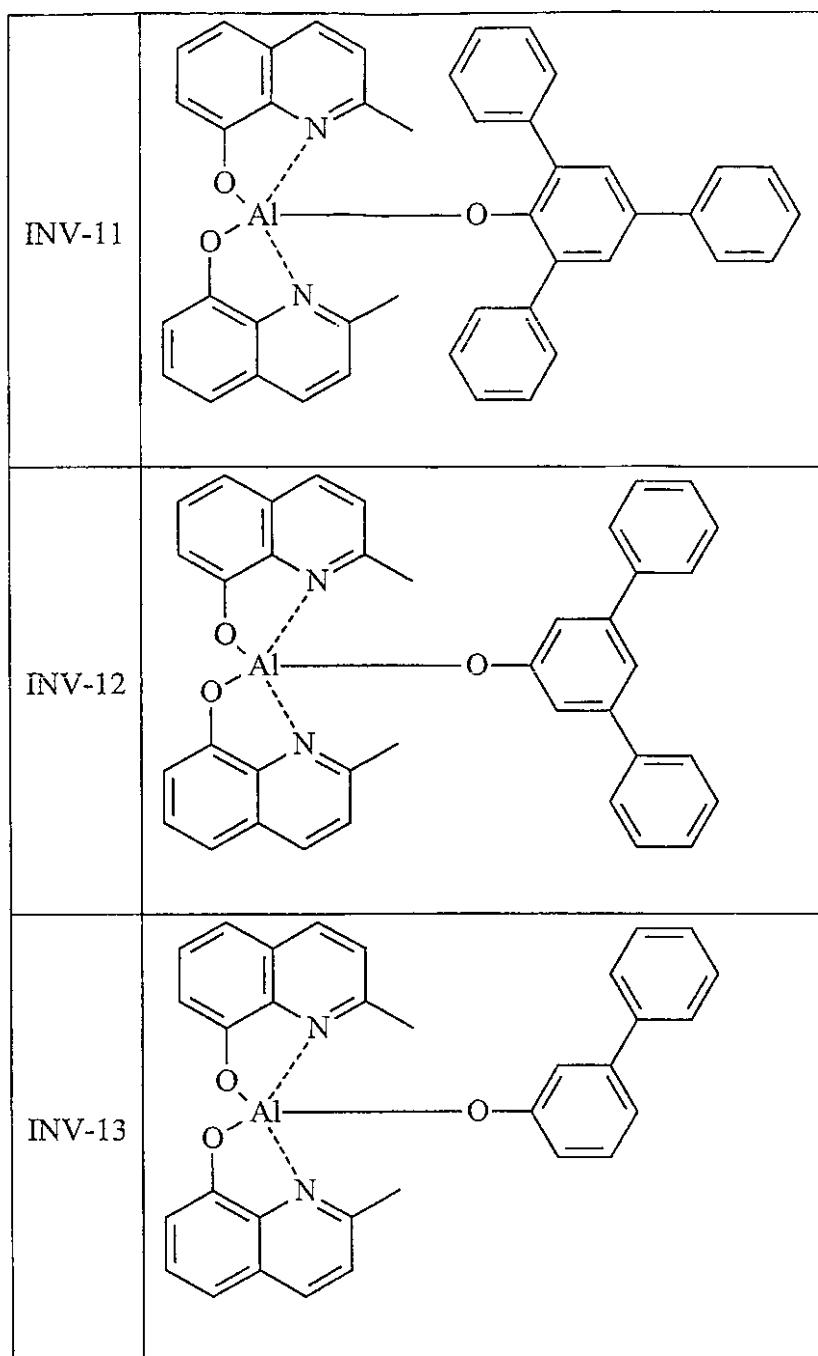
【化5】



40

【0026】

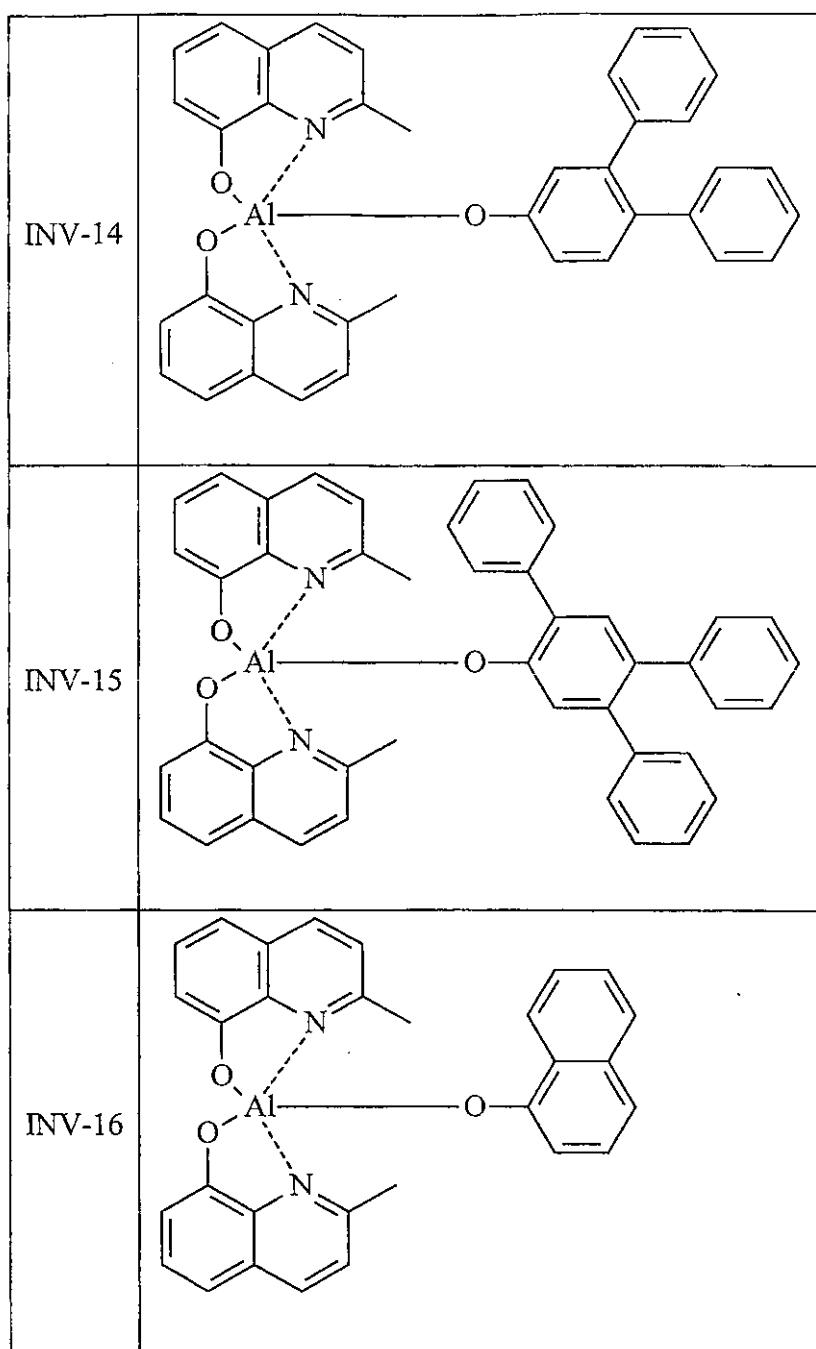
【化6】



40

【0027】

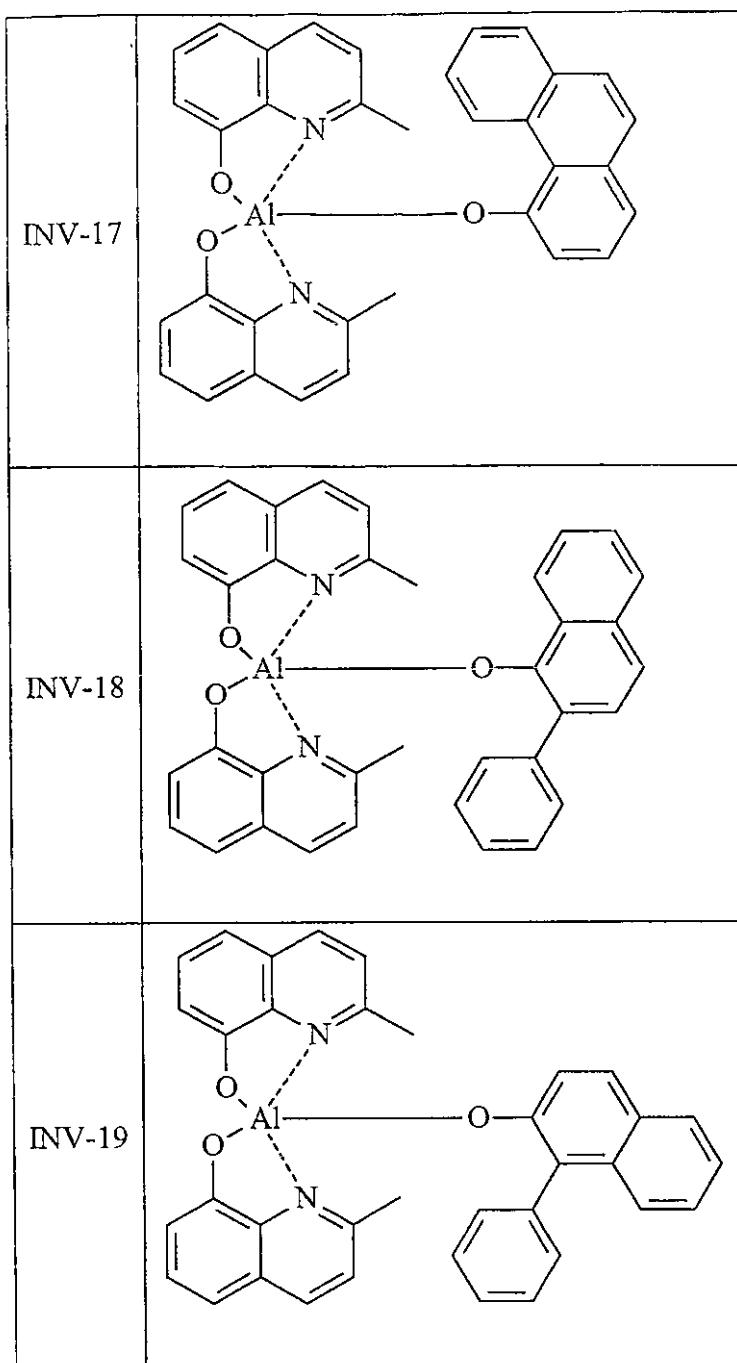
【化7】



【0028】

40

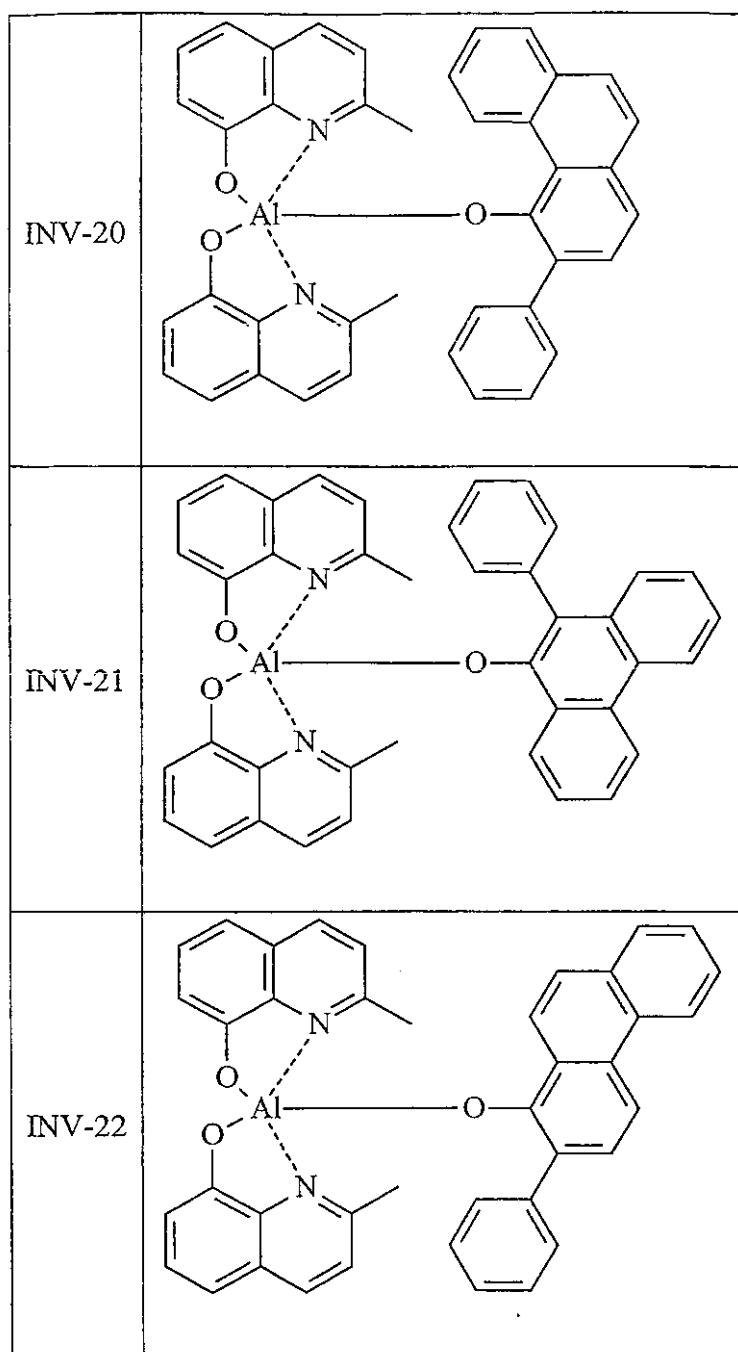
【化 8】



40

【 0 0 2 9 】

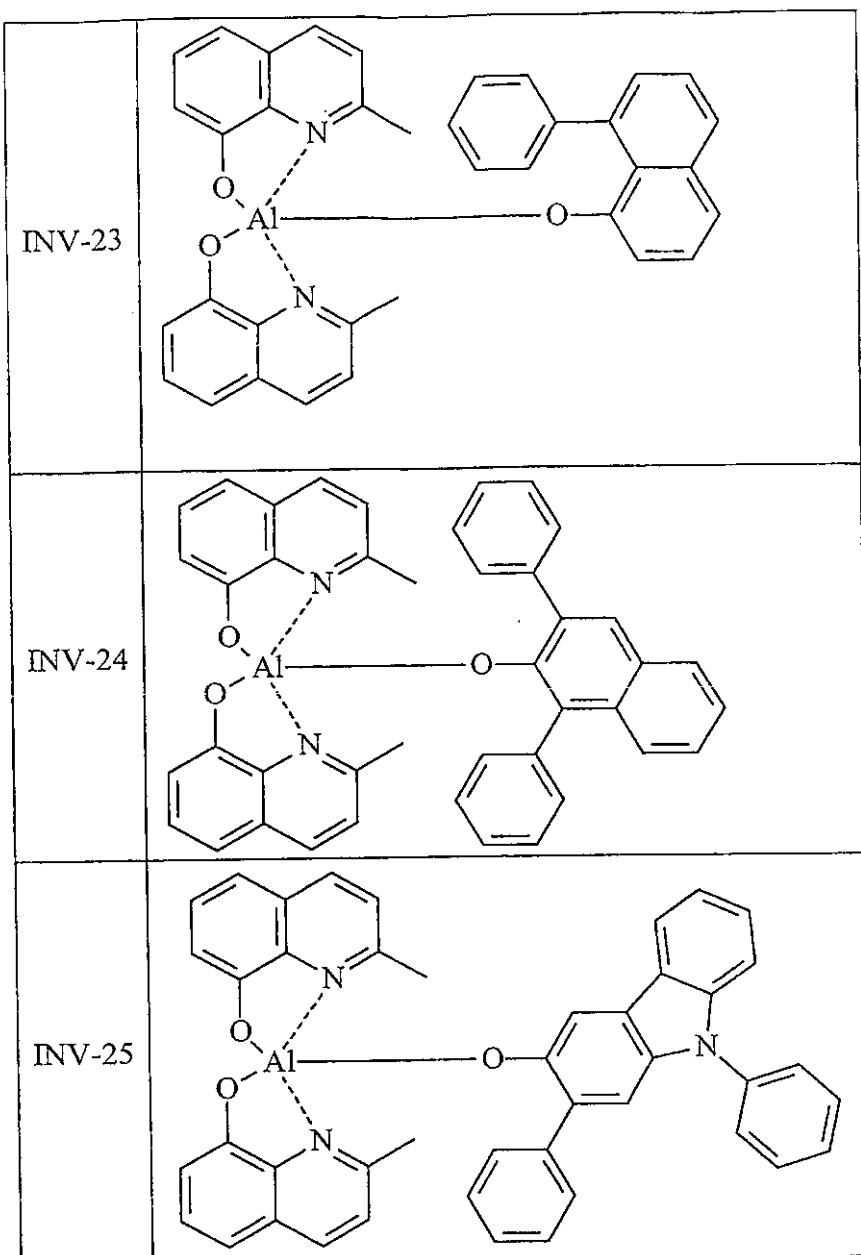
【化9】



40

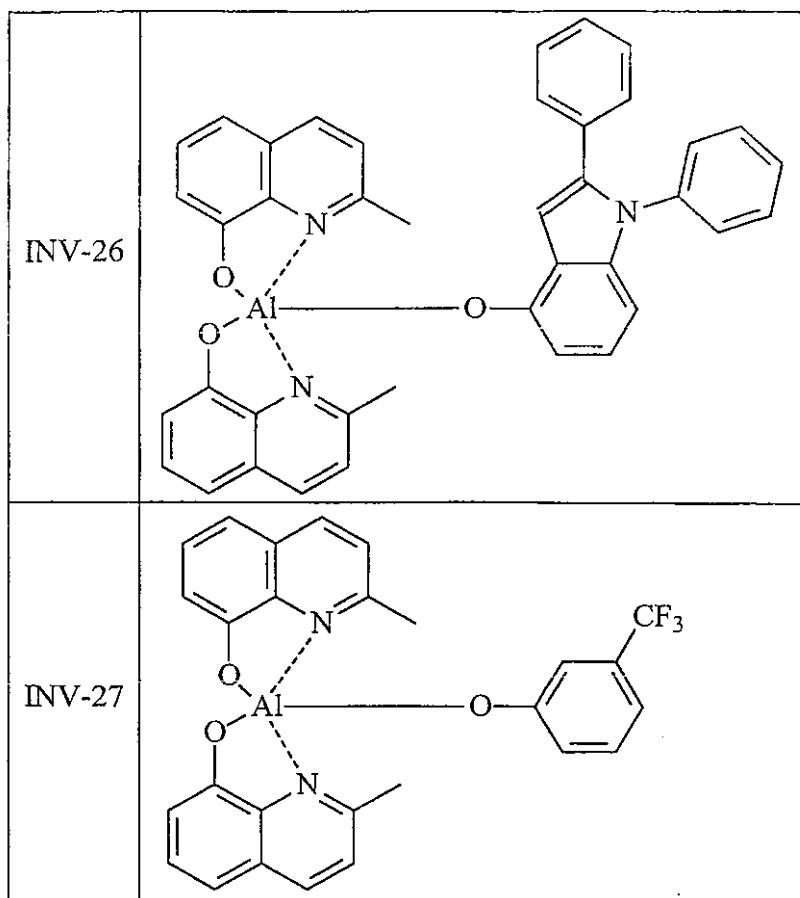
【0030】

【化 1 0】



【 0 0 3 1 】

【化11】



【0032】

特に断わらない限り、“置換された”または“置換基”という用語は、水素以外のあらゆる基または原子を意味する。特に断わらない限り、置換可能な1つの水素を含む基（その中には化合物または錯体が含まれる）に言及する場合、その中には置換されていない形態が含まれるだけでなく、この明細書に記載した任意の1個または複数個の置換基でさらに置換された形態も、デバイスが機能する上で必要な性質をその置換基が失わせない限りは含まれるものとする。置換基は、ハロゲンにすること、または1個の原子（炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、イオウ、セレン、ホウ素）によって分子の残部と結合させることができほしい。置換基としては、例えば、ハロゲン（クロロ、ブロモ、フルオロなど）；二トロ；ヒドロキシル；シアノ；カルボキシルや；さらに置換されていてもよい基が可能である。さらに置換されていてもよい基としては、アルキル（直鎖アルキル、分岐鎖アルキル、環式アルキルが含まれ、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、*t*-ブチル、3-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)プロピル、テトラデシルなどがある）；アルケニル（例えばエチレン、2-ブテン）；アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブロキシ、2-メトキシエトキシ、*s*-ブロキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、テトラデシルオキシ、2-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)エトキシ、2-ドデシルオキシエトキシ）；アリール（例えばフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ナフチル）；アリールオキシ（例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、-ナフチルオキシ、-ナフチルオキシ、4-トリルオキシ）；カーボンアミド（例えばアセトアミド、ベンズアミド、ブチルアミド、テトラデカンアミド、-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)アセトアミド、-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド、-(3-ペントデシルフェノキシ)-ヘキサンアミド、-(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェノキシ)-テトラデカンアミド）。

ミド、2-オキソ-ピロリジン-1-イル、2-オキソ-5-テトラデシルピロリン-1-イル、N-メチルテトラデカンアミド、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、2,5-ジオキソ-1-オキサゾリジニル、3-ドデシル-2,5-ジオキソ-1-イミダゾリル、N-アセチル-N-ドデシルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、ベンジルオキシカルボニルアミノ、ヘキサデシルオキシカルボニルアミノ、2,4-ジ-t-ブチルフェノキシカルボニルアミノ、フェニルカルボニルアミノ、2,5-(ジ-t-ペンチルフェニル)カルボニルアミノ、p-ドデシル-フェニルカルボニルアミノ、p-トリルカルボニルアミノ、N-メチルウレイド、N,N-ジメチルウレイド、N-メチル-N-ドデシルウレイド、N-ヘキサデシルウレイド、N,N-ジオクタデシルウレイド、N,N-ジオクチル-N'-エチルウレイド、N-フェニルウレイド、N,N-ジフェニルウレイド、N-フェニル-N-p-トリルウレイド、N-(m-ヘキサデシルフェニル)ウレイド、N,N-(2,5-ジ-t-ペンチルフェニル)-N'-エチルウレイド、t-ブチルカーボンアミド)；スルホンアミド(例えばメチルスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トリルスルホンアミド、p-ドデシルベンゼンスルホンアミド、N-メチルテトラデシルスルホンアミド、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、ヘキサデシルスルホンアミド)；スルファモイル(例えばN-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N-[3-(ドデシルオキシ)プロピル]スルファモイル、N-[4-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)ブチル]スルファモイル、N-メチル-N-テトラデシルスルファモイル、N-ドデシルスルファモイル)；カルバモイル(例えばN-メチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-[4-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)ブチル]カルバモイル、N-メチル-N-テトラデシルカルバモイル、N,N-ジオクチルカルバモイル)；アシル(例えばアセチル、(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)アセチル、フェノキシカルボニル、p-ドデシルオキシフェノキシカルボニル、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、3-ペントデシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル)；スルホニル(例えばメトキシスルホニル、オクチルオキシスルホニル、テトラデシルオキシスルホニル、2-エチルヘキシルオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシスルホニル、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-エチルヘキシルスルホニル、ドデシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル、フェニルスルホニル、4-ノニルフェニルスルホニル、p-トリルスルホニル)；スルホニルオキシ(例えばドデシルスルホニルオキシ、ヘキサデシルスルホニルオキシ)；スルフィニル(例えばメチルスルフィニル、オクチルスルフィニル、2-エチルヘキシルスルフィニル、ドデシルスルフィニル、ヘキサデシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、4-ノニルフェニルスルフィニル、p-トリルスルフィニル)；チオ(例えばエチルチオ、オクチルチオ、ベンジルチオ、テトラデシルチオ、2-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)エチルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、p-トリルチオ)；アシルオキシ(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、オクタデカノイルオキシ、p-ドデシルアミドベンゾイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ、N-エチルカルバモイルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ)；アミン(例えばフェニルアニリノ、2-クロロアニリノ、ジエチルアミン、ドデシルアミン)；イミノ(例えば1(N-フェニルイミド)エチル、N-スクシンイミド、3-ベンジルヒダントイニル)；ホスフェート(例えばジメチルホスフェート、エチルブチルホスフェート)；ホスフィト(例えばジエチルホスフィト、ジヘキシルホスフィト)；複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基(どの基も置換されていてよく、炭素原子と少なくとも1個のヘテロ原子(酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素からなるグループの中から選択する)からなる3~7員の複素環を含んでいて、例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ベンゾイミダゾリルオキシ、2-ベンゾチアゾリルがある)；第四級アンモニウム(例えばトリエチルアンモニウム)；第四級ホスホニウム(例えばトリフェニルホスホニウム)；シリルオキシ(例えばトリメチルシリルオキシ)がある。

【0033】

望むのであれば、置換基それ自体がさらに上記の置換基で1回以上置換されていてもよ

10

20

30

40

50

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

【0034】

すでに述べたように、当業者であれば、特定の基が電子供与性であるか電子受容性であるかを十分に判断できる。電子供与性と電子受容性の最も一般的な指標は、ハメット 値である。『ランゲの化学ハンドブック』、第12版、マグロウヒル社、1979年、表3-12、3-134~3-138ページに、一般的な多数の基に関するハメット 値がリストにされている。ハメット 値は、フェニル環置換に基づいて割り当てられるが、電子供与性基と電子受容性基を定性的に選択するための実際的なガイドとなる。

10

【0035】

適切な電子供与性基は、-R'、-OR'、-NR'(R")の中から選択することができる。ただし、R'は6個までの炭素原子を含む炭化水素であり、R"は、水素またはR'である。電子供与性基の具体例として、メチル、エチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、-N(CH₃)₂、-N(CH₂CH₃)₂、-NHCH₃、-N(C₆H₅)₂、-N(CH₃)(C₆H₅)、-NHC₆H₅などがある。

20

【0036】

適切な電子受容性基は、シアノ置換基、-ハロアルキル置換基、-ハロアルコキシ置換基、アミド置換基、スルホニル置換基、カルボニル置換基、カルボニルオキシ置換基、オキシカルボニル置換基のうちで、10個までの炭素原子を含むものからなるグループの中から独立に選択することができる。具体例として、-CN、-F、-CF₃、-OCF₃、-CONHC₆H₅、-SO₂C₆H₅、-COOC₆H₅、-CO₂C₆H₅、-OCOOC₆H₅などがある。

【0037】

OLEDを構成するとき、さまざまな条件（例えば大気、熱）下で安定するために化学蒸着、保管、動作性能に関して有利な材料を用いることが好ましい。本発明の目的は、この点に関して改善された材料の1つのクラスの部分集合（一般式（1）を参照のこと）を記述することである。図2には、無水トルエンとアセトニトリルの混合物の中でBAIqの時間変化をUV/可視光（360nm）で調べると、その化合物がいくらか分解したことが示されている。同じ溶液を調製して水を一滴添加した後に調べると、1000秒以内に80%が分解した。BAIqの代わりにINV-1を用いた同じ2つの実験で結果を比較する。その2つの実験では、3500秒後に実質的に分解していなかった。これらの結果は、立体的に密集した材料／アルミニウムでシールドされた材料に関して観察された保管特性、取り扱い特性、コーティング特性、分析特性と整合している。この実験での予想外の結果は、中心にあるアルミニウムの周囲の立体的密集またはシールドによって加水分解安定性が劇的に改善されることである。

30

【0038】

さらに、好ましい実施態様では、昇華温度、融解温度、分解温度が大きく離れていることが望ましい。これに関しては表1を参照のこと。これらの特性により、通常は取り扱いが容易になり、質の高いコーティング実験をしやすくなる。このような特性により、昇華式精製プロトコルがより実行しやすくなる。

40

【0039】

表1に、本発明の材料の熱特性に関するデータをいくつか示してある。測定は、相対的な比較を行なうこととして、それぞれの化合物について同様の条件下で実施した。融点と分解の測定結果はデジタル走査熱量測定から得られ、昇華の測定結果は、100~1000ミリトルでのバルク・トレイン（Trane）昇華から得られる。

【0040】

表1：選択した本発明の材料の熱力学的性質

50

【表1】

| 本発明の材料に関する熱データ | | | | | | |
|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|----------|----------|
| 化合物 | T _m (°C) | T _s (°C) | T _d (°C) | ΔT (d-s) | ΔT (m-s) | ΔT (d-m) |
| BAlq | 235 | 210 | 240 | 30 | 25 | 5 |
| INV-1 | 305 | 230 | 315 | 85 | 75 | 10 |
| INV-2 | 287 | 215 | 301 | 86 | 72 | 14 |
| INV-7 | 236 | 215 | 278 | 63 | 21 | 42 |
| INV-8 | 265 | 220 | 304 | 84 | 45 | 39 |
| INV-16 | 233 | 220 | 282 | 62 | 13 | 49 |
| INV-13 | 197 | 200 | 279 | 79 | -3 | 82 |
| INV-27 | 220 | 215 | 221 | 6 | 5 | 1 |
| INV-19 | 247 | 220 | 287 | 67 | 27 | 40 |

【0041】

正孔輸送特性を有する共同ホストとしては、三重項エネルギーが使用するリン光ドーパントの三重項エネルギーよりも大きい適切な任意の正孔輸送化合物（例えばトリアリールアミン、カルバゾール）が可能である。本発明では、電子輸送共同ホストに対する正孔輸送共同ホストの最適濃度は実験によって決定することができ、アルミニウム化合物共同ホストに対して10～60質量%の範囲が可能である。この範囲は、10～30%であることがしばしばある。正孔輸送層の厚さは、10～約500nmの厚さにできるが、50～300nmが好ましい。

【0042】

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

【0043】

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

【化12】



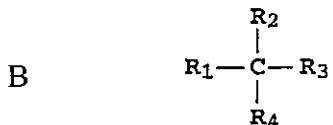
で表わされるものがある。ただし、Q₁とQ₂は、独立に、芳香族第三級アミン部分の中から選択され、Gは、炭素-炭素結合の結合基（例えば、アリーレン基、シクロアルキレン基、アルキレン基など）である。一実施態様では、Q₁とQ₂の少なくとも一方は、多環式縮合環構造（例えばナフタレン部分）を含んでいる。Gがアリール基である場合には、Q₁とQ₂の

少なくとも一方は、フェニレン部分、ビフェニレン部分、ナフタレン部分のいずれかであることが好ましい。

【0044】

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

【化13】



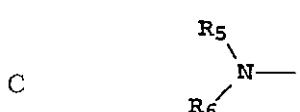
10

で表わされる。ただし、

R_1 と R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基のいずれかを表わすか、 R_1 と R_2 は、合わさって、シクロアルキル基を完成させる原子を表わし；

R_3 と R_4 は、それぞれ独立にアリール基を表わし、そのアリール基は、構造式(C)：

【化14】



20

に示したように、ジアリール置換されたアミノ基によって置換されている。ただし、

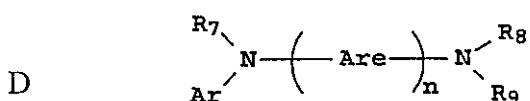
R_5 と R_6 は、独立に、アリール基の中から選択される。一実施態様では、 R_5 と R_6 のうちの少なくとも一方は、多環式縮合環構造(例えばナフタレン)を含んでいる。

【0045】

30

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

【化15】



40

で表わされるものがある。ただし、

それぞれのAreは、独立に、アリーレン基(例えばフェニレン部分またはアントラセン部分)の中から選択され；

n は1~4の整数であり；

Ar、 R_7 、 R_8 、 R_9 は、独立に、アリール基の中から選択される。

【0046】

50

典型的な一実施態様では、Ar、 R_7 、 R_8 、 R_9 のうちの少なくとも1つは多環式縮合環構造(例えばナフタレン)である。

【0047】

上記の構造式(A)、(B)、(C)、(D)のさまざまなアルキル部分、アルキレン部分、アリール部分、アリーレン部分は、それぞれ、置換されていてもよい。典型的な置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン（例えばフッ化物、塩化物、臭化物）などがある。さまざまなアルキル部分とアルキレン部分は、一般に、1～約6個の炭素原子を含んでいる。シクロアルキル部分は、3～約10個の炭素原子を含むことができるが、一般には5個、または6個、または7個の炭素原子を含んでいる（例えばシクロペンチル環構造、シクロヘキシリ環構造、シクロヘプチル環構造）。アリール基とアリーレン基は、通常は、フェニル部分とフェニレン部分である。

【0048】

正孔輸送共同ホストは、単一の芳香族第三級アミン化合物で形成すること、またはそのような化合物の混合物で形成することができる。特に、トリアリールアミン（例えば構造式(B)を満たすトリアリールアミン）をテトラアリールジアミン（例えば構造式(D)に示したもの）と組み合わせて使用することができる。有用な芳香族第三級アミンの代表例としては、以下のものがある。

1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン

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

N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4"-ジアミノ-1,1':4',1":4",1'''-クアテルフェニル

ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン

1,4-ビス[2-[4-[N,N-ジ(p-トリル)アミノ]フェニル]ビニル]ベンゼン (BDTAPVB)

N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4"-ジアミノビフェニル

N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4"-ジアミノビフェニル

N,N,N',N'-テトラ-1-ナフチル-4,4"-ジアミノビフェニル

N,N,N',N'-テトラ-2-ナフチル-4,4"-ジアミノビフェニル

N-フェニルカルバゾール

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (NPB)

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ビフェニル (TNB)

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]p-テルフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-テルフェニル

4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン

2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン

2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン

N,N,N',N'-テトラ(2-ナフチル)-4,4"-ジアミノ-p-テルフェニル

4,4'-ビス{N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)-フェニル]アミノ}ビフェニル

2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミン]フルオレン

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

4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (TPD)。

【0049】

共同ホストとして使用できる有用な正孔輸送材料の別のクラスとして、ヨーロッパ特許第1 009 041号に記載されている多環式芳香族化合物がある。3つ以上のアミン基を有する

第三級芳香族アミン（オリゴマー材料を含む）を使用できる。さらに、ポリマー正孔輸送材料を使用することができる。それは、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)（PVK）、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、コポリマー（例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリ(4-スチレンスルホネート)（PEDOT/PSSとも呼ばれる）などである。

【0050】

本発明で共同ホストとして使用できる有用な正孔輸送材料の別のクラスとして、カルバゾールがある。それは例えば、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル（CBP）、2,2'-ジメチル-4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル、m-(N,N'-ジカルバゾール)ベンゼン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、4,4'-ビス(カルバゾル-9-イル)ビフェニル（CBP）、4,4'-ビス(カルバゾル-9-イル)-2,2'-ジメチル-ビフェニル（CDBP）、1,3-ビス(カルバゾル-9-イル)ベンゼン、4,4',4"-トリス(カルバゾル-9-イル)トリフェニルアミン（TCTA）である。

10

【0051】

リン光発光体

【0052】

リン光発光ゲスト材料は、一般に、発光層の1~20質量%の量が存在している。この値は、発光層の2~8質量%であることが好ましい。いくつかの実施態様では、リン光錯体ゲスト材料を1種類以上のホスト材料に結合させることができる。ホスト材料は、ポリマーであってもよい。便宜上、リン光錯体ゲスト材料をこの明細書ではリン光材料と呼ぶ。

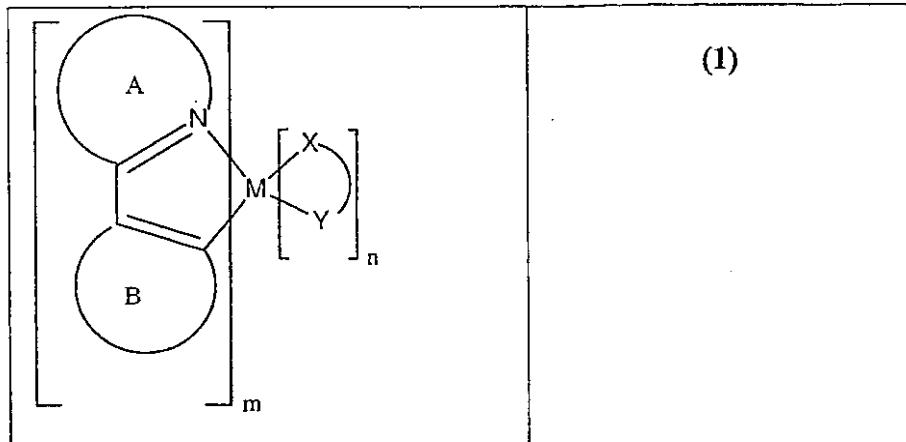
20

【0053】

特に有用なリン光材料は、以下の一般式（1）で表わされる。

【0054】

【化16】



30

ただし、

Aは、少なくとも1個のN原子を含む置換された複素環または置換されていない複素環であり；

40

Bは、置換された芳香族環か複素芳香族環、または置換されていない芳香族環か複素芳香族環、またはMに結合したビニルの炭素を含む環であり；

X-Yは、アニオン性二座リガンドであり；

M=RhまたはIrのときには、mが1~3の整数、nが1~2の整数で、m+n=3となっており；

M=PtまたはPdのときには、mが1~2の整数、nが0~1の整数で、m+n=2となっている。

【0055】

一般式（1）の化合物は、中心にある金属原子が、その金属原子が1つ以上のリガンドの炭素原子と窒素原子に結合することによって形成された環式ユニットに含まれていることを示す意味で、C,N-シクロメタル化錯体、またはその同義語であるC^N-シクロメタル化錯

50

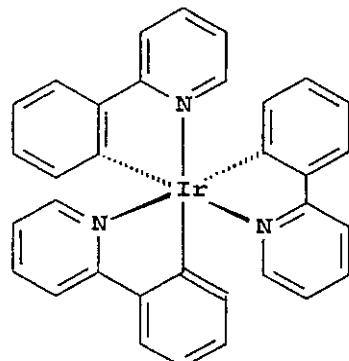
体と呼ぶことができる。一般式(1)に含まれる複素環Aの例として、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリミジン環、インドール環、インダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環で置換されているものと置換されていないものが挙げられる。一般式(1)に含まれる環Bの例として、フェニル環、ナフチル環、チエニル環、ベンゾチエニル環、フラニル環で置換しているものと置換されていないものが挙げられる。一般式(1)に含まれる環Bは、N含有環(例えばピリジン)でもよい。ただし、そのN含有環は、一般式(1)からわかるように、N原子ではなくC原子を通じてMに結合している。

【0056】

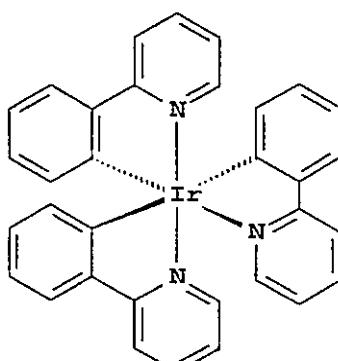
一般式(1)においてm=3、n=0であるトリス-C,N-シクロメタル化錯体の一例はトリス(2-フェニル-ピリジナト-N,C^{2'}-)イリジウム(III)であり、その立体図を面異性体(fac体)または稜異性体(mer体)として以下に示す。

【0057】

【化17】



Fac



Mer

10

20

30

40

50

【0058】

一般に、面異性体が好ましい。なぜなら面異性体は、稜異性体よりもリン光の量子収率が大きいことがしばしば見られるからである。一般式(1)で表わされるトリス-C,N-シクロメタル化リン光材料の別の例は、トリス(2-(4'-メチルフェニル)ピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(3-フェニルイソキノリナト)-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(2-フェニルイソキノリナト)-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(1-フェニルイソキノリナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(1-(4'-メチルフェニル)イソキノリナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(2-((5'-フェニル)-フェニル)ピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N,C^{3'})イリジウム(III)、トリス(2-フェニル-3,3'-ジメチル)インドラト-N,C^{2'})イリジウム(III)、トリス(1-フェニル-1H-インダゾラト-N,C^{2'})イリジウム(III)である。

【0059】

トリス-C,N-シクロメタル化リン光材料には、一般式(1)において、モノアニオン性二座リガンドX-Yが別のC,N-シクロメタル化リガンドである化合物も含まれる。例として、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C^{2'})(2-フェニルピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C^{2'})(1-フェニルイソキノリナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C^{2'})(2-フェニル-5-メチル-ピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C^{2'})(2-フェニル-4-メチル-ピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C^{2'})(2-フェニル-3-メチル-ピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)などがある。異なる2つのC,N-シクロメタル化リガンドを含むこのようなトリス-C,N-シクロメタル化錯体は、以下のステップによって容易

に合成することができる。まず最初に、ビス-C,N-シクロメタル化ジイリジウムジハロゲン化物錯体（またはそれと同様のジロジウム錯体）をNonoyamaの方法（Bull. Chem. Soc. Jpn.、第47巻、767ページ、1974年）に従って合成する。次に、異なる第2のC,N-シクロメタル化リガンドを持つ亜鉛錯体を、そのシクロメタル化リガンドを持つリチウム錯体またはグリニヤール試薬とハロゲン化亜鉛を反応させることによって調製する。第3に、このようにして形成された第2のC,N-シクロメタル化リガンドを持つ亜鉛錯体を、すでに得られているビス-C,N-シクロメタル化ジイリジウムジハロゲン化物錯体と反応させ、異なる2つのC,N-シクロメタル化リガンドを含むトリス-C,N-シクロメタル化錯体を形成する。望ましいことに、異なる2つのC,N-シクロメタル化リガンドを含むこのようにして得られたトリス-C,N-シクロメタル化錯体は、適切な溶媒（例えばジメチルスルホキシド）の中で加熱することにより、金属（例えばIr）に結合したC原子がすべて互いにシスである異性体に変換できる。

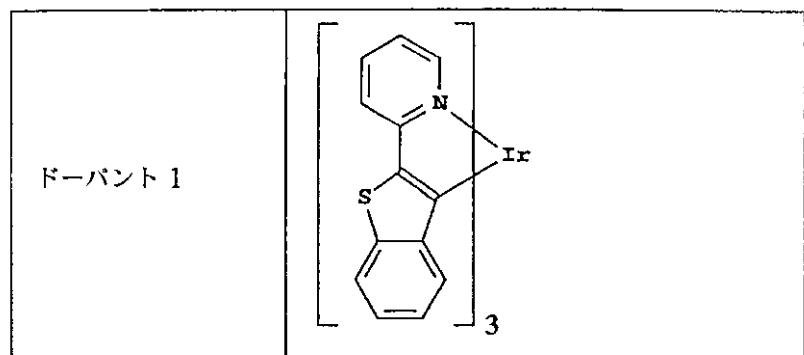
10

【0060】

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

【0061】

【化18】

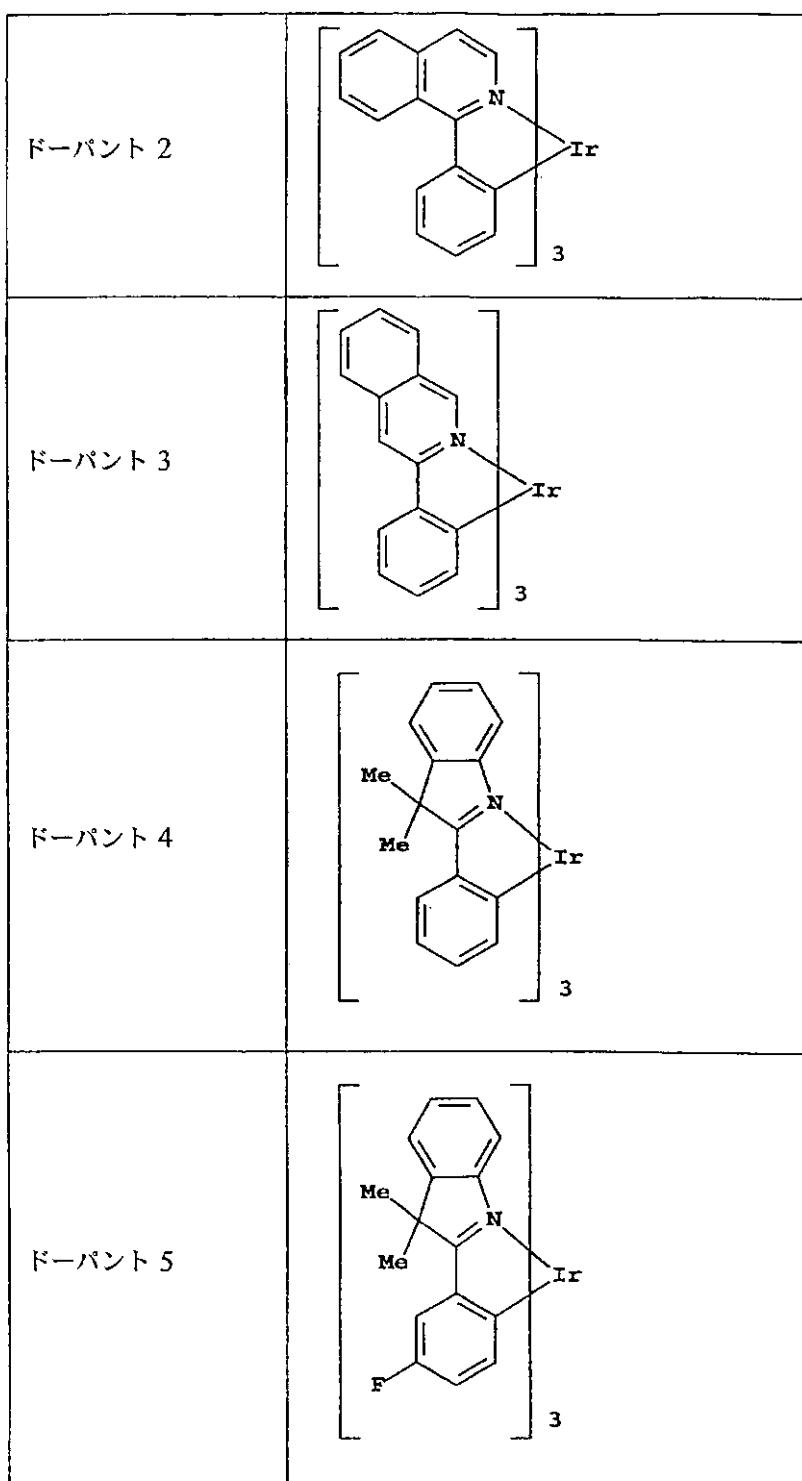


20

【0062】

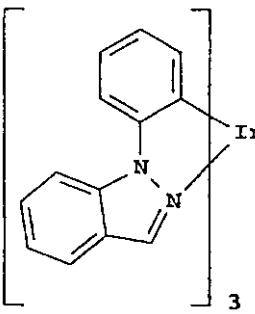
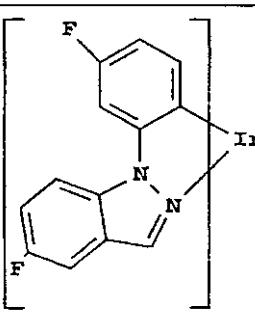
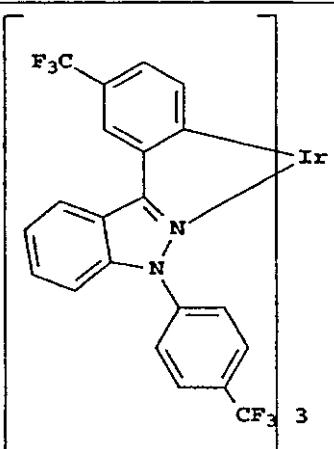
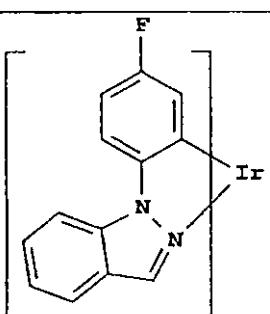
30

【化19】



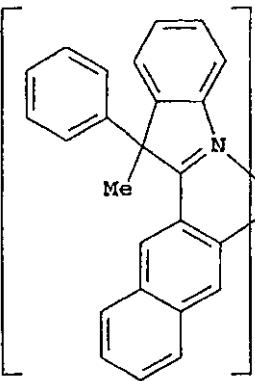
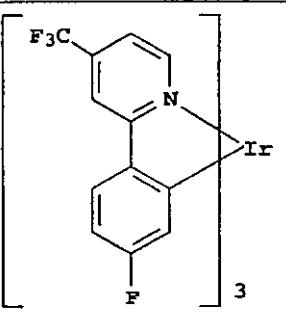
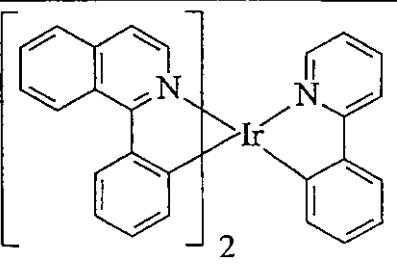
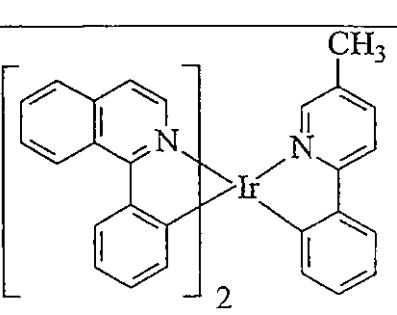
【0063】

【化 2 0】

| | | |
|---------|---|----|
| ドーパント 6 |  | 10 |
| ドーパント 7 |  | 20 |
| ドーパント 8 |  | 30 |
| ドーパント 9 |  | 40 |

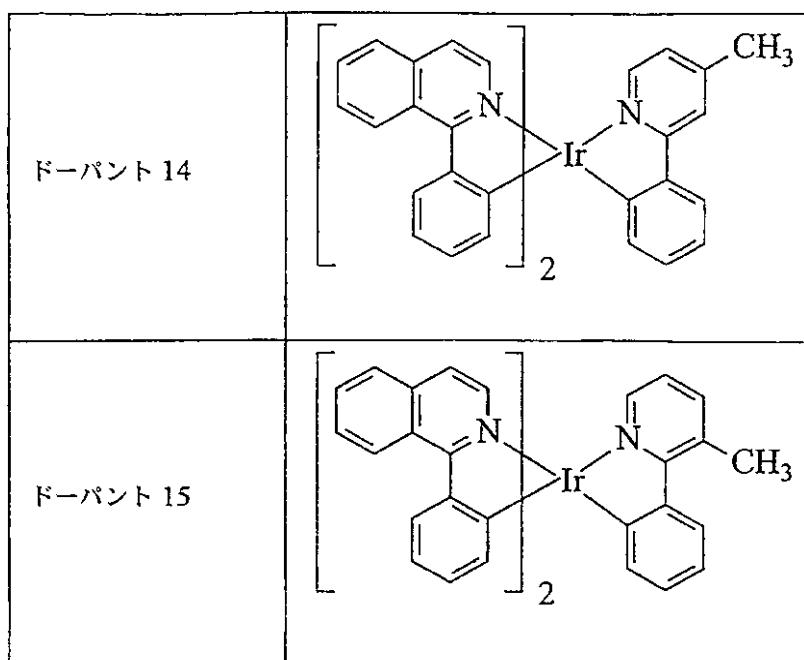
【 0 0 6 4 】

【化 2 1】

| | | |
|----------|---|----|
| ドーパント 10 |  | 10 |
| ドーパント 11 |  | 20 |
| ドーパント 12 |  | 30 |
| ドーパント 13 |  | 40 |

【0065】

【化22】



【0066】

一般式(1)で表わされる適切なリン光材料は、C,N-シクロメタル化リガンドに加え、C,N-シクロメタル化リガンドではないモノアニオン性二座リガンドX-Yも含むことができる。一般的な例は、-ジケトネート(例えばアセチルアセトネート)、シップ塩基(例えばピコリネート)である。一般式(1)で表わされるこのような混合リガンド錯体の例として、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C²⁻)イリジウム(III)(アセチルアセトネート)、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N,C³⁻)イリジウム(III)(アセチルアセトネート)、ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C²⁻)イリジウム(III)(ピコリネート)などがある。

【0067】

一般式(1)で表わされる他の重要なリン光材料として、C,N-シクロメタル化Pt(II)錯体であるシス-ビス(2-フェニルピリジナト-N,C²⁻)白金(II)、シス-ビス(2-(2'-チエニル)ピリジナト-N,C³⁻)白金(II)、シス-ビス(2-(2'-チエニル)キノリナト-N,C⁵⁻)白金(II)、2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C²⁻)白金(II)(アセチルアセトネート)などがある。

【0068】

一般式(1)で表わされる二座C,N-シクロメタル化錯体に加え、多数の適切なリン光発光体が多座C,N-シクロメタル化リガンドを含んでいる。本発明で用いるのに適した三座リガンドを有するリン光発光体は、アメリカ合衆国特許第6,824,895 B1号、アメリカ合衆国特許出願シリアル番号第10/729,238号(係属中)と、その中の参考文献に開示されている(その全体が参考としてこの明細書に組み込まれているものとする)。本発明で用いるのに適した四座リガンドを有するリン光発光体は、以下の一般式で表わされる。

【0069】

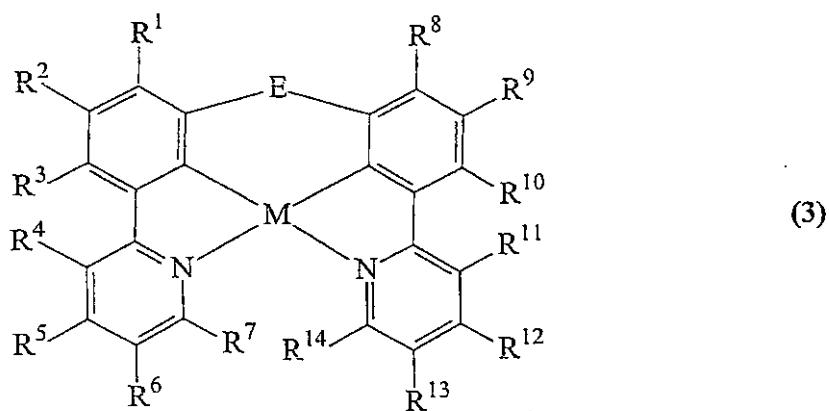
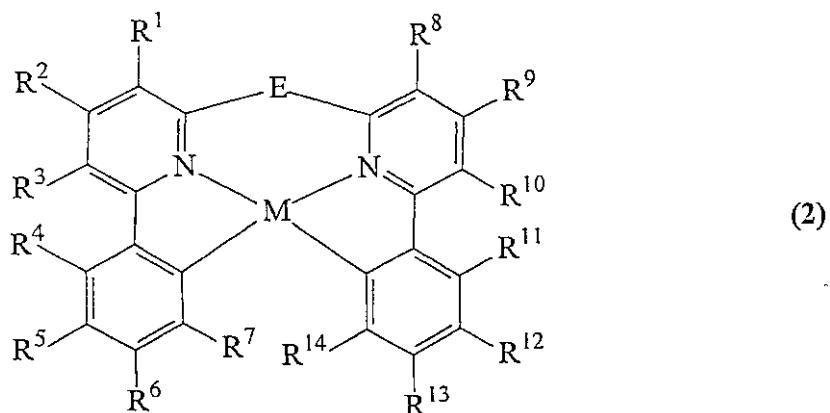
10

20

30

40

【化23】



ただし、

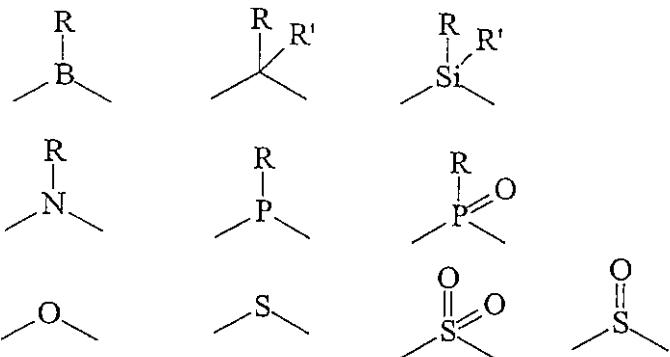
MはPtまたはPdであり；

R¹～R⁷は、水素または独立に選択した置換基を表わすが、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷は、互いに合わさって環基を形成してもよく；

R⁸～R¹⁴は、水素または独立に選択した置換基を表わすが、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、互いに合わさって環基を形成してもよく；

Eは、以下に示すもの：

【化24】



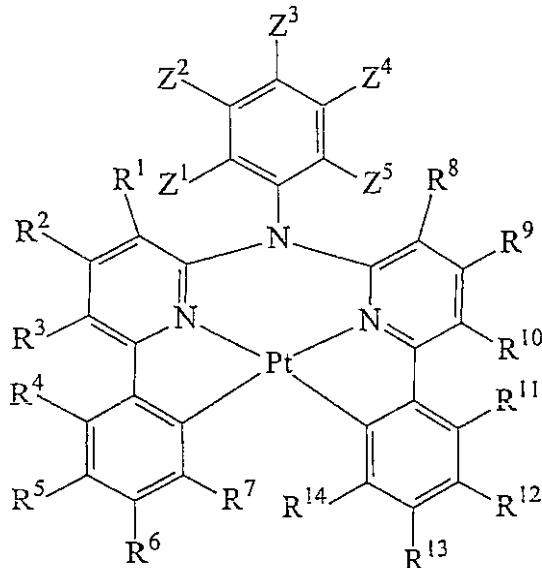
の中から選択した架橋基を表わす（ただし、RとR'は、水素または独立に選択した置換基を表わすが、RとR'は、互いに合わさって環基を形成してもよい）。

【0070】

望ましい一実施態様では、本発明で用いるのに適した四座C,N-シクロメタル化リン光発光体は、以下の一般式で表わされる。

【0071】

【化25】



(4)

ただし、R¹～R⁷は、水素または独立に選択した置換基を表わすが、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷は、互いに合わさって環基を形成してもよく；

R⁸～R¹⁴は、水素または独立に選択した置換基を表わすが、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、互いに合わさって環基を形成してもよく；

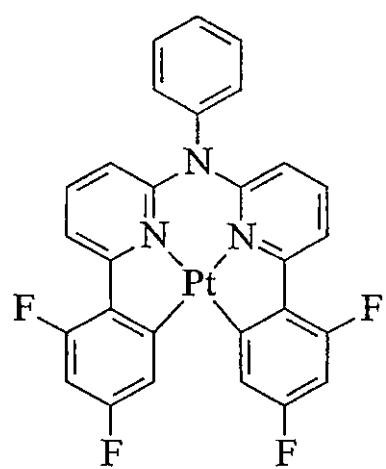
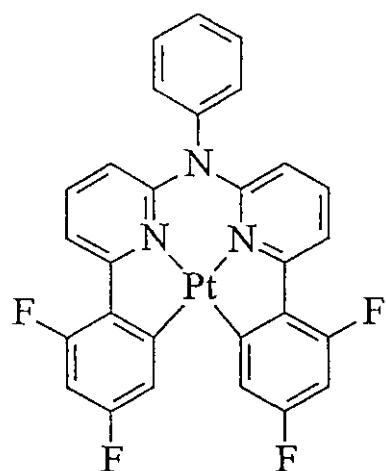
Z¹～Z⁵は、水素または独立に選択した置換基を表わすが、Z¹とZ²、Z²とZ³、Z³とZ⁴、Z⁴とZ⁵は、互いに合わさって環基を形成してもよい。

【0072】

本発明で用いるのに適した四座C,N-シクロメタル化リガンドを有するリン光発光体の具体例として、以下に示す化合物X、Y、Zがある。

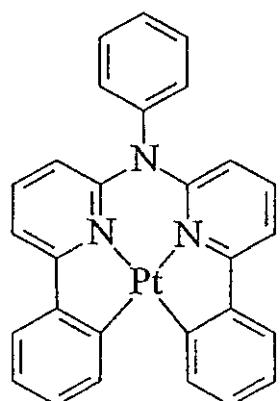
【0073】

【化 2 6】



化合物 X

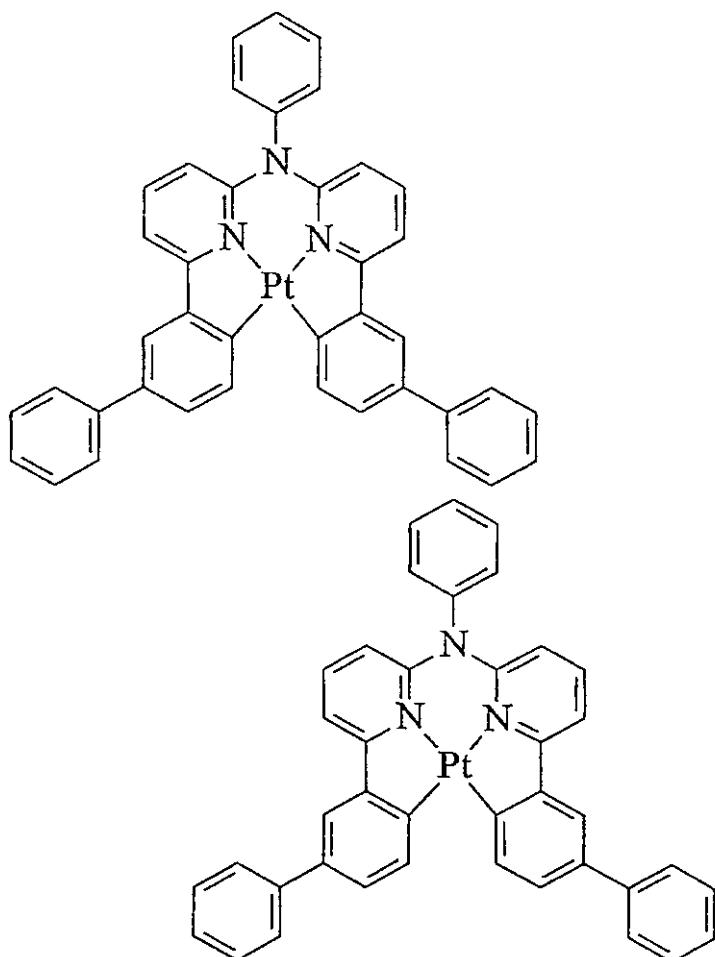
30



化合物 Y

【 0 0 7 4 】

【化27】



化合物Z

10

20

30

【0075】

四座C,N-シクロメタル化リガンドを有するリン光発光体は、適切な有機溶媒（例えば氷酢酸）の中で四座C,N-シクロメタル化リガンドを望ましい金属塩（例えば K_2PtCl_4 ）と反応させて四座C,N-シクロメタル化リガンドを有するリン光発光体を形成することによって合成できる。テトラアルキルアンモニウム塩（例えば塩化テトラブチルアンモニウム）を相間移動触媒として用いて反応を促進することができる。

【0076】

一般式（1）～（4）で表わされるC,N-シクロメタル化リン光材料の発光波長（色）は、主として錯体の最低エネルギー光遷移によって支配されているため、C,N-シクロメタル化リガンドとして何を選択するかによって決まる。例えば2-フェニル-ピリジナト-N,C²⁺錯体は、一般に緑色の光を出すのに対し、1-フェニル-イソキノリノラト-N,C²⁺錯体は、一般に赤色の光を出す。2つ以上のC,N-シクロメタル化リガンドを有する錯体の場合には、発光は、最も長い発光波長の性質を持つリガンドの発光になろう。発光波長は、C,N-シクロメタル化リガンド上の置換基の効果によってさらにシフトさせることができる。例えばN含有環A上の適切な位置で電子供与性基が置換されていたり、C含有環B上に電子求引性基があったりすると、置換されていないC,N-シクロメタル化リガンド錯体と比べて発光が青色側にシフトする傾向がある。一般式（1）において電子求引性がより強い一座アニオン性リガンドX,Yを選択しても、C,N-シクロメタル化リガンド錯体の発光が青色側にシフトする傾向がある。電子求引特性を有するモノアニオン性二座リガンドと、電子求引性置換基の両方をC含有環B上に備えた錯体の例として、ビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピ

40

50

リジナト-N,C²⁻)イリジウム(III)(ピコリネート)とビス(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C²⁻)イリジウム(III)(テトラキス(1-ピラゾリル)ボレート)がある。

【0077】

一般式(1)で表わされるリン光材料の中心にある金属原子は、m+n=3だとRhまたはIrであり、m+n=2だとPdまたはPtである。好ましい金属原子はIrまたはPtである。なぜならこれら金属原子は、第3遷移元素系列の元素で一般に得られるより強いスピノ-軌道結合相互作用のためにより大きなリン光量子収率を与える傾向があるからである。

【0078】

他のリン光材料として、C,N-シクロメタル化リガンドを含まないものが知られている。
マレオニトリルジチオレートと、Pt(II)、Ir(I)、Rh(I)のいずれかとのリン光錯体が報告
されている(C.E. Johnson他、J. Am. Chem. Soc.、第105巻、1795～1802ページ、1983年)
。Re(I)トリカルボニルジイミン錯体も強いリン光を出すことが知られている(M. Wrig
htonとD.L. Morse、J. Am. Chem. Soc.、第96巻、998～1003ページ、1974年；D.J. Stufk
ens、Comments Inorg. Chem.、第13巻、359～385ページ、1992年；V.W.W. Yam、Chem. Co
mmun.、2001年、789～796ページ)。シアノ・リガンドと、ビピリジル・リガンドまたは
フェナントロリン・リガンドとの組み合わせを含むOs(II)錯体もリン光を出すことがポリ
マーOLEDにおいて明らかにされている(Y. Ma他、Synthetic Metals、第94巻、245～248
ページ、1998年)。

10

【0079】

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

20

【0080】

有用なリン光材料のさらに別の例として、三価のランタニド(例えばTb³⁺、Eu³⁺)の配
位錯体がある(J. Kido他、Chem. Lett.、657ページ、1990年；J. Alloys and Compounds
、第192巻、30～33ページ、1993年；Jpn. J. Appl. Phys.、第35巻、L394～L396ページ、
1996年；Appl. Phys. Lett.、第65巻、2124ページ、1994年)。

30

【0081】

適切なリン光材料とその合成法に関する追加情報(その情報は、参考としてこの明細書
に組み込まれているものとする)を見いだすことができるには、アメリカ合衆国特許第6,
303,238 B1号、WO 00/57676、WO 00/70655、WO 01/41512 A1、アメリカ合衆国特許出願
公開2002/0182441 A1、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0017361 A1、アメリカ合衆国特許
出願公開2003/0072964 A1、アメリカ合衆国特許第6,413,656 B1号、アメリカ合衆国特許
第6,687,266 B1号、アメリカ合衆国特許出願公開2004/0086743 A1、アメリカ合衆国特許
出願公開2004/0121184 A1、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0059646 A1、アメリカ合衆
国特許出願公開2003/0054198A1、ヨーロッパ特許第1 239 526 A2号、ヨーロッパ特許第1
238 981 A2号、ヨーロッパ特許第1 244 155 A2号、アメリカ合衆国特許出願公開2002/010
0906 A1、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0068526 A1、アメリカ合衆国特許出願公開20
03/0068535 A1、日本国特開2003/073387A、日本国特開2003/073388A、アメリカ合衆国特
許第6,677,060 B2号、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0235712 A1、アメリカ合衆国特
許出願公開2004/0013905 A1、アメリカ合衆国特許第6,733,905 B2号、アメリカ合衆国特
許第6,780,528 B2号、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0040627 A1、日本国特開2003/05
9667A、日本国特開2003/073665A、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0121638 A1、ヨーロ
ッパ特許第1 371 708 A1号、アメリカ合衆国特許出願公開2003/010877 A1、WO 03/040256
A2、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0096138 A1、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0
173896 A1、アメリカ合衆国特許第6,670,645 B2号、アメリカ合衆国特許出願公開2004/00
68132 A1、WO 04/015025 A1、アメリカ合衆国特許出願公開2004/0072018 A1、アメリカ合
衆国特許出願公開2002/0134984 A1、WO 03/079737 A2、WO 04/020448 A1、WO 03/091355
A2、アメリカ合衆国特許出願シリアル番号第10/729,402号、アメリカ合衆国特許出願シリ
アル番号第10/729,712号、アメリカ合衆国特許出願シリアル番号第10/729,738号、アメリ
カ合衆国特許出願シリアル番号第10/729,238号、アメリカ合衆国特許第6,824,895 B1号、

40

50

アメリカ合衆国特許出願シリアル番号第10/729,207号、アメリカ合衆国特許出願シリアル番号第10/729,263号である。

【0082】

適切な実施態様

【0083】

リン光ドーパントは、C^N-シクロメタル化イリジウム錯体を選択することが好ましい。この明細書では、“C^N-シクロメタル化”という用語は、中心にある金属原子（すなわちイリジウム）に対し、金属-炭素結合と窒素原子への配位を通じて結合した二座リガンドを意味する。3つのC^N-シクロメタル化リガンドを有する化合物は、C^N-シクロメタル化リガンドが2つだけで残りの配位部位が他のタイプの補助リガンド（例えばアセチルアセトネートやシップ塩基（例えばピコリン酸からプロトンが除去されたもの））で占められている化合物よりもデバイスの動作安定性が優れている。トリス-C^N-シクロメタル化イリジウム錯体としては、面異性体または稜異性体が可能である。面異性体は稜異性体よりも発光の量子収率が大きいことがしばしば見いだされているため、通常は面異性体のほうが好まれる。トリス-C^N-シクロメタル化イリジウム錯体の一例はトリス(2-フェニル-ピリジナト-N^C-)イリジウム(III)であり、その立体図を面異性体(fac体)または稜異性体(mer体)としてすでに示した。

10

【0084】

これらトリスC^N-シクロメタル化イリジウムは、文献に記載されている方法に従って合成すること、またはジオール溶媒の中でハロゲン化イリジウム錯体を銀塩および過剰な有機シクロメタル化リガンドと反応させることによって合成することができる。

20

【0085】

本発明のC^N-シクロメタル化イリジウム錯体にとって特に有用なリガンドは、置換された2-フェニルキノリン、置換されていない2-フェニルキノリン、置換された1-フェニルイソキノリン、置換されていない1-フェニルイソキノリン、置換された3-フェニルイソキノリン、置換されていない3-フェニルイソキノリンである。

【0086】

トリス-C^N-シクロメタル化イリジウム錯体は、白金ポルフィリン錯体（例えば2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン白金(II)）や白金C^N-シクロメタル化錯体などを含む別のグループのリン光ドーパントよりも性能が優れている。なぜなら白金錯体は、ホスト材料の濃度に応じて互いに相互作用するか凝集する傾向が強く、さまざまな発光特性を示すからである。トリス-C^N-シクロメタル化イリジウム錯体は、一般に、発光の量子収率と短波長での発光の寿命も優れている。

30

【0087】

デバイスの一般的な構造

【0088】

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

40

【0089】

本発明をうまく実現することのできる有機層の構造が多数ある。OLEDにとっての必須の条件は、アノードと、カソードと、アノードとカソードの間に位置する有機発光層とが存在していることである。追加の層を使用することができ、それについて後でさらに詳しく説明する。

【0090】

本発明によれば、小分子デバイスのため特に有用な構成は、基板と、アノードと、正孔注入層と、正孔輸送層と、発光層と、正孔阻止層と、電子輸送層と、カソードからなる

50

。これらの層について以下に詳しく説明する。基板をカソードに隣接した位置にすることや、基板が実際にアノードまたはカソードを構成することも可能であることに注意されたい。アノードとカソードに挟まれた有機層を、便宜上、有機EL素子と呼ぶ。また、有機層を合計した厚さは、500nm未満であることが望ましい。

【0091】

本発明による典型的な構造を図1に示してある。これは小分子デバイスにおいて特に有用である。この構造は、基板101と、アノード103と、正孔注入層105と、正孔輸送層107と、発光層109と、エキシトンまたは正孔の阻止層110と、電子輸送層111と、カソード113を備えている。これらの層について以下に詳細に説明する。基板をカソードに隣接した位置にすることや、基板が実際にアノードまたはカソードを構成することも可能であることに注意されたい。アノードとカソードに挟まれた有機層を、便宜上、有機EL素子と呼ぶ。また、有機層を合計した厚さは、500nm未満であることが望ましい。

10

【0092】

OLEDのアノードとカソードは、導電体を通じて電圧／電流源に接続されている。OLEDは、アノードとカソードの間に、アノードがカソードと比べて正の電位となるように電圧を印加することによって動作する。正孔はアノードから有機EL素子に注入され、電子はカソードから有機EL素子に注入される。ACモードではACサイクル中にポテンシャル・バイアスが逆転して電流が流れないわずかな期間があるため、OLEDをACモードで動作させるとときにデバイスの安定性向上を実現できることがある。AC駆動のOLEDの一例が、アメリカ合衆国特許第5,552,678号に記載されている。

20

【0093】

本発明は、例えばアメリカ合衆国特許第5,703,436号と第6,337,492号に記載されているようないわゆる積層デバイス構造で使用することができる。

【0094】

基板

【0095】

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

30

【0096】

アノード

【0097】

エレクトロルミネッセンス光（EL）をアノードを通して見る場合には、アノードは、興味の対象となる光に対して透明か、実質的に透明である必要がある。本発明で用いられる透明なアノード用の一般的な材料は、インジウム-スズ酸化物（ITO）、インジウム-亜鉛酸化物（IZO）、スズ酸化物であるが、他の金属酸化物（例えばアルミニウムをドープした亜鉛酸化物、インジウムをドープした亜鉛酸化物、マグネシウム-インジウム酸化物、ニッケル-タンゲスタン酸化物）も可能である。これら酸化物に加え、金属窒化物（例え

40

50

ば窒化ガリウム)、金属セレン化物(例えばセレン化亜鉛)、金属硫化物(例えば硫化亜鉛)をアノードとして用いることができる。EL光をカソードだけを通して見るような用途では、アノードの透過特性は重要でなく、あらゆる導電性材料(透明なもの、不透明なもの、反射性のもの)を使用することができる。この用途での具体的な導電性材料としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金などがある。典型的なアノード用材料は、透光性であろうとそうでなかろうと、仕事関数が4.1eV以上である。望ましいアノード用材料は、一般に適切な任意の手段(例えば蒸着、スパッタリング、化学蒸着、電気化学的手段)で堆積させる。アノードは、よく知られているフォトリソグラフィ法を利用してパターニングすることができる。場合によっては、アノードを研磨した後に他の層を付着させて表面の粗さを小さくすることで、短絡を最少にすること、または反射性を大きくすることができます。

10

【0098】

カソード

【0099】

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

20

【0100】

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

30

【0101】

正孔注入層

【0102】

正孔注入層をアノードと正孔輸送層の間に設けることができる。正孔注入層は、後に続く有機層の膜形成能力を向上させ、正孔を正孔輸送層に容易に注入できるようにする機能を持つ。正孔注入層で使用するのに適した材料としては、アメリカ合衆国特許第4,720,43

40

50

2号に記載されているポルフィリン化合物や、アメリカ合衆国特許第6,208,075号に記載されているプラズマ堆積させたフルオロカーボン・ポリマーや、いくつかの芳香族アミン（例えばm-MTADATA（4,4',4"-トリス[（3-メチルフェニル）フェニルアミノ]トリフェニルアミン）などがある。有機ELデバイスにおいて有用であることが報告されている別の正孔注入材料は、ヨーロッパ特許第0 891 121 A1号と第1 029 909 A1号に記載されている。正孔注入層を本発明で用いることが好ましく、それはプラズマ堆積させたフルオロカーボン・ポリマーであることが望ましい。プラズマ堆積させたフルオロカーボン・ポリマーを含む正孔注入層の厚さは、0.2～200nmの範囲が可能であり、0.3～1.5nmの範囲であることが好ましい。

【0103】

10

電子輸送層

【0104】

同様に、カソードと発光層の間に電子輸送層が堆積されていると一般に好ましい。電子輸送特性を有する発光層の共同ホストは、アノードと発光層に挟まれた正孔輸送層の中に堆積された正孔輸送材料と同じでも異なっていてもよい。電子輸送層は、2種類以上の電子輸送化合物を、混合物として含むこと、または別々の層に分割して含むことができる。

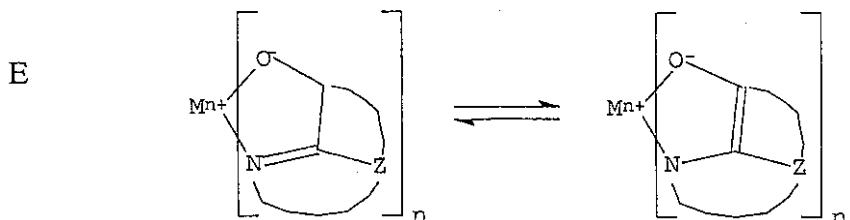
【0105】

本発明による有機ELデバイスの電子輸送層を構成するのに用いられる好ましい薄膜形成材料は、金属キレート化オキシノイド化合物であり、その中にはオキシンそのもの（一般に8キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリンとも呼ばれる）のキレートも含まれる。このような化合物は電子を注入して輸送するのを助け、高性能を示し、容易に薄膜の形態になる。ここで考慮するオキシノイド系化合物の例は、以下の一般式（E）を満たす化合物である。

20

【0106】

【化28】



30

ただし、

Mは金属を表わし；

nは1～4の整数であり；

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

40

【0107】

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

【0108】

Zは、縮合した少なくとも2つの芳香族環を持っていてそのうちの少なくとも一方はアゾール環またはアジン環である複素環の核を完成させる。必要な場合には、必要なその2つ

50

の環に追加の環（例えば脂肪族環と芳香族環の両方）を縮合させることができる。機能の向上なしに分子が大きくなることを避けるため、環の原子数は、通常は18個以下に維持する。

【0109】

有用なキレート化オキシノイド系化合物の代表例としては、以下のものがある。

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

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

CO-3：ビス[ベンゾ{f}-8-キノリノラト]亜鉛(II)

CO-4：ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III) 10

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

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

CO-7：リチウムオキシン [別名、(8-キノリノラト)リチウム(I)]

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

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

【0110】

電子輸送層で用いるのに適した他の電子輸送材料は、上記の一般式(1)で表わされるアルミニウム錯体である。この錯体は、本発明で共同ホストとして使用される化合物でもある。

【0111】

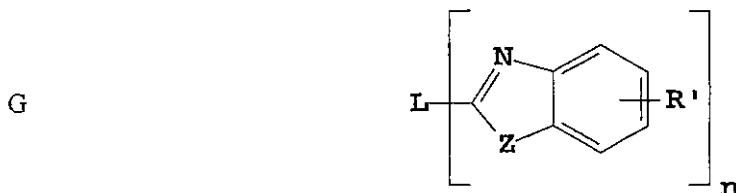
電子輸送層で用いるのに適した他の電子輸送材料として、アメリカ合衆国特許第4,356,429号に開示されているさまざまなブタジエン誘導体と、アメリカ合衆国特許第4,539,507号に記載されているさまざまな複素環式蛍光剤がある。一般式(G)を満たすベンズアゾールも有用な電子輸送材料である。トリアジンとオキサジアゾールも電子輸送材料として有用であることが知られている。

【0112】

【化29】

20

30



ただし、

nは3~8の整数であり；

Zは、O、NR、Sのいずれかであり；

RとR'は、独立に、水素；1~24個の炭素原子を有するアルキル（例えばプロピル、t-ブチル、ヘプチルなど）；5~20個の炭素原子を有するアリールまたはヘテロ原子で置換されたアリール（例えばフェニル、ナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、ならびに他の複素環式系）；八口（例えばクロロ、フルオロ）；芳香族縮合環を完成させるのに必要な原子のいずれかであり；

Lは、アルキル、アリール、置換されたアルキル、置換されたアリールのいずれかを含んでいる結合単位であり、複数のベンズアゾールを互いに共役または非共役に結合させる。有用なベンズアゾールの一例は、以下に示す2,2',2"--(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール] (TPBI) であり、Shiらのアメリカ合衆国特許第5,766,77

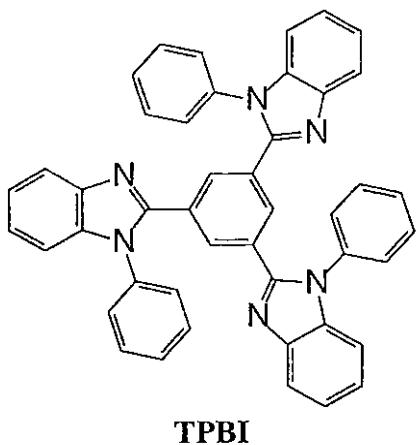
40

50

9号に記載されている。

〔 0 1 1 3 〕

【化 3 0】



10

20

30

40

50

[0 1 1 4]

電子輸送層に対して、または電子輸送層のうちでカソードに隣接している一部に対してアルカリ金属をさらにドープして電子注入障壁を低くし、その結果としてデバイスの駆動電圧を下げることができる。この目的に合ったアルカリ金属として、リチウムやセシウムなどがある。

【 0 1 1 5 】

正孔阻止層と電子輸送層の両方を用いる場合、電子が電子輸送層から正孔阻止層へと容易に移動できねばならない。したがって電子輸送層の電子の親和性は、正孔阻止層の電子の親和性よりもはるかに大きくなつてはならない。電子輸送層の電子の親和性は、正孔阻止層の電子の親和性よりも小さいこと、又は約0.2eV以上超えないことが好ましい。電子輸送層を使用する場合には、その厚さは2~100nmにすることができ、5~50nmであることが好ましい。

[0 1 1 6]

阴止崩

[0 1 1 7]

本発明のOLEDデバイスは、適切な共同ホストと輸送材料に加え、少なくとも1つの正孔阻止層または電子阻止層、および／またはエキシトン阻止層も備えていて、エキシトンまたは電子-正孔再結合中心が、共同ホストとリン光材料を含む発光層に限定されるようになることができる。一実施態様では、そのような阻止層を、電子輸送層と発光層の間に配置することになる。この場合、阻止層のイオン化ポテンシャルは、正孔がホストから電子輸送層へ移動しようとするとエネルギー障壁が存在している一方で、電子の親和性は、電子が、電子輸送層から、ホストとリン光材料を含む発光層へとより容易に移動できるようなものである必要がある。さらに、阻止材料の三重項エネルギーはリン光材料の三重項エネルギーよりも大きいことが望ましいが、絶対にそうでなければならないわけではない。適切な正孔阻止材料は、WO 00/70655 A2とWO 01/93642 A1に記載されている。有用な材料を2つ例示すると、パソクプロイン(BCP)とビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)(BAIQ)である。上記の一般式(1)で表わされる別のアルミニウム錯体も、電子輸送層と発光層の間に有用な阻止層として機能する。阻止層として有用な他の金属錯体は、アメリカ合衆国特許出願公開2003/0068528に記載されている。アメリカ合衆国特許出願公開2003/0175553 A1には、正孔輸送層と発光層の間に堆積された電子／エキシトン阻止層でfac-トリス(1-フェニルピラゾラト-N,C2)イリジウム(

III) (Irppz) を使用することが記載されている。阻止層を用いる場合、その厚さは2~10nmにすることができるが、5~10nmであることが好ましい。

【0118】

上記の有機材料は、その有機材料の形態に適した任意の方法で堆積させることができることが好ましい。小分子の場合、昇華または蒸発を通じてうまく堆積するが、他の手段（例えば溶媒からのコーティング。そのとき、場合によっては結合剤も用いて膜の形成を改善する）で堆積させることもできる。材料がポリマーである場合には、溶媒堆積が通常は好ましい。昇華によって堆積させる材料は、タンタル材料からなることの多い昇華用“ポート”から気化させること（例えばアメリカ合衆国特許第6,237,529号に記載されている）や、まず最初にドナー・シートにコーティングし、次いで基板のより近くで昇華させることができる。混合材料からなる層では、別々の昇華用ポートを用いること、または材料をあらかじめ混合し、単一のポートまたはドナー・シートからコーティングすることができる。パターニングした堆積は、シャドウ・マスク、一体化シャドウ・マスク（アメリカ合衆国特許第5,294,870号）、ドナー・シートからの空間的に限定された染料熱転写（アメリカ合衆国特許第5,688,551号、第5,851,709号、第6,066,357号）、インクジェット法（アメリカ合衆国特許第6,066,357号）を利用して実現することができる。

10

【0119】

封止

【0120】

たいていのOLEDデバイスは、水分と酸素の一方または両方に敏感であるため、一般に不活性雰囲気（例えば窒素やアルゴン）中で、乾燥剤（例えばアルミナ、ボーキサイト、硫酸カルシウム、粘土、シリカゲル、ゼオライト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、ハロゲン化金属、過塩素酸塩）とともに密封される。封止と乾燥のための方法としては、アメリカ合衆国特許第6,226,890号に記載されている方法などがある。さらに、障壁層（例えばシリコン酸化物、テフロン（登録商標））や、交互に積層された無機層／ポリマー層が、封止法として知られている。本発明に従って構成したOLEDでは、これらのうちのどの密封法または封止法と乾燥法を用いてもよい。

20

【0121】

光学的最適化

【0122】

本発明のOLEDデバイスでは、発光特性の向上を望むのであれば、公知のさまざまな光学的効果を利用することが可能である。例示すると、層の厚さを最適化して光の透過を最大にすること、誘電体ミラー構造を設けること、反射性電極の代わりに光吸収性電極にすること、グレア防止または反射防止のコーティングをディスプレイの表面に設けること、偏光媒体をディスプレイの表面に設けること、カラー・フィルタ、中性フィルタ、カラー変換フィルタをディスプレイの表面に設けることなどがある。フィルタ、偏光装置、グレア防止用または反射防止用コーティングを、カバーの上に、またはカバーの一部として特別に設けることができる。

30

【0123】

他の有用な有機層とデバイスの構造

40

【0124】

リン光材料を用いたOLEDデバイスは、電子-正孔再結合イベントとその結果得られるエキシトンを、ホスト材料とリン光材料を含む発光層109に制限するのを助けるため、発光層109のアノード側に隣接して位置するエキシトン阻止層を備えることができる。エキシトン阻止層は、同時係属中の弁理士ドケット87230AEK（参考としてその内容はこの明細書に組み込まれているものとする）の中にKondakovaとYoungが記載しているある種の正孔輸送材料を含むことができる。

【0125】

層109~111を場合によってはまとめて单一の層にし、発光と電子輸送の両方をサポートする機能を担わせることができる場合がある。層110と111もまとめて单一の層にし、正孔

50

またはエキシトンを阻止する機能を果たすとともに、電子輸送をサポートするようになります。発光材料を正孔輸送層107に含めることも従来技術で知られている。その場合、正孔輸送材料がホストとして機能する。多数の材料を1つ以上の層に添加し、例えば青色発光材料と黄色発光材料、またはシアン色発光材料と赤色発光材料、または赤色発光材料と緑色発光材料と青色発光材料を組み合わせて白色発光OLEDを作ることができる。白色発光デバイスは、例えば、ヨーロッパ特許第1 187 235号、アメリカ合衆国特許出願公開2002/0025419、ヨーロッパ特許第1 182 244号、アメリカ合衆国特許第5,683,823号、第5,503,910号、第5,405,709号、第5,283,182号に記載されている。着色光を出させるため適切なフィルタを白色発光デバイスに取り付けることができる。

【0126】

10

本発明は、例えばアメリカ合衆国特許第5,703,436号と第6,337,492号に記載されているようないわゆる積層デバイス構造で使用することができる。

【0127】

有機層の堆積

【0128】

上記の有機材料は、その有機材料の形態に適した任意の方法で堆積させることができます。小分子の場合、昇華または蒸発を通じてうまく堆積するが、他の手段（例えば溶媒からのコーティング。そのとき、場合によっては結合剤も用いて膜の形成を改善する）で堆積させることもできる。材料がポリマーである場合には、溶媒堆積が通常は好ましい。昇華によって堆積させる材料は、タンタル材料からなることの多い昇華用“ポート”から気化させること（例えばアメリカ合衆国特許第6,237,529号に記載されている）や、まず最初にドナー・シートにコーティングし、次いで基板のより近くで昇華させることができる。混合材料からなる層では、別々の昇華用ポートを用いること、または材料をあらかじめ混合し、単一のポートまたはドナー・シートからコーティングすることができる。パターンングした堆積は、シャドウ・マスク、一体化シャドウ・マスク（アメリカ合衆国特許第5,294,870号）、ドナー・シートからの空間的に限定された染料熱転写（アメリカ合衆国特許第5,688,551号、第5,851,709号、第6,066,357号）、インクジェット法（アメリカ合衆国特許第6,066,357号）を利用して実現することができる。

20

【0129】

封止

30

【0130】

たいていのOLEDデバイスは、水分と酸素の一方または両方に敏感であるため、一般に不活性雰囲気（例えば窒素やアルゴン）中で、乾燥剤（例えばアルミナ、ボーキサイト、硫酸カルシウム、粘土、シリカゲル、ゼオライト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、ハロゲン化金属、過塩素酸塩）とともに密封される。封止と乾燥のための方法としては、アメリカ合衆国特許第6,226,890号に記載されている方法などがある。さらに、障壁層（例えばシリコン酸化物、テフロン（登録商標））や、交互に積層された無機層／ポリマー層が、封止法として知られている。本発明に従って構成したOLEDでは、これらのうちのどの密封法または封止法と乾燥法を用いてもよい。

40

【0131】

光学的最適化

【0132】

本発明のOLEDデバイスでは、発光特性の向上を望むのであれば、公知のさまざまな光学的効果を利用することが可能である。例示すると、層の厚さを最適化して光の透過を最大にすること、誘電体ミラー構造を設けること、反射性電極の代わりに光吸収性電極にすること、グレア防止または反射防止のコーティングをディスプレイの表面に設けること、偏光媒体をディスプレイの表面に設けること、カラー・フィルタ、中性フィルタ、カラー変換フィルタをディスプレイの表面に設けることなどがある。フィルタ、偏光装置、グレア防止用または反射防止用コーティングを、カバーの上に、またはカバーの一部として特別に設けることができる。

50

【0133】

本発明の実施態様は、より大きな輝度収率と電力効率といった優れた特徴を提供することができる。本発明で有用な有機金属化合物の実施態様は、広い範囲の色相を提供することができる。その中には、(マルチカラー・ディスプレイを提供するため、直接に、またはフィルタを通して)白色光を発光させるのに役立つ色相も含まれる。

【0134】

本発明とその利点は、以下の実施例によってさらによく理解できよう。

【実施例】

【0135】

例1：三重項エネルギーの測定

10

【0136】

通常、室温では、一重項励起状態からの蛍光発光が、アルミニウム・オキシノイド系化合物の発光スペクトルの大半を占めている。しかし遅延発光法により、三重項励起状態からのリン光発光スペクトルを蛍光スペクトルから時間分解することができる。なぜなら蛍光の寿命は一般に1~10ナノ秒であるのに対し、リン光の寿命はそれよりもかなり長いからである。リン光発光は一般に量子収率が非常に低いため、非常に感度のよい検出法で低温において最もよく観察される。そこで三重項エネルギーを、高エネルギーの出所であるリン光スペクトルから取得する。以下の表には、ヨードベンゼンの凍結混合物の中で多数のアルミニウム・オキシノイド錯体に関して7Kにおいて遅延発光法で測定した三重項エネルギーが掲載されている。

20

【0137】

表2：本発明の実施例に関する典型的な三重項エネルギー

【表2】

| 化合物 | Eg (T)、eV |
|-------|-----------|
| BAlq | 2.36 |
| INV-1 | 2.37 |
| INV-2 | 2.46 |
| INV-7 | 2.36 |
| INV-8 | 2.46 |
| Alq | 2.19 |

30

【0138】

表2から、芳香族オキシ基を含む第3のリガンドを有するアルミニウムビス(2置換)オキシノイド化合物は、Alqよりも大きな三重項エネルギーを持つことがわかる。さらに、2置換オキシノイド・リガンドと芳香族オキシ基を化合物INV-7およびINV-8のように選択すると、他の化合物よりも三重項エネルギーをさらに大きくできることがわかる。

【0139】

例2：INV-1とNPBからなる共同ホストとドーパント2

40

【0140】

本発明の条件を満たすELデバイスを以下のようにして構成した。

【0141】

アノードとしてインジウム-スズ酸化物(ITO)を85nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中で rinsing し、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0142】

a) CHF₃をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン(CF_x)からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

【0143】

50

b) 次に、N,N'-ジ-1-ナフタレンイル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる厚さが150nmの正孔輸送層(HTL)を、抵抗器で加熱したタンタル・ポートから蒸着した。

【0144】

c) 次に、正孔輸送層の上に、共同ホスト(INV-1とNPB(15質量%))とドーパント2(それぞれ6質量%と8質量%)からなる厚さ35nmのLELを堆積させた。これらの材料は、グラファイト・ポートから蒸発させた。

【0145】

d) 次に、LELの上に厚さ10nmのINV-1からなる正孔阻止層を堆積させた。この材料もグラファイト・ポートから蒸発させた。

10

【0146】

e) 次に、正孔阻止層の上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq₃)からなる厚さ40nmの電子輸送層(ETL)を堆積させた。この材料も、グラファイト・ポートから蒸発させた。

【0147】

f) Alq₃層の上に、体積比が10:1のMgとAgで形成した厚さ220nmのカソードを堆積させた。

【0148】

上記の順番でELデバイスの堆積が完了した。次に、このデバイスを周囲の環境から保護するため、乾燥グローブ・ボックスの中で乾燥剤とともに密封した。

20

【0149】

このようにして形成したセルの効率(輝度収率の形態)、色、駆動電圧を調べた。その結果を表3に示してある。

【0150】

表3. LELに含まれる共同ホストの1成分としてのINV-1の評価

【表3】

| サンプル | INV-1 Wt% | NPB Wt% | ドーパント2 Wt% | 色 CIEx, y* | 効率 (cd/A)* | 駆動電圧 (V)* | 効率 向上率% 対Comp-1 | 駆動電圧 低下率% 対Comp-1 |
|----------|--------------|------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-----------------------|-------------------------|
| Comp-1 | 92 | 0 | 8 | 0.671, 0.328 | 5.69 | 13.3 | - | - |
| Inv Ex-1 | 81 | 15 | 6 | 0.661, 0.331 | 9.37 | 12.3 | 65 | 8 |
| Inv Ex-2 | 77 | 15 | 8 | 0.670, 0.328 | 8.26 | 11.6 | 45 | 13 |

30

*20mA/cm²という一定電流で測定

【0151】

本発明の例(Inv Ex)1と2を比較例1と比較することで、ドーパント(例えばドーパント2)を含む共同ホスト系としてINV-1などの材料をNPBとともに使用することの利点がわかる。この共同ホスト系は、単一のホスト(INV-1)であるComp-1と比較して、駆動電圧をそれぞれ8%と13%低下させると同時に、効率を65%と45%増大させる。これはすべて、色度を顕著に損なうことなく実現される。本発明により、有利な特徴をいくつか持ったデバイスが提供される。

40

【0152】

デバイスの例3~6

【0153】

本発明の条件を満たすELデバイス(例3)を以下のようにして構成した。

【0154】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物(ITO)を85nmの厚さにコーティングしたガ

50

ラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリーンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

【0155】

2. CHF_3 をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン(CF_x)からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

【0156】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる厚さが115nmの正孔輸送層(HTL)を、抵抗器で加熱したタンタル・ポートから蒸着した。

10

【0157】

4. 次に、正孔輸送層の上に、厚さ35nmの発光層(LEL)を堆積させた。このLELは、電子輸送共同ホストとしてのINV-1と、LEL中に全共同ホスト材料の15質量%の濃度で存在する正孔輸送共同ホストとしてのNPBと、全共同ホスト材料の4質量%の濃度で存在するリン光発光体としてのドーパント12の混合物からなる。これらの材料も、タンタル・ポートから蒸発させた。

【0158】

5. 次に、厚さ10nmのINV-1からなる正孔阻止層(HBL)を別のタンタル・ポートから蒸発させた。

20

【0159】

6. 次に、正孔阻止層の上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq)からなる厚さ40nmの電子輸送層(ETL)を堆積させた。この材料も、タンタル・ポートから蒸発させた。

【0160】

7. Alq層の上に、体積比が10:1のMgとAgで形成した厚さ220nmのカソードを堆積させた。

【0161】

上記の順番でELデバイスの堆積が完了した。したがってデバイスの例3は、以下の層構造を有する：ITO | CF_x (1nm) | NPB (115nm) | (INV-1+15質量%NPB)+4質量%ドーパント12 (35nm) | INV-1 (10nm) | Alq (40nm) | Mg : Ag (220nm)。

30

【0162】

本発明の条件を満たすELデバイス(例4)を例3と同様にして構成したが、ドーパント12の代わりにドーパント13と同じ濃度で使用した点が異なっている。

【0163】

本発明の条件を満たすELデバイス(例5)を例3と同様にして構成したが、ドーパント12の代わりにドーパント14と同じ濃度で使用した点が異なっている。

【0164】

本発明の条件を満たすELデバイス(例6)を例3と同様にして構成したが、ドーパント12の代わりにドーパント15と同じ濃度で使用した点が異なっている。

40

【0165】

次に、このデバイスを周囲の環境から保護するため、乾燥グローブ・ボックスの中で乾燥剤とともに密封した。

【0166】

このようにして形成したセルを20mA/cm²の電流密度で動作させ、効率と色を調べた。その結果を、輝度収率およびCIE(国際照明委員会)座標として表4に示してある。

【0167】

表4. ELデバイスの例3～6の評価結果

【表4】

| 例 | 輝度収率 (cd/A) | 電圧 (V) | CIE _x | CIE _y |
|---|----------------|-----------|------------------|------------------|
| 3 | 9.48 | 11.3 | 0.645 | 0.342 |
| 4 | 7.89 | 11.0 | 0.662 | 0.334 |
| 5 | 8.12 | 11.0 | 0.664 | 0.332 |
| 6 | 8.88 | 11.7 | 0.649 | 0.340 |

10

【0168】

デバイスの例7

【0169】

本発明の条件を満たすELデバイス(例7)を以下のようにして構成した。

【0170】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物(ITO)を85nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリーンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

20

【0171】

2. CHF₃をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン(CF_x)からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

【0172】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる厚さが115nmの正孔輸送層(HTL)を、抵抗器で加熱したタンタル・ポートから蒸着した。

【0173】

4. 次に、正孔輸送層の上に、厚さ35nmの発光層(LEL)を堆積させた。このLELは、電子輸送共同ホストとしてのINV-24と、LEL中に全共同ホスト材料の15質量%の濃度で存在する正孔輸送共同ホストとしてのNPBと、全共同ホスト材料の4質量%の濃度で存在するリソ光発光体としてのドーパント2の混合物からなる。これらの材料も、タンタル・ポートから蒸発させた。

30

【0174】

5. 次に、厚さ10nmのINV-24からなる正孔阻止層(HBL)を別のタンタル・ポートから蒸発させた。

【0175】

6. 次に、正孔阻止層の上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq)からなる厚さ40nmの電子輸送層(ETL)を堆積させた。この材料も、タンタル・ポートから蒸発させた。

40

【0176】

7. Alq層の上に、体積比が10:1のMgとAgで形成した厚さ220nmのカソードを堆積させた。

【0177】

上記の順番でELデバイスの堆積が完了した。したがってデバイスの例7は、以下の層構造を有する：ITO | CF_x (1nm) | NPB (115nm) | (INV-24+15質量%NPB)+4質量%ドーパント2 (35nm) | INV-24 (10nm) | Alq (40nm) | Mg : Ag (220nm)。

【0178】

次に、このデバイスを周囲の環境から保護するため、乾燥グローブ・ボックスの中で乾燥剤とともに密封した。

50

【0179】

このようにして形成したセルを20mA/cm²の電流密度で動作させ、効率と色を調べた。その結果を、輝度収率およびCIE(国際照明委員会)座標として表5に示してある。

【0180】

表5. ELデバイスの例7の評価結果

【表5】

| 例 | 輝度収率 (cd/A) | 電圧 (V) | CIE _x | CIE _y |
|---|----------------|-----------|------------------|------------------|
| 7 | 7.40 | 11.1 | 0.652 | 0.340 |

10

【0181】

デバイスの例8

【0182】

本発明の条件を満たすELデバイス(例8)を以下のようにして構成した。

【0183】

1. アノードとしてインジウム-スズ酸化物(ITO)を85nmの厚さにコーティングしたガラス基板に対し、市販の洗剤の中で超音波処理し、脱イオン水の中でリーンスし、トルエン蒸気の中で脱脂し、酸素プラズマに1分間にわたって曝露するという操作を順番に実施した。

20

【0184】

2. CHF₃をプラズマ支援堆積させることにより、ITOの上に厚さ1nmのフルオロカーボン(CF_x)からなる正孔注入層(HIL)を堆積させた。

【0185】

3. 次に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPB)からなる厚さが115nmの正孔輸送層(HTL)を、抵抗器で加熱したタンタル・ポートから蒸着した。

【0186】

4. 次に、正孔輸送層の上に、厚さ35nmの発光層(LEL)を堆積させた。このLELは、電子輸送共同ホストとしてのINV-2と、LEL中に全共同ホスト材料の15質量%の濃度で存在する正孔輸送共同ホストとしてのNPBと、全共同ホスト材料の6質量%の濃度で存在するリン光発光体としてのドーパント3の混合物からなる。これらの材料も、タンタル・ポートから蒸発させた。

30

【0187】

5. 次に、厚さ10nmのINV-2からなる正孔阻止層(HBL)を別のタンタル・ポートから蒸発させた。

【0188】

6. 次に、正孔阻止層の上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq)からなる厚さ40nmの電子輸送層(ETL)を堆積させた。この材料も、タンタル・ポートから蒸発させた。

40

【0189】

7. Alq層の上に、体積比が10:1のMgとAgで形成した厚さ220nmのカソードを堆積させた。

【0190】

上記の順番でELデバイスの堆積が完了した。したがってデバイスの例8は、以下の層構造を有する：ITO | CF_x (1nm) | NPB (115nm) | (INV-2+15質量%NPB)+6質量%ドーパント3 (35nm) | INV-2 (10nm) | Alq (40nm) | Mg : Ag (220nm)。

【0191】

50

次に、このデバイスを周囲の環境から保護するため、乾燥グローブ・ボックスの中で乾燥剤とともに密封した。

【0192】

このようにして形成したセルを $2\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で動作させ、効率と色を調べた。その結果を、輝度収率およびCIE(国際照明委員会)座標として表6に示してある。

【0193】

表6. ELデバイスの例8の評価結果

【表6】

10

| 例 | 輝度収率 (cd/A) | 電圧 (V) | CIE _x | CIE _y |
|---|----------------|-----------|------------------|------------------|
| 8 | 16.3 | 7.97 | 0.54 | 0.45 |

【0194】

この明細書で言及した特許文献と刊行物の全内容は、参考としてこの明細書に組み込まれているものとする。本発明をいくつかの好ましい実施態様を特に参照して詳細に説明してきたが、本発明の精神と範囲を外れることなくさまざまな変更や修正を施しうることが理解されよう。

20

【図面の簡単な説明】

【0195】

【図1】本発明を使用できる典型的なOLEDデバイスの概略断面図である。

【図2】BAIqとINV-1の加水分解安定性をUV/可視光で調べた結果を示すグラフである。

【符号の説明】

【0196】

- 101 基板
- 103 アノード
- 105 正孔注入層(HIL)
- 107 正孔輸送層(HTL)
- 109 発光層(LEL)
- 110 正孔阻止層(HBL)
- 111 電子輸送層(ETL)
- 113 カソード

30

【図 1】

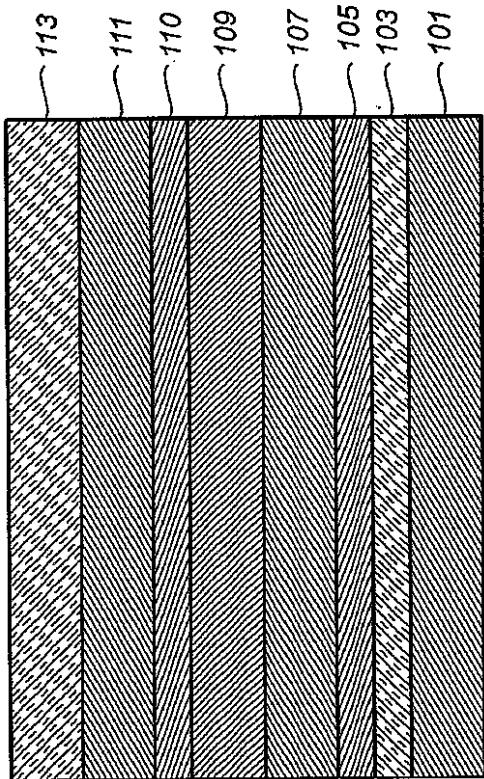
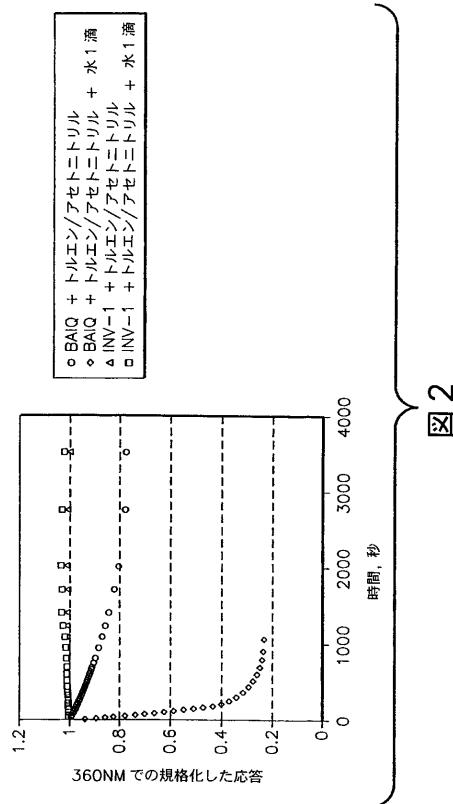


FIG. 1

【図 2】



【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No PCT/US2005/031818 | | | | | | | | | |
|---|--|--|------------|--|-----------------------|---|--|------|---|--|------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/06 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) C09K 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, CHEM ABS Data | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 534 510 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 31 March 1993 (1993-03-31) Compounds 2,3,5,6,8-19,21-23,26,27 claim 1</td> <td style="padding: 2px;">1-27</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 579 151 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 19 January 1994 (1994-01-19) claims 1,4</td> <td style="padding: 2px;">1-27</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | EP 0 534 510 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 31 March 1993 (1993-03-31) Compounds 2,3,5,6,8-19,21-23,26,27 claim 1 | 1-27 | X | EP 0 579 151 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 19 January 1994 (1994-01-19) claims 1,4 | 1-27 |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | |
| X | EP 0 534 510 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 31 March 1993 (1993-03-31) Compounds 2,3,5,6,8-19,21-23,26,27 claim 1 | 1-27 | | | | | | | | | |
| X | EP 0 579 151 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 19 January 1994 (1994-01-19) claims 1,4 | 1-27 | | | | | | | | | |
| <input 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 | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 16 January 2006 | | Date of mailing of the International search report 25/01/2006 | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Saldamli, S | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2005/031818

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| EP 0534510 | A 31-03-1993 | AT CA DE DE JP JP US | 111673 T 2074920 A1 69200411 D1 69200411 T2 3215510 B2 5198378 A 5150006 A | 15-09-1994 02-02-1993 20-10-1994 04-05-1995 09-10-2001 06-08-1993 22-09-1992 |
| EP 0579151 | A 19-01-1994 | DE DE JP JP US | 69305262 D1 69305262 T2 3445315 B2 6172751 A 5484922 A | 14-11-1996 30-04-1997 08-09-2003 21-06-1994 16-01-1996 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,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,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,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,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,L,S,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 プラウン , クリストファー タイラー

アメリカ合衆国 , ニューヨーク 14620 , ロチェスター , クロスマン テラス 240

(72)発明者 ディートン , ジョセフ チャールズ

アメリカ合衆国 , ニューヨーク 14617 , ロチェスター , ノブ ヒル 37

(72)発明者 ブレイス , ディビッド ウィリアム

アメリカ合衆国 , ニューヨーク 14580 , ウェブスター , ヤードリー コート 638

(72)発明者 コンダコバ , マリナ エドゥアルドブナ

アメリカ合衆国 , ニューヨーク 14476 , ケンダル , ノーウェイ ハイツ 17125

(72)発明者 フォ , ショウクアン

アメリカ合衆国 , ニューヨーク 14580 , ウェブスター , ディアハースト レーン 119

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC06 CC21 CC45 DD53 DD58 DD64 DD67 DD68

DD69 FF13 FF19