

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5222397号
(P5222397)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

B

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/22

B

H01L 51/42 (2006.01)

H05B 33/22

D

H05B 33/10

HO1L 31/04

D

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2011-510821 (P2011-510821)

(86) (22) 出願日

平成21年5月18日 (2009.5.18)

(65) 公表番号

特表2011-522406 (P2011-522406A)

(43) 公表日

平成23年7月28日 (2011.7.28)

(86) 国際出願番号

PCT/DE2009/000701

(87) 国際公開番号

W02009/143807

(87) 国際公開日

平成21年12月3日 (2009.12.3)

審査請求日

平成24年4月20日 (2012.4.20)

(31) 優先権主張番号

102008025920.9

(32) 優先日

平成20年5月30日 (2008.5.30)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(31) 優先権主張番号

102008039361.4

(32) 優先日

平成20年8月22日 (2008.8.22)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(73) 特許権者 599133716

オスラム オプト セミコンダクターズ
ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ
ル ハフツングOsram Opto Semiconduc
tors GmbHドイツ連邦共和国、93055 レーゲン
スブルグ、ライプニッツシュトラーゼ 4Leibnizstrasse 4, D
-93055 Regensburg,
Germany

(74) 代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板、第1の電極、少なくとも1つの有機機能層、および、第2の電極を含む電子デバイスにおいて、

前記有機機能層は、前記第1の電極と前記第2の電極とのあいだに配置されており、かつ、少なくとも、第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料を含み、ここで、

前記第3のマトリクス材料は、前記第1のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOおよび前記第2のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOよりもエネルギーの低い最低非占有分子軌道LUMOを有しており、

前記第2のマトリクス材料は、前記第1のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOおよび前記第3のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOよりもエネルギーの高い最高占有分子軌道HOMOを有しており、

前記有機機能層は少なくとも1つの発光材料をドープされた発光層であることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 2】

前記第1のマトリクス材料は、前記第2のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOおよび前記第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOよりもエネルギーの高い最低非占有分子軌道LUMOと、前記第2のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOおよび前記第3のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOよりもエネルギーの低い最高

占有分子軌道 HOMO を有している、請求項 1 記載の電子デバイス。

【請求項 3】

前記第 2 のマトリクス材料は、前記第 3 のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO よりもエネルギーの高い最低非占有分子軌道 LUMO と、前記第 3 のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO よりもエネルギーの高い最高占有分子軌道 HOMO とを有している、請求項 2 記載の電子デバイス。

【請求項 4】

前記第 1 のマトリクス材料は前記第 2 のマトリクス材料および前記第 3 のマトリクス材料の電荷担体移動度よりも小さい電荷担体移動度を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

10

【請求項 5】

前記第 2 のマトリクス材料は正孔輸送材料を含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

【請求項 6】

前記第 3 のマトリクス材料は電子輸送材料を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

【請求項 7】

前記有機機能層は、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、正孔注入層、電子注入層および中間層を含むグループから選択される、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

20

【請求項 8】

前記発光層の前記発光材料は 10 重量 % 以下の濃度を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

【請求項 9】

前記発光材料の前記濃度は前記発光層内で所定の勾配を有する、請求項 8 記載の電子デバイス。

【請求項 10】

前記発光材料は、前記第 1 のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO および前記第 2 のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO および前記第 3 のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO よりもエネルギーの低い最低非占有分子軌道 LUMO と、前記第 1 のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO および前記第 2 のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO および前記第 3 のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO よりもエネルギーの高い最高占有分子軌道 HOMO とを有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

30

【請求項 11】

当該の電子デバイスが光形成装置として構成されている、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

【請求項 12】

当該の電子デバイスが、有機光形成装置として構成されている、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の電子デバイス。

40

【請求項 13】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の電子デバイスを製造するための電子デバイスの製造方法であって、

A) 基板を設けるステップ、

B) 第 1 の電極および第 2 の電極を設けるステップ、および

C) 前記第 1 の電極と前記第 2 の電極とのあいだに少なくとも 1 つの有機機能層を配置するステップ

を有しており、

前記ステップ C) で、少なくとも、第 1 のマトリクス材料、第 2 のマトリクス材料および第 3 のマトリクス材料を同時に被着する

50

ことを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項 1 4】

前記ステップ C) で、前記第 1 のマトリクス材料、前記第 2 のマトリクス材料および前記第 3 のマトリクス材料を蒸着法により被着する、請求項 1 3 記載の電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電子デバイスおよびこの電子デバイスの製造方法に関する。なお、本願は、
獨国出願第 102008025920 . 9 号および獨国出願第 102008039361
. 4 号の開示内容に関連し、これらの出願の優先権を主張するものである。 10

【0 0 0 2】

電子デバイス、例えば有機発光ダイオード O L E D は、複数の有機機能層の列から成る。
ここで、発光層は発光分子のドープされたマトリクス材料を含む。発光層では電子および正孔の再結合によって励起子が形成され、発光が生じる。高効率の電子デバイスを得るには、発光層内を輸送される電子と正孔との比が重要である。輸送される電子と正孔との比の補償されていないと、電子デバイスの光効率が低下する。

【0 0 0 3】

したがって、本発明の課題は、有機層内の電荷担体のバランスひいては電荷担体の輸送を改善し、高効率の電子デバイスを提供することである。また、本発明はこうした電子デバイスの製造方法を提供することも課題としている。これらの課題は、請求項 1 記載の特徴を有する電子デバイス、および、請求項 1 2 記載の特徴を有する電子デバイスの製造方法により達成される。本発明の電子デバイスおよび電子デバイスの製造方法の実施形態は従属請求項に記載されている。 20

【0 0 0 4】

本発明は、基板、第 1 の電極、少なくとも 1 つの有機機能層、および、第 2 の電極を含む電子デバイスに関しており、ここで、有機機能層は、第 1 の電極と第 2 の電極とのあいだに配置されている。例えば、第 1 の電極は基板上に配置され、有機機能層は第 1 の電極の上に配置され、第 2 の電極は有機機能層の上に配置される。有機機能層は、少なくとも、第 1 のマトリクス材料、第 2 のマトリクス材料および第 3 のマトリクス材料を含み、ここで、第 3 のマトリクス材料は、第 1 のマトリクス材料および第 2 のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 L U M O よりもエネルギーの低い最低非占有分子軌道 L U M O を有しており、第 2 のマトリクス材料は、第 1 のマトリクス材料および第 3 のマトリクス材料の最高占有分子軌道 H O M O よりもエネルギーの高い最高占有分子軌道 H O M O を有している。このようにして、1 つの有機機能層が 3 つ以上の異なるマトリクス材料を含む電子デバイスが提供される。有利には、3 つの異なるマトリクス材料が用いられるが、必要に応じて 4 つ以上のマトリクス材料を用いてもよい。 30

【0 0 0 5】

分子軌道理論にしたがえば、或る分子にはエネルギーレベルの異なる種々の分子軌道が存在しており、それぞれを電子が占有している。こうした分子軌道はエネルギーレベルの低いほうから高いほうへ順に占有される。最低非占有分子軌道 L U M O とは最もエネルギーの低いレベルの軌道であり、電子による占有は生じない。最高占有分子軌道 H O M O とは最もエネルギーの高いレベルの軌道であり、電子によって占有される。 40

【0 0 0 6】

こうした電子デバイスは改善された有機層内の電荷担体バランスひいては改善された電荷担体移動度を有し、輸送される電子と正孔との比が最適化される。ここで、第 1 のマトリクス材料は大きなバンドギャップすなわち大きな最高占有分子軌道 H O M O と最低非占有分子軌道 L U M O との差を有している。つまり、第 1 のマトリクス材料の最高占有分子軌道 H O M O は他の 2 つのマトリクス材料の最高占有分子軌道 H O M O よりも低いエネルギーレベルにあり、第 1 のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 L U M O は他の 2 つのマト 50

リクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO よりも高いエネルギーレベルにある。

【0007】

また、第1のマトリクス材料は、第2のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO および第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO よりもエネルギーの高い最低非占有分子軌道 LUMO と、第2のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO および第3のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO よりもエネルギーの低い最高占有分子軌道 HOMO とを有している。

【0008】

さらに、有利には、第2のマトリクス材料は、第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO よりもエネルギーの高い最低非占有分子軌道 LUMO と、第3のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO よりもエネルギーの高い最高占有分子軌道 HOMO を有している。これにより、第1のマトリクス材料は、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料に比べて、大きなバンドギャップ、すなわち、最低非占有分子軌道 LUMO と最高占有分子軌道 HOMOとのあいだの大きな差を有し、第2のマトリクス材料は第3のマトリクス材料に比べてずれたバンドギャップを有する。したがって、第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO で電子が輸送され、第2のマトリクス材料の最高占有分子軌道 HOMO で正孔が輸送される。これは、これらの軌道のエネルギーレベルがそれぞれの電荷の輸送に最も適しているからである。

【0009】

有利には、第1のマトリクス材料は第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料の電荷担体移動度よりも小さい電荷担体移動度を有する。第1のマトリクス材料は、他のマトリクス材料よりも大きなバンドギャップを有する超ワイドバンドギャップ材料（UGH材料）である。このため、電荷担体の輸送の部分は含まれない。

【0010】

また、有利には、第2のマトリクス材料は正孔輸送材料を含み、第3のマトリクス材料は電子輸送材料を含む。

【0011】

電荷担体の輸送、すなわち正孔および電子の輸送は、材料内での正孔および電子の移動度と材料のエネルギーレベルの位置とに依存する。マトリクス材料の最低非占有分子軌道 LUMO または最高占有分子軌道 HOMO によって電荷担体の注入率が定まる。

【0012】

3つのマトリクス材料を組み合わせたマトリクス内に正孔を形成するには、例えば最高占有分子軌道 HOMO から電子を1つ除去しなければならないが、このことは、最高占有分子軌道 HOMO がエネルギー的に低い位置にある場合、高い位置にある場合に比べて困難である。したがって、第3のマトリクス材料よりも高い位置に最高占有分子軌道 HOMO を有する第2のマトリクス材料が正孔輸送材料として適している。同様のことが最低非占有分子軌道 LUMO に電子を形成する場合にも当てはまり、このときには最低非占有分子軌道 LUMO がエネルギー的に低い位置にあるほうが良いので、第2のマトリクス材料よりも低い位置に最低非占有分子軌道 LUMO を有する第3のマトリクス材料が電子輸送材料として適している。

【0013】

正孔および電子が形成されると、材料中のこれらの電荷担体の移動度が重要となってくる。この2つの因子が材料中でどのように作用するかによって、マトリクス材料は電子輸送材料あるいは正孔輸送材料として機能することになる。一方の電荷担体の輸送が起こるときには他方の電荷担体の輸送も起きているが、いずれか一方の電荷担体の輸送が優勢となる。本発明の第1の実施形態の第1のマトリクス材料のように、材料内で電荷担体の輸送が起こらない場合、これは、電荷担体が全く形成されていないか、電荷担体の移動が全く生じていないということになる。なお、第1のマトリクス材料のほかにも、有機機能層において電荷担体の輸送に寄与しない別のマトリクス材料が存在しうる。

【0014】

10

20

30

40

50

材料のエネルギーレベル（最高占有分子軌道HOMO，最低非占有分子軌道LUMO）を測定すれば、第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料に対する適切な材料を選択することができる。ここで、材料の最高占有分子軌道HOMOは循環電量計測によって求められる。バンドギャップ、すなわち、最高占有分子軌道HOMOと最低非占有分子軌道LUMOとのエネルギー差は分光分析によって求められる。分光分析では検出光の波長が測定され、そこから、生じた励起子およびバンドギャップが計算される。最低非占有分子軌道LUMOのエネルギーレベルは求められた最高占有分子軌道HOMOのエネルギーレベルとバンドギャップとから計算される。これに代えて、最高占有分子軌道HOMOを光電子分光分析によって求めてよい。

【0015】

10

電子および正孔の移動度は、分子距離、すなわち、各マトリクス材料における電荷担体輸送分子どうしの平均距離に応じて変化する。したがって、複数のマトリクス材料の混合物においては、1つのマトリクス材料の濃度が重要である。第1のマトリクス材料は、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料に比べて大きなバンドギャップおよび小さな電荷担体移動度を有するので、第2のマトリクス材料の濃度および第3のマトリクス材料の濃度を別々に調整するために用いることができる。第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料に対して選択された濃度に応じて、分子間の距離が変化する。微視的な電荷担体輸送度は各マトリクス材料における電荷担体輸送分子の分子距離に依存するので、濃度を調整することにより、少なくとも3つのマトリクス材料を含むマトリクスにおける電子および正孔の移動度を個別に絶対値として調整することができる。

20

【0016】

ミラーとエイブラハムのモデルによれば、移動度は、式

$$i_j = \nu_0 \exp [-2 a (R_{i,j} / a)]$$

によって求められる。このモデルでは、固体は電荷担体の局所的状態としての位置*i*, *j*から見たものとされる。位置*i*から位置*j*への電荷担体の輸送は抵抗*R_{i,j}*によって表される。温度依存性の抵抗の大きさは2つの位置のあいだの空間的距離と移動に必要な活性エネルギーとを反映している。パラメータ ν_0 は電荷担体の電子波動関数の傾きであり、パラメータ*a*は平均格子距離である。フォノン周波数 ν_0 は、電荷担体を第1の局所的状態から第2の局所的状態へ移動させる試行の回数を表しており、約 $10^{13} s^{-1}$ の範囲にあって、電子フォノン結合の強さが考慮されている。

30

【0017】

本発明の電子デバイスでは、有機機能層は、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、正孔注入層、電子注入層および中間層のグループから選択される。なお中間層とは2つの発光層のあいだに配置される層のことである。有機機能層の種類によって、これらの層は付加的なドープ物質を含んでもよい。有機機能層は1つの発光層であってもよいし、少なくとも1つの発光材料をドープされた層であってもよい。発光材料は小分子またはポリマーを含むことができる。発光層における発光材料の濃度は10重量%までの値である。また、発光材料は発光層内での濃度が低いために小さな電荷担体移動度しか有さず、電荷担体の輸送には僅かしか寄与しない。

【0018】

40

発光層には2つまたは3つの発光材料が存在する。発光材料は、例えば、緑色を発光するIr(ppy)₃すなわちトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)，赤色を発光するIr(pic)₃すなわちトリス(1-フェニルイソキノリン)イリジウム(III)または青色を発光するFIrpicすなわちビス(3,5-ジフルオロ-2-(2-ピリジル)フェニル-(2-カルボキシピリジル)イリジウム(III)などから選択される。

【0019】

発光材料の濃度および有機機能層のマトリクス材料は有機機能層の内部で所定の勾配を有する。例えば或る層の第1の部分領域の発光材料の濃度が第2の部分領域の発光材料の濃度より大きくてよい。

50

【 0 0 2 0 】

発光材料のドープを省略することにより、輸送層、中間層および阻止層を形成することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の電子デバイスには、同じ機能または異なる機能を有する複数の有機層が設けられる。例えば、電子デバイスは、複数の有機機能層、すなわち、正孔注入層、正孔輸送層、第1の発光層、中間層、第2の発光層、電子輸送層および電子注入層の組み合わされた層列を有する。各層は、第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料の少なくとも1つを含むマトリクスを有する。種々の有機機能層のマトリクス材料は全ての層において同じであってもそれぞれ異なっていてもよい。

10

【 0 0 2 2 】

発光層が第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料を有する場合、この発光層が電子デバイスの積層体のどこに位置しているかによって、発光層内部での電子および正孔の移動度を個別に最適化することができる。また、複数の層にまたがる移動の移動度も調整可能である。

【 0 0 2 3 】

3つのマトリクス材料を含む発光層がアノードまたはカソードの近傍に位置している場合であっても、電子および正孔の移動度が調整されるので、発光層内の正孔と電子との比が補償される。どの電荷担体位置が高い運動性を有するかによって、マトリクス材料でのそれぞれのマトリクスの濃度が高いところが生じる。発光層では、電子デバイスにおける発光層の位置に関係なく、励起子の個数が多い。

20

【 0 0 2 4 】

有機機能層が発光材料を備えた発光層である場合、有利には、当該の発光材料は、第1のマトリクス材料および第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOよりもエネルギーの低い最低非占有分子軌道LUMOと、第1のマトリクス材料および第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOよりもエネルギーの高い最高占有分子軌道HOMOとを有する。したがって、発光材料の最高占有分子軌道HOMOと最低非占有分子軌道LUMOとのあいだのバンドギャップは3つのマトリクス材料のバンドギャップよりも小さく、このため、当該の発光材料はエネルギー的には全てのマトリクス材料のバンドギャップのあいだに位置する。こうして発光層内で同時二極性の電荷担体輸送が可能となる。

30

【 0 0 2 5 】

第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料の分子は、有利には、一方の電荷担体位置、すなわち、正孔または電子のいずれか一方のみを輸送するので、励起子を形成しない。これにより、励起エネルギーによるデグラデーションが生じないので、材料の寿命が高まる。マトリクス材料の種々の分子のあいだには励起状態（エキシマ）が発生し、その励起エネルギーがエネルギー移動によって発光分子へ伝送される。このようにして電子デバイスの効率はさらに高まる。

【 0 0 2 6 】

電子デバイスは複数の発光層を有し、例えば1つのデバイス内で燐光発光材料および蛍光発光材料を組み合わせることができる。この場合、3つのマトリクス材料の組み合わせによっては、発光層のあいだに二極の電荷輸送特性を有する中間層を挿入する必要が生じることがある。

40

【 0 0 2 7 】

3つのマトリクス材料を用いて電荷担体の移動度を調整することにより、発光層内の再結合領域の位置を所望に応じて制御することができる。再結合領域は1つの層内に設けてもよいし、複数の層にわたって分散されてもよい。電荷の輸送を行わない第1のマトリクスを発光層の内部へ挿入することにより、電荷担体の移動度の絶対値は低下する。ここから、励起子が形成される再結合領域が、発光層の縁から中央へ向かって移動する。これにより、特に、発光をもたらさない励起子消滅（クエンチング）が低減され、隣接する層内

50

でなくもとの発光層内で多数の励起子が形成されるため、デバイスの効率が高まる。

〔 0 0 2 8 〕

電子デバイスは光形成デバイスであり、例えば、有機発光デバイスである。発光デバイスは有機発光ダイオードOLEDであってもよい。また、電子デバイスは太陽電池セルまたはトランジスタを含んでもよい。

【 0 0 2 9 】

例えば、トランジスタでは、少なくとも 1 つの有機機能層が第 1 の電極と第 2 の電極とのあいだに配置され、さらに、第 3 の電極が設けられている。電極はゲート電極、ソース電極およびドレイン電極のなかから選択可能である。トランジスタは電気信号のスイッチングまたは增幅に用いられる。

10

【 0 0 3 0 】

ソーラーセルは光を電気エネルギーへ変換する装置である。この場合、有機機能層は第1の電極と第2の電極とのあいだに配置され、少なくとも1つの電極が透明に形成される。

〔 0 0 3 1 〕

本発明のデバイスは、有機機能層内に、第1のマトリクス材料として例えばmCP(mデバイス(N-カルバゾールイルベンゾール))、正孔輸送材料である第2のマトリクス材料として例えばTCTA(9H-カルバゾール, 9, 9', 9''-(1, 3, 5-ベンゾルトリイル)トリス-(9C1))、電子輸送材料である第3のマトリクス材料として例えばTPBi(1, 3, 5-トリス(N-フェニルベンジルイミダゾール-2-イル))を有する。発光層のマトリクスが準備される場合、発光材料として、例えば黄色を発光するルブレン(5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン)を添加することができる。

20

【 0 0 3 2 】

さらに、本発明は、前述した特性を有する電子デバイスの製造方法にも関する。本発明の電子デバイスの製造方法は、A) 基板を設けるステップ、B) 第1の電極および第2の電極を設けるステップ、および、C) 前記第1の電極と前記第2の電極とのあいだに少なくとも1つの有機機能層を配置するステップを有している。例えば、少なくとも1つの有機機能層は第1の電極および第2の電極上に配置される。本発明によれば、ステップC)で、少なくとも、第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料が同時に被着される。ステップC)での被着は例えば蒸着法(コーニング・アボレイション)によって行われる。同時に被着を行うことにより、或るマトリクス材料の濃度を他のマトリクス材料から独立に定めることができ、各マトリクス材料をそれぞれ異なる濃度で被着することができる。

30

【図面の簡単な説明】

[0 0 3 3]

【図1】電子デバイスの第1の実施例の側面図である。

【図2】種々のナトリウム材料のエネルギー状態の概略図である

【図3】電子デバイスの第2の実施例の側面図である

【図4】発光層における電荷担体移動度のシミュレーション図である

【図5】複数のアントリクス材料を含む層を製造するための構造図である。

【0034】

本発明を図3の実施例に則りて詳細に説明する。

单元测试题

図1には、基板10, 第1の電極20, 発光層30および第2の電極40を含む電子デバイスの側面図が示されている。例えば、第1の電極20はアノードであり、第2の電極40はカソードである。基板10および第1の電極20あるいは第2の電極40のいずれかが透明に形成されているかによって、当該の電子デバイスはボトムエミッション型またはトップエミッション型のOLEDとなる。発光層30は第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料をしており、発光材料をドープされている。

〔 0 0 3 6 〕

図2の左方には、或る実施例における、登米屬内のそれまでの材料の工芸化と工业化が

50

示されている。第1のマトリクス材料30N、第2のマトリクス材料30Bおよび第3のマトリクス材料30Aの最高占有分子軌道HOMOおよび最低非占有分子軌道LUMOが示されている。第1のマトリクス材料30Nは第2のマトリクス材料30Bの最高占有分子軌道HOMOおよび第3のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOよりもエネルギーの低い最高占有分子軌道HOMOと、第2のマトリクス材料30Bの最低非占有分子軌道LUMOおよび第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOよりもエネルギーの高い最低非占有分子軌道LUMOとを有している。第2のマトリクス材料30Bは第3のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOよりもエネルギーの高い最低非占有分子軌道LUMOと、第3のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOよりもエネルギーの高い最高占有分子軌道HOMOとを有する。これにより、第1のマトリクス材料30Nは他の2つのマトリクス材料よりも小さい電荷担体移動度を有しており、第2のマトリクス材料30Bは正孔輸送材料を含み、第3のマトリクス材料30Aは電子輸送材料を含む。
10

【0037】

発光材料30Eは各マトリクス材料に比べて最小のバンドギャップを有しており、発光材料30Eの最高占有分子軌道HOMOおよび最低非占有分子軌道LUMOは3つのマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOと最低非占有分子軌道LUMOとのあいだに存在している。

【0038】

図2の右方には各エネルギーレベルをまとめたものが示されている。Aは電子輸送が行われるエネルギーレベルを表しており、Bは正孔輸送が行われるエネルギーレベルを表しており、d1は第1のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOから第2のマトリクス材料の最低非占有分子軌道LUMOまでのエネルギー距離を表しており、d2は第1のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOから第3のマトリクス材料の最高占有分子軌道HOMOまでのエネルギー距離を表しており、d3は発光材料のバンドギャップを表している。発光材料が用いられない場合、各層は電荷担体輸送層、電荷担体注入層または電荷担体阻止層であってもよい。また、複数の発光材料を使用することもできる。発光材料は発光層内で10重量%以下の濃度を有する。
20

【0039】

図3には、電子デバイスの第2の実施例の側面図が示されている。この電子デバイスは電子輸送層32および正孔輸送層31に接する発光層30を有している。ここでは第1の電極20はアノードである。発光層30、電子輸送層32および正孔輸送層31は3つ以上のマトリクス材料から成るマトリクスを有している。
30

【0040】

図4には、有機発光ダイオードOLEDにおける電荷担体輸送のシミュレーションが示されている。当該の有機発光ダイオードOLEDには、発光層30、正孔輸送層31および電子輸送層32が存在している。x軸には各層のアノードからの距離D[nm]が示されており、y軸には正規化された再結合速度Rnが示されている。発光層30での電荷担体移動度の絶対値が正孔輸送層31および電子輸送層32の移動度の絶対値に比べて低減されることにより、再結合領域は発光層30の縁から中央へ向かって移動する。つまり、発光層30の電荷担体移動度が低下するにつれて、これに接する正孔輸送層31および電子輸送層32での再結合度も低下し、再結合領域が発光層30の中央部へ移動する。
40

【0041】

シミュレーションでは、発光層の電子の移動度および正孔の移動度が等しいものとされており、つまり、2極性の電荷担体輸送とオーム性の注入とが仮定されている。それぞれの電荷担体位置に対して、2つの層の最高占有分子軌道HOMOと最低非占有分子軌道LUMOとのあいだのエネルギーバリアは400meVである。グラフでは、種々の曲線形状に対して、 $10^{-8} \sim 10^{-12} m^2/Vs$ の電荷担体移動度が示されている。

【0042】

図5には、電子デバイスの製造装置が示されている。支承部51の上に例えば4つの蒸着源50が配置され、そこから各マトリクス材料および/またはドープ物質が堆積基板6
50

0へ蒸着される。マトリクス材料および／またはドープ物質の濃度を正確に定めるために、蒸着速度が層厚さモニタ55によって測定され、調整される。層厚さモニタ55は例えば水晶発振器である。

【0043】

例えば、図5の製造装置により、第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料を有する発光層が製造される。第1のマトリクス材料は、mCPすなわち(m-ビス(N-カルバゾリルベンゾール))を含み、蒸着速度3.8 / sで被着され、第2のマトリクス材料は、正孔輸送材料であるTCTAすなわち(9H-カルバゾール, 9', 9''-(1,3,5-ベンゾルトリイル)トリス-(9C1))を含み、蒸着速度8 / sで被着され、第3のマトリクス材料は、電子輸送材料であるTPBi(1,3,5-トリス(N-フェニルベンジルイミダゾール-2-イル))を含み、蒸着速度8 / sで被着される。発光材料として、例えば黄色を発光するルブレン(5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン)を用いて、蒸着速度0.2 / sで被着してもよい。これにより、電荷担体輸送材料に対して体積濃度40%の層が形成され、発光材料に対して体積濃度1%の層が形成される。

【0044】

次の表1にはこれらの材料の最高占有分子軌道HOMOおよび最低非占有分子軌道LUMOが示されている。TCTA, TPBi, mCPの最高占有分子軌道HOMOの値はUV発光分光分析により求められたものであり、対応する最低非占有分子軌道LUMOの値は、HOMO値に対して吸収に必要なエネルギーを計算することにより推定されたものである。ルブレンのHOMO値およびLUMO値は循環電量計測および光電子分光分析によって求められたものである。

【0045】

【表1】

	HOMO [eV]	LUMO [eV]
mCP	-5.9	-2.4
TCTA	-5.7	-2.3
TPBi	-6.3	-2.8
ルブレン	-5.5	-3.0

表1

【0046】

第3のマトリクス材料TPBiは他のマトリクス材料に比べて低いLUMO値を有しており、このため電子輸送材料となっている。第2のマトリクス材料TCTAは他のマトリクス材料に比べて高いHOMO値を有しており、このため正孔輸送材料となっている。第1のマトリクス材料mCPは、LUMO値が第3のマトリクス材料のLUMO値よりも低くなく、HOMO値が第2のマトリクス材料のHOMO値よりも高くないため、電荷担体の輸送には関与しない。

【0047】

他の正孔輸送材料として、
NPB N, N' - ビス(ナフタレン-1-イル) - N, N' - ビス(フェニル)ベンジジン
TCTA 4, 4', 4'' - トリス(カルバゾール-9-イル)トリフェニルアミン
CPB 4, 4' - ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル
1T-NATA 4, 4', 4'' - (トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン)
Spiro-TAD 2, 2', 7, 7' - テトラキス(N, N-ジフェニルアミノ) -

10

20

30

40

50

9, 9' - スピロビフルオレン
などを利用できる。

【0048】

また、他の電子輸送材料として、
 T P B i 2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベンジントリイル) - トリス (1 - フェニル - 1 - H - ベンゾイミダゾール)
 T A Z 3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - t - プチルフェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール
 A l q₃ トリス (8 - ヒドロキシ - キノリナト) アルミニウム
 B C P 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン 10
 N T A Z 4 - (ナフタレン - 1 - イル) - 3, 5 - ジフェニル - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール
 B a l q 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
 などを利用できる。

【0049】

他のマトリクス材料に比べて最小の電荷担体移動度を有する第1のマトリクス材料としては、

U G H - 2 1, 4 - ビス (トリフェニルシリル) ベンゾール 20
 U G H - 3 1, 3 - ビス (トリフェニルシリル) ベンゾール
 m C P 1, 3 - ビス (カルバゾール - 9 - イル) ベンゾール
 などを利用できる。

【0050】

U G H - 2 および U G H - 3 の HOMO 値は -7.2 ± 0.1 eV であり、 LUMO 値は 2.8 eV である。HOMO 値は光電子分光分析によって求められ、 LUMO 値は吸収スペクトルと蛍光スペクトルの交点での HOMO 値および LUMO 値の距離から推定される。

【0051】

発光材料として、
 I r (p p y)₃ トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (I I I) 30
 I r (p p y)₂ ビス (2 - フェニルピリドリン) (アセチルアセトナト) イリジウム (I I) (アカク)
 B c z V B i 4, 4' - ビス (9 - エチル - 3 - カルバゾビニレン) - 1, 1' - ピフェニル
 F I r P i c ビス (3, 5 - ジフルオロ - 2 - (2 - ピリジル) フェニル - (2 - カルボキシピリジル) イリジウム (I I I))
 ルブレン テトラフェニルナフタセン
 I r (p i q)₃ トリス (1 - フェニルイソキノリン) イリジウム (I I I)
 などを利用できる。

【0052】

発光材料は非ポリマーの小分子である。ただし、ポリマー発光材料の使用ももちろん可能である。

【0053】

HOMO および LUMO の位置に応じて第1のマトリクス、第2のマトリクスまたは第3のマトリクスとして、別の材料、すなわち、

B p h e n 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン
 D P A V B i 4, 4' - ビス (2 - (4 - (N, N' - ジフェニルアミノ) フェニル) ビニル) ピフェニル
 C u P C フタロシアニン銅錯体
 S - D P V B i 2, 2', 7, 7' - テトラキス (2, 2 - ジフェニルビニル) スピロ 50

- 9 , 9 ' - ビフルオレンクプ

T A P C 1 , 1 - ビス (4 - ビス (4 - メチルフェニル) - アミノフェニル) - シクロヘキサン

T B A D N 9 , 1 0 - ビス (2 - ナフチル) - 2 - t - ブチルアントラセン

T P D N , N , N ' , N ' - テトラフェニルベンジン

などを利用できる。

【 0 0 5 4 】

電子輸送材料および正孔輸送材料の幾つかは第1のマトリクス材料として用いることができる。第1のマトリクス材料、第2のマトリクス材料および第3のマトリクス材料の組み合わせにとって重要なのは、3つの材料のLUMOおよびHOMOの相対比および相対位置である。10

【 0 0 5 5 】

発光発光用のマトリクスは、化学的耐性の点から、任意には選択できない。赤色の発光材料であるイリジウム(II)ビス(2-メチルジベンゾ-[f,h]キノクサリン)-アセチルアセトナト)はNBPマトリクスにおいてのみ有効である。ただし、NPBは正孔輸送材料である。アノード側に別の発光層が設けられている場合、こちらの発光層には充分に電子が供給されない。電子輸送材料、例えばBCPをドープすることにより、相対的な輸送特性を調整することができる。輸送特性の微調整はUGH4によって行われる。。

【 0 0 5 6 】

図および実施例の特徴は任意に変更可能である。また、本発明は1つの実施例に限定されるものではなく、詳細に説明しなかった実施例も含む。20

【 図 1 】

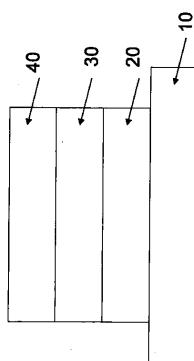


Fig.1

【 図 2 】

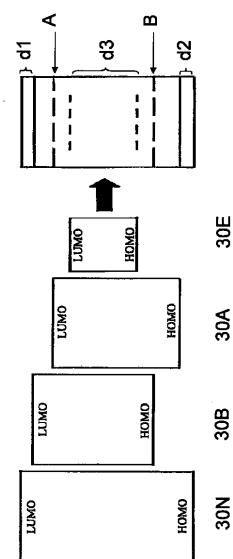


Fig.2

【図3】

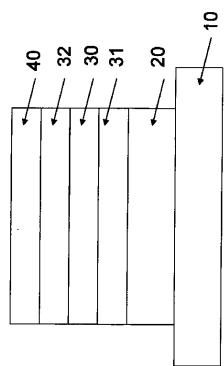


Fig. 3

【図4】

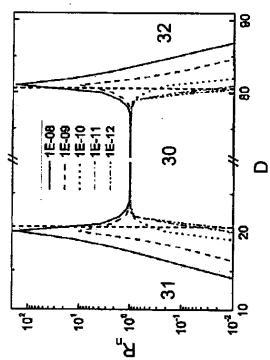


Fig. 4

【図5】

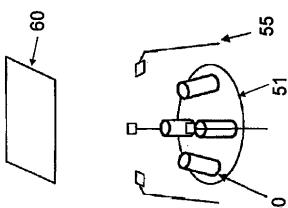


Fig. 5

フロントページの続き

(74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 ギュンター シュミート
ドイツ連邦共和国 ヘムホーフェン ランゲ シュトラーセ 13

(72)発明者 ラルフ クラウゼ
ドイツ連邦共和国 エアランゲン ヴィヒヤンシュトラーセ 14 / 707

(72)発明者 シュテファン ザイデル
ドイツ連邦共和国 ミントラヒング トゥルペンシュトラーセ 2

(72)発明者 オリヴァー ヴァイス
ドイツ連邦共和国 ドセンハイム シュールシュトラーセ 1

(72)発明者 クリストフ ゲアディツツ
ドイツ連邦共和国 レーゲンスブルク ビショフ - コンラート - シュトラーセ 2

(72)発明者 リュカ スホネン
ドイツ連邦共和国 エアランゲン パルムスアンラーゲ 4ア-

(72)発明者 ウルリヒ ニーダーマイアー
ドイツ連邦共和国 ライブルフィング オーバーヴァルティング 61

(72)発明者 フリデリク コズロフスキ
ドイツ連邦共和国 エアランゲン ヴュルツブルガー リング 31

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特表2004-526284(JP,A)
米国特許出願公開第2008/0074038(US,A1)
特開2005-108727(JP,A)
特開2005-108726(JP,A)
特表2005-514754(JP,A)
特開2006-128636(JP,A)
特開2002-305085(JP,A)
特開2006-165525(JP,A)
特開2002-313583(JP,A)
特開2006-228936(JP,A)
特表2010-510675(JP,A)
特開2002-260861(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L	51/50
H 01 L	51/42
H 05 B	33/10