

(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2004-515895  
(P2004-515895A)

(43) 公表日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>  
**H05B 33/14**  
**H05B 33/26**  
**// C09K 11/06**

F 1  
**H05B 33/14**  
**H05B 33/26**  
**C09K 11/06** 660

テーマコード(参考)

3K007

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2002-549046 (P2002-549046)  
(86) (22) 出願日 平成13年12月10日 (2001.12.10)  
(85) 翻訳文提出日 平成15年6月13日 (2003.6.13)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2001/047169  
(87) 國際公開番号 WO2002/047457  
(87) 國際公開日 平成14年6月20日 (2002.6.20)  
(31) 優先権主張番号 09/738,429  
(32) 優先日 平成12年12月15日 (2000.12.15)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

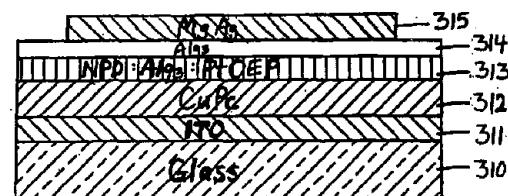
(71) 出願人 503055897  
ユニバーサル ディスプレイ コーポレーション  
アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー  
イング、フィリップス ブールバード  
375  
(74) 代理人 100066692  
弁理士 浅村 晃  
(74) 代理人 100072040  
弁理士 浅村 肇  
(74) 代理人 100107504  
弁理士 安藤 克則  
(74) 代理人 100102897  
弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光性のドープされた混合層構造を有する、非常に安定で効率的な有機発光素子

## (57) 【要約】

燐光性のドープされた混合層構造を有する、非常に安定で効率的な有機発光素子は、陽極層、該陽極上の正孔注入層、有機低分子正孔輸送物質、有機低分子電子輸送物質、及び、燐光性ドーパントを含有する、該正孔注入層上の混合層、並びに、該混合層上の陰極を含む。電子輸送層が、混合層と陰極との間に存在してもよく、また正孔輸送層が、正孔注入層と混合層との間に存在してもよい。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板；

該基板上の陽極（アノード）層；

該陽極層上の正孔注入層；

発光層として機能し、有機低分子正孔輸送物質、有機低分子電子輸送物質及び燐光性ドーパントを含む、該正孔注入層上の混合層；並びに、

該混合層上の陰極（カソード）層；

を含む有機発光素子。

## 【請求項 2】

該混合層と該陰極層との間に電子輸送層を更に含む、請求項 1 に記載の素子。 10

## 【請求項 3】

該陽極層がインジウム錫酸化物を含む、請求項 1 に記載の素子。

## 【請求項 4】

該正孔注入層が、CuPc を含む、請求項 1 に記載の素子。

## 【請求項 5】

該有機低分子正孔輸送物質が NPD を含み、該有機低分子電子輸送物質が Alq<sub>3</sub> を含み、かつ、該燐光性ドーパントが PtOEP を含む、請求項 1 に記載の素子。

## 【請求項 6】

該有機低分子正孔輸送物質が NPD を含み、該有機低分子電子輸送物質が Alq<sub>3</sub> を含み、かつ、該燐光性ドーパントが BTPIr を含む、請求項 1 に記載の素子。 20

## 【請求項 7】

該電子輸送層が Alq<sub>3</sub> を含む、請求項 2 に記載の素子。

## 【請求項 8】

該陰極がマグネシウム - 銀合金を含む、請求項 1 に記載の素子。

## 【請求項 9】

該陰極が LiF / Al を含む、請求項 1 に記載の素子。

## 【請求項 10】

該基板が透明である、請求項 1 に記載の素子。

## 【請求項 11】

該陰極層が透明である、請求項 10 に記載の素子。 30

## 【請求項 12】

該基板が樹脂を含む、請求項 10 に記載の素子。

## 【請求項 13】

該基板が可撓性樹脂を含む、請求項 10 に記載の素子。

## 【請求項 14】

該基板が実質的に不透明であり、かつ、該陰極層が透明である、請求項 1 に記載の素子。

## 【請求項 15】

該基板がガラスを含む、請求項 10 に記載の素子。

## 【請求項 16】

コンピューター、テレビ、大面積壁、劇場又はスタジアムのスクリーン、広告掲示板、標示板、乗り物、プリンター、遠距離通信機器、電話機、及び、光源からなる群から選択され、請求項 1 に記載の素子を組み込んだ電子素子。 40

## 【請求項 17】

基板；

インジウム錫酸化物を含む実質的に透明な陽極層；

CuPc を含む、該陽極層上の正孔注入層；

発光層として機能し、有機低分子正孔輸送物質、有機低分子電子輸送物質及び燐光性ドーパントを含む混合層であって、該有機低分子正孔輸送物質が NPD を含み、該有機低分子電子輸送物質が Alq<sub>3</sub> を含み、かつ、該燐光性ドーパントが PtOEP を含む、該正孔 50

注入層上の混合層；

A<sub>1</sub>q<sub>3</sub>を含み、該混合層上の電子輸送層；並びに、  
マグネシウム-銀合金を含む、該電子輸送層上の陰極層：  
を含む、有機発光素子。

【請求項 1 8】

該基板が透明である、請求項 1 7 に記載の素子。

【請求項 1 9】

該基板がガラスを含む、請求項 1 7 に記載の素子。

【請求項 2 0】

該基板が樹脂を含む、請求項 1 7 に記載の素子。

10

【請求項 2 1】

該基板が可撓性樹脂を含む、請求項 1 7 に記載の素子。

【請求項 2 2】

多数の画素（ピクセル）を含む多色ディスプレー装置であつて、該画素の少なくとも 1 つ  
が：

基板；

該基板上の実質的に透明な陽極層；

該陽極層上の正孔注入層；

発光層として機能し、有機低分子正孔輸送物質、有機低分子電子輸送物質及び燐光性ドーパントを含む、該正孔注入層上の混合層；

20

該混合層上の電子輸送層；並びに、

該電子輸送層上の陰極層

を含むことを特徴とする前記装置。

【請求項 2 3】

コンピューター、テレビ、大面積壁、劇場又はスタジアムのスクリーン、広告掲示板、標示板、乗り物、プリンター、遠距離通信機器、電話機、及び、光源からなる群から選択され、請求項 2 2 に記載の素子を組み込んだ電子素子。

【請求項 2 4】

該電子輸送層と該陰極との間に電子注入層を更に含む、請求項 2 に記載の素子。

30

【請求項 2 5】

該正孔注入層と該混合層との間に励起子阻止層を更に含む、請求項 2 4 に記載の素子。

【請求項 2 6】

該励起子阻止層がNPDである、請求項 2 5 に記載の素子。

【請求項 2 7】

該電子注入層がLiFである、請求項 2 4 に記載の素子。

【請求項 2 8】

該有機低分子正孔輸送物質がNPDを含み、該有機低分子電子輸送物質がA<sub>1</sub>q<sub>3</sub>を含み、かつ、該燐光性ドーパントがBTPIrを含む、請求項 2 4 に記載の素子。

【請求項 2 9】

該有機低分子正孔輸送物質がNPDを含み、該有機低分子電子輸送物質がA<sub>1</sub>q<sub>3</sub>を含み、かつ、該燐光性ドーパントがPtOEPを含む、請求項 2 4 に記載の素子。

40

【請求項 3 0】

該陰極層がAlを含む、請求項 2 4 に記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

（発明の分野）

本発明は、エレクトロルミネセンス素子に関するものであり、より詳細には高い安定性及び効率のために、燐光性のドープされた混合層構造を利用する、エレクトロルミネセンス素子に関するものである。

【0002】

50

(背景)

電流によって励起させられると、光を放出する薄いフィルム物質を使用する、有機発光素子(OLEDs)は、フラットパネルディスプレー技術がますます一般的な形体になることが期待されている。これは、OLEDsが、携帯電話、個人用デジタル補助装置(PDAs)、コンピューターディスプレー、乗り物の情報ディスプレー、テレビモニター、及び、光源等の、非常に様々な可能性のある用途を有するためである。それらの色が明るく、視角が広く、完全作動ビデオと適合性があり、温度範囲が広く、形状因子が薄く相似であり、電力要求が低く、並びに、低コストの製造方法の可能性があるので、OLEDsは、陰極線管(CRTs)及び液晶ディスプレー(LCDs)の代わりに、将来の置き換わる技術として見られており、増大する年400億\$の電子ディスプレー市場に現在優位を占めている。それらの発光効率が高いので、電気発光性OLEDsは、或るタイプの用途では、白熱灯、ひょっとすると蛍光灯さえも置き換える可能性があると見られている。

【0003】

これらの装置に企図されているOLED構造には、現在3つの有力なタイプがある。：「二重ヘテロ構造(double heterostructure)」(DH)OLED、「単一ヘテロ構造(single heterostructure)」(SH)OLED、及び、単一層ポリマーOLED。DH OLEDにおいて、図1Aに示される通り、基板10は、電極層11によってコーティングされており、それは陽極層であるのが典型的である。薄い(典型的には100~500)有機正孔輸送層(HTL)12が、陽極11上に蒸着されている。HTL12の表面上に、薄い(典型的には50~500)発光層(EL)13が蒸着されている。EL13により、HTL12の正孔と、薄い(典型的には100~500)電子輸送層(ETL)14から注入される電子のための再結合部位が与えられる。先行技術のETL、EL及びHTLの例は、米国特許第5294870号明細書に開示されており、その開示は、言及することによって本明細書中に組入れられる。この様なヘテロ構造は、HTL/ETLの界面でヘテロ接合を有するとして特徴付けられ得る。

【0004】

図1Aに示される装置は、金属接触子15、16及び電極層17の蒸着によって完成させられており、それは陰極層であるのが典型的である。接触子15及び16は、インジウム又はTi/Pt/Auから製造されるのが典型的である。電極17は、有機ETL14に直接接触するMg/Ag等の合金17'、Mg/Ag上の金(Au)又は銀(Ag)等の不透明で、高い仕事関数の金属層17"とからなる二重層構造を有する陰極であることが多い。LiF/A1陰極もまた使用され得る。適当なバイアス電圧が、一番上の電極17と接触子15及び16との間に掛けられると、発光が例えば基板10を通して発光層13から生じる。

【0005】

図1Bに示される通り、SH OLEDは、EL及びHTLの両方として働く多機能層12、又は、EL及びETLの両方として働く多機能層13'を使用する。図1Bの素子の1つの要求は、多機能層12又は13'が優れた正孔又は電子輸送能力をそれぞれ有していないなくてはならないことである。さもなければ、別のEL層が、図1Aの素子で示される通り、含まれるべきである。

【0006】

单一及び二重のヘテロ構造は、1又はそれ以上の重合体層を含んでいてもよいが、この様なヘテロ構造は、有機低分子物質と通常呼ばれるものからなる薄いフィルムのみからなるのが典型的である。この様な有機低分子物質は、重合体ではない物質として、単に重合体物質から識別され得る。

【0007】

低分子物質のみからなる2又はそれ以上の薄いフィルムから構成されるのが典型的であるヘテロ構造と対照的に、エレクトロルミネセンス重合体フィルムは、单一の有機層を有するOLED中に組み込まれるのが典型的であり得る。单一層の重合体OLEDは、図1C

に示されている。示される通り、この素子は、陽極層3でコーティングされた基板1を含む。回転コーティングされた重合体からなる薄い有機層5は、例えば、陽極層3上に形成され、前述の素子のHTL、ETL及びEL層の機能の全てを与える。金属電極層6は、有機層5の上に形成される。金属は、Mg又は他の従来から使用されている低い仕事関数の金属であるのが典型的である。

#### 【0008】

OLEDsからの発光は、蛍光又は燐光によるのが典型的である。本明細書中で使用される通り、用語「燐光」は、有機分子の三重項励起状態からの発光を指す。燐光を上手く利用することにより、有機エレクトロルミネセンス素子に莫大な見込みが保たれる。例えば、燐光の利点は、一重項又は三重項励起状態のいずれかとして形成される、全ての励起子(EL中の正孔及び電子の再結合によって形成される)が、発光に関係し得るということである。これは、有機分子の最も低い一重項励起状態が、最も低い三重項励起状態よりも僅かに高いエネルギーであるのが典型的であるためである。

10

#### 【0009】

これは、典型的な燐光性の有機金属化合物では、最も低い一重項励起状態が、燐光が発生させられる最も低い三重項励起状態まで急速に減衰し得ることを意味する。対照的に、蛍光素子中の励起子の僅かな小さい割合(約25%)が、一重項状態から得られる蛍光発光を生じさせる可能性がある。有機分子の最も低い三重項励起状態中に生じさせられる、蛍光素子に残っている励起子は、蛍光が生じさせられるエネルギー的に好ましくない高めの一重項励起状態に、変換され得るのが典型的である。従って、このエネルギーは、素子を加熱する傾向だけがある、無放射衰退プロセスに失うこととなる。

20

#### 【0010】

結果として、燐光性物質が非常に効率的なOLEDs中で発光物質として使用され得るという発見以来、更により効率的な電気燐光性物質及びこの様な物質を含有するOLED構造を見出すことに、現在多くの興味を持たれている。

#### 【0011】

##### (発明の要約)

本発明は、燐光性のドープされた混合層構造を有する、発光素子を包含する。これらの発光素子は、基板、陽極(アノード)層、該陽極層上の正孔注入層、正孔輸送物質及び電子輸送物質を含有し、燐光性物質でドープされている、該正孔注入層上の混合層、並びに、燐光性のドープされている混合層上の陰極(カソード)層を含む。

30

#### 【0012】

本発明の素子に使用される混合層は、発光層として働き、この混合層中の正孔輸送物質及び電子輸送物質は、燐光性ドーパントのホスト物質として作用する。この混合層は、ヘテロ構造の素子のヘテロ接合界面に通常存在する電荷の蓄積を、実質的に低下させるのに役立ち、それによって有機物質の分解を減らし、また素子の安定性及び効率を高める。本発明の混合層を有するこの様なOLEDsは、ある程度まで、即ちそれらがヘテロ構造素子の典型的であるより強く荷電されたヘテロ接合界面を有し得ない程度まで、「单一-層」素子として考えられ得る。

40

#### 【0013】

殆どの正孔は、発光層中の電子と再結合するが、過剰の正孔は陰極に移動して、中性化させられる可能性がある。これは、時々正孔消滅(hole quenching)と呼ばれる。この中性化又は正孔の消滅を防止又は減少させるために、更なる電子輸送層を、混合層と陰極との間に提供してもよい。この電子輸送層は、陰極へ過剰の電子が移動するのを阻止するのに役に立ち、それによって混合層中に正孔を保持して、素子の安定性及び効率を高める。それはまた、励起子阻止層としても役に立ち、発光層中の励起子を閉じ込める。

#### 【0014】

反対方向、即ち正孔注入層への励起子の損失を減少させるために、正孔輸送層を、混合層と正孔注入層との間に存在させてよい。

50

## 【0015】

本発明の利点は、高い素子効率を有する、非常に安定な有機発光素子を提供することである。

## 【0016】

本明細書中で使用される通り、下記の句及び用語は、下記の意味を有する。：

「A1q<sub>3</sub>」は、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを指す。

「陽極」は、OLEDに正孔を注入するための、正に荷電された電極を指す。

「BTPIr」は、ビス(2-(2'-ベンゾ[4,5-a]チエニル)ピリジナート-N,C<sup>3</sup>)イリジウム(III)アセチルアセトナートを指す。

「陰極」は、OLEDに電子を注入する、負に荷電された電極を指す。 10

「CBP」は、4,4'-N,N'-カルバゾールビフェニルを指す。

「CuPc」は、フタロシアニン銅を指す。

「EL」は、「発光層」を指し、正孔と電子が再結合して励起子を生じさせる層であり、それは発光し得るか、又は、適当なバイアス電圧が素子を横切って掛けられると、発光するドーパント分子にそれらのエネルギーを移動させ得る。

「電子輸送物質」は、電荷輸送が主に電子輸送である、電荷を帯びた物質を指す。

「ETL」は、「電子輸送層」を指し、それは電荷を帯びたホスト物質の唯一のタイプとして、電子輸送物質を含む層である。

## 【0017】

「ヘテロ接合素子」は、HTL/ETL界面が存在する、典型的な単一ヘテロ構造又は二重ヘテロ構造のOLEDsを指す。 20

「HTL」は、「正孔注入層」を指し、それは陽極の正孔注入効率を高めるために、正孔注入物質を含む。

「正孔輸送物質」は、電荷輸送が、主に正孔輸送である、電荷を帯びた物質を指す。

「HTL」は、「正孔輸送層」を指し、それは電荷を帯びたホスト物質の唯一のタイプとして、正孔輸送物質を含む層である。

「混合層」は、正孔輸送物質及び電子輸送物質を含む層を指す。

「NPD」は、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-アルファ-ナフチルベンジジンを指す。

「PtOEP」は、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H, 30  
23H-ポルフィン 白金IIを指す。

## 【0018】

## (発明の詳細な説明)

本発明は、燐光性のドープされた混合層構造を有する、発光素子を包含する。燐光性のドープされた混合層構造を有するこれらの発光素子は、実質的に透明な陽極、該陽極上の正孔注入層、有機低分子正孔輸送物質及び有機低分子電子輸送物質を含有し、燐光性物質でドープされている、該正孔注入層上の混合層、並びに、燐光性のドープされている混合層上の陰極を含む。本発明の素子で使用される燐光でドープされている混合層構造により、高い素子効率を有する、非常に安定な素子が提供される。

## 【0019】

本発明の素子に使用される混合層は、素子の安定性及び効率の両方を高める。混合層はまた、発光層であり、有機低分子正孔輸送物質及び有機低分子電子輸送物質を、燐光性ドーパント用のホスト物質として含有する。HTL/ETL界面を形成する別々のHTL及びETLを使用するヘテロ接合素子とは異なり、本発明の混合層は、HTL/ETL界面をその中に含有しない。従って、素子性能に悪影響を及ぼす有機物質の分解を導き得る、その様なHTL/ETL界面に存在するのが典型的である電荷の蓄積が、本発明による混合層構造によって実質的に低減させられる。 40

## 【0020】

電荷の蓄積のこの減少は、例えば、2つの方法で成し遂げられ得る。まず初めに、混合層構造により、混合層、及び、混合層と陰極との間に近接する電子輸送層の間に、有機

低分子電子輸送物質の連続した組成が与えられ得る。電子は、正孔との再結合が生じる混合層に移動し得り、その結果混合層／ETL界面での電子の蓄積が実質的に減少させられる。第二に、混合層構造により、ヘテロ接合素子中に存在する純粋なHTLに比較して、混合層中の正孔移動性が低下し得る。混合層中のこの低下した正孔移動性により、混合層／ETL界面での正孔の濃度が低めになり、その結果混合層／ETL界面での正孔の蓄積が、標準のヘテロ接合HTL／ETL界面と比較して、実質的に低下させられる。

#### 【0021】

混合層と陰極との間に存在し得る、本発明の発光性のドープされた混合層構造のETLはまた、励起子及び／又は正孔阻止層として機能することによって、素子性能をも向上させ得る。OLEDの電極に近すぎる電荷キャリアの移動により、OLEDの効率が顕著に低下させられ、また有機正孔輸送物質中の正孔移動性は通常、有機電子輸送物質中の電子移動性よりも高めである。それ故に、OLEDにおいて、正孔がはるばる陰極まで移動するのを抑制することが重要である。本発明の混合層構造において、混合層と陽極との間に位置するETLは、陰極へ正孔が移動するのを抑制し、それ故に高い素子効率が導びかれる。

10

#### 【0022】

加えて、ETLはまた、励起子阻止層としても機能し得る。OLED中の励起子阻止層として使用される物質は、基底状態の励起子中の電子と正孔とのエネルギー差として定義される、励起子エネルギーを有する物質として定義され得り、それはOLEDの発光層中に生じさせられる励起子のエネルギーよりも大きい。基底状態の励起子中の近くの電子及び正孔の間のクーロン力のために、有機物質の励起子エネルギーは、物質の最低占有分子軌道(LUMO)と最高占有分子軌道(HOMO)との間のエネルギー差よりも僅かに小さいのが典型的である。この様な励起子エネルギーは、阻止層によって励起子の拡散を実質的に防止するが、完全なエレクトロルミネセンス素子のターンオン電圧には僅かに最小限の効果しかもたない。

20

#### 【0023】

従って、混合層と陰極との間にETLを含有する、本発明の代表的な実施態様においては、ETL中の電子輸送物質もまた、励起子阻止物質として機能し得る。

30

#### 【0024】

本発明の更に他の実施態様においては、HTLが、正孔注入層と発光性のドープされた混合層との間に存在していてもよい。この実施態様においては、HTLは、励起子阻止物質としても機能し得る、正孔輸送物質を含む。

#### 【0025】

本発明は、発光性のドープされた混合層と陰極との間のETL、及び／又は、正孔注入層と発光性のドープされた混合層との間のHTLを有するとして、本発明の代表的な実施態様で説明されている。この様な実施態様は、本明細書中に開示されており、例えば、これらのETL及び／又はHTL層を有さない素子と比較して、外部量子効率及び／又は輝度に関して、予期せぬほど高い性能特徴を有する。

#### 【0026】

しかしながら、本発明の完全な概念は、発光性のドープされた混合層と陰極との間にETLを、又は、発光性のドープされた混合層と正孔注入層との間のHTLを有し得ない、発光性のドープされた混合層を有するOLEDsも包含することを理解すべきである。

40

#### 【0027】

加えて、本発明の完全な概念は、OLEDが逆の連続した層、即ち基板、陰極層、発光性のドープされた混合層、正孔注入層、及び、陽極層で製造されている、発光性のドープされた混合層を有するOLEDsも包含することを理解すべきである。この様な逆の構造もまた、陰極と混合層との間にHTL層を、及び／又は、正孔注入層と陽極との間にHTLを有していてもよい。

#### 【0028】

本発明の実施態様は、図2に示されている。素子200は、基板210、陽極211、正

50

孔注入層 212、燐光性のドープされた混合層 213、電子輸送層 214、及び、陰極 215を有する。燐光性のドープされた混合層 213は、発光層として機能する。燐光性のドープされた混合層 213からの発光は、陰極 215と陽極 211との間に電圧が掛けられると生じる。素子 200に使用される物質としては、それぞれの層の機能を満たすいかなる適当な物質をも挙げられる。例えば、燐光性のドープされた混合層中の有機低分子正孔輸送物質及び有機低分子電子輸送物質は、素子中の正孔及び電子の注入、並びに、正孔及び電子の輸送を釣り合わせるために、任意の ETL 及び / 又は HTL と組み合わせて、選択され得る。以下に列挙される特定の物質は、例示の目的のためだけに提供されるものである。

## 【0029】

10

素子 200は、基板 210の上に作られる。基板 210は、ガラス、石英、サファイア又は樹脂等の、透明又は不透明な物質から製造され得る。基板 210は、例えば、硬質、可撓性、適合したものであり、及び / 又は、所望の形状に形作られている。

## 【0030】

20

透明な OLEDs 又は頂上発光 OLEDs (top-emitting OLEDs) では、米国特許第 5703436 号明細書又は共に係属中の米国特許出願 S/N 08/964863 号及び 09/054707 号に開示されている様な透明な陰極が使用され得る。透明な陰極は、光透過特性を有しており、その結果 OLED は少なくとも約 50% の光透過率を有する。好ましくは、透明な陰極は、OLED が少なくとも約 70%、より好ましくは少なくとも約 85% の光透過率を有するのを可能にする、光透過特性を有する。

20

## 【0031】

頂上発光素子は、光が基板を通ってではなく、素子の頂上からのみ生み出されるような、不透明及び / 又は反射性基板を有するものである。基板は、素子の底面にあるので典型的に呼ばれる。

## 【0032】

30

陽極 211は、基板 210の上に蒸着される。陽極 211は、ヘッドアップ用途 (head-up application) における等、底面発光 (bottom-emitting) 又は透明な素子が望まれる場合、高い仕事関数を有する電気伝導性物質、例えば、インジウム錫酸化物 (ITO) からなる。不透明又は反射性陽極を使用する頂上発光素子では、Au 等の高い仕事関数の金属を使用してもよい。

## 【0033】

正孔注入層 (HIL) 212は、陽極 211の上に蒸着される。HIL 212は、CuPc 等の、陽極の正孔注入効率を高める物質からなる。

## 【0034】

40

光が発光する燐光性のドープされた混合層 213は、正孔注入層 212の上に蒸着される。燐光性のドープされた混合層 213は、燐光性ドーパントのホスト物質として作用する、有機低分子正孔輸送物質及び有機低分子電子輸送物質からなる。有機低分子正孔輸送物質、有機低分子電子輸送物質、及び、燐光性ドーパントは、混合層 213を通して均一に分布させられる。有機低分子正孔輸送物質は、HTL 中で使用するための当該技術分野において知られている物質から構成され得り、また有機低分子電子輸送物質は、ETL 中で使用するための当該技術分野において知られている物質から構成され得る。また、混合層中のドーパントは、当該技術分野においても知られている燐光性物質からなり得る。米国特許第 6097147 号明細書には、HTL、ETL、及び、燐光性物質の幾つかの例が開示されており、その開示は、言及することによって本明細書中に組み入れられる。有機低分子正孔輸送物質、有機低分子電子輸送物質、及び、燐光性物質の適当な例は、それぞれ NPD、Alq<sub>3</sub>、及び、PtOEP である。

## 【0035】

混合層 213は、代表的な実施態様において、混合層を通して実質的に一定である HTM : ETM : PM の重量 % 比を有する、電子輸送物質 (ETM)、正孔輸送物質 (HTM) 及び燐光性物質 (PM) の組成を有するとして、開示されているが、代わりの実施態様に

50

においては、HTM:ETM:PMの重量%比は、一表面から、混合層の反対の表面まで連続して変わってもよい。例えば、荷電を帯びたHTM:ETM重量%比は、混合層の片側で100:0の重量%から、混合層の反対側では0:100の重量%まで変わり得る。

### 【0036】

更には、濃度に於ける変化割合はもまた、一定である必要はない。例えば、混合層の陽極側では、混合層中の電荷を帯びた物質は、最初の数ナノメーターでは徐々にのみ変わって、HTM100重量%に近くてもよく、混合層の中ほどでは非常に急速に増加し、次いで素子の陰極側ではよりゆっくりに再度変わり得り、そこでは混合層中の電荷を帯びた物質は、ETMを100重量%まで含有していてもよい。電荷を帯びた物質の全体の比率は、HTM:ETM約95:5から、HTM:ETM約5:95まで変わり得る。同様に、混合層中でドープされるPMもまた、全体の混合層の組成の、約0.1重量%から、50重量%まで変わり得り、これも混合層を通して一定である必要はない。

### 【0037】

本発明で使用され得る代表的な物質としては、M. A. Baldo等著、「有機エレクトロルミネセンス素子からの非常に効率的な発光(Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices)」、395、Nature 151~154(1998年)、; D. F. O'Brien等著、「電気発光性素子における高いエネルギー輸送(Improved energy transfer in electrophosphorescent devices)」、74:3 Applied Physics Letters、442~444(1999年); M. A. Baldo等著、「電気発光に基づく非常に高効率の緑色有機発光素子(Very High-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence)」、75:3 Applied Physics Letters、4~6(1999年); M. A. Baldo等著、「半導体有機薄膜における励起子の一重-三重比(Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film)」、60:20 14 Physical Review B、422~428(1999年); C. Adachi等著、「電子-輸送物質にトリス(2-フェニルピリジン)がドープされた高効率の有機発光素子(High-efficiency organic phosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)doped into electron-transporting material)」、77:6 Applied Physics Letters、904~906(2000年); Raymond C. Kwong等著、「発光性ホスト及び染料に基づく有機発光素子(Organic Light Emitting Devices Based on Phosphorescent Hosts and Dyes)」、2000:11 Advanced Materials、1134~1138; Raymond C. Kwong等著、「発光性白金(II)ポルフィリンに基づく、効率的な飽和度に達した赤色有機発光素子(Efficient, Saturated Red Organic Light Emitting Devices Based on Phosphorescent Platinum(II) Porphyrins)」、1999:11 Chemistry of Materials、3709~3713; Peter I. Djurovich等著、「重合体混合物及び有機LEDsに於ける効率的な発光性エミッターとしてのイリジウム(III)環状金属化錯体(Ir(III)cyclometallated complexes as efficient phosphorescent emitters in polymer blend and organic LEDs)」、2000:41(1)、Polymer Preprints、770に開示されるもの等が挙げられる。

### 【0038】

10

20

30

40

50

E T L 2 1 4 は、燐光性のドープされた混合層 2 1 3 上に蒸着される。上記に議論された通り、E T L に使用される物質は、当該技術分野において公知であり、E T L 2 1 4 は、A l q<sub>3</sub> 等の物質から構成され、それによって発光層に電子が供給され、その結果正孔との再結合が生じる。E T L は陰極に正孔が移動するのを抑制するので、E T L により高い素子効率も導かれ、その結果電子との再結合のために、燐光性のドープされた混合層内にそれらを保持する。

## 【 0 0 3 9 】

陰極 2 1 5 は、E T L 2 1 4 の上に蒸着される。陰極 2 1 5 は、例えば、M g A g、I T O、L i F / A l、A g 又はA u 等から構成され得る。

## 【 0 0 4 0 】

上記に列挙される各層及び物質のための蒸着技術は、当該技術分野においてよく知られている。例えば、O L E D 層（即ち、H I L、混合層及びE T L 層）を蒸着する代表的な方法は、熱蒸発（又は重合体L E D が使用される場合には回転コーティング）によるものであり、金属層を蒸着する代表的な方法は、熱又は電子・ビーム蒸発によるものであり、またインジウム錫酸化物を蒸着する代表的な方法は、電子・ビーム蒸発又はスパッタリングによるものである。

## 【 0 0 4 1 】

本発明は、安定で、効率的で、高輝度で、単色性、多色性、又は、フルカラーの、如何なる大きさのフラットパネルディスプレーを提供するために使用され得る。この様なディスプレーで生じさせられる画像は、個々のO L E D s の大きさに依存するいすれかの解像度の、フルカラーのテキスト又はイラストレーションであり得る。それ故に、本発明のディスプレー素子は、広告掲示板及び標示板、コンピューターのモニター、並びに、電話機、テレビ、大面積壁スクリーン、劇場スクリーン及びスタジアムスクリーン等の遠距離通信機器等の、非常に様々な用途に適している。本明細書中に記載される構造は、例えば、発光素子中の多数の画素中に、又は、單一・画素の素子の一部として含まれる。その上、本明細書中に記載される構造は、レーザー機器の一部として使用されてもよい。

## 【 0 0 4 2 】

一般的にO L E D s と比較して、特には従来の無機L E D s に関して、燐光をベースとするO L E D s で可能である例外的に高い発光効率のために、本発明の燐光をベースとするO L E D s はまた、照明用途の光源としても使用され得る。この様な光源は、或るタイプの照明用途では、従来の白熱灯又は蛍光灯に置き換わり得る。この様な燐光をベースとするO L E D s は、例えば、所望の色の照明を生み出す大きい平面の光源中で使用され得る。

## 【 0 0 4 3 】

本発明は更に、以下の限定されるものではない実施例を参照して記載される。本発明の概念内に入る物質及び構造の特定の組み合わせを除いて、これらの実施例のO L E D s の製造及び性能の評価に使用される一般的な方法及び物質は、当該技術分野において公知である。

## 【 0 0 4 4 】

実施例 1

図3に示される通りの燐光性のエレクトロルミネセンス素子 3 0 0 は、従来の蒸着技術を使用して形成された。素子 3 0 0 は、ガラス基板 3 1 0 上に蒸着された下記の層を有していた。：インジウム錫酸化物からなる陽極 3 1 1、C u P c からなるH I L 3 1 2、P t O E P でドープされた、N P D 及びA l q<sub>3</sub> からなる燐光性のドープされた混合層 3 1 3、A l q<sub>3</sub> からなるE T L 3 1 4、並びに、マグネシウム・銀合金からなる陰極 3 1 5。重量%を基準として、燐光性のドープされた混合層 3 1 3 は、N P D 4 6 %、A l q<sub>3</sub> 4 6 %及びP t O E P 8 %から構成される。

## 【 0 0 4 5 】

E T L 3 1 4 は、燐光性のドープされた混合層 3 1 3 に電子を供給するだけではなく、素子の効率に悪影響を与えるであろう、燐光性のドープされた混合層 3 1 3 から陰極 3

10

20

30

40

50

15に正孔が移動するのを防止するために、素子300中に含まれていた。ETL314の正孔阻止機能は、図4中のA及びCと付けられている曲線の比較によって表される。図4の曲線Aは、素子300中に描かれる通りの本発明による発光性のドープされた混合層構造を有するOLEDの時間の関数として輝度をプロットするものであり、それに対して図4の曲線Cは、ETLの代わりにHTL:ETL層を有するが、他の点では素子300と同一の、OLEDの時間の関数として輝度をプロットするものである。曲線Cで表される素子によって生み出される輝度は、2500時間の過程に渡って、僅か約17~15cd/m<sup>2</sup>の範囲であった。対照的に、同じ電流密度である10mA/cm<sup>2</sup>で、輝度は非常に大きく、素子300によって生み出される場合、同じ時間に渡って約68~63cd/m<sup>2</sup>の範囲であった(曲線A)。この違いは、陰極315へ正孔が移動するのが防止したETL314によるものと考えられ、それによって電子との再結合のために、発光性のドープされた混合層313内に実質的に正孔を保持した。

#### 【0046】

発光性のドープされた混合層313は、本発明による発光性のドープされた混合層構造を有するOLEDの高い安定性及び効率に寄与すると考えられる。発光性のドープされた混合層313は、それがその中のHTL/ETLへテロ接合の界面がない連続した有機組成物であるので、ヘテロ接合素子のヘテロ接合界面に通常存在する電荷の蓄積を実質的に減少させるのを助け、その結果有機物質の分解が減少し、また素子の安定性及び効率が高まる。図4に示される通り、曲線Bは、本発明の発光性のドープされた混合層を含有しない、典型的なヘテロ接合素子での、時間の関数として輝度をプロットするものである。本発明の混合層素子300を表すこれらの曲線を比較すると、混合層素子300によって生み出される初期の輝度は、混合層ではない素子の輝度の約3倍大きい(同じ電流である18mA/cm<sup>2</sup>に標準化した後で)。更には、約105,000ニト・時間の寿命輝度を生み出した混合層ではない素子と比較して、3000時間の操作の後、顕著な効率及び安定性のために、混合層素子300によって生み出されたニト・時間で表される寿命輝度(輝度×操作時間)は、210,000ニト・時間(10mA/cm<sup>2</sup>の一定電流)であった。その結果、混合層素子の寿命輝度が、混合層ではない素子の約2倍高いだけではなく、これらのより高めの結果は、有利にも約半分の電流密度で生み出された。

#### 【0047】

発光性エレクトロルミネセンス素子も、本発明の概念に入る特定の層の組み合わせを除いて、当該技術分野において公知の蒸着技術を使用して、形成された。特に、素子は、ガラス基板上に蒸着された下記の層を有していた。:インジウム錫酸化物を含む陽極、CuPcを含むHIL、NPDを含むHTL、BTPIrでドープされた、NPD及びAlq<sub>3</sub>を含む発光性のドープされた混合層、Alq<sub>3</sub>を含むETL、並びに、LiF層及びアルミニウム層を含む陰極。

#### 【0048】

HTLは、正孔を輸送するだけではなく、発光層中に励起子を閉じ込める様に選択される。このNPD層の励起子の閉じ込め機能は、図5のA及びBと付けられている曲線の比較によって表される。図5の曲線Aは、実施例2記載される通りの発光性のドープされた混合層構造を有するOLEDの時間の関数として輝度をプロットするものであり、それに対して図5の曲線Bは、更なるNPD層がないOLEDの時間の関数として輝度をプロットするものである。更なるNPD層は、励起子の消滅が生じ得るCuPc層に、BTPIr励起子が到達するのを遅らせる、励起子阻止層として機能する。LiFは、Al層と組み合わせて存在する場合、電子注入物質として機能する。曲線Aで表される素子によって生み出される輝度は、100時間の過程に渡って、2.5mA/cm<sup>2</sup>で、約54~52cd/m<sup>2</sup>の範囲であったのに対して、曲線Bで表される素子によって生み出される輝度は、約1000時間の過程に渡って、4.4mA/cm<sup>2</sup>で、約41~38cd/m<sup>2</sup>の範囲であった。初期効率は、それぞれ2cd/A及び0.9cd/Aであった。これは、上記に記載される通りの更なるNPD層の効果であると考えられる。Bの安定性は、100時間の範囲の操作内で僅かによくなり得るが、Aの安定性は、依然として十分であった。

10

20

30

40

50

## 【0049】

本発明は、特には燐光性発光のための、非常に安定で効率的なエレクトロルミネセンス素子を提供するものである。当業者は、本明細書中に記載され、説明された本発明の実施態様に対して様々な変更を認識し得る。かかる変更は、添付の特許請求の範囲の思想及び概念によってカバーされることを意味する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1A】

先行技術による典型的な有機二重ヘテロ構造の発光素子の断面図である。

## 【図1B】

先行技術による典型的な有機單一ヘテロ構造の発光素子の断面図である。

## 【図1C】

先行技術による典型的な單一層の重合体OLED構造の断面図である。

## 【図2】

図2は、本発明の実施態様の断面図である。

## 【図3】

図3は、本発明の例示的な実施態様の断面図である。

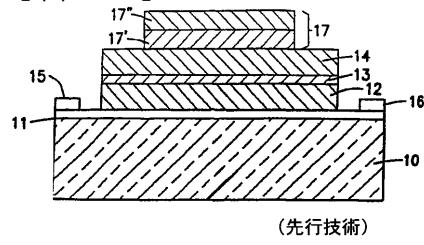
## 【図4】

図4は、(1)混合層構造を有さないOLED、及び、(2)混合層と陰極との間にETLを有するOLEDに対する、本発明の実施態様による混合層構造を有するOLEDの時間の関数として輝度を比較するものである。

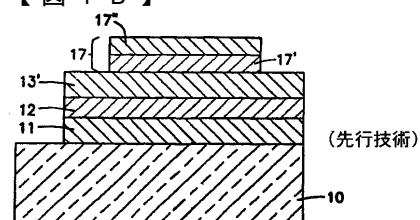
## 【図5】

図5は、混合層と陽極との間にHTLを、また混合層と陰極との間にETLを有する、本発明の代わりの実施態様による混合層構造を有するOLEDの時間の関数として輝度を比較するものである。

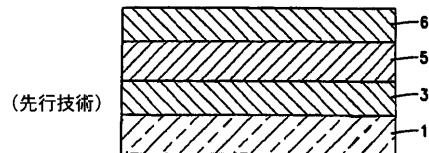
## 【図1A】



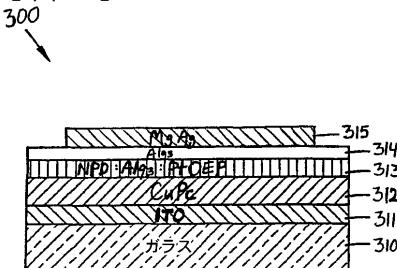
## 【図1B】



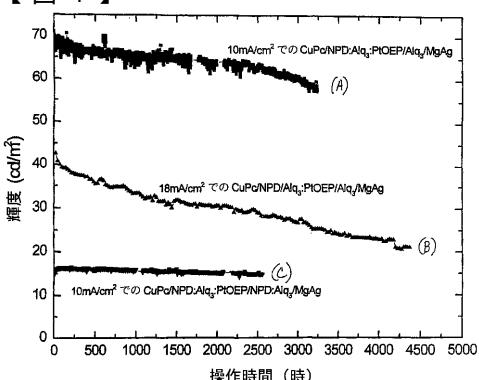
## 【図1C】



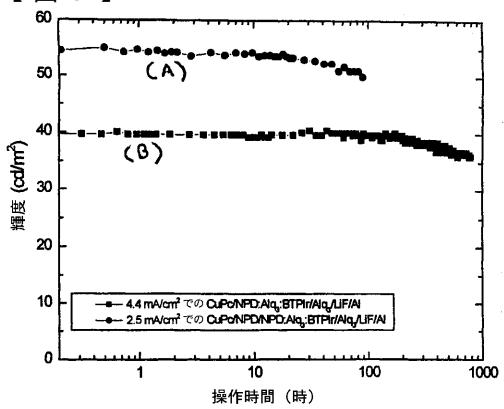
## 【図3】



## 【図4】



【図5】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
20 June 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/47457 A2

(51) International Patent Classification: Not classified

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US01/47169

(22) International Filing Date:  
10 December 2001 (10.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/738,429 15 December 2000 (15.12.2000) US(71) Applicant: UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION  
[US/US]; 375 Phillips Boulevard, Ewing, NJ 08618 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CE, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:  
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) Inventors: KWONG, Raymond, C.; 6 Lee Court, Plainsboro, NJ 08536 (US); HACK, Michael, G.; 6 Hunters Ridge Drive, Pennington, NJ 08534 (US); ZHOU, Theodore; 6 Cranberry Court, Princeton, NJ 08540 (US); BROWN, Julia, J.; 586 Snowden Lane, Princeton, NJ 08544 (US); NGO, Tan, D.; 2000 New Rodgers Road, Levittown, PA 19056 (US).

(74) Agents: MEAGHER, Thomas, E. et al.; Kenyon &amp; Kenyon, One Broadway, New York, NY 10004 (US).



WO 02/47457 A2

(54) Title: HIGHLY STABLE AND EFFICIENT OLEDs WITH A PHOSPHORESCENT-DOPED MIXED LAYER ARCHITECTURE

(57) Abstract: A highly stable and efficient organic light emitting device with a phosphorescent-doped mixed layer architecture comprises an anode layer, hole injecting layer over the anode layer, a mixed layer over the hole injecting layer, the mixed layer comprising an organic small molecule hole transporting material, an organic small molecule electron transporting material and a phosphorescent dopant; and a cathode layer over the mixed layer. An electron transporting layer may be present between the mixed layer and the cathode layer and a hole transporting layer may be present between the hole injecting layer and the mixed layer.

WO 02/47457

PCT/US01/47169

Highly Stable and Efficient OLEDs with a Phosphorescent-Doped Mixed Layer Architecture

5       Field of the Invention

The present invention relates to electroluminescent devices, and more particularly to electroluminescent devices that utilize a phosphorescent-doped mixed layer architecture for enhanced stability and efficiency.

10       Background

Organic light emitting devices (OLEDs), which make use of thin film materials that emit light when excited by electric current, are expected to become an increasingly popular form of flat panel display technology. This is because OLEDs have a wide variety of potential applications, including cell phones, personal digital assistants (PDAs), computer displays, informational displays in vehicles, television monitors, as well as light sources. Due to their bright colors, wide viewing angle, compatibility with full motion video, broad temperature ranges, thin and conformable form factor, low power requirements and the potential for low cost manufacturing processes, OLEDs are seen as a future replacement technology for cathode ray tubes (CRTs) and liquid crystal displays (LCDs), which currently dominate the growing \$40 billion annual electronic display market. Due to their high luminous efficiencies, electrophosphorescent OLEDs are seen as having the potential to replace incandescent lamps, and perhaps even fluorescent lamps, for certain types of applications.

There are presently three predominant types of OLED construction that are contemplated for these devices: the "double heterostructure" (DH) OLED, the "single

WO 02/47457

PCT/US01/47169

heterostructure" (SH) OLED, and the single layer polymer OLED. In the DH OLED, as shown in Fig. 1A, a substrate 10 is coated by an electrode layer 11, which is typically an anode layer. A thin (typically 100-500 Å) organic hole transporting layer (HTL) 12 is deposited on the anode 11. Deposited on the surface of the HTL 12 is a thin (typically, 50-500 Å) emission layer (EL) 13. The EL 13 provides the recombination site for electrons injected from a thin (typically 100-500 Å) electron transporting layer (ETL) 14 with holes from the HTL 12. Examples of prior art ETL, EL and HTL materials are disclosed in U.S. Patent No. 5,294,870, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Such heterostructures may be characterized as having a heterojunction at the HTL/ETL interface.

The device shown in Fig. 1A is completed by the deposition of metal contacts 15, 16 and an electrode layer 17, which is typically a cathode layer. Contacts 15 and 16 are typically fabricated from indium or Ti/Pt/Au. The electrode 17 is often a cathode having a dual layer structure comprising an alloy such as Mg/Ag 17' directly contacting the organic ETL 14, and an opaque, high work function metal layer 17'' such as gold (Au) or silver (Ag) on the Mg/Ag. A LiF/Al cathode may also be used. When proper bias voltage is applied between the top electrode 17 and the contacts 15 and 16, light emission occurs from the emission layer 13 through, for example, the substrate 10.

The SH OLED, as shown in Fig. 1B, makes use of a multifunctional layer 12 that serves as both EL and HTL or a multifunctional layer 13' that serves as both EL and ETL. One requirement of the device of Fig. 1B is that the multifunctional layer 12 or 13' must have a good hole or electron transport capability, respectively. Otherwise, a separate EL layer should be included as shown for the device of Fig. 1A.

Though single and double heterostructures may include one or more polymeric layers, such heterostructures are typically comprised only of thin films of what are

WO 02/47457

PCT/US01/47169

commonly referred to as organic small molecule materials. Such organic small molecule materials may be distinguished from polymeric materials simply as being non-polymeric materials.

5 In contrast to the heterostructures that are typically comprised of two or more thin films only of the small molecule materials, electroluminescent polymer films may typically be incorporated in an OLED having a single organic layer. A single layer polymer OLED is shown in  
10 Fig. 1C. As shown, this device includes a substrate 1 coated by an anode layer 3. A thin organic layer 5 of spin-coated polymer, for example, is formed over the anode layer 3, and provides all of the functions of the HTL, ETL,  
15 and EL layers of the previously described devices. A metal electrode layer 6 is formed over organic layer 5. The metal is typically Mg or other conventionally-used low work function metals.

Light emission from OLEDs is typically via fluorescence or phosphorescence. As used herein, the term "phosphorescence" refers to emission from a triplet excited state of an organic molecule. Successful utilization of phosphorescence holds enormous promise for organic electroluminescent devices. For example, an advantage of phosphorescence is that all excitons (formed by the recombination of holes and electrons in an EL), which are formed either as a singlet or triplet excited states, may participate in luminescence. This is because the lowest singlet excited state of an organic molecule is typically at a slightly higher energy than the lowest triplet excited state. This means that, for typical phosphorescent organometallic compounds, the lowest singlet excited state may rapidly decay to the lowest triplet excited state from which the phosphorescence is produced. In contrast, only a small percentage (about 25%) of excitons in fluorescent devices are capable of producing the fluorescent luminescence that is obtained from a singlet excited state. The remaining excitons in a fluorescent device, which are  
20  
25  
30  
35

WO 02/47457

PCT/US01/47169

produced in the lowest triplet excited state of an organic molecule, are typically not capable of being converted into the energetically unfavorable higher singlet excited states from which the fluorescence is produced. This energy, 5 thus, becomes lost to radiationless decay processes that only tend to heat-up the device.

As a consequence, since the discovery that phosphorescent materials can be used as the emissive material in highly efficient OLEDs, there is now much 10 interest in finding still more efficient electrophosphorescent materials and OLED structures containing such materials.

15 Summary of the Invention

The present invention includes light emitting devices with a phosphorescent-doped mixed layer architecture. These light emitting devices comprise a substrate, an anode layer; a hole injecting layer over the 20 anode layer; a mixed layer over the hole injecting layer, the mixed layer comprising a hole transporting material and an electron transporting material and being doped with a phosphorescent material; and a cathode layer over the phosphorescent-doped mixed layer.

25 The mixed layer utilized in the devices of the present invention serves as the emission layer, wherein the hole transporting material and the electron transporting material in the mixed layer act as the host material for the phosphorescent dopant. This mixed layer serves to substantially reduce the accumulation of charge that is normally present at the heterojunction interface of heterostructure devices, thereby reducing organic material decomposition and enhancing device stability and efficiency. Such OLEDs having the mixed layer of the 30 present invention may to a certain extent be thought of as "single-layer" devices, that is, to the extent that they

WO 02/47457

PCT/US01/47169

may not have the more strongly charged heterojunction interface that is typical of a heterostructure device.

Although most holes recombine with electrons within the emissive layer, there is a possibility that excess holes may migrate to the cathode and become neutralized. This may sometimes be referred to as hole quenching. So as to prevent or reduce this neutralization or quenching of holes, an additional electron transporting layer may be provided between the mixed layer and the cathode. The electron transporting layer serves to block migration of excess holes to the cathode, thereby keeping the holes within the mixed layer to enhance device stability and efficiency. It also serves as an exciton blocking layer to confine the excitons in the emissive layer.

So as to reduce loss of excitons in the opposite direction, that is, into the hole injecting layer, a hole transporting layer may be present between the mixed layer and the hole injecting layer.

An advantage of the present invention is that it provides exceptionally stable organic light emitting devices with high device efficiency.

As used herein, the following phrases and terms have the following meanings:

"Alq<sub>3</sub>" refers to tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum.

"Anode" refers to a positively charged electrode for injecting holes into an OLED.

"BTPIr" refers to bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C')iridium(III)acetylacetone.

"Cathode" refers to a negatively charged electrode that injects electrons into an OLED.

"CBP" refers to 4,4'-N,N'-carbazole biphenyl.

"CuPc" refers to copper phthalocyanine.

"EL" refers to "emission layer," which is a layer in which holes and electrons recombine to produce excitons, which may emit light, or which may transfer their energy to

WO 02/47457

PCT/US01/47169

a dopant molecule which emits light, when a proper bias voltage is applied across the device.

5 "electron transporting material" refers to a charge carrying material for which charge transport is predominantly electron transport.

"ETL" refers to an "electron transporting layer," which is a layer comprising an electron transporting material as the only type of charge carrying host material.

10 "heterojunction devices" refer to typical single heterostructure or double heterostructure OLEDs in which an HTL/ETL interface is present.

15 "HIL" refers to "hole injecting layer," which comprises a hole injecting material to enhance the hole injection efficiency of the anode.

"hole transporting material" refers to a charge carrying material for which charge transport is predominantly hole transport.

20 "HTL" refers to a "hole transporting layer," which is a layer comprising a hole transporting material as the only type of charge carrying host material.

"mixed layer" refers to a layer that comprises a hole transporting material and an electron transporting material.

25 "NPD" refers to N,N'-diphenyl-N,N'-bis-alpha-naphthylbenzidine.

"PtOEP" refers to 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum II.

30

Brief Description of the Drawings

Fig. 1A is a cross sectional view of a typical organic double heterostructure light emitting device according to the prior art.

35 Fig. 1B is a cross sectional view of a typical organic single heterostructure light emitting device according to the prior art.

WO 02/47457

PCT/US01/47169

Fig. 1C is a cross sectional view of a typical single layer polymer OLED structure according to the prior art.

5 Fig. 2 is a cross sectional view of an embodiment of the present invention.

Fig. 3 is a cross sectional view of an exemplary embodiment of the present invention.

10 Fig. 4 compares the luminance as a function of time of an OLED with a mixed layer architecture according to an embodiment of the present invention to: (1) an OLED not having a mixed layer architecture; and (2) an OLED having an ETL between the mixed layer and the cathode.

15 Fig. 5 compares the luminance as a function of time of an OLED with a mixed layer architecture to an alternate embodiment of the invention including an HTL between the mixed layer and the anode, and an ETL between the mixed layer and the cathode.

Detailed Description

20 The present invention includes light emitting devices with a phosphorescent-doped mixed layer architecture. These light emitting devices with a phosphorescent-doped mixed layer architecture comprise a substantially transparent anode; a hole injecting layer over the anode; a mixed layer over the hole injecting layer, the mixed layer comprising an organic small molecule hole transporting material and an organic small molecule electron transporting material and being doped with a phosphorescent material; and a cathode over the phosphorescent-doped mixed layer. The phosphorescent-doped mixed layer architecture employed in the devices of the present invention provides for exceptionally stable devices with high device efficiency.

25 30 35 The mixed layer used in the devices of the present invention enhances both the device stability and the efficiency. The mixed layer is also the emissive layer, comprising an organic small molecule hole

WO 02/47457

PCT/US01/47169

transporting material and an organic small molecule electron transporting material as the host materials for the phosphorescent dopant. Unlike heterojunction devices employing a separate HTL and ETL that form an HTL/ETL interface, the mixed layer of the present invention contains no HTL/ETL interfaces therein. Thus, the accumulation of charge that is typically present at such HTL/ETL interfaces, which can lead to organic material decompositions that are detrimental to device performance, is substantially reduced by the mixed layer architecture according to the present invention.

This reduction of charge accumulation may, for example, be achieved in two ways. Firstly, the mixed layer architecture may provide for a continuous composition of organic small molecule electron transporting material between the mixed layer and an adjacent electron transporting layer that is between the mixed layer and the cathode. Electrons can migrate into the mixed layer wherein the recombination with holes occurs, and thus the accumulation of electrons at the mixed layer/ETL interface is substantially eliminated. Secondly, the mixed layer architecture can result in a reduced hole mobility in the mixed layer as compared to a pure HTL which is present in a heterojunction device. This reduced hole mobility in the mixed layer leads to producing a lower concentration of holes at the mixed layer/ETL interface, and thus the hole accumulation at the mixed layer/ETL interface is substantially reduced as compared to a regular heterojunction HTL/ETL interface.

The ETL of the phosphorescent-doped mixed layer architecture of the present invention that may be present between the mixed layer and the cathode may also enhance device performance by functioning as an exciton and/or hole blocking layer. Migration of charge carriers too close to the electrodes of an OLED significantly reduces the efficiency of the OLED, and hole mobilities in organic hole transporting materials are usually higher than the electron

WO 02/47457

PCT/US01/47169

5       mobilities in organic electron transporting materials. Therefore, in an OLED, it is important to inhibit holes from migrating all the way to the cathode. In the mixed layer architecture of the present invention, the ETL positioned between the mixed layer and the cathode inhibits holes from migrating to the cathode, and therefore leads to improved device efficiency.

10      In addition, the ETL may also function as an exciton blocking layer. A material that is used as an exciton blocking layer in an OLED may be defined as a material that has an exciton energy, defined as the energy difference between the electron and hole in a ground state exciton, that is greater than the energy of the excitons that are produced in the emissive layer of the OLED. 15      Because of the coulomb forces between the nearby electron and hole in a ground state exciton, the exciton energy of an organic material is typically slightly less than the energy difference between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the material. Such an exciton energy substantially prevents the diffusion of excitons through the blocking layer, yet has only a minimal effect on the turn-on voltage of a completed electroluminescent device.

20      Thus, in the representative embodiments of the present invention that include an ETL between the mixed layer and the cathode, the electron transporting material in the ETL may also function as an exciton blocking material.

25      In still another embodiment of the present invention, an HTL may be present between the hole injecting layer and the phosphorescent-doped mixed layer. In this embodiment, the HTL comprises a hole transporting material that may also function as an exciton blocking material.

30      The present invention has been demonstrated in the representative embodiments of the present invention as having an ETL between the phosphorescent-doped mixed layer and the cathode and/or an HTL between the hole injecting

WO 02/47457

PCT/US01/47169

layer and the phosphorescent-doped mixed layer. Such embodiments are disclosed herein to have unexpectedly improved performance characteristics, for example, with respect to external quantum efficiency and/or luminance, as compared with devices that do not have these ETL and/or HTL layers.

However, it is to be understood that the full scope of the present invention includes OLEDs having phosphorescent-doped mixed layers that may not have an ETL between the phosphorescent-doped mixed layer and the cathode, or an HTL between the phosphorescent-doped mixed layer and the hole injecting layer.

In addition, it is to be understood that the full scope of the present invention includes OLEDs having phosphorescent-doped mixed layers in which the OLED is fabricated with an inverted sequence of layers, that is, a substrate, a cathode layer, the phosphorescent-doped mixed layer, a hole injecting layer, and an anode layer. Such inverted structures may also include an ETL layer between the cathode and the mixed layer and/or an HTL between the hole injecting layer and the anode.

An embodiment of the present invention is shown in Fig. 2. The device 200 includes a substrate 210, an anode 211, a hole injecting layer 212, a phosphorescent-doped mixed layer 213, an electron transporting layer 214, and a cathode 215. The phosphorescent-doped mixed layer 213 functions as the emission layer. Light emission from the phosphorescent-doped mixed layer 213 occurs when a voltage is applied between the cathode 215 and the anode 211. The materials used in the device 200 include any suitable materials which fulfill the function(s) of the respective layer(s). For example, the organic small molecule hole transporting material and the organic small molecule electron transporting material in the phosphorescent-doped mixed layer may be selected, in combination with the optional ETL and/or HTL, so as to balance hole and electron injection as well as hole and

WO 02/47457

PCT/US01/47169

electron transport through the device. The specific materials listed below are provided for illustrative purposes only.

5 The device 200 is manufactured upon a substrate 210. The substrate 210 may be fabricated from a transparent or opaque material, such as glass, quartz, sapphire or plastic. The substrate 210 is, for example, rigid, flexible, conformable, and/or shaped to a desired configuration.

10 For transparent OLEDs or top-emitting OLEDs, a transparent cathode such as disclosed in U.S. Patent No. 5,703,436, or co-pending U.S. Patent applications S/N 08/964,863 and 09/054,707, may be used. A transparent cathode has light transmission characteristics such that 15 the OLED has an optical transmission of at least about 50%. Preferably, the transparent cathode has light transmission characteristics that permit the OLED to have an optical transmission of at least about 70%, more preferably, at least about 85%.

20 A top-emitting device is one which has an opaque and/or reflective substrate such that light is produced only out of the top of the device and not through the substrate. The substrate is typically referred to as being at the bottom of the device.

25 Deposited upon substrate 210 is the anode 211. The anode 211 comprises an electrically conductive material having a high work function, for example, such as indium tin oxide (ITO), if a bottom-emitting or transparent device is desired, such as in a head-up application. For top-emitting devices that use an opaque or reflective anode, a 30 high-work-function metal such as Au may be used.

35 Deposited upon anode 211 is the hole injecting layer (HIL) 212. The HIL 212 comprises a material which enhances the hole injection efficiency of the anode, such as CuPc.

Deposited upon hole injecting layer 212 is the phosphorescent-doped mixed layer 213 from which light

WO 02/47457

PCT/US01/47169

emits. The phosphorescent-doped mixed layer 213 comprises an organic small molecule hole transporting material and an organic small molecule electron transporting material acting as the host materials for a phosphorescent dopant.

5     The organic small molecule hole transporting material, organic small molecule electron transporting material and the phosphorescent dopant are uniformly distributed throughout the mixed layer 213. The organic small molecule hole transporting material may be comprised of material

10    that is known in the art for use in an HTL, and the organic small molecule electron transporting material may be comprised of material that is known in the art for use in an ETL. Also, the dopant in the mixed layer may be comprised of a phosphorescent material that is also known

15    in the art. U.S. Patent No. 6,097,147 discloses several examples of HTL, ETL, and phosphorescent materials, and its disclosure is herein incorporated by reference. Suitable examples of the organic small molecule hole transporting material, organic small molecule electron transporting material, and phosphorescent material are NPD, Alq<sub>3</sub>, and PtOEP, respectively.

Although the mixed layer 213 is disclosed in the representative embodiment as having a composition of electron transporting material (ETM), hole transporting material (HTM) and phosphorescent material (PM) that has a weight percent ratio of HTM:ETM:PM that is substantially constant throughout the mixed layer, in an alternative embodiment the weight percent ratio of HTM:ETM:PM may continuously vary from one surface to the opposite surface of the mixed layer. For example, the charge-carrying HTM:ETM weight percent ratio may vary from as much as 100:0 weight percent on one side of the mixed layer down to as little as 0:100 weight percent on the opposite side of the mixed layer. Furthermore, the rate of change in concentration also need not be constant. For example, on the anode side of the mixed layer, the charge-carrying material in the mixed layer may be close to 100% weight

WO 02/47457

PCT/US01/47169

percent HTM changing only gradually for the first few nanometers, increasing much more rapidly in the middle of the mixed layer, and then once again changing more slowly on the cathode side of the device, where the charge-carrying material in the mixed layer may contain up to 100% weight percent ETM. The overall ratio of charge carrying materials may vary from about 95:5 weight percent HTM:ETM down to about 5:95 weight percent HTM:ETM. Similarly, the PM that is doped in the mixed layer may also vary from as little as about 0.1% weight percent up to as much as 50% weight percent of the total mixed layer composition, also without necessarily being constant throughout the mixed layer.

Representative materials that may be used in the present invention include those such as disclosed in: M.A. Baldo et al., "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", 395 *Nature* 151-154 (1998); D.F. O'Brien et al., "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices," 74:3 *Applied Physics Letters* 442-444 (1999); M.A. Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," 75:3 *Applied Physics Letters* 4-6 (1999); M.A. Baldo et al., "Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film," 60:20 14 *Physical Review B* 422-428 (1999); C. Adachi et al., "High-efficiency organic phosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine doped into electron-transporting materials," 77:6 *Applied Physics Letters* 904-906 (2000); Raymond C. Kwong et al., "Organic Light Emitting Devices Based on Phosphorescent Hosts and Dyes," 2000:11 *Advanced Materials* 1134-1138; Raymond C. Kwong et al., "Efficient, Saturated Red Organic Light Emitting Devices Based on Phosphorescent Platinum (II) Porphyrins," 1999:11 *Chemistry of Materials* 3709-3713; Peter I. Djurovich et al., "Ir(III) cyclometallated complexes as efficient phosphorescent emitters in polymer blend and organic LEDs," 2000:41(1) *Polymer Preprints* 770.

WO 02/47457

PCT/US01/47169

5            Deposited upon phosphorescent-doped mixed layer 213 is the ETL 214. As discussed above, materials for use in an ETL are known in the art, and the ETL 214 comprises a material, such as Al<sub>x</sub>, which supplies electrons to an emission layer such that recombination with holes can occur. The ETL also leads to improved device efficiency because it inhibits holes from migrating to the cathode, thus keeping them within the phosphorescent-doped mixed layer for recombination with electrons.

10          Deposited upon the ETL 214 is a cathode 215. The cathode 215 may be comprised of, for example, MgAg, ITO, LiF/Al, Ag or Au.

15          The deposition techniques for any of the above-listed layers and materials are well-known in the art. For example, a representative method of depositing the OLED layers (i.e., HIL, mixed layer and ETL layers) is by thermal evaporation (or spin coating if a polymer LED is used); a representative method of depositing metal layers is by thermal or electron-beam evaporation; and a 20 representative method of depositing indium tin oxide is by electron-beam evaporation or sputtering.

25          The present invention may be used to provide stable, efficient, high brightness, monochromatic, multicolor, or full-color, flat panel displays of any size. The images created on such displays could be text or illustrations in full-color, in any resolution depending on the size of the individual OLEDs. Display devices of the present invention are therefore appropriate for an extremely wide variety of applications including billboards 30 and signs, computer monitors, and telecommunications devices such as telephones, televisions, large area wall screens, theater screens and stadium screens. The structures described herein are included, for example, in a plurality of pixels in a light emitting device or as part of a single-pixel device. Moreover, the structures described herein may be used as part of a laser device.

WO 02/47457

PCT/US01/47169

Because of the exceptionally high luminous efficiencies that are possible for phosphorescent-based OLEDs, as compared with OLEDs generally, and especially with respect to conventional inorganic LEDs, the phosphorescent-based OLEDs of the present invention may also be used as a light source for illumination applications. Such light sources could replace conventional incandescent or fluorescent lamps for certain types of illumination applications. Such phosphorescence-based OLEDs could be used, for example, in large planar light sources that produce illumination of a desired color.

The present invention is further described with reference to the following non-limiting examples. Except for the specific combination of materials and structures that fall within the scope of the present invention, the general methods and materials used for fabricating and evaluating the performance of the OLEDs in these examples are known in the art.

20

Example 1

A phosphorescent electroluminescent device 300 as shown in Fig. 3 was formed using conventional deposition techniques. The device 300 included the following layers deposited onto a glass substrate 310: an anode 311 comprising indium tin oxide, an HIL 312 comprising CuPc, a phosphorescent-doped mixed layer 313 comprising NPD and Alq<sub>3</sub> doped with PtOEP, an ETL 314 comprising Alq<sub>3</sub>, and a cathode 315 comprising magnesium-silver alloy. On a weight percent basis, the phosphorescent-doped mixed layer 313 is comprised of 46% NPD, 46% Alq<sub>3</sub>, and 8% PtOEP.

The ETL 314 was included in the device 300 not only to supply electrons to the phosphorescent-doped mixed layer 313, but also to prevent the migration of holes from the phosphorescent-doped mixed layer 313 to the cathode 315, which would detrimentally effect the efficiency of the device. The hole blocking function of the ETL 314 is

WO 02/47457

PCT/US01/47169

demonstrated by a comparison of the curves labeled A and C in Fig. 4. Curve A of Fig. 4 plots the luminance as a function of time of an OLED with the phosphorescent-doped mixed layer architecture according to the present invention 5 as depicted in device 300, while curve C of Fig. 4 plots the luminance as a function of time of an OLED with an HTL:ETL layer in place of the ETL, but otherwise identical to the device 300. The luminance produced by the device represented by curve C ranged from only approximately 17-15 10 cd/m<sup>2</sup> over the course of 2500 hours. In contrast, the luminance was much greater, at the same current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, ranging from approximately 68-63 cd/m<sup>2</sup> over that same time period (curve A), when produced by the device 15 300. This difference is believed to be due to the ETL 314, which prevented hole migration to the cathode 315, thereby substantially keeping holes within the phosphorescent-doped mixed layer 313 for recombination with electrons.

The phosphorescent-doped mixed layer 313 is believed to contribute to the high stability and efficiency 20 of the OLED with a phosphorescent-doped mixed layer architecture according to the present invention. The phosphorescent-doped mixed layer 313, because it is a continuous organic composition without HTL/ETL 25 heterojunction interfaces therein, serves to substantially reduce the accumulation of charges normally present at the heterojunction interface of a heterojunction device, thus reducing organic material decomposition and enhancing 30 device stability and efficiency. As shown in Fig. 4, curve B plots the luminance as a function of time for a typical heterojunction device, which does not include the phosphorescent-doped mixed layer of the present invention. In comparing these curves representing the mixed-layer 35 device 300 of the present invention, the initial luminance produced by the mixed-layer device 300 is about three times greater than that of the non-mixed-layer devices (after normalized to the same current of 18 mA/cm<sup>2</sup>). Furthermore, after 3000 hours of operation, because of the outstanding

WO 02/47457

PCT/US01/47169

efficiency and stability, the lifetime luminance as expressed in nit-hours (luminance x operating time) that was produced by the mixed-layer device 300 was 210,000 nit-hours (constant current at 10 mA/cm<sup>2</sup>) as compared with the 5 non-mixed-layer devices that produced a lifetime luminance of about 105,000 nit-hours. Thus, not only was the lifetime luminance of the mixed-layer devices about twice as high as the non-mixed-layer devices, these higher results were advantageously produced at about half the 10 current density.

Example 2

A phosphorescent electroluminescent device was 15 also formed using deposition techniques known in the art except for the specific combination of layers that fall within the scope of the present invention. In particular, the device included the following layers deposited onto a glass substrate: an anode comprising indium tin oxide, an HIL comprising CuPc, an HTL comprising NPD, a 20 phosphorescent-doped mixed layer comprising NPD and Alq<sub>3</sub> doped with BTPIr, an ETL comprising Alq<sub>3</sub>, and a cathode comprising an LiF layer and an aluminum layer.

The HTL is selected such that it not only transports holes but also confines excitons in the emissive 25 layer. The exciton confinement function of this NPD layer is demonstrated by a comparison of the curves labeled A and B in Fig. 5. Curve A of Fig. 5 plots the luminance as a function of time of an OLED with the phosphorescent-doped mixed layer architecture as set forth in Example 2, while 30 curve B of Fig. 5 plots the luminance as a function of time of an OLED without the additional NPD layer. The additional NPD layer functions as a exciton blocking layer which retards BTPIr excitons from reaching the CuPc layer where exciton quenching may occur. LiF functions as an 35 electron injection material when present in combination with the Al layer. Whereas the luminance produced by the device represented by curve A ranged from approximately 54-

WO 02/47457

PCT/US01/47169

5        52 cd/m<sup>2</sup> at 2.5 mA/cm<sup>2</sup> over the course of 100 hours, the luminance produced by the device represented by curve B ranged from approximately 41-38 cd/m<sup>2</sup> at 4.4 mA/cm<sup>2</sup> over the course of about 1000 hours. The initial efficiencies were  
2 cd/A and 0.9 cd/A respectively. This is believed to be an effect of the additional NPD layer as described above. Although the stability of B may be slightly better within the 100-hour range of operation, the stability of A is still satisfactory.

10      The present invention provides highly stable and efficient electroluminescent devices, particularly for phosphorescent emission. Those with skill in the art may recognize various modifications to the embodiments of the invention described and illustrated herein. Such modifications are meant to be covered by the spirit and scope of the appended claims.

WO 02/47457

PCT/US01/47169

We claim:

- 1 1. An organic light emitting device comprising:
  - 2 a substrate;
  - 3 an anode layer over the substrate;
  - 4 a hole injecting layer over the anode layer;
  - 5 a mixed layer over the hole injecting layer, the
  - 6 mixed layer functioning as an emission layer and
  - 7 comprising an organic small molecule hole transporting
  - 8 material, an organic small molecule electron
  - 9 transporting material and a phosphorescent dopant; and
  - 10 a cathode layer over the mixed layer.
- 1 2. The device of claim 1, further comprising an electron
- 2 transporting layer between the mixed layer and the
- 3 cathode layer.
- 1 3. The device of claim 1, wherein the anode layer
- 2 comprises indium tin oxide.
- 1 4. The device of claim 1, wherein the hole injecting
- 2 layer comprises CuPc.
- 1 5. The device of claim 1, wherein the organic small
- 2 molecule hole transporting material comprises NPD, the
- 3 organic small molecule electron transporting material
- 4 comprises Alq<sub>3</sub>, and the phosphorescent dopant comprises
- 5 PtOEP.
- 1 6. The device of claim 1, wherein the organic small
- 2 molecule hole transporting material comprises NPD, the
- 3 organic small molecule electron transporting material
- 4 comprises Alq<sub>3</sub>, and the phosphorescent dopant comprises
- 5 BTPIr.

WO 02/47457

PCT/US01/47169

WO 02/47457

PCT/US01/47169

- 1        17. An organic light emitting device comprising:  
2              a substrate;  
3              a substantially transparent anode layer  
4              comprising indium tin oxide;  
5              a hole injecting layer over the anode layer, the  
6              hole injecting layer comprising CuPc;  
7              a mixed layer over the hole injecting layer, the  
8              mixed layer functioning as an emission layer and  
9              comprising an organic small molecule hole transporting  
10             material, an organic small molecule electron  
11             transporting material and a phosphorescent dopant, the  
12             organic small molecule hole transporting material  
13             comprising NPD, the organic small molecule electron  
14             transporting material comprising Alq<sub>3</sub>, and the  
15             phosphorescent dopant comprising PtOEP;  
16              an electron transporting layer over the mixed  
17             layer, the electron transporting layer comprising Alq<sub>3</sub>;  
18             and  
19              a cathode layer over the electron transporting  
20             layer, the cathode layer comprising magnesium-silver  
21             alloy.
- 1        18. The device of claim 17, wherein the substrate is  
2             transparent.
- 1        19. The device of claim 17, wherein the substrate  
2             comprises glass.
- 1        20. The device of claim 17, wherein the substrate  
2             comprises plastic.
- 1        21. The device of claim 17, wherein the substrate  
2             comprises a flexible plastic.
- 1        22. A multicolor display device comprising a plurality of  
2             pixels, wherein at least one of said pixels comprises:  
3              a substrate;

WO 02/47457

PCT/US01/47169

4            a substantially transparent anode layer over the  
5            substrate;  
6            a hole injecting layer over the anode layer;  
7            a mixed layer over the hole injecting layer, the  
8            mixed layer functioning as an emission layer and  
9            comprising an organic small molecule hole transporting  
10          material, an organic small molecule electron  
11          transporting material and a phosphorescent dopant;  
12          an electron transporting layer over the mixed  
13          layer; and  
14          a cathode layer over the electron transporting  
15          layer.

1        23. An electronic device incorporating the device of claim  
2            22, the electronic device selected from the group  
3            consisting of a computer; a television; a large area  
4            wall, theater or stadium screen; a billboard; a sign;  
5            a vehicle; a printer; a telecommunication device; a  
6            telephone; and a light source.

1        24. The device of claim 2, further including an electron  
2            injection material between the electron transporting  
3            layer and the cathode.

1        25. The device of claim 24, further including an exciton  
2            blocking layer between the hole injecting layer and  
3            the mixed layer.

1        26. The device of claim 25, wherein the exciton blocking  
2            layer is NPD.

1        27. The device of claim 24, wherein the electron injection  
2            material is LiF.

1        28. The device of claim 24, wherein the organic small  
2            molecule hole transporting material comprises NPD, the  
3            organic small molecule electron transporting material

WO 02/47457

PCT/US01/47169

4           comprises Alq<sub>3</sub>, and the phosphorescent dopant comprises  
5           BTPIr.

1       29. The device of claim 24, wherein the organic small  
2       molecule hole transporting material comprises NPD, the  
3       organic small molecule electron transporting material  
4       comprises Alq<sub>3</sub>, and the phosphorescent dopant comprises  
PtOEP.

1       30. The device of claim 24, wherein the cathode layer  
2       comprises Al.

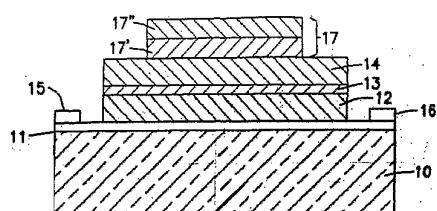


Fig. 1A  
(Prior Art)

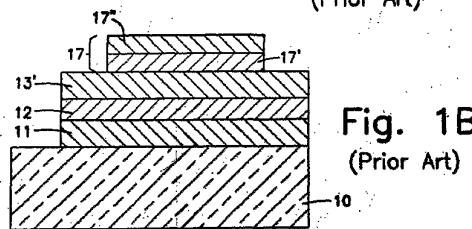


Fig. 1B  
(Prior Art)

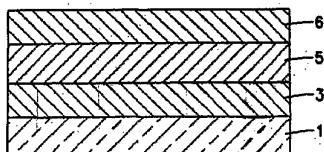


Fig. 1C  
(Prior Art)

WO 02/47457

PCT/US01/47169

2/4

200

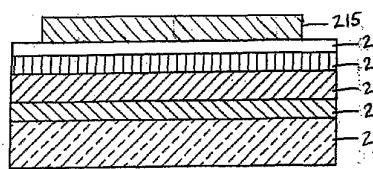


Fig. 2

300

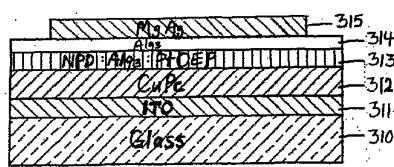


Fig. 3

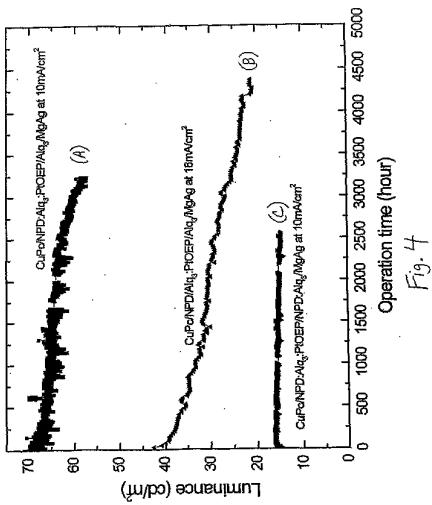


Fig. 4

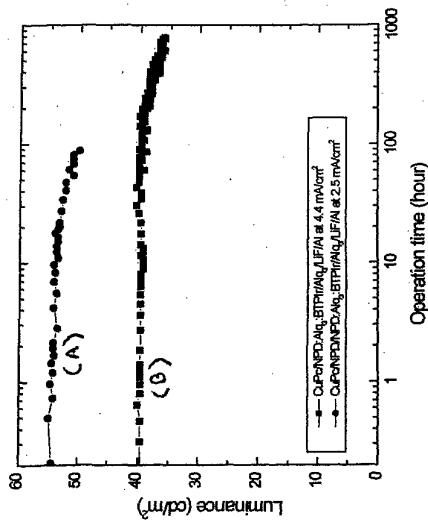


Fig. 5

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
20 June 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/047457 A3(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: H05B 33/00

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,

(21) International Application Number: PCT/US01/47169

AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU,

(22) International Filing Date:  
10 December 2001 (10.12.2001)

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,

(25) Filing Language:  
English

GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KU, KG, KP, KR, KZ, LC,

(26) Publication Language:  
English

LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

(30) Priority Data:  
09/738,420 15 December 2000 (15.12.2000) US

MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,

(71) Applicant: UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION  
[US/US]; 375 Phillips Boulevard, Bwing, NJ 08618 (US).

SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,

(72) Inventors: KWONG, Raymond, C.; 6 Lee Court,  
Plainboro, NJ 08536 (US); HACK, Michael, G.; 6  
Hunters Ridge Drive, Pennington, NJ 08534 (US); ZHOU,  
Theodore; 6 Cranberry Court, Princeton, NJ 08540 (US);  
BROWN, Julia, J.; 586 Snowden Lane, Princeton, NJ  
08544 (US); NGO, Tan, D.; 2000 New Rodgers Road,  
Levittown, PA 19056 (US).

YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM,

(74) Agents: MEAGHER, Thomas, F. et al.; Kenyon &  
Kenyon, One Broadway, New York, NY 10004 (US).

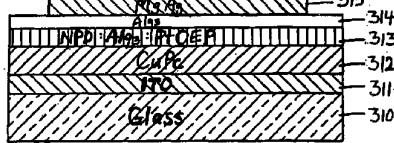
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW);

(88) Date of publication of the international search report:  
24 July 2003Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TU, TM);  
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).Published:  
— with international search report

(54) Title: HIGHLY STABLE AND EFFICIENT OLEDs WITH A PHOSPHORESCENT-DOPED MIXED LAYER ARCHITECTURE

**(57) Abstract:** A highly stable and efficient organic light emitting device with a phosphorescent-doped mixed layer architecture comprises an anode layer (311), hole injecting layer (312) over the anode layer; a mixed layer (313) over the hole injecting layer, the mixed layer comprising an organic small molecule hole transporting material, an organic small molecule electron transporting material and a phosphorescent dopant; and a cathode layer (315) over the mixed layer. An electron transporting layer (314) may be present between the mixed layer and the cathode layer and a hole transporting layer may be present between the hole injecting layer and the mixed layer.

WO 02/047457 A3



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/47169
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7): F03B 33/00 US CL : 519/504, 505, 506; 428/690, 691, 917 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 519/504, 505, 506; 428/690, 691, 917		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched None		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,955,836 A (BOERNER et al) 21 September 1999 (21.09.1999), see entire document.	1-30
A	US 6,097,147 A (BALDO et al) 01 August 2000 (01.08.2000), see entire document.	1-30
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (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 18 NOVEMBER 2002	Date of mailing of the international search report <b>04 DEC 2002</b>	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-9290	Authorized officer MACK HAYNES Telephone No. (703) 308-0966	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)\*

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NZ,OM,PH,P,L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 クウォン、レイモンド、シー  
アメリカ合衆国 ニュージャージー、ブレインズボロ、リー コート 6
- (72)発明者 ハック、マイケル、ジー  
アメリカ合衆国 ニュージャージー、ランパートヴィル、デラウェア アヴェニュー 68
- (72)発明者 ゾウ、セオドア  
アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリンストン、クランベリー コート 6
- (72)発明者 ブラウン、ジュリア、ジェイ  
アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア、ヤードリー、ウエストオーヴァー ロード 1405
- (72)発明者 ンゴ、タン、ディー  
アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア、レビットタウン、ニュー ロッジャーズ ロード 20  
00

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB11 BA06 CA01 CA06 CB01 CC00 CC01 DB03