

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5150731号  
(P5150731)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/22		B
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/14		A
		H05B 33/22		A
		C09K 11/06	690	

請求項の数 18 (全 78 頁)

(21) 出願番号	特願2010-531008 (P2010-531008)	(73) 特許権者	510048417
(86) (22) 出願日	平成20年10月16日(2008.10.16)		グローバル・オーエーディー・テクノロジー・リミテッド・ライアビリティー・カンパニー
(65) 公表番号	特表2011-501463 (P2011-501463A)		GLOBAL OLED TECHNOLOGY LLC.
(43) 公表日	平成23年1月6日(2011.1.6)		アメリカ合衆国、バージニア州、ハーンドン、パーク・センター・ロード 13873、スイート 330
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/011788		13873 Park Center Road, Suite 330, Herndon, VA 20171, United States of America
(87) 国際公開番号	W02009/054905		
(87) 国際公開日	平成21年4月30日(2009.4.30)		
審査請求日	平成23年9月14日(2011.9.14)		
(31) 優先権主張番号	11/924,631		
(32) 優先日	平成19年10月26日(2007.10.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオランテン電子輸送材料を有するOLEDデバイス

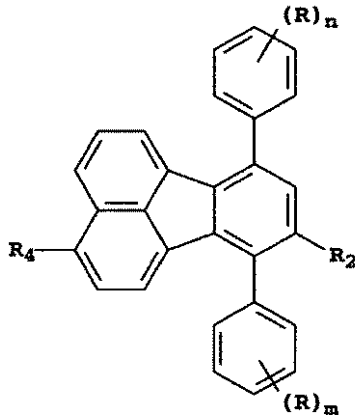
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

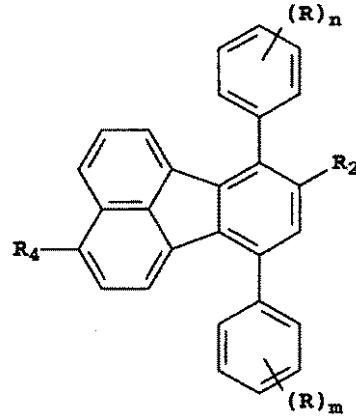
カソードと、アノードとを備え、且つそれらの間に発光層を有するOLEDデバイスであって、該カソードと該発光層との間に、7,10-ジアリール置換フルオランテン核を有し且つ該フルオランテン核と環化した芳香環を有しない化合物を含有する非発光性電子輸送層をさらに備え、前記フルオランテン化合物が、式(IIIa)又は式(IIIb)

:

## 【化1】



式 (III-a)



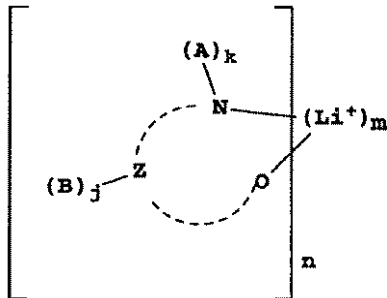
式 (III-b)

(式中、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は独立して、水素又は6個～24個の炭素原子を含有する芳香族基であるが、但しR<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>の両方が水素であることはなく、R<sub>2</sub>がRと結合して環を形成することもなく、Rは水素又は任意の置換基であり、且つn及びmは独立して1～5である)を有するOLEDデバイス。

## 【請求項2】

前記非発光性電子輸送層が、式(V)：

## 【化2】



式 (V)

(式中、Z及び破線の弧は、2個～4個の原子及びリチウムカチオンを有する5員～7員環を完成させるのに必要な結合を表し、各Aは、水素又は置換基を表し、各Bは、水素又は独立して選択されるZ原子上の置換基を表すが、但し2つ以上の置換基が結合して縮合環又は縮合環系を形成してもよく、jは0～3であり、kは1又は2であり、且つm及びnは錯体の電荷が中性となるように独立して選択される整数である)に従う有機リチウム材料を含有する請求項1に記載のOLEDデバイス。

## 【請求項3】

請求項1に記載のデバイス全体に電位をかけることを含む、発光させる方法。

## 【請求項4】

請求項1に記載のデバイスを備えるディスプレイ。

## 【請求項5】

前記非発光性電子輸送層が、追加の電子輸送材料として、多環芳香族炭化水素を含有する請求項1に記載のOLEDデバイス。

## 【請求項6】

前記非発光性電子輸送層が、追加の電子輸送材料として、式(P)：

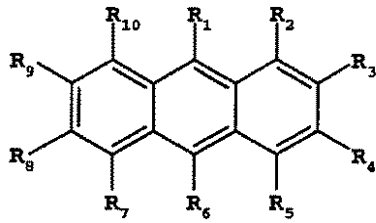
10

20

30

40

## 【化3】



式 (P)

(式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は独立して、水素、1個～24個の炭素原子を有するアルキル基又は1個～24個の炭素原子を有する芳香族基から選択される)に従うアントラセン誘導体を含有する請求項5に記載のOLEDデバイス。

10

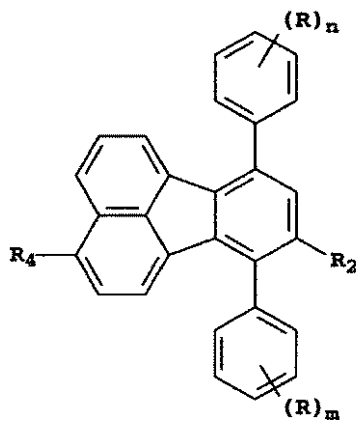
## 【請求項7】

カソードと、アノードとを備え、且つそれらの間に発光層を有するOLEDデバイスであって、

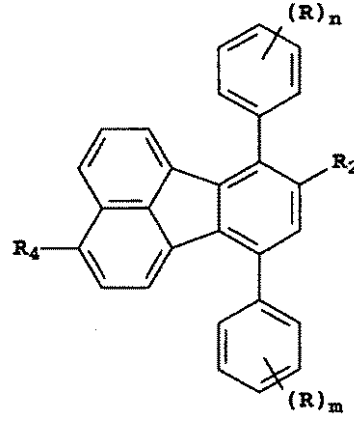
(a)前記カソードと前記発光層との間に、7,10-ジアリール-フルオランテン核を有し且つ該核と環化した芳香環を有しない化合物を含有する非発光性電子輸送層を備え、

(b)前記カソードと前記電子輸送層との間に配置され、有機アルカリ金属化合物を含有する追加の層をさらに備え、前記フルオランテン化合物が、式(III a)又は式(III b)：

## 【化4】



式 (III-a)



式 (III-b)

(式中、 $R_2$ 及び $R_4$ は独立して、水素又は6個～24個の炭素原子を含有する芳香族基であるが、但し $R_2$ 及び $R_4$ の両方が水素であることはなく、 $R_2$ がRと結合して環を形成することもなく、Rは水素又は任意の置換基であり、且つn及びmは独立して1～5である)を有するOLEDデバイス。

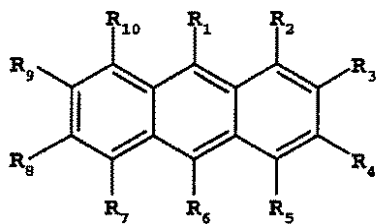
20

30

## 【請求項8】

前記非発光性電子輸送層が、追加の電子輸送材料を含み、且つ前記追加の電子輸送材料が、式(P)：

## 【化5】



式 (P)

(式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は独立して、水素、1個～24個の炭素原子を有するアルキル基又は1個～24個の炭素原子を有する芳香族基から選択される)に従うアントラセン誘導体である請求項7に記載のOLEDデバイス。

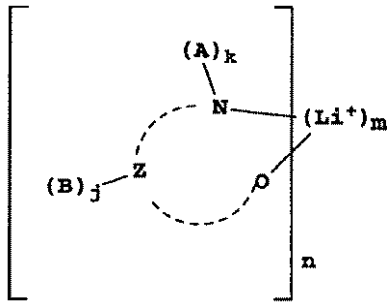
40

50

## 【請求項 9】

前記非発光性電子輸送層が、式(V)：

## 【化 6】



式(V)

10

(式中、Z及び破線の弧は、2個～4個の原子及びリチウムカチオンを有する5員～7員環を完成させるのに必要な結合を表し、

各Aは、水素又は置換基を表し、各Bは、水素又は独立して選択されるZ原子上の置換基を表すが、但し2つ以上の置換基が結合して縮合環又は縮合環系を形成してもよく、jは0～3であり、kは1又は2であり、且つm及びnは錯体の電荷が中性となるように独立して選択される整数である)に従う少なくとも1つの追加の有機リチウム材料を含有する請求項7に記載のOLEDデバイス。

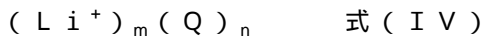
## 【請求項 10】

前記有機アルカリ金属化合物が有機リチウム化合物である請求項7に記載のOLEDデバイス。

20

## 【請求項 11】

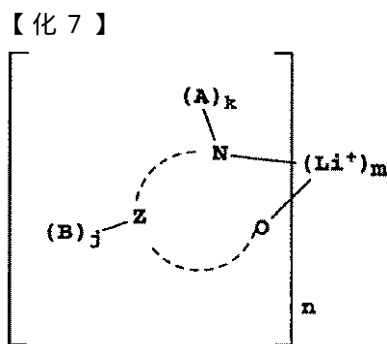
前記有機リチウム化合物が、式(IV)：



(式中、Qはアニオン性有機配位子であり、且つm及びnは錯体の電荷が中性となるように独立して選択される整数である)に従うものである請求項10に記載のOLEDデバイス。

## 【請求項 12】

前記有機リチウム化合物が、式(V)：



式(V)

30

(式中、Z及び破線の弧は、2個～4個の原子及びリチウムカチオンを有する5員～7員環を完成させるのに必要な結合を表し、各Aは、水素又は置換基を表し、各Bは、水素又は独立して選択されるZ原子上の置換基を表すが、但し2つ以上の置換基が結合して縮合環又は縮合環系を形成してもよく、jは0～3であり、kは1又は2であり、且つm及びnは錯体の電荷が中性となるように独立して選択される整数である)に従うものである請求項10に記載のOLEDデバイス。

40

## 【請求項 13】

式(V)のA置換基及びB置換基が一緒になって追加の環系を形成する請求項12に記載のOLEDデバイス。

## 【請求項 14】

A置換基とB置換基との間に形成される前記環が、Aに結合した窒素に加えて少なくとも1つのヘテロ原子を含有する請求項13に記載のOLEDデバイス。

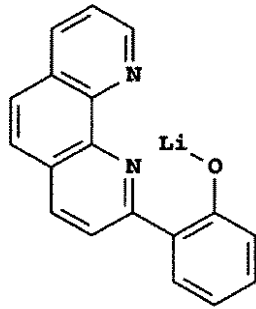
50

## 【請求項 15】

前記有機リチウム化合物が：

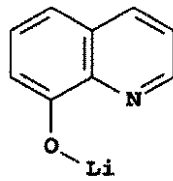
## 【化 8】

EIM1

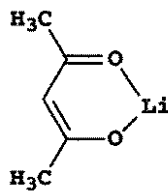


10

EIM2

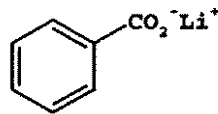


EIM3

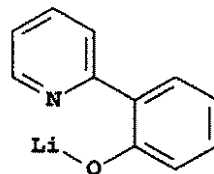


20

EIM4

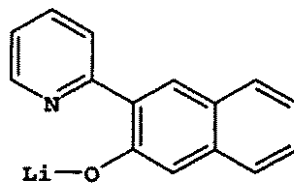


EIM5



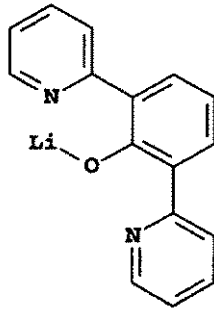
30

EIM7



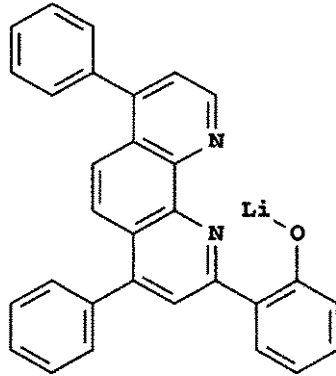
【化9】

EIM8



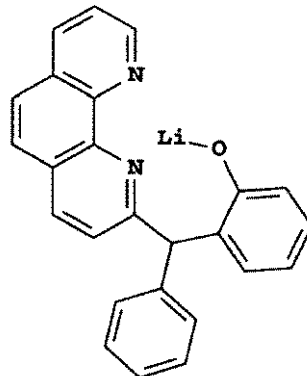
10

EIM9



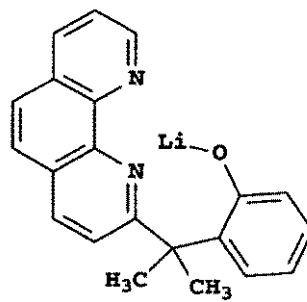
20

EIM10



30

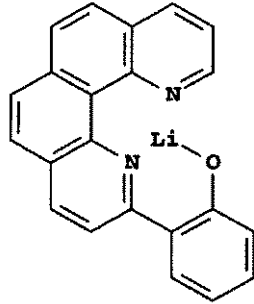
EIM11



40

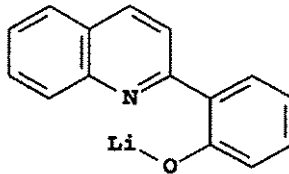
【化 1 0】

EIM12

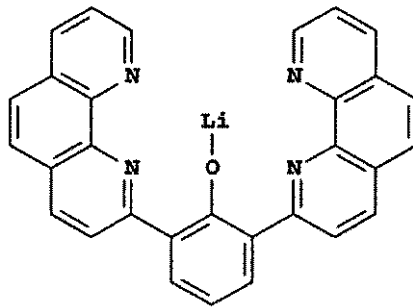


10

EIM13



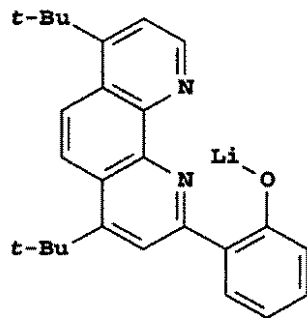
EIM14



20

【化 1 1】

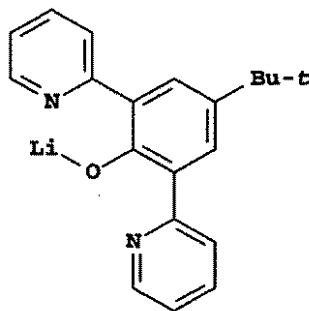
EIM19



30

及び

EIM20



40

から成る群から選択される請求項 1 2 に記載の O L E D デバイス。

【請求項 1 6】

カソードと、アノードとを備え、且つそれらの間に発光層を有する O L E D デバイスであって、

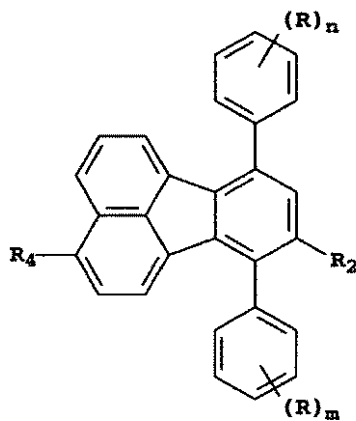
( a ) 前記カソードと前記発光層との間に、 7 , 1 0 - ジアリール置換フルオランテン核を有し且つ該フルオランテン核と環化した芳香環を有しない化合物を含有する非発光性電子輸送層を備え、

50

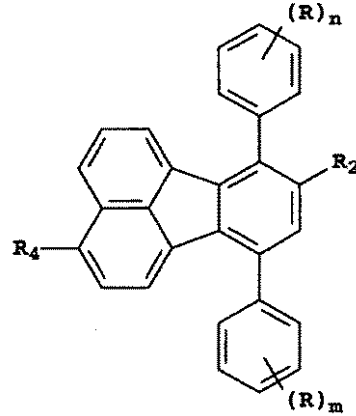
(b) 前記カソードと前記電子輸送層との間に配置され、フェナントロリン化合物及びアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する追加の層をさらに備え、

前記フルオランテン化合物が、式(III a)又は式(III b)：

【化12】



式(III-a)



式(III-b)

(式中、 $R_2$ 及び $R_4$ は独立して、水素又は6個～24個の炭素原子を含有する芳香族基であるが、但し $R_2$ 及び $R_4$ の両方が水素であることはなく、 $R_2$ がRと結合して環を形成することもなく、Rは水素又は任意の置換基であり、且つn及びmは独立して1～5である)を有するOLEDデバイス。

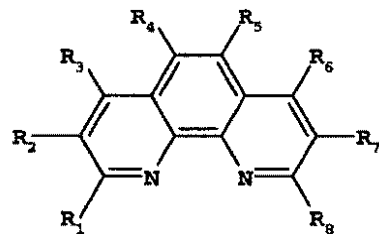
【請求項17】

前記金属がリチウムである請求項16に記載のデバイス。

【請求項18】

前記フェナントロリン化合物が、式(R)：

【化13】



(R)

(式中、 $R_1 \sim R_8$ は独立して、水素、アルキル基、アリール基、又は置換アリール基であり、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはアリール基又は置換アリール基である)に従うものである請求項16に記載のOLEDデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光層と、特定のタイプのフルオランテン化合物を含有する非発光性電子輸送層と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ト(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ト(EL)デバイスは20年以上前から知られているが、その性能の制限は、望ましい多くの用途にとって障害となっていた。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と、これらの電極に挟まれ、電荷の再結合を支持して光を発生させる有機媒体とで構成されている。これらのデバイスは、一般に有機発光ダイオード、又はOLEDとも称される。初期の代表的な有機ELデバイスは、1965年3月9日に発行されたGurneeらの米国特

10

20

30

40

50

許第 3, 172, 862 号、1965 年 3 月 9 日に発行された Gurnee の米国特許第 3, 173, 050 号、Dresner の "Double Injection Electroluminescence in Anthracene", R CA Review, 30, 322, (1969)、及び 1973 年 1 月 9 日に発行された Dresner の米国特許第 3, 710, 167 号である。これらの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おり、非常に厚いものであった ( $1\ \mu\text{m}$  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、 $100\ \text{V}$  を超えることがしばしばあった。

#### 【0003】

より最近の有機 EL デバイスは、アノードとカソードとの間の極めて薄い層 (例えば  $1.0\ \mu\text{m}$  未満) から成る有機 EL 素子を含んでいる。本明細書では、「有機 EL 素子」という用語は、アノードとカソードとの間の層を包含する。厚さを減少させることで有機層の抵抗値が小さくなり、はるかに低い電圧で動作するデバイスが可能となった。米国特許第 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、アノードに隣接する EL 素子の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、正孔輸送層と称され、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、電子輸送層と称される。有機 EL 素子の内部で注入された正孔と電子と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生じる。

#### 【0004】

C. Tang ら (J. Applied Physics, Vol. 65, 3610 (1989)) によって開示されるような、正孔輸送層と電子輸送層との間に有機発光層 (LEL) を含有する 3 層有機 EL デバイスも提案されている。発光層は一般に、ゲスト材料 (別名ドーパントとしても知られる) をドープしたホスト材料から成る。またさらに、米国特許第 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改善された。

#### 【0005】

近年の EL デバイスは、赤色、緑色及び青色等の単色発光デバイスだけでなく、白色光を発するデバイスである白色デバイスにも拡大されている。効率的な白色発光 OLED デバイスは産業上非常に望ましく、紙のように薄い光源、LCD ディスプレイのバックライト、自動車のドーム型ライト、及びオフィス照明等の幾つかの用途の低コスト代替品と見なされている。白色発光 OLED デバイスは明るく、効率的でなくてはならず、その国際照明委員会 (CIE) 色度座標は一般に、約 (0.33, 0.33) である。いずれにせよ、本開示によれば、白色光とは白色を有するとユーザにより認識される光である。

#### 【0006】

これら初期の発明以来、デバイスの材料がさらに改善された結果、例えば特に米国特許第 5, 061, 569 号、米国特許第 5, 409, 783 号、米国特許第 5, 554, 450 号、米国特許第 5, 593, 788 号、米国特許第 5, 683, 823 号、米国特許第 5, 908, 581 号、米国特許第 5, 928, 802 号、米国特許第 6, 020, 078 号、及び米国特許第 6, 208, 077 号に開示されているように、色、安定性、輝度効率、製造容易性のような特性における性能が改善された。

#### 【0007】

これら全ての発展にもかかわらず、高い色純度と同時に高い輝度効率及び長い寿命を維持しつつ、デバイス駆動電圧をさらに低くし、したがって電力消費量を減少させる、電子輸送材料及び / 又は電子注入材料等の有機 EL デバイス構成要素が引き続き必要とされている。

#### 【0008】

有用な種類の電子輸送材料は、オキシン自体のキレートを含む金属キレート化オキシノイド (oxinoid) 化合物 (一般に 8 - キノリノール又は 8 - ヒドロキシキノリンとも称される) に由来する材料である。トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (III) ( $\text{Alq}$  又は  $\text{Alq}_3$  としても知られる) 並びに他の金属及び非金属オキシンキレートが、電子輸送材料として当該技術分野で既知である。米国特許第 4, 769, 292 号における

10

20

30

40

50

Tangら及び米国特許第4,539,507号におけるVanSlykeらは、発光層又は発光域における電子輸送材料としてのAlqの使用を教示することによりELデバイスの駆動電圧を低下させている。米国特許第6,097,147号におけるBaldoら及び米国特許第6,172,459号におけるHungらは、電子がカソードから電子輸送層に注入されると、電子が電子輸送層及び発光層の両方を横断するように、有機電子輸送層をカソードと隣接させて使用することを教示している。

【0009】

フルオランテン誘導体は、発光化合物として有用であることが当該技術分野でよく知られている。例えば、米国特許出願公開第20050271899号、米国特許第6613454号、米国特許出願公開第20020168544号、米国特許第7183010号、米国特許第7175922号、欧州特許出願公開第1718124号、欧州特許出願公開第1719748号、米国特許出願公開第20060141287号、及び米国特許出願公開第20070069198号を参照されたい。米国特許出願公開第20060238110号及び国際公開第2007039344号は、青色発光ドーパントとしての高分子フルオランテン誘導体の使用を記載している。

10

【0010】

特に、発光化合物としての7,10-ジアリール-フルオランテン誘導体の例は、特開2002069044号、特開2005320286号、米国特許出願公開第2007/0069198号、米国特許出願公開第2005/0067955号、米国特許出願公開第2006/0246315号、米国特許第6,803,120号、米国特許第6866947号、国際公開第2007/039344号、及びR. TsengらのApplied Physics Letters (2006), 88(9), 09351/1-3に開示されている。米国特許出願公開第2007/0063189号では、発光体として3,8-ジフェニルフルオランテン誘導体が開示されている。

20

【0011】

米国特許出願公開第20020022151号は、フルオランテン環上で直接置換された少なくとも1つのアミノ基を有する7,10-ジアリール-フルオランテンを、発光層並びに正孔輸送層及び電子輸送層において使用することを記載している。米国特許出願公開第2007149815号はビス-アミノフルオランテンの使用を記載している。

【0012】

有機リチウム化合物をELデバイスの電子注入層において使用することも知られている。例えば、米国特許出願公開第20060286405号、米国特許出願公開第20020086180号、米国特許出願公開第20040207318号、米国特許第6396209号、特開2000053957号、国際公開第9963023号、及び米国特許第6468676号を参照されたい。

30

【0013】

米国特許出願公開第2005/0244676号は、電子注入層の有機リチウム塩と組み合わせ、環化した(annulated)環を有する3-置換フルオランテン誘導体を発光層において使用することを開示している。

【0014】

置換フルオランテンを電子輸送層において使用することは、米国特許出願公開第20060257684号に記載されている。

40

【0015】

有機リチウム化合物をELデバイスの電子注入層において使用することも知られている。例えば、米国特許出願公開第20060286405号、米国特許出願公開第20020086180号、米国特許出願公開第20040207318号、米国特許第6396209号、特開2000053957号、国際公開第9963023号、及び米国特許第6468676号を参照されたい。

【0016】

しかしながら、これらのデバイスは、低い駆動電圧と合わせた高い輝度及び構成要素の

50

安定性という点で所望の E L 特性の全てを有するとは限らない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

これら全ての発展にもかかわらず、効率を改善し、O L E D デバイスの駆動電圧を低減すること、並びに動作安定性及び色のような他の特徴が改善された実施の形態を提供することが依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、カソードと、アノードとを備え、且つそれらの間に発光層を有する O L E D デバイスであって、カソードと発光層との間に、7, 10 - ジアリール - フルオランテン核を有し且つ該フルオランテン核と環化した芳香環を有しない化合物を含有する非発光性電子輸送層をさらに備える O L E D デバイスを提供する。

10

【0019】

第2の実施の形態では、O L E D デバイスは、カソードと電子輸送層との間に配置され、有機アルカリ金属化合物を含有する追加の層をさらに備える。

【0020】

第3の実施の形態では、O L E D デバイスは、カソードと電子輸送層との間に配置され、リチウム金属及びフェナントロリン化合物を含有する追加の層をさらに備える。

【0021】

本発明のデバイスは、効率、駆動電圧、及び動作安定性のような特徴における改善を提供する。

20

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の O L E D デバイスの一実施形態の概略断面図である。個々の層があまりに薄く、各種層の厚さの差が縮尺通りに描写するには大き過ぎるため、図1は正確な縮尺ではないことが理解されよう。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明は概して、上記に記載されるようなものである。本発明の O L E D デバイスは、カソード、アノード、発光層 ( L E L ) ( 複数可 )、電子輸送層 ( E T L ) ( 複数可 )、及び電子注入層 ( E I L ) ( 複数可 )、並びに任意で、正孔注入層 ( 複数可 )、正孔輸送層 ( 複数可 )、励起子ブロック層 ( 複数可 )、スペーサ層 ( 複数可 )、結合層 ( 複数可 )、及び正孔ブロック層 ( 複数可 ) 等の追加の層を備える多層エレクトロルミネッセントデバイスである。

30

【0024】

本発明の電子輸送層 ( E T L ) は、カソードと発光層 ( L E L ) との間に配置され、特定の種類のフルオランテン化合物を含有する。この電子輸送層は非発光層である。すなわち、電子輸送層はデバイスの全発光量の 25% 未満を提供すべきである。理想的には、電子輸送層は実質的に発光しない。

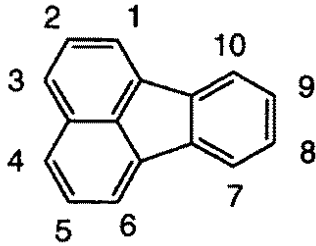
40

【0025】

本発明のフルオランテン化合物は、環化した環を含有するもの以外のフルオランテン化合物である。本発明のフルオランテン化合物は、炭化水素であり、核の環系の一部としてヘテロ原子を含有しない。フルオランテン核は、環化した環を4つのみ含有し、その環の番号付けの順序を下記に示す：

【0026】

【化1】



【0027】

本発明のフルオランテンは、上記核と環化した環をさらには含有しない。環化した環とは、フルオランテン核の任意の2つの炭素原子間で、共通の環結合を共有する環である。

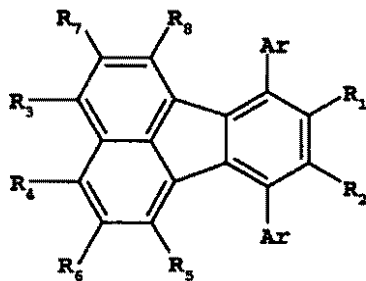
10

【0028】

好適には、本発明の7, 10-ジアリール-フルオランテン化合物は、式(I)：

【0029】

【化2】



(I)

20

【0030】

(式中、Arは、フルオランテン核上で置換されている6個~24個の炭素原子を含有する芳香環を表し、同一であっても、又は異なっていてもよく、R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>は、水素及び6個~24個の炭素原子を含有する芳香環から個々に選択されるが、但し隣接する2つのR<sub>1</sub>置換基~R<sub>8</sub>置換基が結合してフルオランテン核と環化した環を形成することはない)に従うものである。

【0031】

30

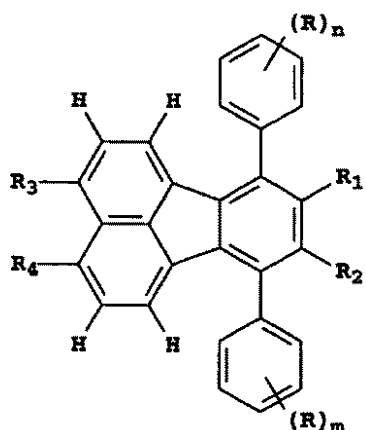
式(I)において、Ar基(複数可)は複素環であってもよいが、炭素環式基であるのが好ましい。Ar基(複数可)はフルオランテン核と縮合することではなく、1つの単結合によってのみ結ばれている。Ar基はフェニル又はナフチル(naphthyl)であるのが好ましく、フェニルが特に好ましい。Ar基が同一である化合物も望ましい。

【0032】

より好ましい本発明の化合物は、式(II)：

【0033】

【化3】



式(II)

40

50

## 【0034】

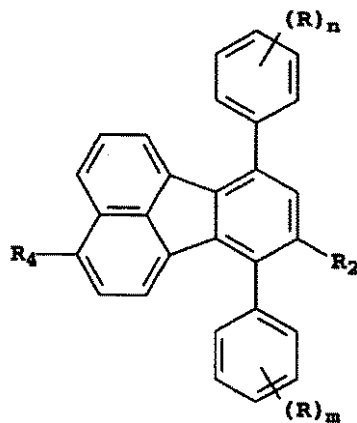
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は独立して、水素又は6個～24個の炭素原子を含有する芳香族基であるが、但しどの隣接する $R_1 \sim R_4$ も、環化した芳香環系の一部ではなく、 $R$ は水素又は任意の置換基であり、且つ $n$ 及び $m$ は独立して1～5である)に従うものである。

## 【0035】

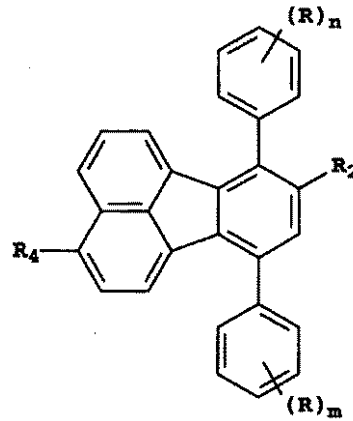
最も好ましいフルオランテンは、式(III-a)又は式(III-b)：

## 【0036】

## 【化4】



式(III-a)



式(III-b)

## 【0037】

(式中、 $R_2$ 及び $R_4$ は独立して、水素又は6個～24個の炭素原子を含有する芳香族基であるが、但し $R_2$ 及び $R_4$ の両方が水素であることはなく、 $R_2$ が $R$ と結合して環を形成することもなく、 $R$ は水素又は任意の置換基であり、且つ $n$ 及び $m$ は独立して1～5である)に従うものである。

## 【0038】

式(II)及び式(III)において、最も好ましい $R_1$ 基、 $R_2$ 基、 $R_3$ 基及び $R_4$ 基はフェニル又はナフチル(naphthyl)であり、さらに置換されていてもよい。特に好ましい置換フェニル基はビフェニルである。ビフェニルはオルト(o)、メタ(m)又はパラ(p)置換ビフェニルであってもよく、p-ビフェニルが特に好ましい。アントラセン、フェナントレン、フェナントロリン、及びペリレンのような他の芳香環系もこれらの置換基として好適である。典型的には $R$ 置換基(複数可)は水素であるが、分子特性を変更するように選択される任意の好適な基であってもよい。本発明のフルオランテンが2つ以上の別個のフルオランテン核から成り得ること、すなわち2つ以上のフルオランテン基が、一緒になって環化しないように単結合を介して連結し得ることも考えられる。

## 【0039】

しかしながら、本発明において使用されるフルオランテン誘導体は、ポリマー骨格と共有結合した複数のフルオランテン基、又はフルオランテン核が直接ポリマー鎖の一部である化合物を含まない。本発明のフルオランテンは、分子量が典型的には1500未満、好ましくは1000未満の小分子である。

## 【0040】

また、本発明において使用されるフルオランテン化合物は、フルオランテン核に直接結合した任意のアミノ置換基を有し得ない。したがって、式(I)、式(II)又は式(III)における $R_1 \sim R_8$ のいずれもジアルキルアミンのようなアミノ基であることはない。しかしながら、 $R_1 \sim R_8$ の6個～24個の炭素原子を含有する芳香環がアミノ基でさらに置換され得ることが考えられ得る。しかしながら、本発明のフルオランテン化合物は完全な炭化水素であること、すなわちヘテロ原子を置換基として含有することも又は置換基

10

20

30

40

50

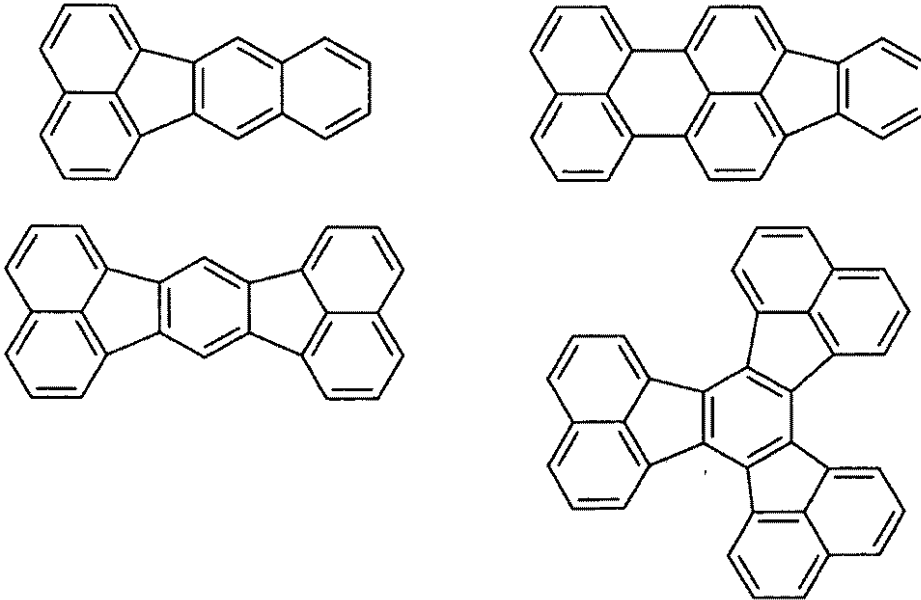
中に含有することもないことが好ましい。

【0041】

本発明において使用されるフルオランテン化合物は、フルオランテン核のフェニル環又はナフチル(naphthyl)環のいずれかと環化した追加の芳香環を有し得ない。核と環化した追加の環系を有するフルオランテンは本発明の一部ではない。本発明から除外される、環化した環を有するフルオランテン核を含有する化合物の4つの具体例は以下である：

【0042】

【化5】



10

20

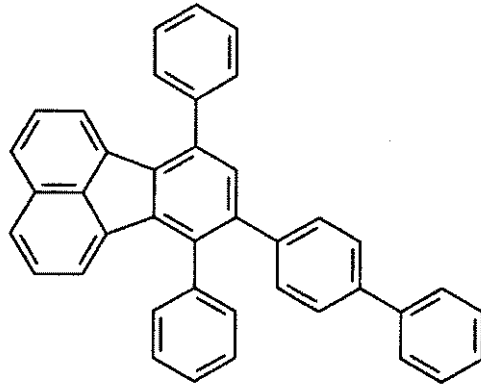
【0043】

本発明のフルオランテン発光材料の具体例は以下の通りである：

【0044】

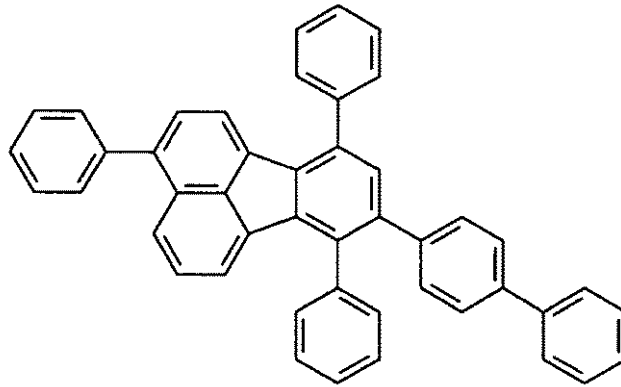
【化6】

ETM1



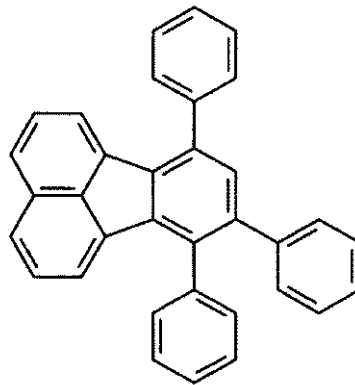
10

ETM2



20

ETM3

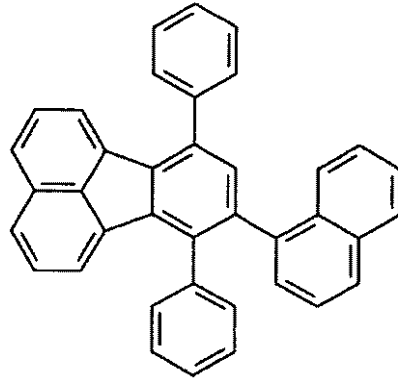


30

【0045】

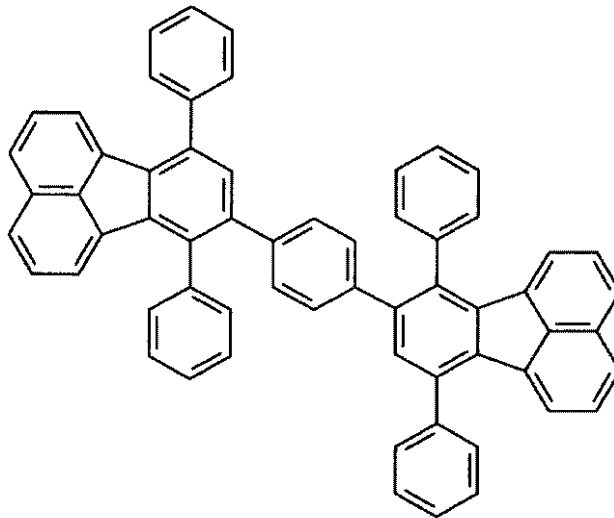
【化7】

ETM4



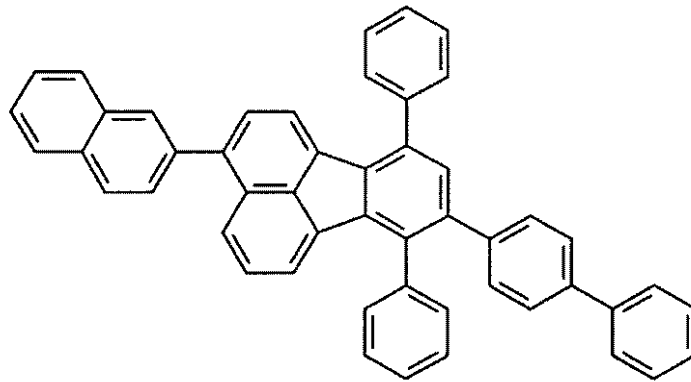
10

ETM5



20

ETM6

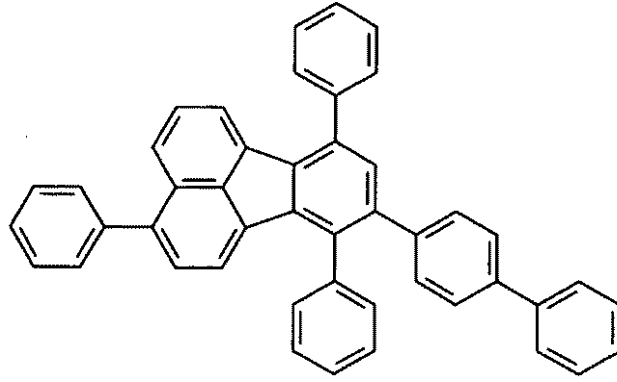


30

【0046】

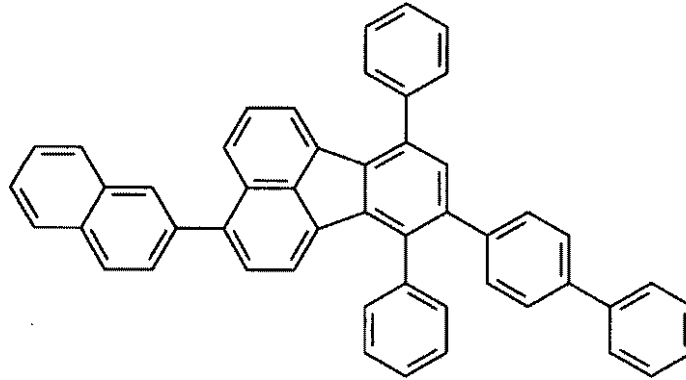
【化 8】

ETM7



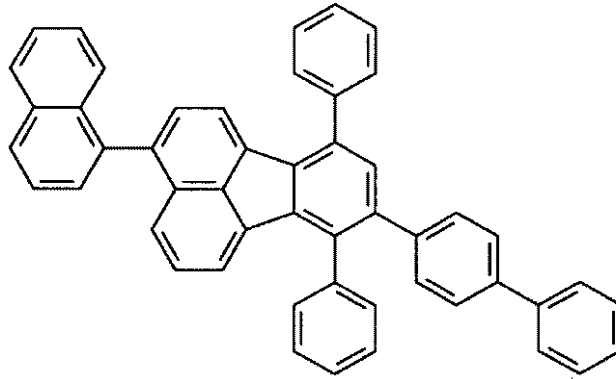
10

ETM8



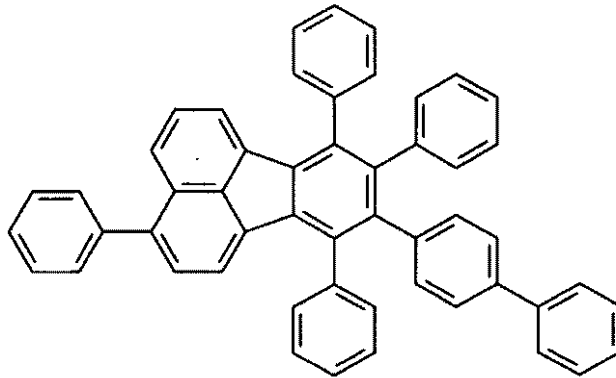
20

ETM9



30

ETM10

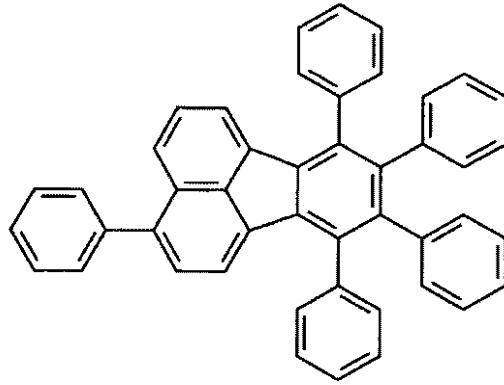


40

【 0 0 4 7 】

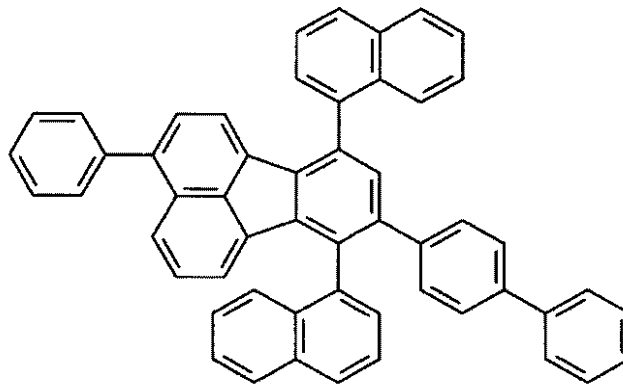
【化9】

ETM11



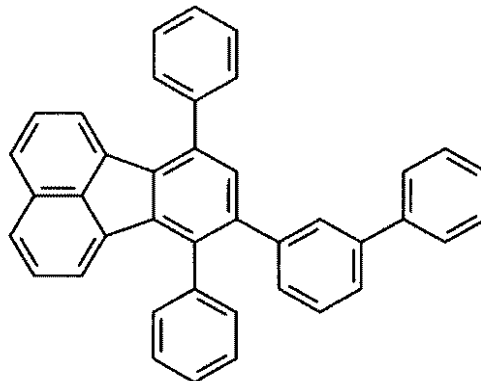
10

ETM12



20

ETM13

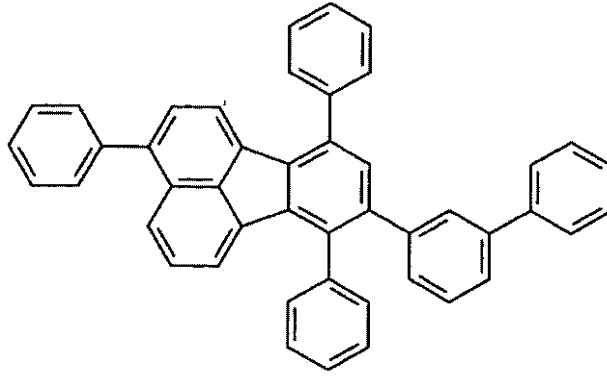


30

【0048】

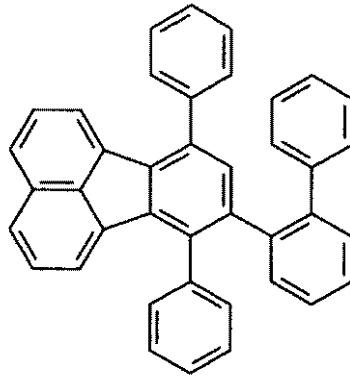
【化 1 0】

ETM14



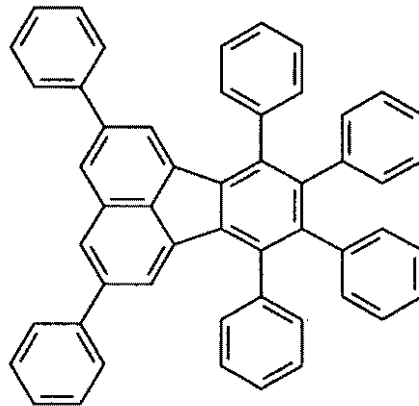
10

ETM15



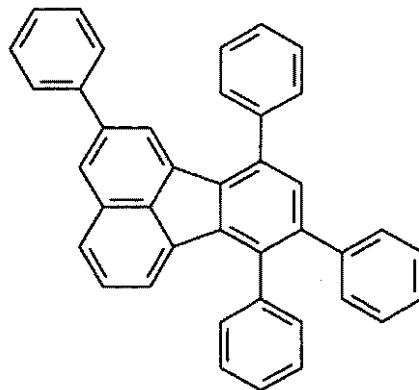
20

ETM16



30

ETM17

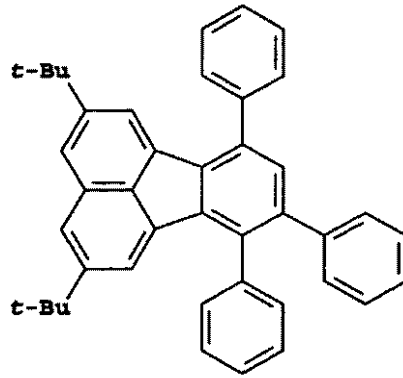


40

【 0 0 4 9 】

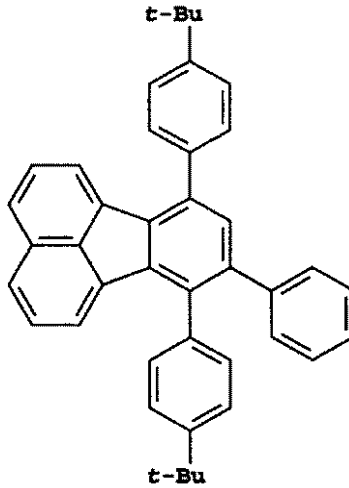
【化 1 1】

ETM18



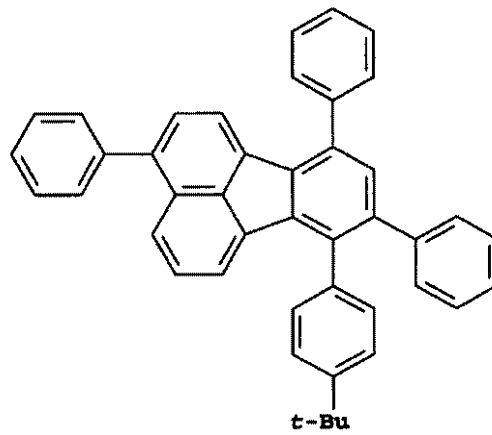
10

ETM19



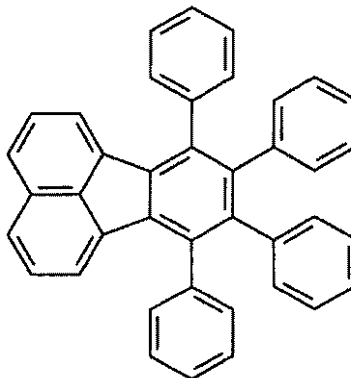
20

ETM20



30

ETM21



40

【 0 0 5 0 】

本発明の一実施形態では、カソードと電子輸送層との間に配置され、有機アルカリ金属

50

化合物を含有する層がさらに存在する。この層は典型的には電子注入層（EIL）と称される。かかる層は一般に、カソードと直接接触して配置され、発光層へと向かう電子の効率的な移動の助けとなる。一般的な層の順序はLEL | ETL | EIL | カソードである。ETL及びEILは複数の副層に分かれていてもよい。これら3つの界面のいずれかの際に中間層、例えばカソードとEILとの間にLiFの薄層があってもよい。有機アルカリ金属化合物は、EILだけでなくETL中にも存在していてもよい。

## 【0051】

EILは単一の有機アルカリ金属化合物のみから構成されていても、又は2種以上の有機アルカリ金属化合物の混合物であってもよい。EILは、アルカリ金属化合物に加えて、1つ又は複数の多環芳香族炭化水素を含有してもよい。有機アルカリ金属化合物と追加の材料との体積比は1%～99%のいずれであってもよく、より好適には少なくとも10%、典型的には少なくとも30%である。EILの厚さは、0.1nm～20nmの厚さであり得るが、好ましくは0.4nm～10nm、より好ましくは1nm～8nmである。

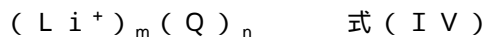
10

## 【0052】

使用されるアルカリ金属は周期表第1族に属する。その中でも、リチウムが非常に好ましい。

## 【0053】

EILに有用な有機リチウム化合物（電子注入材料又はEIM）は、式（IV）：



20

（式中、Qはアニオン性有機配位子であり、m及びnは錯体の電荷が中性となるように独立して選択される整数である）に従うものである。

## 【0054】

アニオン性有機配位子Qは、最も好適には一価アニオン性（monoanionic）であり、酸素、窒素又は炭素から成る少なくとも1つのイオン化可能な部位を含有する。エノラート又は酸素を含有する他の互変異系の場合、リチウムが酸素に結合していると思われ、そのように描かれるが、リチウムは実際は他の部位に結合してキレートを形成している場合もある。また、配位子が、リチウムと配位結合又は供与結合を形成することのできる少なくとも1つの窒素原子を含有するのが望ましい。整数m及びnは、幾つかの有機リチウム化合物について知られる、クラスター錯体を形成する傾向を鑑みると、2以上であり得る。

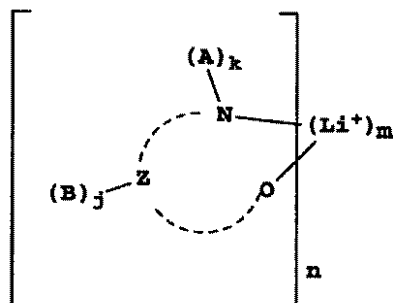
30

## 【0055】

別の実施形態では、式（V）：

## 【0056】

## 【化12】



式 (V)

40

## 【0057】

（式中、Z及び破線の弧は、2個～4個の原子及びリチウムカチオンを有する5員～7員環を完成させるのに必要な結合を表し、各Aは、水素又は置換基を表し、各Bは、水素又は独立して選択されるZ原子上の置換基を表すが、但し2つ以上の置換基が結合して縮合環又は縮合環系を形成してもよく、jは0～3であり、kは1又は2であり、m及びnは錯体の電荷が中性となるように独立して選択される整数である）がEIMを表す。

50

## 【 0 0 5 8 】

式(V)の化合物において、A置換基及びB置換基が一緒になって追加の環系を形成するのが最も望ましい。この追加の環系は、リチウムに配位結合又は供与結合して、多座配位子を形成する追加のヘテロ原子をさらに含有してもよい。望ましいヘテロ原子は窒素又は酸素である。

## 【 0 0 5 9 】

式(V)において、示される酸素が、ヒドロキシル基、カルボキシ基又はケト基の一部であるのが好ましい。好適な窒素配位子の例は、8-ヒドロキシキノリン、2-ヒドロキシメチルピリジン、ピペコリン酸又は2-ピリジンカルボン酸である。

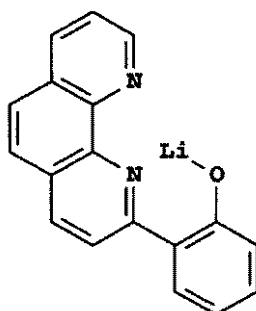
## 【 0 0 6 0 】

有用な有機アルカリ金属化合物の具体例は以下の通りである：

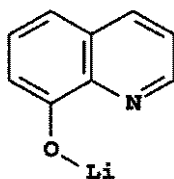
## 【 0 0 6 1 】

## 【 化 1 3 】

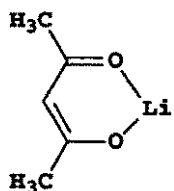
## EIM1



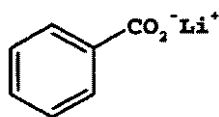
## EIM2



## EIM3



## EIM4



## 【 0 0 6 2 】

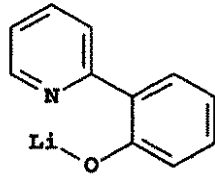
10

20

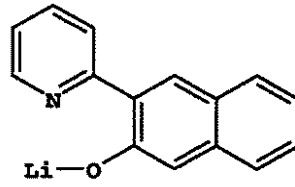
30

【化 1 4】

EIM5

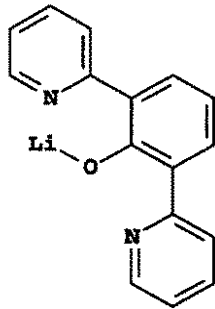


EIM7



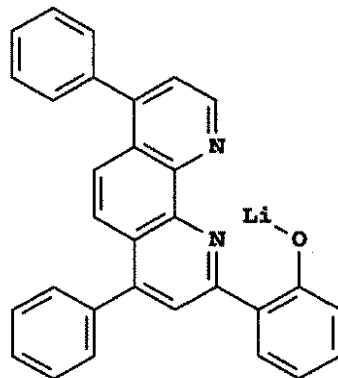
10

EIM8



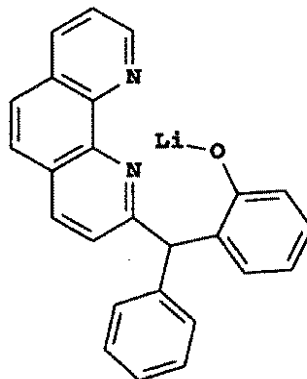
20

EIM9



30

EIM10

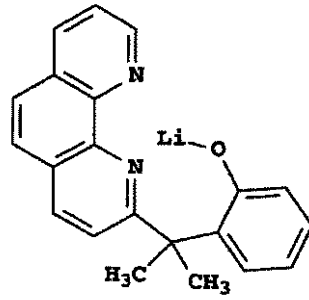


40

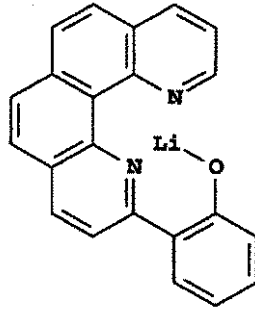
【 0 0 6 3 】

【化 1 5】

EIM11

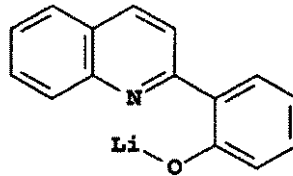


EIM12



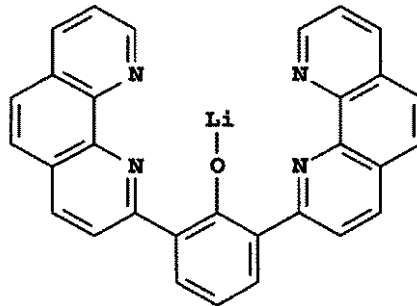
10

EIM13



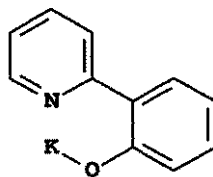
20

EIM14



30

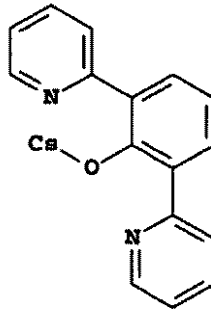
EIM15



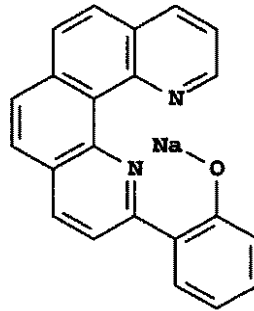
【 0 0 6 4 】

【化16】

EIM16

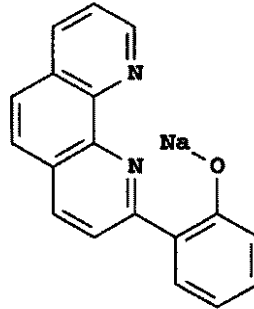


EIM17



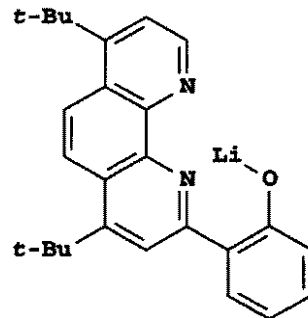
10

EIM18



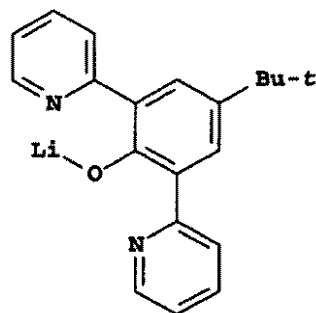
20

EIM19



30

EIM20



40

【0065】

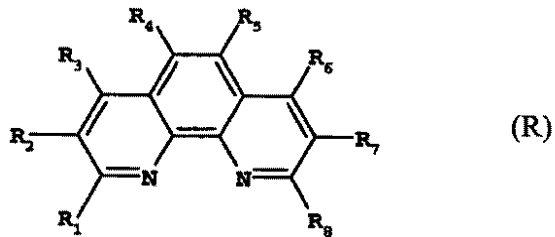
望ましい一実施形態では、カソードと電子輸送層との間に配置される電子注入層は、金属をドープしたフェナントロリン誘導体を含む。好適な金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy又はYbが挙げられるが、リチウムが最も好ましい。本願に好適な置換フェナントロリンは、式

50

( R ) に従うものである :

【 0 0 6 6 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 6 7 】

式 ( R ) において、 $R_1 \sim R_8$  は独立して、水素、アルキル基、アリール基又は置換アリール基であり、 $R_1 \sim R_8$  のうち少なくとも 1 つはアリール基又は置換アリール基である。

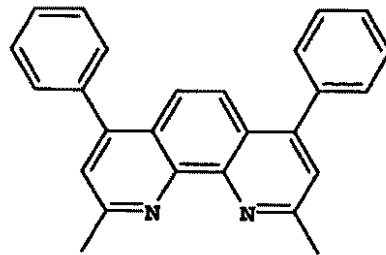
【 0 0 6 8 】

E I L に有用なフェナントロリンの具体例は、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-フェナントロリン ( B C P ) ( 式 ( R - 1 ) を参照 ) 及び 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン ( B p h e n ) ( 式 ( R - 2 ) を参照 ) である。

【 0 0 6 9 】

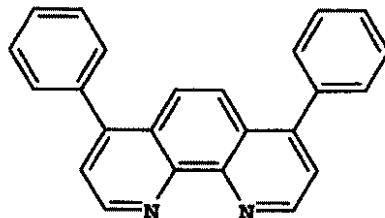
【 化 1 8 】

(R-1)



20

(R-2)



30

【 0 0 7 0 】

図 1 は、電子輸送層及び電子注入層が存在する本発明の一実施形態を示す。本発明のフルオランテン化合物は、電子輸送層 ( E T L 、 1 3 6 ) 中に配置される。発光層と電子輸送層との間に任意の正孔ブロック層 ( H B L 、 1 3 5 ) が示される。任意の正孔注入層 ( H I L 、 1 3 0 ) も図面に示される。幾つかの実施形態では、有機リチウム化合物又はリチウムをドーブしたフェナントロリンが電子注入層 ( E I L 、 1 3 8 ) 中に含有され、上記追加の層となる。別の実施形態では、E T L と L E L との間に配置される正孔ブロック層 ( H B L 、 1 3 5 ) は存在しない。さらに他の実施形態では、正孔注入層、電子注入層及び電子輸送層が 2 つ以上あってもよい。

40

【 0 0 7 1 】

本発明の好ましい組み合わせの例は、フルオランテン化合物が E T M 1 、 E T M 2 、 E T M 3 、 E T M 6 、 E T M 9 及び E T M 1 1 から選択され、有機リチウム化合物が E I M 1 、 E I M 2 及び E I M 3 から選択される組み合わせである。

【 0 0 7 2 】

好適な一実施形態では、E L デバイスは、相補エミッタ、白色エミッタ、又はフィルタリング手段を含み得る白色光を発する手段を含む。デバイスは、蛍光発光材料とリン光発光材料との組み合わせを含んでもよい ( ハイブリッド O L E D デバイス と称される場合も

50

ある)。白色発光デバイスを作り出すためには、ハイブリッド蛍光/リン光デバイスは青色蛍光エミッタ、並びに適当な割合の緑色及び赤色リン光エミッタ、又は白色発光を生じるのに好適な他の色の組み合わせを備えるのが理想的である。しかしながら、非白色発光を有するハイブリッドデバイスはそれ自体が有用であり得る。非白色発光を有するハイブリッド蛍光/リン光素子を、積層OLEDにおいて、追加のリン光素子と順に組み合わせてもよい。例えば、白色発光は、1つ又は複数のハイブリッド青色蛍光/赤色リン光素子を、Tangらの米国特許第6936961号に開示されているようなp/n接合コネクタを用いて、緑色リン光素子と順に積層することによって生じさせることができる。本発明は、例えば米国特許第5,703,436号及び米国特許第6,337,492号に教示されるような、いわゆる積層デバイス構造で使用され得る。

10

## 【0073】

望ましい一実施形態では、ELデバイスはディスプレイ装置の一部である。別の好適な実施形態では、ELデバイスはエリア照明装置の一部である。

## 【0074】

本発明のELデバイスは、電灯、又はテレビ、携帯電話、DVDプレイヤー、若しくはコンピュータ用モニター等の静止画像装置若しくは動画像装置の構成要素のような安定した発光が所望される任意の装置に有用である。

## 【0075】

本明細書中及び本願全体を通して使用される場合、「炭素環」及び「複素環」又は「炭素環基」及び「複素環基」という用語は概して、Grant & Hackh's Chemical Dictionary, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Companyによって定義されるようなものである。炭素環は、炭素原子のみを含有する任意の芳香環系又は非芳香環系であり、複素環は炭素原子及び窒素(N)、酸素(O)、硫黄(S)、リン(P)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、ホウ素(B)、ベリリウム(Be)、インジウム(In)、アルミニウム(Al)、及び環系を形成するのに有用な、周期表に見られる他の元素等の非炭素原子の両方を含有する任意の芳香環系又は非芳香環系である。本発明の目的上、配位結合を含む環も複素環の定義に含まれる。配位結合又は供与結合の定義は、Grant & Hackh's Chemical Dictionary, pages 91 and 153に見ることができる。要するに、配位結合は、O又はN等の電子の豊富な原子が、電子不足の原子又はイオン、例えばアルミニウム、ホウ素、又はLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、及びCs<sup>+</sup>等のアルカリ金属イオンに電子対を供与する場合に形成される。かかる例の1つは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alqとも称される)において見られるが、この場合キノリン部分にある窒素が、その孤立電子対をアルミニウム原子に供与することで複素環が形成され、その結果Alqに合計で3つの縮合環が生じる。多座配位子を含む配位子の定義はそれぞれ、Grant & Hackh's Chemical Dictionary, pages 337 and 176に見ることができる。

20

30

## 【0076】

特に規定のない限り、「置換された」又は「置換基」という用語の使用は、水素以外の任意の基又は原子を意味する。さらに、「基」という用語を用いる場合、置換基が置換可能な水素を含有するのであれば、置換基の置換されていない形態だけでなく、本明細書中に言及される任意の置換基(複数可)でさらに置換された形態も、デバイスの有用性に必要とされる性質をその置換基が失わせない限りは包含することも意図されることを意味する。置換基は、ハロゲンであり得るか、又は原子(炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、硫黄、セレン、若しくはホウ素)によって分子の残部と結合し得ることが好適である。置換基は、例えばハロゲン(クロロ、プロモ、若しくはフルオロ等)、ニトロ、ヒドロキシル、シアノ、カルボキシル、又はさらに置換されていてもよい基であり得る。さらに置換されていてもよい基としては、例えばアルキル(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、及びテトラデシル等の直鎖アルキル若しくは分岐鎖アルキル又は環式アルキルが含まれる)、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、ブトキシ、2-メトキシエトキシ、sec-ブトキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシ

40

50

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  
 、及び2 - ドデシルオキシエトキシ)、アリアル(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)、アリアルオキシ(例えばフェノキ  
 シ、2 - メチルフェノキシ、 - ナフチルオキシ又は - ナフチルオキシ、及び4 - トリ  
 ルオキシ)、カルボンアミド(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 - ペンタデシルフェノキシ  
 ) - ヘキサアミド、 - ( 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、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、及び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、及びt - ブチルカルボンアミド)、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、及び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  
 、及び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、及び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、プトキシカルボニル、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 - ペンタデシルオキシ  
 カルボニル、及び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、及び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  
 及び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、及び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 - プトキシ - 5 - t - オクチルフェニルチオ、及び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  
 、及び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

10

20

30

40

50

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、又は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及びエチルブチルホスフェート)、ホスファイト(例えばジエチルホスファイト及びジヘキシルホスファイト)、複素環基、複素環オキシ基、又は複素環チオ基(どの基も置換されていてもよく、炭素原子と少なくとも1個のヘテロ原子(酸素、窒素、硫黄、リン、又はホウ素から成る群から選択される)とから構成される3員~7員の複素環を含有し、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、又は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)、並びにシリルオキシ(例えばトリメチルシリルオキシ)がある。

10

## 【0077】

必要に応じて、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い。当業者は、特定の用途にとって望ましい性質が実現されるように、使用する具体的な置換基を選択することができる。置換基としては、例えば、電子求引基、電子供与基及び立体基を挙げることができる。分子が2つ以上の置換基を有することができる場合には、特に規定のない限り、その置換基を互いに結合させて環(例えば縮合環)を形成させてもよい。一般に、上記の基及びその置換基は、48個までの炭素原子(典型的には1個~36個であり、通常は24個未満である)を有する基を含み得るが、選択される個々の置換基によって、それよりも多くすることも可能である。

## 【0078】

OLEDデバイスの層構造、材料の選択、及び製造プロセスについて以下に記載する。

20

## 【0079】

<OLEDデバイスの一般的な構造>

本発明は、小分子材料、オリゴマー材料、ポリマー材料、又はこれらの組み合わせを用いた多くのOLED構成で利用することができる。このような構成には、単一のアノードとカソードとを有する非常に単純な構造から、より複雑なデバイス(例えば、複数のアノードとカソードとが直交配列を成して画素を形成するパッシブマトリクスディスプレイ、及び各画素が例えば薄膜トランジスタ(TFT)によって独立して制御されるアクティブマトリクスディスプレイ)までが含まれる。本発明が首尾よく実施される有機層の構成は多数ある。本発明にとって必須の要件は、カソード、アノード、LEL、ETL、及びHILである。

30

## 【0080】

小分子デバイスに特に有用な本発明による一実施形態を図1に示す。OLED100は、基板110、アノード120、正孔注入層130、正孔輸送層132、発光層134、正孔ブロック層135、電子輸送層136、電子注入層138、及びカソード140を含有する。幾つかの他の実施形態では、LELのいずれかの側に任意のスペーサ層が存在する。これらのスペーサ層は典型的には発光材料を含有しない。これらの層タイプの全てを下記に詳しく説明する。基板を代替的にカソードに隣接させて配置してもよいこと、又は基板が実際にアノード若しくはカソードを構成し得ることに留意されたい。また、有機層を合計した厚さは、500nm未満であることが好ましい。

40

## 【0081】

OLEDのアノード及びカソードは、導電体160を介して電圧/電流源150と接続される。アノードとカソードとの間に、アノードがカソードより正の電位となるように電位を印加することによってOLEDが動作する。正孔はアノードから有機EL素子に注入される。ACモードではサイクル中に電位バイアスが逆転して電流が流れない期間があるため、OLEDをACモードで動作させるときにデバイスの安定性向上を実現することができる場合もある。AC駆動のOLEDの一例が、米国特許第5,552,678号に記載されている。

## 【0082】

<アノード>

50

所望のEL発光をアノードを通して見る場合には、アノード120は、対象となる発光に対して透明であるか、又は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)、及びスズ酸化物であるが、他の金属酸化物 (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 - タングステン酸化物が挙げられるが、これらに限定されない) も有効である。これらの酸化物に加え、金属窒化物 (例えば窒化ガリウム)、金属セレン化物 (例えばセレン化亜鉛)、及び金属硫化物 (例えば硫化亜鉛) をアノード120として用いることができる。EL発光をカソード140のみを通して見るような用途ではアノード120の透光特性は重要でないため、透明、不透明又は反射性の任意の導電性材料を使用することができる。この用途での導体の例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、及び白金が挙げられるが、これらに限定されない。典型的なアノード用材料は、光透過性であろうとそうでなかろうと、仕事関数が4.1 eV以上である。望ましいアノード用材料は、一般に、任意の好適な手段 (例えば、蒸着、スパッタリング、化学蒸着、又は電気化学的手段) で堆積させる。アノードは、既知のフォトリソグラフィ法を利用してパターンニングすることができる。任意で、アノードを研磨した後他の層を塗布することで表面粗度を小さくして、短絡を最少にすること、又は反射性を向上させることができる。

10

## 【0083】

## &lt;正孔注入層&gt;

必ずしも必要な訳ではないが、OLEDにHILを設けることが有用であることが多い。OLED中のHIL130は、アノードからHTLへの正孔の注入を促進する役割を果たし得るが、それによりOLEDの駆動電圧が低下する。HIL130に使用するのに好適な材料としては、米国特許第4,720,432号に記載されるようなポルフィリン化合物、及び幾つかの芳香族アミン (例えば4,4',4''-トリス [(3-エチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン (m-TDATA)) が挙げられるが、これらに限定されない。OLEDに有用であることが報告されている代替的な正孔注入材料は、欧州特許出願公開第0891121号及び欧州特許出願公開第1029909号に記載されている。後述する芳香族第三級アミンも正孔注入材料として有用であり得る。ジピラジノ [2,3-f:2',3'-h]キノキサリンヘキサカルボニトリル等の他の有用な正孔注入材料が、米国特許出願公開第2004/0113547号及び米国特許第6,720,573号に記載されている。また、米国特許第6,423,429号に記載されるように、p型ドープ有機層もHILに有用である。「p型ドープ有機層」という用語は、この層がドープ後に半導体特性を有し、この層を流れる電流が実質的に正孔により搬送されることを意味する。伝導性は、ドーパントからホスト材料への正孔の移動による電荷移動錯体の形成によってもたらされる。

20

30

## 【0084】

HIL130の厚さは、0.1 nm ~ 200 nmの範囲内、好ましくは0.5 nm ~ 150 nmの範囲内である。

## 【0085】

## &lt;正孔輸送層&gt;

HTL132は、少なくとも1つの正孔輸送材料 (例えば芳香族第三級アミン) を含有する。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つは芳香環の成員である) のみに結合する少なくとも1つの三価窒素原子を含有する化合物であると理解される。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、高分子アリールアミン) である。単量体トリアリールアミンの例は、Klupfelらの米国特許第3,180,730号に示されている。1つ以上のビニルラジカル、又は少なくとも1つの活性な水素含有基で置換された他の好適なトリアリールアミンは、Brantleyらの米国特許第3,567,450号及び同第3,658,520号に開示されている。

40

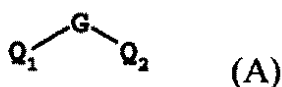
## 【0086】

50

より好ましい種類の芳香族第三級アミンは、米国特許第4,720,432号及び米国特許第5,061,569号に記載されるように、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。かかる化合物として、構造式(A)：

【0087】

【化19】



【0088】

(式中、 $Q_1$ 及び $Q_2$ は、独立して選択される芳香族第三級アミン部分であり、 $G$ は炭素-炭素結合の連結基(例えばアリーレン基、シクロアルキレン基、又はアルキレン基)である)で表されるものが挙げられる。

【0089】

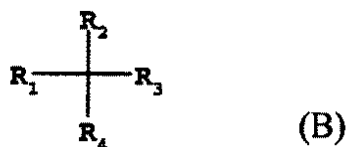
一実施形態では、 $Q_1$ 又は $Q_2$ の少なくとも一方は、多環式縮合環構造(例えばナフタレン)を含有する。 $G$ がアリーレン基である場合には、 $Q_1$ 又は $Q_2$ の少なくとも一方は、フェニレン部分、ピフェニレン部分、又はナフタレン部分であることが好都合である。

【0090】

構造式(A)を満たし、且つ2つのトリアリールアミン部分を含有する、有用な種類のトリアリールアミンは、構造式(B)：

【0091】

【化20】



【0092】

(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、各々独立して、水素原子、アリーレン基、若しくはアルキル基を表すか、又は $R_1$ 及び $R_2$ は共にシクロアルキル基を完成させる原子を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ は、各々独立してアリーレン基を表すが、このアリーレン基は、構造式(C)：

【0093】

【化21】



【0094】

(式中、 $R_5$ 及び $R_6$ は、独立して選択されるアリーレン基である)に示されるように、ジアリール置換アミノ基によって置換されている)で表される。一実施形態では、 $R_5$ 又は $R_6$ 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)を含有する。

【0095】

別の種類の芳香族第三級アミンは、テトラアリーレンジアミンである。望ましいテトラアリーレンジアミンは、構造式(C)に示されるもののような、アリーレン基を介して連結した2つのジアリールアミノ基を含む。有用なテトラアリーレンジアミンとしては、式(D)：

：

【0096】

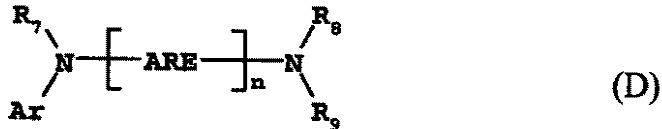
10

20

30

40

【化22】



【0097】

(式中、各 ARE は、独立して選択されるアリーレン基 (例えばフェニレン部分又はアントラセン部分) であり、n は 1 ~ 4 の整数であり、Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は、独立して選択されるアリール基である) で表されるようなものが挙げられる。典型的な実施形態では、Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> のうち少なくとも 1 つは多環式縮合環構造 (例えばナフタレン) である。

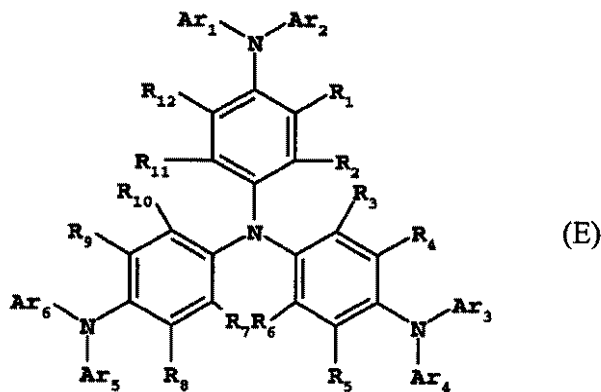
10

【0098】

別の種類の正孔輸送材料は、式 (E) の材料を含む：

【0099】

【化23】



20

【0100】

式 (E) において、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>6</sub> は独立して、芳香族基 (例えばフェニル基又はトリル基) を表し、R<sub>1</sub> ~ R<sub>12</sub> は独立して、水素、又は独立して選択される置換基、例えば 1 個 ~ 4 個の炭素原子を含有するアルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。

30

【0101】

上記の構造式 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) の様々なアルキル部分、アルキレン部分、アリール部分、及びアリーレン部分は、各々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、及びハロゲン (例えばフッ化物、塩化物、及び臭化物) が挙げられる。様々なアルキル部分及びアルキレン部分は、典型的には約 1 個 ~ 6 個の炭素原子を含有する。シクロアルキル部分は、3 個 ~ 約 10 個の炭素原子を含有することができるが、典型的には 5 個、6 個、又は 7 個の環炭素原子を含有する (例えばシクロペンチル環構造、シクロヘキシル環構造、及びシクロヘプチル環構造)。アリール部分及びアリーレン部分は、典型的にはフェニル部分及びフェニレン部分である。

40

【0102】

HTL は、単一の芳香族第三級アミン化合物、又は芳香族第三級アミン化合物の混合物で形成される。具体的には、トリアリールアミン (例えば式 (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 (例えば式 (D) に示されるもの) と組み合わせて使用することができる。トリアリールアミンをテトラアリールジアミンと組み合わせて用いる場合には、テトラアリールジアミンは、トリアリールアミンと電子注入層及び電子輸送層とに挟まれた層として位置する。芳香族第三級アミンは正孔注入材料としても有用である。有用な芳香族第三級アミンの例は以下である：

- 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、

50

- 1, 5 - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルアミノ ] ナフタレン、  
 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、  
 2, 6 - ビス [ N, N - ジ ( 2 - ナフチル ) アミン ] フルオレン、  
 4 - ( ジ - p - トリルアミノ ) - 4' - [ 4 - ( ジ - p - トリルアミノ ) - スチリル ]  
 スチルベン、  
 4, 4' - ビス ( ジフェニルアミノ ) クアドリフェニル、  
 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 - ( 1 - コロネニル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル、  
 4, 4' - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - 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 - ナフタセニル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル、  
 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 - ( 2 - ペリレニル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル、  
 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 - ( 2 - ピレニル ) - 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、  
 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 )、  
 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 - ( 9 - アントリル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル、  
 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、  
 4, 4' - ビス [ N - フェニル - N - ( 2 - ピレニル ) アミノ ] ビフェニル、  
 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 ( m - TDATA )、  
 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、  
 N - フェニルカルバゾール、  
 N, N' - ビス [ 4 - ( [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4 - イルフェニルアミノ ) フェ  
 ニル ] - N, N' - ジ - 1 - ナフタレニル - [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミ  
 ン、  
 N, N' - ビス [ 4 - ( ジ - 1 - ナフタレニルアミノ ) フェニル ] - N, N' - ジ - 1  
 - ナフタレニル - [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミン、  
 N, N' - ビス [ 4 - [ ( 3 - メチルフェニル ) フェニルアミノ ] フェニル ] - N, N  
 ' - ジフェニル - [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミン、  
 N, N - ビス [ 4 - ( ジフェニルアミノ ) フェニル ] - N', N' - ジフェニル - [ 1  
 , 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミン、  
 N, N' - ジ - 1 - ナフタレニル - N, N' - ビス [ 4 - ( 1 - ナフタレニルフェニル  
 アミノ ) フェニル ] - [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミン、  
 N, N' - ジ - 1 - ナフタレニル - N, N' - ビス [ 4 - ( 2 - ナフタレニルフェニル  
 アミノ ) フェニル ] - [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミン、  
 N, N, N - トリ ( p - トリル ) アミン、  
 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、

10

20

30

40

50

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、及び  
 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。

【 0 1 0 3 】

別の種類の有用な正孔輸送材料として、欧州特許第 1 0 0 9 0 4 1 号に記載されるよう  
 な多環芳香族化合物が挙げられる。オリゴマー材料を含む、3 個以上のアミン基を有する  
 芳香族第三級アミンを使用することができる。さらに、ポリ ( N - ビニルカルバゾール )  
 ( P V K )、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、及びコポリマー ( 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 ) ( P E  
 D O T / P S S と呼ばれる ) ) 等の高分子正孔輸送材料が使用される。

10

【 0 1 0 4 】

H T L 1 3 2 の厚さは、5 n m ~ 2 0 0 n m の範囲内、好ましくは 1 0 n m ~ 1 5 0 n  
 m の範囲内である。

【 0 1 0 5 】

< 励起子ブロック層 ( E B L ) >

任意の励起子ブロック層又は電子ブロック層が H T L と L E L との間に存在し得る ( 図  
 1 に示さず ) 。かかるブロック層の幾つかの好適な例が、米国特許出願公開第 2 0 0 6 0  
 1 3 4 4 6 0 号に記載されている。

【 0 1 0 6 】

< 発光層 >

米国特許第 4, 7 6 9, 2 9 2 号及び米国特許第 5, 9 3 5, 7 2 1 号により詳しく説  
 明されているように、図 1 に示す有機 E L 素子の発光層 ( L E L ) 1 3 4 ( 複数可 ) は、  
 発光材料、蛍光材料、又はリン光材料を含み、この領域で電子 - 正孔対が再結合する結果  
 としてエレクトロルミネッセンスが発生する。発光層は単一の材料で構成されていてもよ  
 いが、より一般的には、エレクトロルミネッセント若しくは発光ゲスト化合物 ( 一般にド  
 ーパントと称される ) をドープした非エレクトロルミネッセント化合物 ( 一般にホストと  
 称される )、又は発光が主にエレクトロルミネッセント化合物に由来する化合物から成り  
 、任意の色であり得る。エレクトロルミネッセント化合物は、0 . 0 1 % ~ 5 0 % で非エ  
 レクトロルミネッセント成分材料にコーティングすることができるが、典型的には 0 . 0  
 1 % ~ 3 0 %、より典型的には 0 . 0 1 % ~ 1 5 % で非エレクトロルミネッセント成分に  
 コーティングすることができる。L E L の厚さは任意の好適な厚さであり、0 . 1 m m ~  
 1 0 0 m m の範囲内であり得る。

20

30

【 0 1 0 7 】

エレクトロルミネッセント成分として染料を選択する上で重要な関係は、分子の最高被  
 占分子軌道と最低空分子軌道とのエネルギー差として規定されるバンドギャップ電位の比  
 較である。非エレクトロルミネッセント化合物からエレクトロルミネッセント化合物分子  
 への効率的なエネルギー移動にとって必要な条件は、エレクトロルミネッセント化合物の  
 バンドギャップが、非エレクトロルミネッセント化合物 ( 複数可 ) のバンドギャップより  
 小さいことである。したがって、適切なホスト材料の選択は、エレクトロルミネッセント  
 化合物 ( 発せられる光の性質及び効率について選択される ) の電気的特性と比較したその  
 電気的特性に基づく。下記に記載されるように、蛍光ドーパント及びリン光ドーパントは  
 典型的には異なる電気的特性を有するため、それぞれのために最も適切なホストは異なり  
 得る。しかしながら、同一のホスト材料がいずれかのタイプのドーパントにとって有用で  
 ある場合もある。

40

【 0 1 0 8 】

有用であることが知られている非エレクトロルミネッセント化合物及び発光分子として  
 は、米国特許第 4, 7 6 8, 2 9 2 号、米国特許第 5, 1 4 1, 6 7 1 号、米国特許第 5  
 , 1 5 0, 0 0 6 号、米国特許第 5, 1 5 1, 6 2 9 号、米国特許第 5, 4 0 5, 7 0 9  
 号、米国特許第 5, 4 8 4, 9 2 2 号、米国特許第 5, 5 9 3, 7 8 8 号、米国特許第 5

50

、645、948号、米国特許第5、683、823号、米国特許第5、755、999号、米国特許第5、928、802号、米国特許第5、935、720号、米国特許第5、935、721号、及び米国特許第6、020、078号に開示されているものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0109】

a) リン光発光層

リン光LELに好適なホストは、ホストからリン光ドーパント(複数可)への三重項励起子の移動は効率的に起こり得るが、リン光ドーパント(複数可)からホストへの三重項励起子の移動は効率的には起こり得ないように選択しなくてはならない。したがって、ホストの三重項エネルギーが、リン光ドーパントの三重項エネルギーより高いことが非常に望ましい。一般的に言えば、大きな三重項エネルギーは光学バンドギャップが大きいことを示唆する。しかしながら、ホストのバンドギャップは、正孔の蛍光青色LELへの注入に対する許容し難い障壁、及びOLEDの駆動電圧の許容し難い上昇の原因となるほど大きくないように選択しなくてはならない。リン光LELのホストは、それが層中のリン光ドーパントの三重項エネルギーより高い三重項エネルギーを有する限り、HTL132に使用される上述の正孔輸送材料のいずれかを含み得る。リン光LELに使用されるホストは、HTL132に使用される正孔輸送材料と同一であっても、又は異なってもよい。場合によっては、リン光LELのホストは好適には、それがリン光ドーパントの三重項エネルギーより高い三重項エネルギーを有する限り、電子輸送材料(後述する)も含み得る。

【0110】

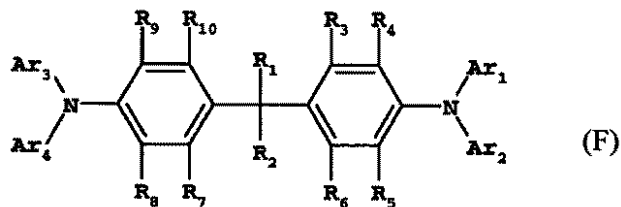
上述のHTL132の正孔輸送材料に加えて、幾つかの他の種類の正孔輸送材料もリン光LELにおいてホストとして使用するのに好適である。

【0111】

望ましいホストのうちの1つは、式(F)の正孔輸送材料を含む：

【0112】

【化24】



【0113】

式(F)において、 $R_1$ 及び $R_2$ は置換基を表すが、但し $R_1$ 及び $R_2$ は結合して環を形成してもよく(例えば、 $R_1$ 及び $R_2$ はメチル基であっても、又は結合してシクロヘキシル環を形成してもよい)、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、独立して選択される芳香族基(例えばフェニル基又はトリル基)を表し、 $R_3 \sim R_{10}$ は独立して、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。

【0114】

好適な材料の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

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

1,1-ビス(4-(N,N-ジ-p-トリルアミノ)フェニル)シクロペンタン、

4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[N,N-ビス(4-メチルフェニル)-ベンゼンアミン、

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

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

10

20

30

40

50

1, 1 - ビス ( 4 - ( N , N - ジ - p - トリルアミノ ) フェニル ) - 3 - フェニルプロパン、

ビス [ 4 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 2 - メチルフェニル ] ( 4 - メチルフェニル ( methylpenyl ) ) メタン、

ビス [ 4 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 2 - メチルフェニル ] ( 4 - メチルフェニル ) エタン、

4 - ( 4 - ジエチルアミノフェニル ) トリフェニルメタン、

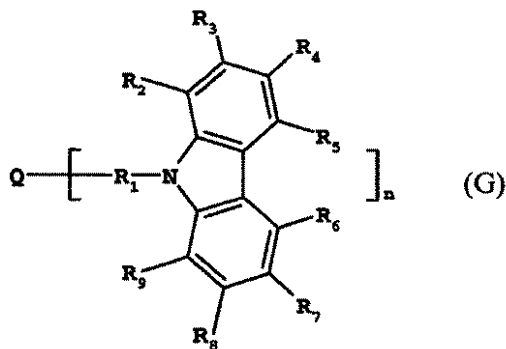
4 , 4 ' - ビス ( 4 - ジエチルアミノフェニル ) ジフェニルメタン。

【 0 1 1 5 】

ホストとして使用するのに好適な有用な種類のトリアリールアミンとしては、式 ( G ) で表されるようなカルバゾール誘導体が挙げられる：

【 0 1 1 6 】

【 化 2 5 】



【 0 1 1 7 】

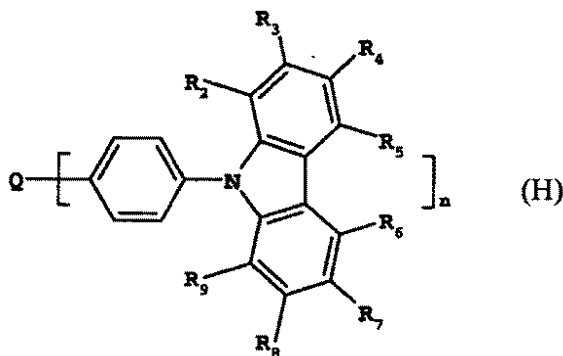
式 ( G ) において、Q は独立して、窒素、炭素、アリール基又は置換アリール基、好ましくはフェニル基を表し、R<sub>1</sub> は好ましくはアリール基又は置換アリール基、より好ましくはフェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基であり、R<sub>2</sub> ~ R<sub>7</sub> は独立して、水素、アルキル基、フェニル基若しくは置換フェニル基、アリールアミン、カルバゾール又は置換カルバゾールであり、且つ n は 1 ~ 4 から選択される。

【 0 1 1 8 】

構造式 ( G ) を満たす別の有用な種類のカルバゾールは、式 ( H ) :

【 0 1 1 9 】

【 化 2 6 】



【 0 1 2 0 】

( 式中、n は 1 ~ 4 の整数であり、Q は、窒素、炭素、アリール又は置換アリールであり、R<sub>2</sub> ~ R<sub>7</sub> は独立して、水素、アルキル基、フェニル若しくは置換フェニル、アリールアミン、カルバゾール及び置換カルバゾールである ) で表される。

【 0 1 2 1 】

有用な置換カルバゾールの例は以下である：

4 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル ) - N , N - ビス [ 4 - ( 9 H - カルバゾール -

10

20

30

40

50

- 9 - イル)フェニル] - ベンゼンアミン ( T C T A )、  
 4 - ( 3 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル) - N , N - ビス [ 4 ( 3 - フェ  
 ニル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル)フェニル] - ベンゼンアミン、  
 9 , 9 ' - [ 5 ' - [ 4 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル)フェニル] [ 1 , 1 ' :  
 3 ' , 1 ' ' - テルフェニル] - 4 , 4 ' ' - ジイル]ビス - 9 H - カルバゾール、  
 9 , 9 ' - ( 2 , 2 ' - ジメチル [ 1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 , 4 ' - ジイル)ビス  
 - 9 H - カルバゾール ( C D B P ) ;  
 9 , 9 ' - [ 1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 , 4 ' - ジイルビス - 9 H - カルバゾール ( C  
 B P )、  
 9 , 9 ' - ( 1 , 3 - フェニレン)ビス - 9 H - カルバゾール ( m C P )、  
 9 , 9 ' - ( 1 , 4 - フェニレン)ビス - 9 H - カルバゾール、  
 9 , 9 ' , 9 ' ' - ( 1 , 3 , 5 - ベンゼントリイル)トリス - 9 H - カルバゾール、  
 9 , 9 ' - ( 1 , 4 - フェニレン)ビス [ N , N , N ' , N ' - テトラフェニル - 9 H  
 - カルバゾール - 3 , 6 - ジアミン、  
 9 - [ 4 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル)フェニル] - N , N - ジフェニル - 9 H  
 - カルバゾール - 3 - アミン、  
 9 , 9 ' - ( 1 , 4 - フェニレン)ビス [ N , N - ジフェニル - 9 H - カルバゾール -  
 3 - アミン、  
 9 - [ 4 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル)フェニル] - N , N , N ' , N ' - テト  
 ラフェニル - 9 H - カルバゾール - 3 , 6 - ジアミン。

10

20

## 【 0 1 2 2 】

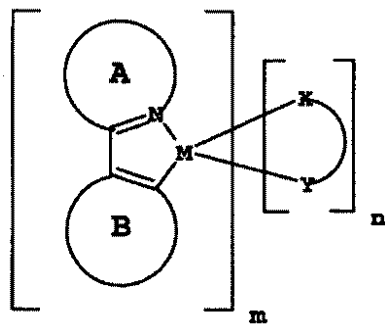
リン光 L E L に好適な上記の種類ホストは、蛍光 L E L におけるホストとしても同様に使用することができる。

## 【 0 1 2 3 】

リン光 L E L に使用するのに好適なリン光ドーパントは、下記式 ( J ) :

## 【 0 1 2 4 】

## 【 化 2 7 】



30

## 【 0 1 2 5 】

( 式中、 A は、少なくとも 1 つの窒素原子を含有する置換又は非置換の複素環であり、 B は、置換又は非置換の芳香環若しくは芳香族複素環であるか、又は M と結合したビニル炭素を含有する環であり、 X - Y はアニオン性二座配位子であり、 M = R h 若しくは I r の場合、  $m + n = 3$  となるように、 m は 1 ~ 3 の整数であり、且つ n は 0 ~ 2 の整数であるか、又は M = P t 若しくは P d の場合、  $m + n = 2$  となるように、 m は 1 ~ 2 の整数であり、且つ n は 0 ~ 1 の整数である ) によって記載されるリン光材料から選択することができる。

40

## 【 0 1 2 6 】

式 ( J ) に従う化合物は、その中心金属原子が、金属原子と 1 つ又は複数の配位子の炭素原子及び窒素原子との結合により形成される環状単位に含有されることを示すために、 C , N - ( 又は C ^ N - ) シクロメタル化錯体と称される場合もある。式 ( J ) における複素環 A の例としては、置換又は非置換のピリジン環、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、及びオキサゾール環が挙げ

50

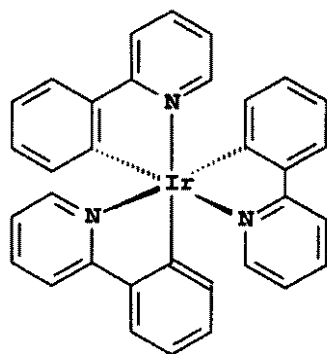
られる。式 ( J ) における環 B の例としては、置換又は非置換のフェニル環、ナフチル ( naphthyl ) 環、チエニル環、ベンゾチエニル環、フラニル環が挙げられる。式 ( J ) における環 B は、ピリジン等の N 含有環であってもよいが、但しこの N 含有環は、式 ( J ) に示すように、N 原子ではなく C 原子を介して M と結合する。

【 0 1 2 7 】

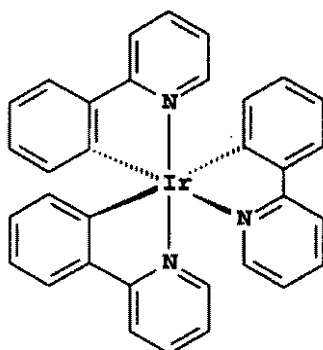
式 ( J ) (  $m = 3$  であり、且つ  $n = 0$  である ) に従うトリス - C , N - シクロメタル化錯体の一例は、トリス ( 2 - フェニル - ピリジナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) であり、facial ( fac ) 異性体又は meridional ( mer ) 異性体として下記立体図に示す。

【 0 1 2 8 】

【 化 2 8 】



Fac



Mer

【 0 1 2 9 】

一般に、facial 異性体は meridional 異性体より高いリン光量子収率を有すると判明することが多いため、facial 異性体が好ましい。式 ( J ) に従うトリス - C , N - シクロメタル化リン光材料のさらなる例は、トリス ( 2 - ( 4 ' - メチルフェニル ) ピリジナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 3 - フェニルイソキノリナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 2 - フェニルキノリナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 1 - フェニルイソキノリナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 1 - ( 4 ' - メチルフェニル ) イソキノリナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 2 - ( 4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル ( difluorophenyl ) ) - ピリジナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 2 - ( ( 5 ' - フェニル ) - フェニル ) ピリジナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 2 - ( 2 ' - ベンゾチエニル ) ピリジナト - N , C<sup>3'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 、トリス ( 2 - フェニル - 3 , 3 ' - ジメチル ) インドラト ( indolato ) - N , C<sup>2'</sup> ) - Ir ( I I I ) 、トリス ( 1 - フェニル - 1 H - インダゾラト ( indazolato ) - N , C<sup>2'</sup> ) - Ir ( I I I ) である。

【 0 1 3 0 】

その中でも、トリス ( 1 - フェニルイソキノリン ) イリジウム ( I I I ) ( Ir ( piq )<sub>3</sub> と称される ) 及びトリス ( 2 - フェニルピリジン ) イリジウム ( Ir ( ppy )<sub>3</sub> と称される ) が本発明に特に好適である。

【 0 1 3 1 】

トリス - C , N - シクロメタル化リン光材料には、一価アニオン性二座配位子 X - Y が別の C , N - シクロメタル化配位子である、式 ( J ) に従う化合物も含まれる。例としては、ビス ( 1 - フェニルイソキノリナト - N , C<sup>2'</sup> ) ( 2 - フェニルピリジナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) 及びビス ( 2 - フェニルピリジナト - N , C<sup>2'</sup> ) ( 1 - フェニルイソキノリナト - N , C<sup>2'</sup> ) - イリジウム ( I I I ) が挙げられる。2 つの異なる C , N - シクロメタル化配位子を含有する、かかるトリス - C , N - シクロメタル化錯体の合成は、以下の工程により都合よく合成することができる。最初に、ビス - C , N - シクロメタル化ジハロゲン化ニイリジウム錯体 ( 又は類似の二イリジウム錯体 ) を、Nonoyama ( Bull

10

20

30

40

50

. Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974)) の方法に従って作製する。第 2 に、第 2 の異種 C, N - シクロメタル化配位子の垂鉛錯体を、ハロゲン化垂鉛と、シクロメタル化配位子のリチウム錯体又はグリニャール試薬との反応により調製する。第 3 に、そのように形成された第 2 の C, N - シクロメタル化配位子の垂鉛錯体を、先に得られたビス - C, N - シクロメタル化ジハロゲン化ニイリジウム錯体と反応させて、2 つの異なる C, N - シクロメタル化配位子を含有するトリス - C, N - シクロメタル化錯体を形成させる。そのように得られた 2 つの異なる C, N - シクロメタル化配位子を含有するトリス - C, N - シクロメタル化錯体は、ジメチルスルホキシド等の好適な溶媒中で加熱することにより、金属 (例えば Ir) と結合した C 原子が全て互いにシスである異性体に変換するのが望ましい。

10

## 【 0 1 3 2 】

式 ( J ) に従う好適なリン光材料は、C, N - シクロメタル化配位子 (複数可) に加えて、C, N - シクロメタル化していない一価アニオン性二座配位子 (複数可) X - Y も含有し得る。一般的な例は、アセチルアセトネート等の  $\beta$  - ジケトネート、及びピコリネート等のシッフ塩基である。式 ( J ) に従う、かかる混合配位子錯体の例としては、ビス ( 2 - フェニルピリジナト - N, C<sup>2'</sup> ) イリジウム ( I I I ) (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, C<sup>3'</sup> ) イリジウム ( I I I ) (アセチルアセトネート)、及びビス ( 2 - ( 4', 6' - ジフルオロフェニル (difluorophenyl) ) - ピリジナト - N, C<sup>2'</sup> ) イリジウム ( I I I ) (ピコリネート) が挙げられる。

20

## 【 0 1 3 3 】

式 ( J ) に従う他の重要なリン光材料としては、cis - ビス ( 2 - フェニルピリジナト - N, C<sup>2'</sup> ) 白金 ( I I )、cis - ビス ( 2 - ( 2' - チエニル ) ピリジナト - N, C<sup>3'</sup> ) 白金 ( I I )、cis - ビス ( 2 - ( 2' - チエニル ) キノリナト - N, C<sup>5'</sup> ) 白金 ( I I )、又は ( 2 - ( 4', 6' - ジフルオロフェニル ) ピリジナト - N, C<sup>2'</sup> ) 白金 ( I I ) (アセチルアセトネート) 等の C, N - シクロメタル化 Pt ( I I ) 錯体が挙げられる。

## 【 0 1 3 4 】

式 ( J ) に従う C, N - シクロメタル化リン光材料の発光波長 (色) は主に、錯体の最低エネルギー光学遷移、したがって C, N - シクロメタル化配位子の選択に依存する。例えば、2 - フェニル - ピリジナト - N, C<sup>2'</sup> 錯体は典型的には緑色発光であるが、1 - フェニル - イソキノリノラト - N, C<sup>2'</sup> 錯体は典型的には赤色発光である。2 つ以上の C, N - シクロメタル化配位子を有する錯体の場合、発光は発光波長が最も長いという性質を有する配位子のものとなる。発光波長は、C, N - シクロメタル化配位子上の置換基の影響によりさらにシフトし得る。例えば、N 含有環 A 上の適切な位置にある電子供与基、又は C 含有環 B 上の電子求引基を置換することにより、発光が非置換 C, N - シクロメタル化配位子錯体と比較して青色にシフトする傾向がある。式 ( J ) においてより強い電子求引特性を有する単座アニオン性配位子 X, Y を選択することにより、C, N - シクロメタル化配位子錯体の発光が同様に青色にシフトする傾向がある。電子求引特性を有する一価アニオン性二座配位子及び電子求引置換基の両方を C 含有環 B 上に有する錯体の例として、ビス ( 2 - ( 4', 6' - ジフルオロフェニル ) - ピリジナト - N, C<sup>2'</sup> ) イリジウム ( I I I ) (ピコリネート) 及びビス ( 2 - ( 4', 6' - ジフルオロフェニル ) - ピリジナト - N, C<sup>2'</sup> ) イリジウム ( I I I ) (テトラキス ( 1 - ピラゾリル ) ボレート) が挙げられる。

30

40

## 【 0 1 3 5 】

式 ( J ) に従うリン光材料の中心金属原子は、Rh 又は Ir ( m + n = 3 )、及び Pd 又は Pt ( m + n = 2 ) であり得る。好ましい金属原子は Ir 及び Pt であるが、これはこれらの原子が、より強いスピン軌道結合相互作用 (一般に第三遷移系列の元素により得られる) によって、より高いリン光量子効率をもたらす傾向があるためである。

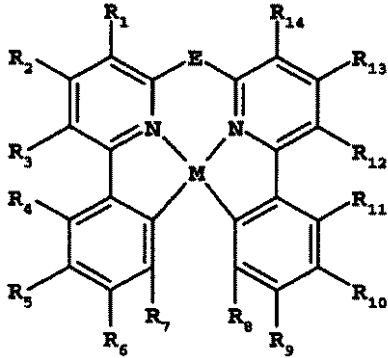
## 【 0 1 3 6 】

50

式(J)によって表される二座C, N-シクロメタル化錯体に加えて、多くの好適なリン光材料が多座C, N-シクロメタル化配位子を含有する。本発明に使用するのに好適な、三座配位子を有するリン光材料は、米国特許第6,824,895号及びその引用文献(その全体が参照により本明細書中に援用される)に開示されている。本発明に使用するのに好適な、四座配位子を有するリン光材料は、以下の式:

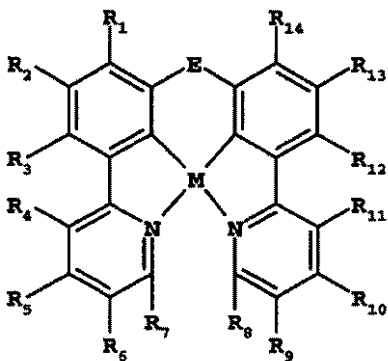
【0137】

【化29】



(K)

10



(L)

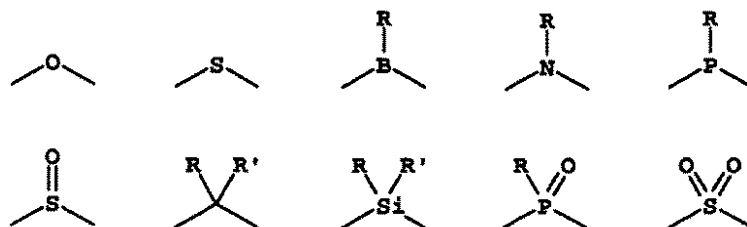
20

【0138】

(式中、MはPt又はPdであり、R<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>は水素又は独立して選択される置換基を表すが、但しR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>、並びにR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>が結合して環基を形成してもよく、R<sup>8</sup>~R<sup>14</sup>は水素又は独立して選択される置換基を表すが、但しR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>、並びにR<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>が結合して環基を形成してもよく、Eは以下から選択される架橋基を表す:

【0139】

【化30】



40

【0140】

(式中、R及びR'は水素又は独立して選択される置換基を表すが、但しR及びR'が結合して環基を形成してもよい)により記載される。

【0141】

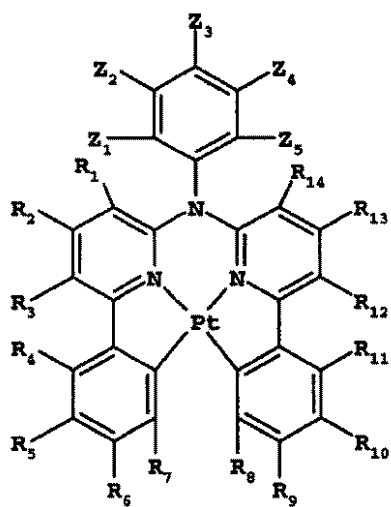
リン光ドーパントとして使用するのに好適な望ましい四座C, N-シクロメタル化リン

50

光材料の１つは、以下の式：

【 0 1 4 2 】

【 化 3 1 】



(M)

10

【 0 1 4 3 】

(式中、 $R^1 \sim R^7$ は水素又は独立して選択される置換基を表すが、但し $R^1$ 及び $R^2$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ 、並びに $R^6$ 及び $R^7$ が結合して環基を形成してもよく、 $R^8 \sim R^{14}$ は水素又は独立して選択される置換基を表すが、但し $R^8$ 及び $R^9$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ 、並びに $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が結合して環基を形成してもよく、 $Z^1 \sim Z^5$ は水素又は独立して選択される置換基を表すが、但し $Z^1$ 及び $Z^2$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ 、並びに $Z^4$ 及び $Z^5$ が結合して環基を形成してもよい)により表されるものである。

20

【 0 1 4 4 】

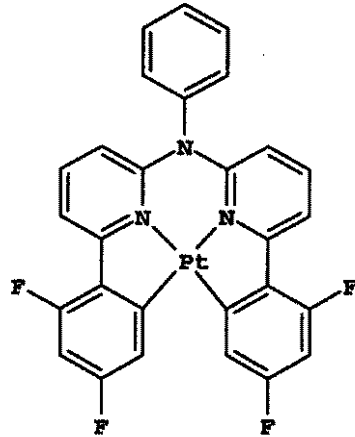
本発明に使用するのに好適な四座C, N-シクロメタル化配位子を有するリン光材料の具体例としては、下記に示される化合物(M-1)、(M-2)及び(M-3)が挙げられる。

30

【 0 1 4 5 】

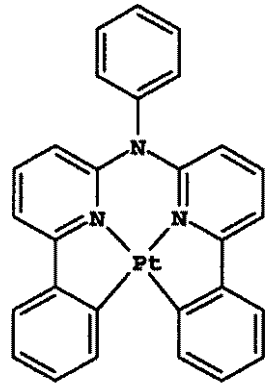
## 【化 3 2】

(M-1)



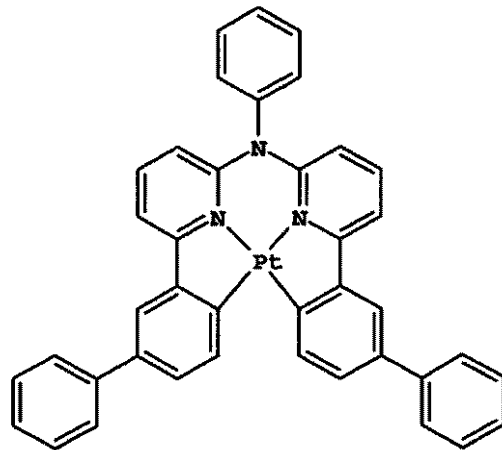
10

(M-2)



20

(M-3)



30

## 【0146】

四座 C, N - シクロメタル化配位子を有するリン光材料は、四座 C, N - シクロメタル化配位子を、氷酢酸等の適当な有機溶媒中で  $K_2PtCl_4$  等の所望の金属の塩と、四座 C, N - シクロメタル化配位子を有するリン光材料が形成されるように反応させることにより合成することができる。テトラブチルアンモニウムクロリド等のテトラアルキルアンモニウム塩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。

40

## 【0147】

C, N - シクロメタル化配位子を含まない他のリン光材料が知られている。Pt (II)、Ir (I)、及び Rh (I) のマレオニトリルジチオレートとのリン光錯体が報告されている (Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 1795 (1983))。Re (I) トリカルボニルジイミン錯体も強いリン光を発することが知られている (Wrighton and Morse, J. Am. Chem. Soc., 96, 998 (1974)、Stufkens, Comments Inorg. Chem., 13, 359 (1

50

992)、Yam, Chem. Commun., 789 (2001))。シアノ配位子及びピピリジル配位子又はフェナントロリン配位子を含む配位子の組み合わせを含有するOs(II)錯体も、ポリマーOLEDにおいて実証されている(Ma et al., Synthetic Metals, 94, 245 (1998))。

【0148】

2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - オクタエチル - 21H, 23H - ポルフィン白金(II)等のポルフィリン錯体も有用なリン光ドープメントである。

【0149】

有用なリン光材料のさらに他の例としては、Tb<sup>3+</sup>及びEu<sup>3+</sup>等の三価ランタニドの配位錯体が挙げられる(Kido et al., Chem. Lett., 657 (1990)、J. Alloys and Compounds, 192, 30 (1993)、Jpn. J. Appl. Phys., 35, L394 (1996)及びAppl. Phys. Lett., 65, 2124 (1994))。

【0150】

リン光LEL中のリン光ドープメントは、典型的にはLELの1体積%~20体積%の量で存在し、LELの2体積%~8体積%であるのが都合がよい。幾つかの実施形態では、1つ又は複数のホスト材料にリン光ドープメント(複数可)を加えてもよい。ホスト材料はさらに、ポリマーであってもよい。第1のリン光発光層中のリン光ドープメントは、緑色リン光材料及び赤色リン光材料から選択される。

【0151】

リン光LELの厚さは、0.5nm超、好ましくは1.0nm~40nmの範囲内である。

【0152】

b) 蛍光発光層

「蛍光」という用語は一般に、任意の発光材料を説明するために使用されるが、本件においては、該用語は一重項励起状態から発光する材料を指す。蛍光材料はリン光材料と同一の層、隣接する層、隣接する画素において、又は任意の組み合わせで使用され得る。本発明のリン光材料の性能に悪影響を与える材料を選択しないよう注意しなければならない。リン光材料と同一の層又は隣接する層における材料の濃度及び三重項エネルギーを、望ましくないリン光の消失を防ぐよう適切に設定すべきことが当業者には理解される。

【0153】

典型的には、蛍光LELは、少なくとも1つのホスト及び少なくとも1つの蛍光ドープメントを含む。ホストは正孔輸送材料であっても、又は上記に規定されるリン光ドープメントに好適なホストのいずれかであっても、又は下記に規定される電子輸送材料であってもよい。

【0154】

ドープメントは典型的には、強い蛍光を発する染料、例えば国際公開第98/55561号、国際公開第00/18851号、国際公開第00/57676号、及び国際公開第00/70655号に記載されるような遷移金属錯体から選択される。

【0155】

有用な蛍光ドープメントとしては、アントラセン、テトラセン、キサントン、ペリレン、フェニレンの誘導体、ジシアノメチレンピラン化合物、チオピラン化合物、ポリメチン化合物、ピリリウム化合物及びチアピリリウム化合物、アリアルピレン化合物、アリーレンピニレン化合物、ペリフランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ビス(アジニル)アミンホウ素化合物、ビス(アジニル)メタンホウ素化合物、ジスチリルベンゼン(distryrylbenzene)誘導体、ジスチリルピフェニル誘導体、ジスチリルアミン誘導体、並びにカルボスチリル化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0156】

幾つかの蛍光発光材料としては、アントラセン、テトラセン、キサントン、ペリレン、ルブレン、クマリン、ローダミン、及びキナクリドンの誘導体、ジシアノメチレンピラン化合物、チオピラン化合物、ポリメチン化合物、ピリリウム化合物及びチアピリリウム化合物、フルオレン誘導体、ペリフランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ビス(アジ

10

20

30

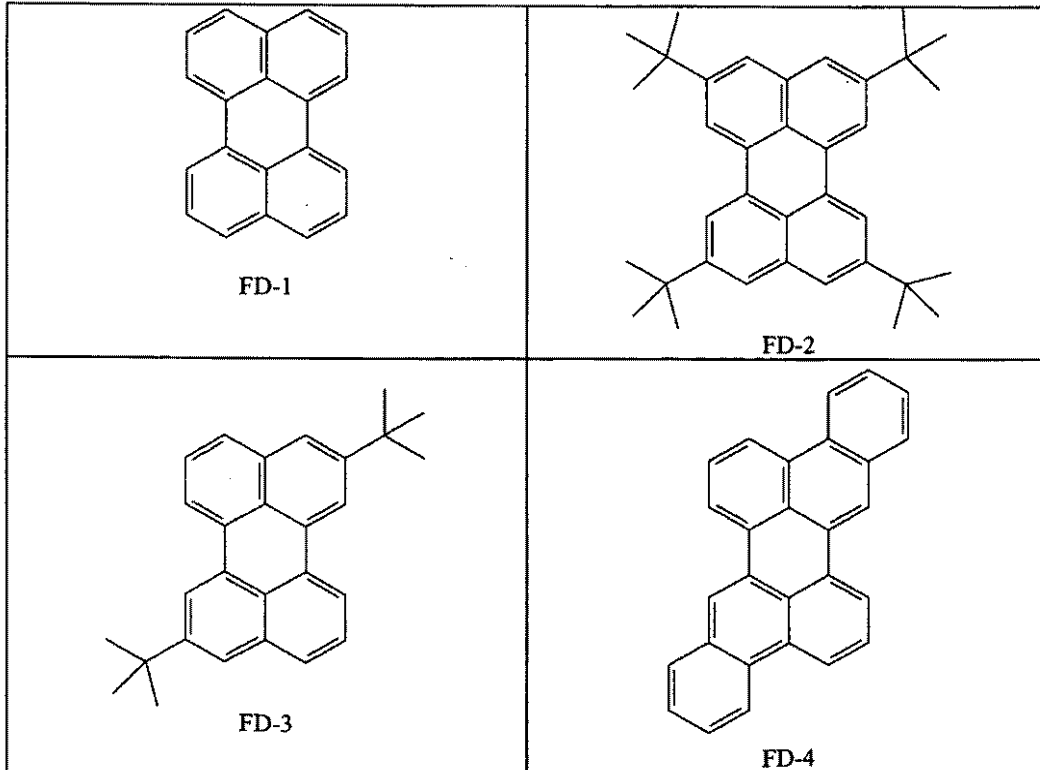
40

50

ニル)アミンホウ素化合物、(米国特許第5,121,029号に記載されるような)ビス(アジニル)メタン化合物、並びにカルボスチリル化合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用な材料の具体例として以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0157】

【化33】

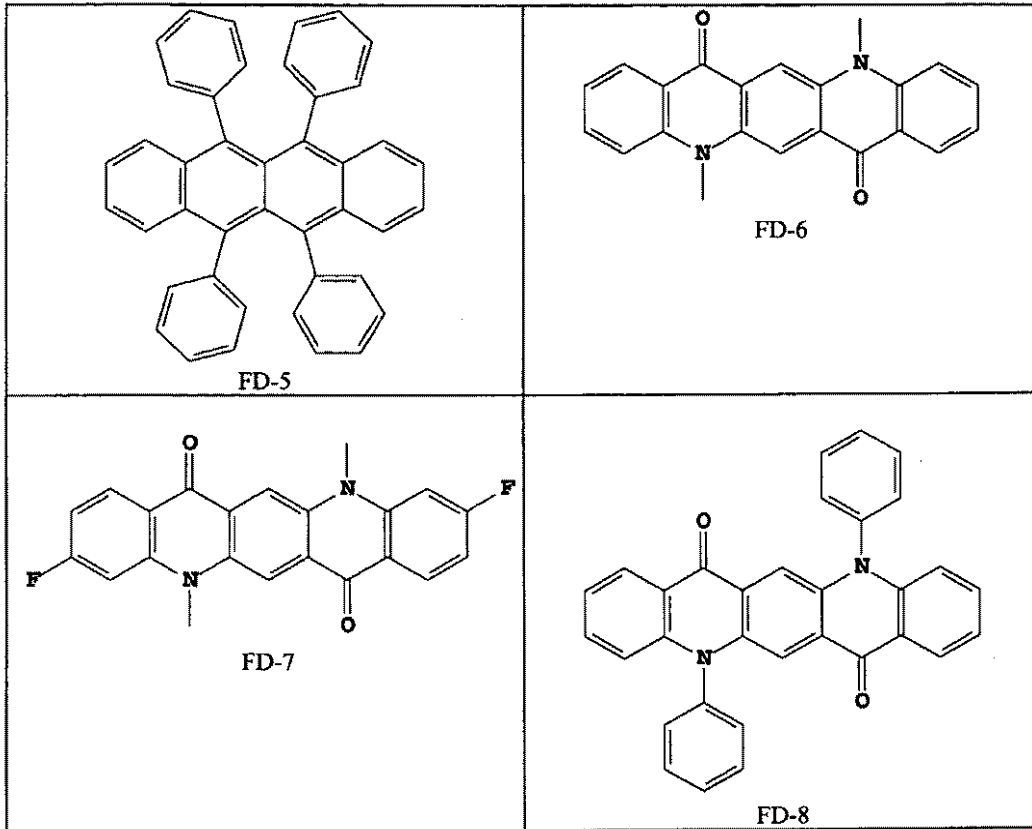


10

20

【0158】

【化 3 4】

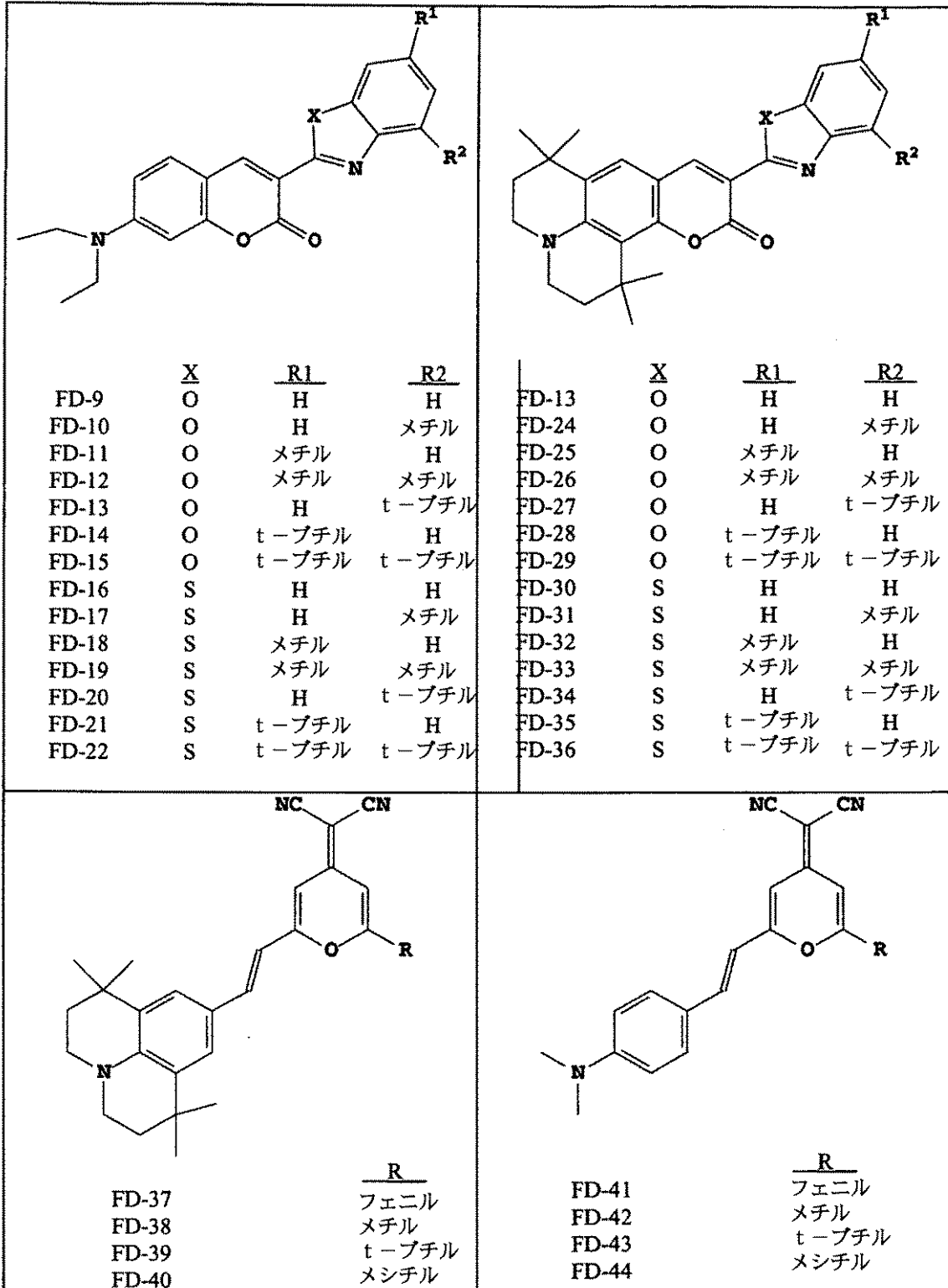


10

20

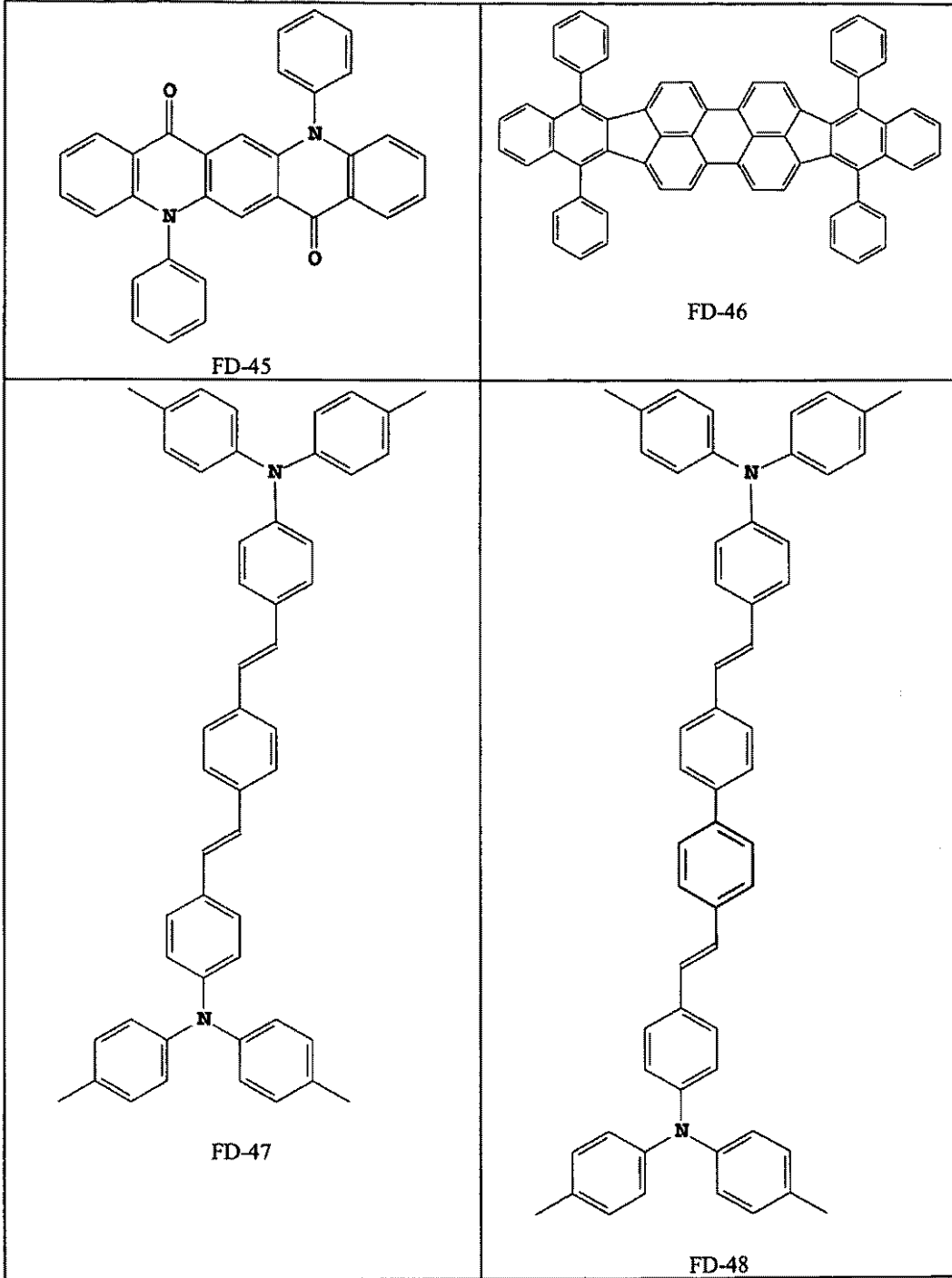
【 0 1 5 9 】

【化35】



【0160】

【化 3 6】



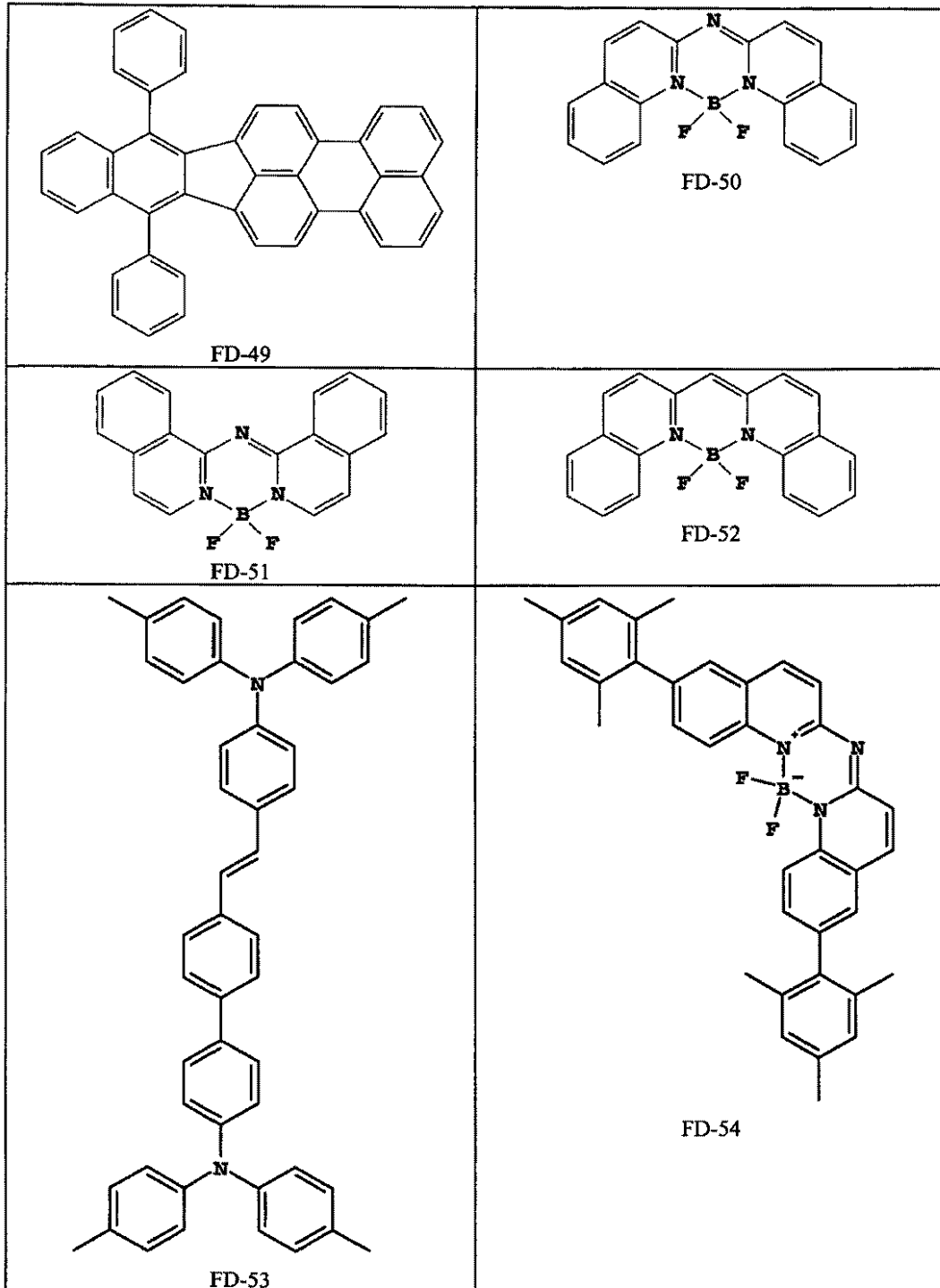
10

20

30

【 0 1 6 1 】

【化 3 7】



10

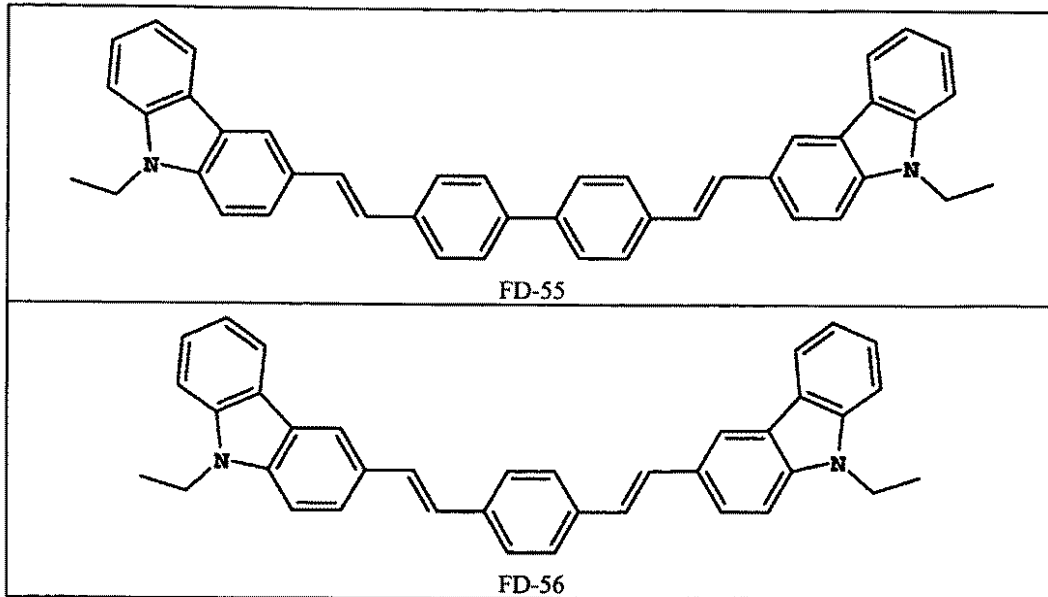
20

30

【 0 1 6 2 】

40

## 【化38】



10

## 【0163】

好ましい蛍光青色ドーパントは、Chen, Shi, and Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials," *Macromol. Symp.* 125, 1 (1997)及びそれに引用される引用文献、Hung and Chen, "Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices," *Mat. Sci. and Eng.* R39, 143 (2002)及びそれに引用される引用文献に見ることができる。

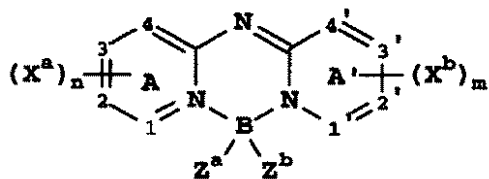
20

## 【0164】

特に好ましい種類の青色発光蛍光ドーパントは、ビス(アジニル)アミンボラン錯体として知られる式(N)によって表され、米国特許第6,661,023号に記載されている。

## 【0165】

## 【化39】



式(N)

30

## 【0166】

(式中、A及びA'は、少なくとも1つの窒素を含有する6員芳香環系に相当する独立したアジン環系を表し、各X<sup>a</sup>及びX<sup>b</sup>は、独立して選択される置換基であり、そのうちの2つがA又はA'と結合して縮合環を形成してもよく、m及びnは独立して0~4であり、Z<sup>a</sup>及びZ<sup>b</sup>は独立して選択される置換基であり、且つ1、2、3、4、1'、2'、3'及び4'は炭素原子又は窒素原子のいずれかであるように独立して選択される。)

40

## 【0167】

望ましくは、アジン環がキノリニル環又はイソキノリニル環のいずれかであって、1、2、3、4、1'、2'、3'及び4'が全て炭素であり、m及びnが2以上であり、且つX<sup>a</sup>及びX<sup>b</sup>が、結合して芳香環を形成する少なくとも2つの炭素置換基を表す。望ましくは、Z<sup>a</sup>及びZ<sup>b</sup>はフッ素原子である。

## 【0168】

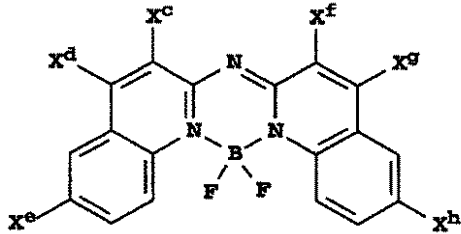
好ましい実施形態には、2つの縮合環系がキノリン系又はイソキノリン系であり、アール又は複素環置換基がフェニル基であり、結合して6-6縮合環を形成する少なくとも

50

2つの $X^a$ 基及び2つの $X^b$ 基が存在し、この縮合環系がそれぞれ1位 - 2位、3位 - 4位、1'位 - 2'位、又は3'位 - 4'位で縮合し、縮合環の一方又は両方がフェニル基で置換され、且つドーパントが式(N - a)、式(N - b)、又は式(N - c)に示されるデバイスがさらに含まれる。

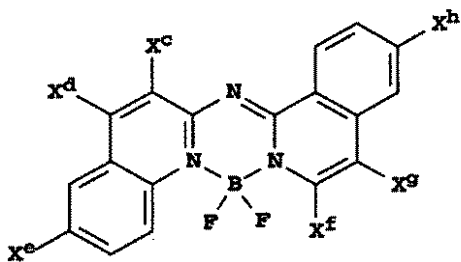
【0169】

【化40】



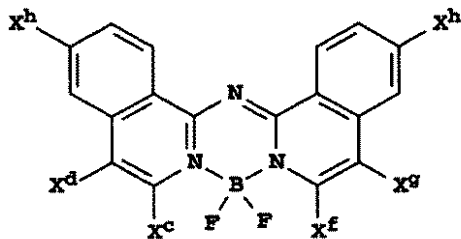
式(N - a)

10



式(N - b)

20



式(N - c)

30

【0170】

(式中、各 $X^c$ 、 $X^d$ 、 $X^e$ 、 $X^f$ 、 $X^g$ 及び $X^h$ は、水素又は独立して選択される置換基であるが、そのうちの1つがアリール基又は複素環基でなくてはならない。)

【0171】

望ましくは、アジン環がキノリニル環又はイソキノリニル環のいずれかであって、1、2、3、4、1'、2'、3'及び4'が全て炭素であり、m及びnが2以上であり、且つ $X^a$ 及び $X^b$ が、結合して芳香環を形成する少なくとも2つの炭素置換基を表し、1つはアリール基又は置換アリール基である。望ましくは、 $Z^a$ 及び $Z^b$ はフッ素原子である。

【0172】

その中でも、化合物FD - 54が特に有用である。

40

【0173】

クマリンは、Tangらの米国特許第4,769,292号及び米国特許第6,020,078号に記載されているように、有用な種類の緑色発光ドーパントである。緑色ドーパント又は緑色発光材料は0.01重量%~50重量%でホスト材料にコーティングしてもよいが、典型的には0.01%~30%、より典型的には0.01重量%~15重量%でホスト材料にコーティングしてもよい。有用な緑色発光クマリンの例としては、C545T及びC545TBが挙げられる。キナクリドンは別の有用な種類の緑色発光ドーパントである。有用なキナクリドンは、米国特許第5,593,788号、特開平09-13026号、及び本発明の譲受人に譲渡された、Lelia Cosimbescuにより2002年6月27日付で出願された、「緑色有機発光ダイオードを含むデバイス(Device Containing Green

50

Organic Light-Emitting Diode)」という表題の米国特許出願第 10 / 184,356 号で説明されている（それらの開示は本明細書中に援用される）。

【0174】

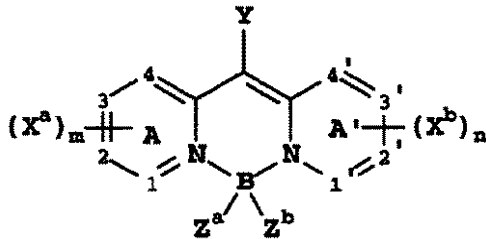
特に有用な緑色発光キナクリドンの例は FD - 7 及び FD - 8 である。

【0175】

下記式 (N - d) は、本発明に有用な別の種類の緑色発光ドーパントを表す。

【0176】

【化41】



式 (N-d)

10

【0177】

(式中、A 及び A' は、少なくとも 1 つの窒素を含有する 6 員芳香環系に相当する独立したアジン環系を表し、各 X<sup>a</sup> 及び X<sup>b</sup> は、独立して選択される置換基であり、そのうちの 2 つが A 又は A' と結合して縮合環を形成してもよく、m 及び n は独立して 0 ~ 4 であり、Y は H 又は置換基であり、Z<sup>a</sup> 及び Z<sup>b</sup> は独立して選択される置換基であり、且つ 1、2、3、4、1'、2'、3' 及び 4' は炭素原子又は窒素原子のいずれかであるように独立して選択される。)

20

【0178】

該デバイスにおいて、1、2、3、4、1'、2'、3' 及び 4' は全て炭素原子であるのが都合がよい。デバイスは望ましくは、結合して縮合環を形成する置換基を含有する環 A 又は環 A' の少なくとも一方又は両方を含有し得る。有用な一実施形態では、ハロゲン化物、並びにアルキル基、アリール基、アルコキシ基、及びアリールオキシ基から成る群から選択される少なくとも 1 つの X<sup>a</sup> 基又は X<sup>b</sup> 基が存在する。別の実施形態では、フッ素、並びにアルキル基、アリール基、アルコキシ基、及びアリールオキシ基から成る群から独立して選択される Z<sup>a</sup> 基及び Z<sup>b</sup> 基が存在する。望ましい実施形態では、Z<sup>a</sup> 及び Z<sup>b</sup> が F である。Y は好適には水素、又はアルキル基、アリール基、若しくは複素環基等の置換基である。

30

【0179】

これらの化合物の発光波長は、目標色、すなわち緑色を達成するために、中心のピス (アジニル) メテンホウ素基の周囲を適切に置換することにより或る程度調整することができる。有用な材料の幾つかの例は FD - 50、FD - 51 及び FD - 52 である。

【0180】

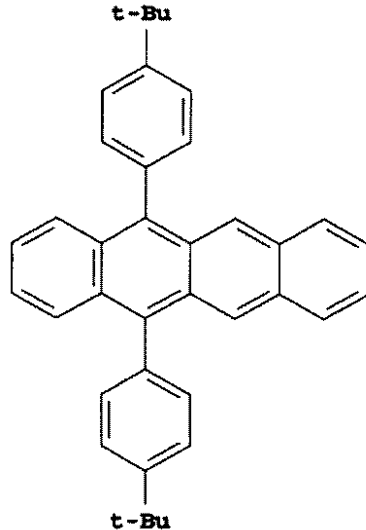
ナフタセン及びその誘導体も有用な種類の発光ドーパントであり、安定剤としても使用することができる。これらのドーパント材料を 0.01 重量% ~ 50 重量% でホスト材料にコーティングしてもよいが、典型的には 0.01% ~ 30%、より典型的には 0.01 重量% ~ 15 重量% でホスト材料にコーティングしてもよい。下記のナフタセン誘導体 YD - 1 (t - BuDPN) は、安定剤として使用されるドーパント材料の一例である。

40

【0181】

## 【化42】

YD-1



10

## 【0182】

この種類の材料の幾つかの例は、ドーパントだけでなくホスト材料としても好適である。例えば、米国特許第6773832号又は米国特許第6720092号を参照されたい。この材料の具体例はルブレン(FD-5)である。

20

## 【0183】

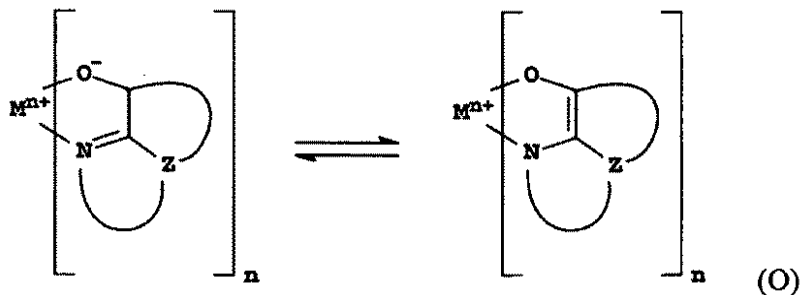
別の種類の有用なドーパントはペリレン誘導体である。例えば、米国特許第6689493号を参照されたい。具体例はFD-46である。

## 【0184】

8-ヒドロキシキノリン及び類似の誘導体の金属錯体(式O)は、エレクトロルミネッセンスを支持することが可能な、有用な非エレクトロルミネッセントホスト化合物の1種を構成し、500nmより長い波長、例えば、緑色、黄色、橙色、及び赤色の発光に特に好適である。

## 【0185】

【化43】



30

## 【0186】

(式中、Mは金属を表し、nは1~4の整数であり、且つZはどの場合も独立して、少なくとも2つの縮合芳香環を有する核を完成させる原子を表す。)

40

## 【0187】

金属が一価、二価、三価、又は四価の金属であり得ることが上記から明らかである。金属は、例えばリチウム、ナトリウム、若しくはカリウム等のアルカリ金属、マグネシウム若しくはカルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム若しくはガリウム等の土類金属、又は亜鉛若しくはジルコニウム等の遷移金属であり得る。一般に、有用なキレート金属であることが知られる任意の一価、二価、三価、又は四価の金属を使用することができる。

## 【0188】

50

Zは、少なくとも2つの縮合芳香環（そのうち少なくとも1つはアゾール環又はアジン環である）を含有する複素環の核を完成させる。必要に応じて、追加の環（脂環及び芳香環の両方を含む）を、2つの所要の環と縮合させてもよい。機能が改善されることなく多量の分子が付加されることを回避するために、環原子の数は通常18以下に維持される。

【0189】

有用なキレート化オキシノイド化合物の例は以下である：

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

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

O-3：ビス[ベンゾ{f}-8-キノリノラト]亜鉛（II）

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

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

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

O-7：リチウムオキシシ [別名、（8-キノリノラト）リチウム（I）]

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

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

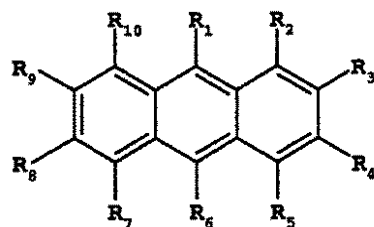
O-10：ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-4-フェニルフェノラトアルミニウム（III）。

【0190】

式（P）に従うアントラセン誘導体もLELに有用なホスト材料である。

【0191】

【化44】



(P)

【0192】

（式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は独立して、水素、1個～24個の炭素原子を有するアルキル基又は1個～24個の炭素原子を有する芳香族基から選択される）

$R_1$ 及び $R_6$ がフェニル、ピフェニル、又はナフチル（naphthyl）であり、 $R_3$ がフェニル、置換フェニル、又はナフチル（naphthyl）であり、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_7 \sim R_{10}$ が全て水素である化合物が特に好ましい。かかるアントラセンホストは、優れた電子輸送特性を有することが知られている。

【0193】

9,10-ジ-（2-ナフチル）アントラセンの誘導体が特に望ましい。具体例としては、9,10-ジ-（2-ナフチル）アントラセン（ADN）及び2-t-ブチル-9,10-ジ-（2-ナフチル）アントラセン（TBADN）が挙げられる。米国特許第5,927,247号に記載されるようなジフェニルアントラセン及びその誘導体等の他のアントラセン誘導体が、LELにおける非エレクトロルミネッセント化合物として有用であり得る。米国特許第5,121,029号及び特開平08333569号に記載されるようなスチリルアリーレン誘導体も、有用な非エレクトロルミネッセント材料である。例えば、9,10-ビス[4-（2,2-ジフェニルエテニル）フェニル]アントラセン、4,4'-ビス（2,2-ジフェニルエテニル）-1,1'-ピフェニル（DPVBi）、

10

20

30

40

50

及び欧州特許第681,019号に記載されるようなフェニルアントラセン誘導体は、有用な非エレクトロルミネッセント材料である。

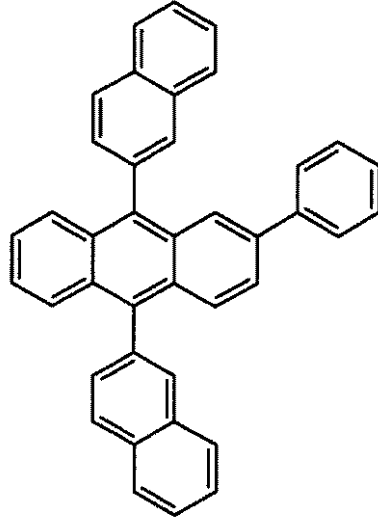
【0194】

好適なアントラセンの幾つかの具体例は以下である：

【0195】

【化45】

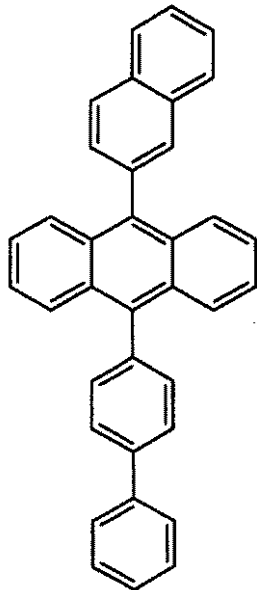
(P-1)



10

20

(P-2)

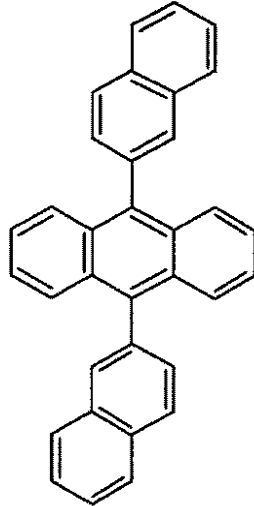


30

【0196】

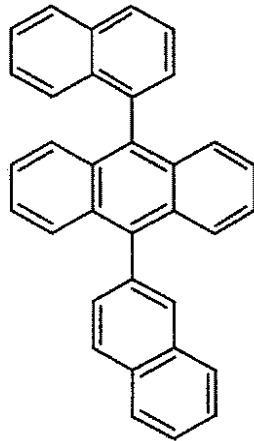
## 【化 4 6】

(P-3)



10

(P-4)



20

## 【 0 1 9 7 】

&lt;スペーサ層&gt;

30

スペーサ層が存在する場合、スペーサ層はLELと直接接触させて配置される。スペーサ層は、アノード若しくはカソードのいずれかの上に配置してもよく、又はさらにはLELの両側に配置してもよい。スペーサ層は典型的にはいかなる発光ドーパントをも含有しない。1つ又は複数の材料を使用してもよく、材料は上記で規定されるような正孔輸送材料、又は下記に規定されるような電子輸送材料のいずれかであり得る。リン光LELの隣に配置した場合、スペーサ層中の材料は、LEL中のリン光ドーパントの三重項エネルギーより高い三重項エネルギーを有しなくてはならない。最も望ましくは、スペーサ層中の材料は隣接するLELにおいてホストとして使用されるものと同様である。したがって、記載されるいずれのホスト材料もスペーサ層に使用する上でも好適である。スペーサ層は薄くなくてはならず、少なくとも0.1nm、しかし好ましくは1.0nm~20nmの範囲内である。

40

## 【 0 1 9 8 】

&lt;正孔ブロック層(HBL)&gt;

リン光エミッタを含有するLELが存在する場合、励起子及び再結合現象をLELに局限するのを助けるために、正孔ブロック層135を電子輸送層136と発光層134との間に配置するのが望ましい。この場合、共通ホスト(co-hosts)から正孔ブロック層への正孔の移動に対するエネルギー障壁がなくてはならず、一方で電子が正孔ブロック層から共通ホスト材料及びリン光エミッタを含む発光層へと容易に受け渡される必要がある。さらに、正孔ブロック層材料の三重項エネルギーがリン光材料の三重項エネルギーより大きいことが望ましい。好適な正孔ブロック層材料は、国際公開第00/70655号、国際公開

50

第01/41512号、及び国際公開第01/93642号に記載されている。有用な正孔ブロック材料の2つの例は、バトクプロイン(BCP)及びビス(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)(BA1q)である。米国特許出願公開第20030068528号に記載されるように、BA1q以外の金属錯体も正孔及び励起子をブロックすることが知られている。正孔ブロック層を使用する場合、その厚さは2nm~100nm、好適には5nm~10nmであり得る。

【0199】

<電子輸送層>

電子輸送層136は、フルオランテン誘導体のみから構成されていても、又はフルオランテンと他の適切な材料との混合物であってもよい。フルオランテンと追加の材料との体積比%は1%~99%のいずれであってもよく、より好適には少なくとも10%、典型的には少なくとも30%である。フルオランテン又は使用される任意の追加の材料は、LEL又はスペーサ層においてホストとして使用されるものと同ーであっても又は異なってもよい。ETL136は任意で副層に分かれていてもよい。

10

【0200】

アントラセン類の電子輸送材料が、本発明のフルオランテンと組み合わせるのに特に望ましい。これらのアントラセン電子輸送誘導体は、LELのホスト材料に関して上記に記載される式(P)により表される。

【0201】

先に記載される電子輸送材料のいずれかに加えて、ETLに使用するのに好適であることが知られる任意の他の材料を使用することができる。キレート化オキシノイド化合物、アントラセン誘導体、ピリジン系材料、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール及びこれらの誘導体、ポリベンゾピスアゾール、シアノ含有ポリマー、及び過フッ化材料が挙げられるが、これらに限定されない。他の電子輸送材料としては、米国特許第4,356,429号に開示されているような様々なブタジエン誘導体、及び米国特許第4,539,507号に記載されるような様々な複素環光学的増白剤が挙げられる。

20

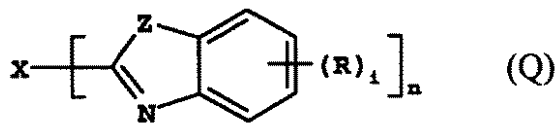
【0202】

好ましい種類のベンザゾールは、米国特許第5,645,948号及び米国特許第5,766,779号においてShiらにより説明されている。かかる化合物は構造式(Q)により表される：

30

【0203】

【化47】



【0204】

式(Q)において、nは2~8から選択され、iは1~5から選択され、Zは独立してO、NR、又はSであり、Rは個々に、水素、1個~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、ヘプチル等)、5個~20個の炭素原子を有するアリール若しくはヘテロ原子置換アリール(例えばフェニル、及びナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、及び他の複素環系)、又はクロロ、フルオロ等のハロゲン、又は縮合芳香環を完成させるのに必要な原子であり、Xは、炭素、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールから成る結合単位であり、共役的又は非共役的に複数のベンザゾールを結合する。

40

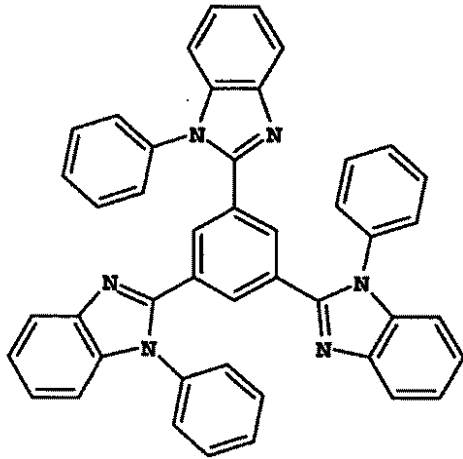
【0205】

有用なベンザゾールの一例は、下記に示す式(Q-1)によって表される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)である：

【0206】

50

【化48】



(Q-1)

10

【0207】

別の好適な種類の電子輸送材料としては、先述した式(R)によって表されるような様々な置換フェナントロリンが挙げられる。

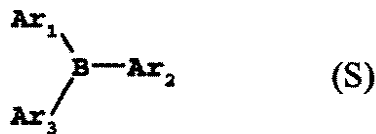
【0208】

電子輸送材料として機能する好適なトリアリールボランは、化学式(S)：

20

【0209】

【化49】



(S)

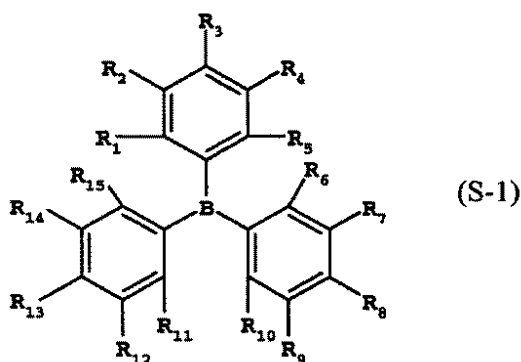
【0210】

(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>3</sub>は独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環式(hydrocarbycyclic)基又は芳香族複素環基である)を有する化合物から選択され得る。上記構造を有する化合物は、好ましくは式(S-1)：

30

【0211】

【化50】



(S-1)

40

【0212】

(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>15</sub>は独立して、水素、フルオロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホニル基、アルキル基、アリール基又は置換アリール基である)から選択される。)

【0213】

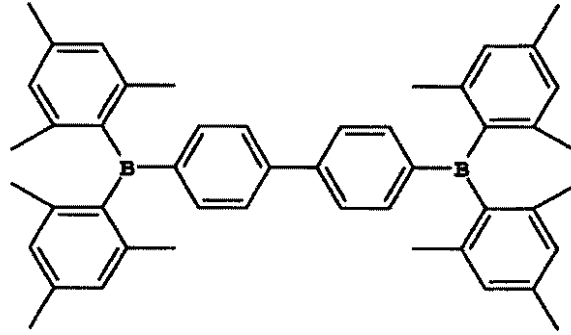
トリアリールボランの具体的な実施態様としては以下が挙げられる：

【0214】

50

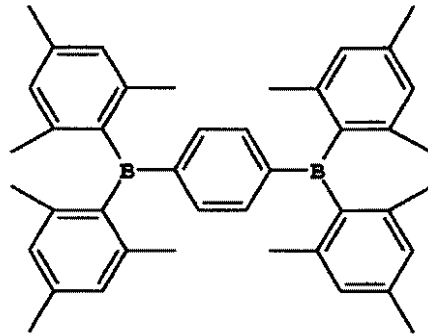
【化51】

(S-1)



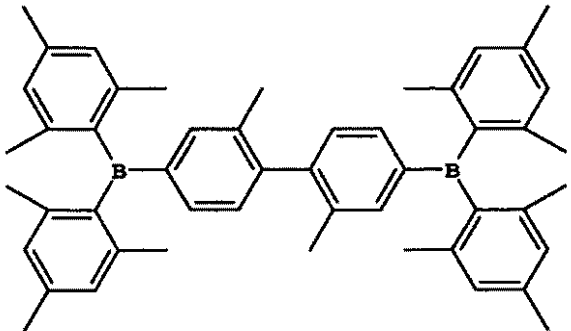
10

(S-2)



20

(S-3)



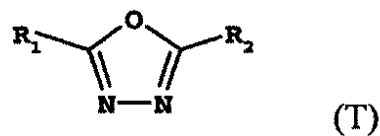
30

【0215】

電子輸送材料は、式(T)：

【0216】

【化52】



【0217】

(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は個々に、水素、1個～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、ヘプチル等)、5個～20個の炭素原子を有するアリール又はヘテロ原子置換アリール(例えばフェニル、及びナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、及び他の複素環系)、又はクロロ、フルオロ等のハロゲン、又は縮合芳香環を完成させるのに必要な原子である)の置換1,3,4-オキサジアゾールから選択され得る。

40

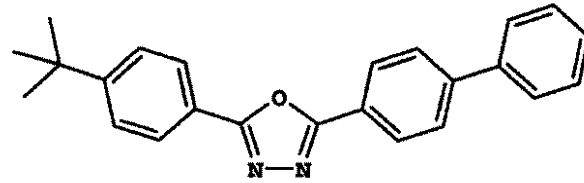
【0218】

有用な置換オキサジアゾールの例は以下である：

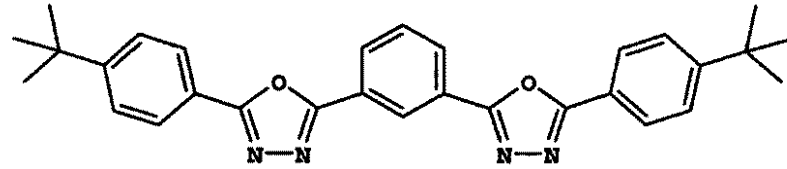
【0219】

【化53】

(T-1)



(T-2)



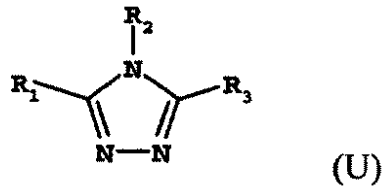
10

【0220】

電子輸送材料は、式(U)：

【0221】

【化54】



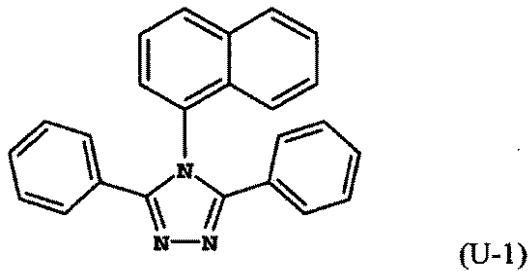
20

【0222】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ は独立して、水素、アルキル基、アリール基又は置換アリール基であり、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つはアリール基又は置換アリール基である)に従う置換1,2,4-トリアゾールからも選択され得る。有用なトリアゾールの一例は、式(U-1)によって表される3-フェニル-4-(1-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾールである：

【0223】

【化55】



30

【0224】

電子輸送材料は、置換1,3,5-トリアジンからも選択され得る。好適な材料の例は

40

：

2,4,6-トリス(ジフェニルアミノ)-1,3,5-トリアジン、

2,4,6-トリカルバゾロ-1,3,5-トリアジン、

2,4,6-トリス(N-フェニル-2-ナフチルアミノ)-1,3,5-トリアジン

、

2,4,6-トリス(N-フェニル-1-ナフチルアミノ)-1,3,5-トリアジン

、

4,4',6,6'-テトラフェニル-2,2'-ビ-1,3,5-トリアジン、

2,4,6-トリス([1,1':3',1''-テルフェニル]-5'-イル)-1,

3,5-トリアジンである。

50

## 【 0 2 2 5 】

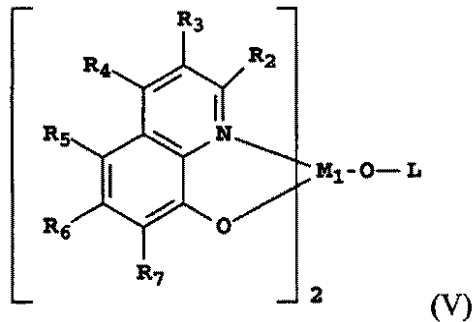
また、L E L 中のホスト材料として有用な式 ( O ) のオキシニ自体のキレートを含む金属キレート化オキシノイド化合物 ( 一般に 8 - キノリノール又は 8 - ヒドロキシキノリンとも称される ) のいずれかも、E T L に使用するのに好適である。

## 【 0 2 2 6 】

高い三重項エネルギーを有する幾つかの金属キレート化オキシノイド化合物が、電子輸送材料として特に有用であり得る。特に有用な高い三重項エネルギー準位を有するアルミニウム又はガリウム錯体ホスト材料は、式 ( V ) によって表される。

## 【 0 2 2 7 】

## 【 化 5 6 】



10

## 【 0 2 2 8 】

式 ( V ) において、M<sub>1</sub>はAl又はGaを表す。R<sub>2</sub> ~ R<sub>7</sub>は水素又は独立して選択される置換基を表す。望ましくは、R<sub>2</sub>は電子供与基を表す。好適には、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々独立して、水素又は電子供与置換基を表す。好ましい電子供与基はメチル等のアルキルである。好ましくは、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は各々独立して、水素又は電子求引基を表す。隣接する置換基R<sub>2</sub> ~ R<sub>7</sub>は、結合して環基を形成してもよい。Lは、酸素によりアルミニウムと連結した芳香族部分であり、Lが6個 ~ 30個の炭素原子を有するように置換基で置換されていてもよい。

20

## 【 0 2 2 9 】

E T L に使用する有用なキレート化オキシノイド化合物の例は、アルミニウム ( I I I ) ビス ( 2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリン ) - 4 - フェニルフェノラート [ 別名、B a l q ] である。

30

## 【 0 2 3 0 】

L E L 中のホスト材料として有用な式 ( P ) に従うアントラセン誘導体と同一のものを、同様にE T L において使用してもよい。

## 【 0 2 3 1 】

E T L の厚さは、5 nm ~ 200 nm の範囲内、好ましくは10 nm ~ 150 nm の範囲内である。

## 【 0 2 3 2 】

< 電子注入層 >

本発明の幾つかの実施形態の有機アルカリ金属化合物又は金属をドープしたフェナントロリンは、E I L 1 3 8 中に配置される。他の好適な材料をE I L において使用してもよい。例えば、E I L は、ホストとして少なくとも1つの電子輸送材料、及び少なくとも1つのn型ドーパントを含有するn型ドーブ層であってもよい。ドーパントは、電荷移動によってホストを還元することが可能である。「n型ドーブ層」という用語は、この層がドープ後に半導体特性を有し、この層を流れる電流が実質的に電子により搬送されることを意味する。

40

## 【 0 2 3 3 】

E I L におけるホストは、電子の注入及び電子の輸送を支持することが可能な電子輸送材料であり得る。電子輸送材料は、上記で規定されるようなE T L 領域に使用する電子輸送材料から選択することができる。

50

## 【0234】

n型ドーブEIL中のn型ドーパントは、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、又はアルカリ土類金属化合物、又はそれらの組み合わせから選択することができる。「金属化合物」という用語は、有機金属錯体、金属有機塩、及び金属無機塩、金属酸化物、及び金属ハロゲン化物を包含する。この種類の金属含有n型ドーパントのうち、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy、又はYb、及びこれらの化合物が特に有用である。n型ドーブEILにおいてn型ドーパントとして使用される材料には、強い電子供与特性を有する有機還元剤も含まれる。「強い電子供与特性」とは、有機ドーパントが少なくとも幾つかの電子電荷をホストに供与して、ホストと共に電荷移動錯体を形成可能であることを意味する。有機分子の非限定的な例として、ビス(エチレンジチオ)-テトラチアフルパレン(BEDT-TTF)、テトラチアフルパレン(TTF)、及びこれらの誘導体が挙げられる。高分子ホストの場合、ドーパントは上記のいずれかであるか、又は微量成分として分子状に分散した材料若しくはホストと共重合した材料でもある。好ましくは、n型ドーブEIL中のn型ドーパントは、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、若しくはYb、又はそれらの組み合わせを含む。n型ドーブ濃度は、この層の0.01体積%~20体積%の範囲内であるのが好ましい。

10

## 【0235】

EILの厚さは、典型的には20nm未満、好ましくは5nm未満の範囲である。n型ドーブEILを使用する場合、その厚さは典型的には200nm未満、好ましくは150nm未満の範囲である。

20

## 【0236】

<カソード>

アノードのみを通して発光を見る場合には、カソード140は、ほぼ任意の導電性材料を含む。望ましい材料は、下にある有機層との効果的な接触を確実にする有効な膜形成特性を有し、低電圧で電子の注入を促進し、有効な安定性を有する。有用なカソード材料は、仕事関数が小さな金属又は合金(4.0eV未満)を含有することが多い。好ましいカソード材料の1つは、米国特許第4,885,221号に記載されるようなMg:Ag合金を含む。別の好適な種類のカソード材料としては、有機層(例えば有機EIL又はETL)に接触する薄い無機EILを含み、より厚い導電性金属層で覆われる二重層が挙げられる。ここで、無機EILは仕事関数が小さな金属又は金属塩を含んでいることが好ましく、そのような場合には、より厚い被覆層が小さな仕事関数を有する必要はない。かかるカソードの1つは、米国特許第5,677,572号に記載されているように、LiFの薄層と、その上に載るより厚いAl層を含む。他の有用なカソード材料の組としては、米国特許第5,059,861号、同第5,059,862号、及び同第6,140,763号に開示されているものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

## 【0237】

カソードを通して発光を見る場合、カソード140は透明であるか、又はほぼ透明である必要がある。かかる用途のためには、金属が薄いか、又は透明な導電性酸化物を使用するか、又はこのような材料を含んでいる必要がある。光学的に透明なカソードは、米国特許第4,885,211号、同第5,247,190号、同第5,703,436号、同第5,608,287号、同第5,837,391号、同第5,677,572号、同第5,776,622号、同第5,776,623号、同第5,714,838号、同第5,969,474号、同第5,739,545号、同第5,981,306号、同第6,137,223号、同第6,140,763号、同第6,172,459号、同第6,278,236号、同第6,284,393号、及び欧州特許第1076368号により詳細に記載されている。カソード材料は、典型的には熱蒸着、電子ビーム蒸着、イオンスパッタリング、又は化学蒸着によって堆積させる。必要に応じて、多くの既知の方法(スルーマスク蒸着、米国特許第5,276,380号及び欧州特許第0732868号に記載されるような一体化シャドーマスキング(integral shadow masking)、レーザーアブレ

40

50

ーション、及び選択的化学蒸着が挙げられるが、これらに限定されない)によってパターンニングを行なう。

【0238】

<基板>

OLED100は、典型的には支持基板110上に設けられるが、ここでアノード120又はカソード140のいずれかが基板と接触していてもよい。基板と接触する電極は便宜上、底面電極と称される。通常、底面電極はアノード120であるが、本発明はその構成に限定されない。基板は、意図される発光の方向に応じて光透過性であっても、又は不透明であってもよい。基板を通してEL発光を見るには光透過性が望ましい。このような場合には、透明なガラス又はプラスチックが一般に使用される。基板は複数の材料層を備える複雑な構造であってもよい。これは典型的には、OLED層の下側にTFEが設けられるアクティブマトリクス基板の場合に当てはまる。基板は、少なくとも発光画素化領域において、概ね透明な材料(ガラス又はポリマー等)から構成されることがさらに必要とされる。EL発光を上部電極を通して見る用途においては、底面支持体の光透過性は重要ではなく、したがって支持体は光透過性であっても、光吸収性であっても、又は光反射性であってもよい。この場合に使用される基板としては、ガラス、プラスチック、半導体材料(ケイ素、セラミックス等)、及び回路基板が挙げられるが、これらに限定されない。この場合もやはり、基板は、アクティブマトリクスTFE設計において見られるような複数の材料層を備える複雑な構造であってもよい。これらのデバイス構成においては、光透過性の上部電極を設けることが必要とされる。

【0239】

<有機層の堆積>

上記の有機材料は、好適には昇華によって堆積させるが、膜の形成を改善するために任意で結合剤を用いて溶媒から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、例えば米国特許第6,237,529号に記載されるように、タンタル材料で構成されることの多い昇華「ボート」(sublimator "boat")から蒸発させるか、又は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。材料の混合物を含む層では、別個の昇華ボートを用いるか、又は材料を予め混合し、単一のボート若しくはドナーシートからコーティングすることができる。パターンニング堆積は、シャドーマスク、一体化シャドーマスク(米国特許第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(米国特許第5,851,709号及び米国特許第6,066,357号)、インクジェット法(米国特許第6,066,357号)を利用して実現することができる。

【0240】

OLEDを作製する上で有用な有機材料、例えば有機正孔輸送材料、有機エレクトロルミネッセント成分をドーブした有機発光材料は、分子結合力の比較的弱い比較的複雑な分子構造を有するため、物理的蒸着中に有機材料(複数可)の分解が回避されるよう注意を払う必要がある。上述の有機材料は、比較的高い純度で合成され、粉末、フレーク、又は顆粒の形態で提供される。これまで、かかる粉末又はフレークは、物理的蒸着源に入れて使用されてきたが、この物理的蒸着源には、有機材料の昇華又は気化により蒸気を形成させ、基板上で蒸気を凝縮させて基板上に有機層を設けるために熱が加えられる。

【0241】

有機粉末、フレーク又は顆粒を物理的蒸着において使用する際に幾つかの問題が見られていたが、これは、これらの粉末、フレーク、又は顆粒の取り扱いが困難であるということである。これらの有機材料は一般に、比較的低い物理的密度を有し、特に $10^{-6}$ トールにまで減圧されるチャンバ内に配置される物理的蒸着源に入れる際に、望ましくない低い熱伝導率を有する。このため、粉末粒子、フレーク、又は顆粒は、加熱源からの放射加熱、及び加熱源の加熱表面と直接接触した粒子又はフレークの伝導加熱によってしか加熱されない。加熱源の加熱表面と接触していない粉末粒子、フレーク、又は顆粒は、粒子間接触面積が比較的小さいことから、伝導加熱では効果的に加熱されない。これは物理的蒸着

源におけるかかる有機材料の不均一な加熱をもたらし得る。したがって、結果として不均一な蒸着有機層が基板上に形成される可能性がある。

【0242】

これらの有機粉末は固結して固体ペレットとすることができる。昇華性有機材料粉末の混合物から固結して固体ペレットとなるこれらの固体ペレットは、取り扱いがより容易である。有機粉末の固体ペレットへの固結は、比較的単純な器具を用いて行なうことができる。1つ又は複数の非発光性の有機非エレクトロルミネッセント成分材料、又は発光エレクトロルミネッセント成分材料、又は非エレクトロルミネッセント成分材料及びエレクトロルミネッセント成分材料の混合物を含む混合物から形成される固体ペレットは、有機層を作製するために物理的蒸着源に入れることができる。かかる固結ペレットは、物理的蒸着装置において使用することができる。

10

【0243】

一態様では、本発明は有機材料の圧縮ペレットから、OLEDの一部を形成する有機層を基板上に作製する方法を提供する。

【0244】

本発明の材料を堆積させる好ましい方法の1つは、米国特許出願公開第2004/0255857号及び米国特許出願第10/945,941号に記載されているが、この場合、本発明の材料の各々を蒸発させるために異なる蒸発源(source evaporators)が使用される。第2の好ましい方法は、温度制御された材料供給経路に沿って材料が計量供給される(metered)フラッシュ蒸発を利用する。このような好ましい方法は、以下の本発明の譲受人に譲渡された特許出願に記載されている：米国特許出願第10/784,585号、米国特許出願第10/805,980号、米国特許出願第10/945,940号、米国特許出願第10/945,941号、米国特許出願第11/050,924号、及び米国特許出願第11/050,934号。この第2の方法を用いる場合、各々の材料を異なる蒸発源を用いて蒸発させても、又は固体材料を混合した後に、同一の蒸発源を用いて蒸発させてもよい。

20

【0245】

<封止>

大抵のOLEDデバイスは、水分及び/又は酸素に敏感であるため、一般に不活性雰囲気(例えば窒素又はアルゴン)中で、乾燥剤(例えばアルミナ、ポーキサイト、硫酸カルシウム、クレイ、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、金属硫酸塩、又は金属ハロゲン化物及び金属過塩素酸塩)と共に密封される。封止及び乾燥のための方法としては、米国特許第6,226,890号に記載される方法が挙げられるが、これに限定されない。

30

【0246】

<OLEDデバイス設計基準>

フルカラーディスプレイに対しては、LELの画素化が必要とされ得る。このLELの画素化堆積は、シャドーマスク、一体化シャドーマスク(米国特許第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(米国特許第5,688,551号、同第5,851,709号、及び同第6,066,357号)、並びにインクジェット法(米国特許第6,066,357号)を用いて行なわれる。

40

【0247】

本発明のOLEDでは、その発光特性の向上を望むのであれば、既知の様々な光学的効果を利用することができる。これには、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、グレア防止用若しくは反射防止用コーティングをディスプレイ上に設けること、偏光媒体をディスプレイ上に設けること、又は色フィルタ、減光フィルタ、若しくは色変換フィルタをディスプレイ上に設けること等がある。フィルタ、偏光板、及びグレア防止用又は反射防止用コーティングは、特にOLEDの上に、又はOLEDの一部として設けることができる。

50

## 【 0 2 4 8 】

本発明の O L E D デバイスでは、その特性の向上を望むのであれば、既知の様々な光学的効果を利用することができる。これには、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、グレア防止用若しくは反射防止用コーティングをディスプレイ上に設けること、偏光媒体をディスプレイ上に設けること、又は色フィルタ、減光フィルタ、若しくは色変換フィルタをディスプレイ上に設けること等がある。フィルタ、偏光板、及びグレア防止用又は反射防止用コーティングは、特にカバーの上に、又はカバーの一部として設けることができる。

## 【 0 2 4 9 】

本発明の実施形態により、良好な輝度効率、良好な動作安定性を有し、且つ駆動電圧が低減した E L デバイスが提供され得る。本発明の実施形態は、デバイスの寿命期間にわたって電圧増大を抑えることもでき、良好な光効率をもたらすように、高い再現性及び一貫性をもって作製することができる。本発明の実施形態では、電力消費 (consumption requirements) がより少ないため、電池と共に使用する場合、電池寿命を延長することができる。

## 【実施例】

## 【 0 2 5 0 】

## &lt; 実験例 &gt;

有機分子の合成においては、特定の合成経路によって、同一の分子式を有するが、分子中のいずれか異なる部位に位置する特定の置換基を有するという点でのみ異なる分子が単独で、又は分子の混合物として生じる場合があることを理解されたい。言い換えると、これらの分子又は混合物中の分子は、その置換基の配置、又はより一般には、その原子のうち幾つかの空間配置が互いに異なり得る。この場合、この物質は異性体と称される。異性体のより広い定義は、Grant and Hackh's Chemical Dictionary, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, page 313に見ることができる。実施例 2 に概説される合成経路は、アセチレン分子が、第 2 の分子の 8 H - シクロペンタ [ a ] アセナフチレン - 8 - オン単位 (entity) の非対称骨格と空間的に反応する仕方によっては異性体を生じ得る経路の一例である。この特定の例においては、E T M 2 及び E T M 7 という 2 つの異性体が可能である。本発明が、一般式 I、一般式 I I 及び一般式 I I I によって表される分子の例、及びそれらの具体的な分子の例だけでなく、それらの構造に関連する全ての異性体を包含することに留意されたい。また、本発明の化合物及びそれらの異性体の例は、対称又は非対称の 8 H - シクロペンタ [ a ] アセナフチレン - 8 - オン骨格に由来するものに限定されず、他の骨格、並びに式 I、式 I I 及び式 I I I の化合物を生成する上で有用な調製方法に由来するものも含み得る。

## 【 0 2 5 1 】

実施例 1 : 本発明の化合物 E T M 1 を、スキーム 1 に概説されるように合成した :

## 【 0 2 5 2 】

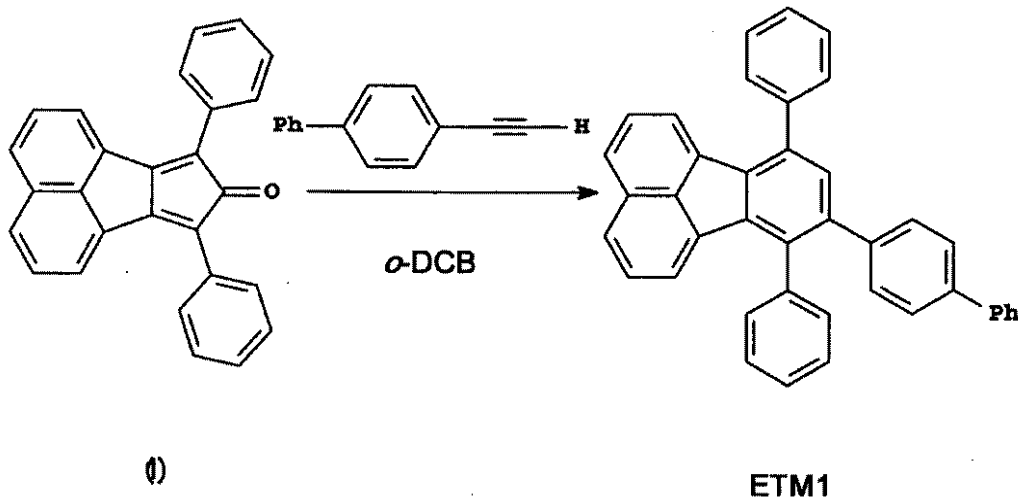
10

20

30

【化57】

スキーム1



10

【0253】

7,9-ジフェニル-8H-シクロペンタ[a]アセナフチレン-8-オン(1):

7,9-ジフェニル-8H-シクロペンタ[a]アセナフチレン-8-オン(別名アセシクロン)(1)を、W. Dilthey, I. ter Horst and W. Schommer; Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig), 143, (1935), 189-210の手順に従って十分な収率で調製した。

20

【0254】

8-[1,1'-ビフェニル]-4-イル-7,10-ジフェニルフルオランテン(ETM1):

アセシクロン(12g、33.6mmol)及び4-ビフェニルアセチレン(9.0g、50.5mmol)を、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン(100mL)中で加熱して2時間穏やかに還流した。次に反応物を冷却し、メタノール(20mL)で処理して、室温で1時間攪拌した。得られた黄色固体を濾過して、メタノールでよく洗浄し、乾燥させた。生成物ETM1の収量は17.4gであった。デバイスの製造において使用する前に、ETM1を220 /  $10^{-3}$ mmHgで昇華させた。

30

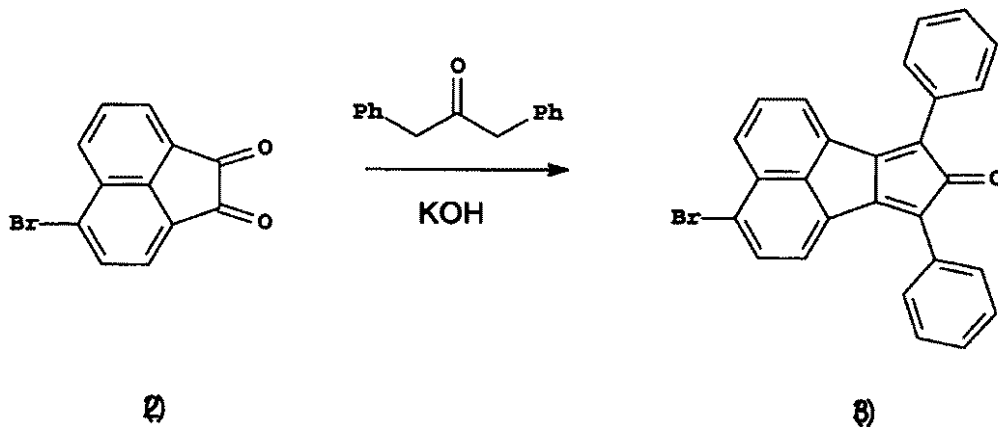
【0255】

実施例2: 本発明の化合物ETM2を、スキーム2に概説されるように合成した:

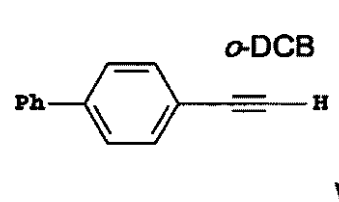
【0256】

【化58】

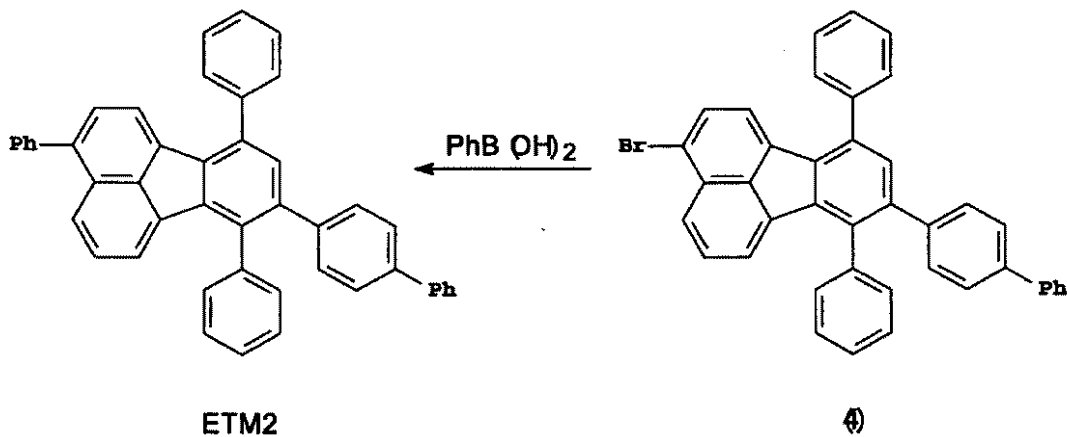
スキーム2



10



20



30

【0257】

5 - プロモアセナフテンキノン (2) :

5 - プロモアセナフテンキノン (2) を、Gordon H. Rule and Samuel B. Thompson; Journal of the Chemical Society, (1937), 1761-1763 の手順に従って十分な収率で調製した。

40

【0258】

3 - プロモ - 7, 9 - ジフェニル - 8 H - シクロペンタ [ a ] アセナフチレン - 8 - オン (3) :

1, 3 - ジフェニルアセトン (17.5 g, 83 mmol) を、メタノール (240 mL) 中に溶解させて、65 に加熱した。この溶液に、5 - プロモアセナフテンキノン (2) (20 g, 75 mmol) を添加した。得られたよく攪拌した懸濁液を、次に 1 M メタノール KOH (100 mL, 100 mmol) を用いて速い滴下速度で処理すると、即座に暗色の生成物が沈殿した。次に混合物を 65 で 1 時間攪拌し、冷却して、濾過した。この黒色固体をメタノール、エーテルでよく洗浄し、乾燥させた。生成物 (3) の収量は 31 g であった。

50

## 【0259】

3 - ブロモ - 8 - [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 4 - イル - 7 , 10 - ジフェニルフルオランテン ( 4 ) :

- ジクロロベンゼン ( 200 mL ) 中の 3 - ブロモ - 7 , 9 - ジフェニル - 8 H - シクロペンタ [ a ] アセナフチレン - 8 - オン ( 20 g , 46 mmol ) 及び 4 - ビフェニルアセチレン ( 12.3 g , 69 mmol ) の混合物を、加熱して 2 時間穏やかに還流した。得られた溶液を冷却し、メタノール ( 150 mL ) で処理した。1 時間のうちに、生成物が鮮黄色固体として晶出した。生成物 ( 4 ) の収量は 22 g であった。

## 【0260】

8 - [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 4 - イル - 3 , 7 , 10 - トリフェニルフルオランテン ( E T M 2 ) :

3 - ブロモ - 8 - [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 4 - イル - 7 , 10 - ジフェニルフルオランテン ( 7.2 g , 12 mmol )、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 0.44 g , 3 mol % ( フルオランテンに基づく ) )、及びフェニルボロン酸 ( 1.8 g , 14 mmol ) の混合物を、トルエン ( 100 mL ) 中に懸濁し、メカニカルスターラーを用いてよく攪拌した。次いで、これに 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( 14 mL )、続いてエタノール ( 20 mL ) を添加し、混合物を加熱して 1 時間穏やかに還流した。この混合物を次に室温まで冷却して、メタノール ( 100 mL ) で処理した。この黄色固体を濾過して、水、メタノール、及びエーテルでよく洗浄した後、乾燥させた。生成物 E T M 2 の収量は 5.1 g であった。デバイスの製造において使用する前に、E T M 2 を 260 / 10<sup>-3</sup> mmHg で昇華させた。

## 【0261】

実施例 3 : O L E D デバイス 3 . 1 ~ 3 . 14 の作製

本発明及びその利点を以下の具体例によりさらに説明する。「パーセンテージ」又は「パーセント」という用語、及び「%」という記号は、本発明の層及びデバイスの他の構成要素中の全材料における、特定の第 1 の化合物又は第 2 の化合物の体積パーセント ( 又は薄膜厚モニターで測定した厚さの比率 ) を表す。2 種以上の第 2 の化合物が存在する場合には、第 2 の化合物の総体積を、本発明の層中の全材料におけるパーセンテージとして表すこともできる。

## 【0262】

一連の O L E D デバイス ( 3 . 1 ~ 3 . 14 ) を以下の方法で組み立てた :

1 . 85 nm のインジウム - スズ酸化物 ( I T O ) の層でコーティングしたガラス基板をアノードとして、順に、市販の界面活性剤中で超音波処理し、脱イオン水でリンスし、約 1 分間酸素プラズマに曝露した。

2 . 米国特許第 6 , 208 , 075 号に記載されるような  $\text{CHF}_3$  のプラズマ支援堆積によって、I T O 上に 1 nm のフッ化炭素 (  $\text{CF}_x$  ) 正孔注入層 ( H I L ) を堆積させた。

3 . 次いで、正孔輸送材料 4 , 4 ' - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル ( N P B ) の層を、95 nm の厚さに堆積させた。

4 . ホスト材料 P - 2 及び 3 体積 % の F D - 47 に相当する 20 nm の発光層 ( L E L ) を次に堆積させた。

5 . 表 1 に示すような P - 2、E T M 2、又はその両方の混合物の 35 nm の電子輸送層 ( E T L ) を、L E L 上に真空蒸着した。

6 . 表 1 に示すような電子注入層 ( E I L ) を、E T L 上に真空蒸着した。LiF を使用する場合、厚さは 0.5 nm とし、有機アルカリ金属化合物については、厚さは 3.5 nm とした。

7 . 最後に、100 nm のアルミニウムの層を E I L 上に堆積させて、カソードを形成した。

## 【0263】

上記の手順によって E L デバイスの堆積が完了した。次いで、デバイスを周囲環境から

保護するため、乾燥グローブボックスで密封包装した。

【0264】

このように形成したデバイスを、 $20\text{ mA} / \text{cm}^2$ の動作電流で輝度効率について試験した。その結果を表1に報告する。

【0265】

【表1】

表1—デバイス3.1~3.14の結果

実施例 (タイプ)	ETL (比率)	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 (cd/A)
3.1 (比較用)	ETM2:P-2 (100:0)	なし	15.3	0.17
3.2 (比較用)	ETM2:P-2 (30:70)	なし	13.9	0.21
3.3 (比較用)	ETM2:P-2 (0:100)	なし	13.7	0.18
3.4 (比較用)	ETM2:P-2 (100:0)	LiF	7.7	11.0
3.5 (比較用)	ETM2:P-2 (30:70)	LiF	10.3	10.2
3.6 (比較用)	ETM2:P-2 (0:100)	LiF	10.9	8.7
3.7 (本発明)	ETM2:P-2 (100:0)	EIM1	4.5	21.0
3.8 (本発明)	ETM2:P-2 (90:10)	EIM1	4.4	19.9
3.9 (本発明)	ETM2:P-2 (60:40)	EIM1	4.5	20.7
3.10 (本発明)	ETM2:P-2 (30:70)	EIM1	4.8	20.8
3.11 (本発明)	ETM2:P-2 (0:100)	EIM1	4.6	19
3.12 (本発明)	ETM2:P-2 (100:0)	EIM2	4.5	19.0
3.13 (本発明)	ETM2:P-2 (30:70)	EIM2	5.4	18.7
3.14 (本発明)	ETM2:P-2 (0:100)	EIM2	6.4	16.5

【0266】

ETLがETM2、P-2、又はその両方の混合物であり、且つEILが有機リチウム錯体(EIM1又はEIM2)である場合、本発明のデバイス3.7~3.14は、比較用デバイス3.1~3.3(ETLは同一であるが、EILを有しない)よりも低い駆動電圧及び優れた輝度効率を有することが、表1から明らかである。本発明のデバイスは、

業界標準である比較用デバイス 3.4 ~ 3.6 ( E T L は同一であるが、 E I L が L i F である ) に対して、より低い駆動電圧及び優れた輝度効率も示す。

【 0 2 6 7 】

実施例 4 : デバイス 4.1 ~ 4.15 の作製

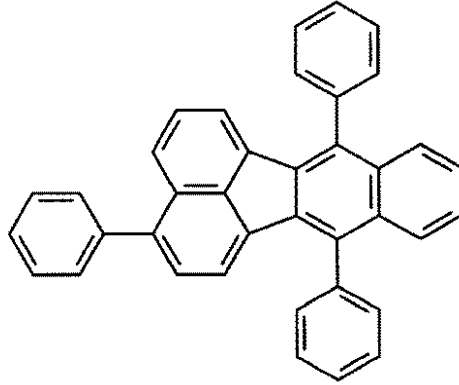
一連の E L デバイス ( 4.1 ~ 4.15 ) を、工程 4 の L E L 層において P - 2 の代わりに P - 4 を使用し、 F D - 47 の代わりに F D - 54 を 2 % レベルで使用した以外は、実施例 3 と同様の方法で組み立てた。また、工程 5 の E T L 層において P - 2 の代わりに P - 4 を使用し、さらに比較する目的で、工程 4 の E T L 層において P - 2 の代わりに C o m p 1 を使用した。結果を表 2 に報告する。

【 0 2 6 8 】

10

【 化 5 9 】

Comp1



20

【 0 2 6 9 】

【表 2】

表 2—デバイス 4. 1~4. 15 の結果

実施例 (タイプ)	ETL (比率)	E I L	駆動電圧 (ボルト)	効率 (c d/A)
4. 1 (比較用)	ETM2 : P-4 (100 : 0)	なし	11. 3	0. 03
4. 2 (比較用)	ETM2 : P-4 (75 : 25)	なし	11. 7	0. 05
4. 3 (比較用)	ETM2 : P-4 (0 : 100)	なし	11. 5	0. 02
4. 4 (比較用)	ETM2 : P-4 (100 : 0)	L i F	8. 9	2. 5
4. 5 (比較用)	ETM2 : P-4 (75 : 25)	L i F	9. 3	2. 0
4. 6 (比較用)	ETM2 : P-4 (0 : 100)	L i F	11. 5	1. 2
4. 7 (比較用)	Comp 1 (100)	E I M 1	7. 7	2. 2
4. 8 (本発明)	ETM2 : P-4 (100 : 0)	E I M 1	4. 6	6. 1
4. 9 (本発明)	ETM2 : P-4 (75 : 25)	E I M 1	4. 5	6. 2
4. 10 (本発明)	ETM2 : P-4 (50 : 50)	E I M 1	4. 4	5. 8
4. 11 (本発明)	ETM2 : P-4 (10 : 90)	E I M 1	4. 8	5. 9
4. 12 (本発明)	ETM2 : P-4 (0 : 100)	E I M 1	4. 8	5. 7
4. 13 (本発明)	ETM2 : P-4 (100 : 0)	E I M 2	5. 2	6. 3
4. 14 (本発明)	ETM2 : P-4 (75 : 25)	E I M 2	5. 1	6. 4
4. 15 (本発明)	ETM2 : P-4 (0 : 100)	E I M 2	5. 6	6. 0

## 【 0 2 7 0 】

本発明の実施例において、ETLがETM2、P-4、又はその両方の混合物であり、且つEILが有機リチウム錯体(EIM1又はEIM2)である場合、本発明のデバイス4. 8~4. 15は、比較用デバイス4. 1~4. 3(ETLは同一であるが、EILを有しない)よりも低い駆動電圧及び優れた輝度効率を有することが、表2から明らかである。本発明のデバイスは、業界標準である比較用デバイス4. 4~4. 6(ETLは同一であるが、EILがLiFである)に対して、より低い駆動電圧及び優れた輝度効率も示す。さらに、有機リチウム錯体EIM1をEILに用いた場合であっても、本発明の範囲

10

20

30

40

50

外となる比較用化合物 Comp 1 を ETL に有する比較用デバイス 4.7 は、本発明のデバイスと比較すると、より劣った駆動電圧及び輝度効率を示す。

【0271】

実施例 5：デバイス 5.1～5.3 の作製

一連の EL デバイス (5.1～5.3) を、工程 4 の LEL 層において P-2 の代わりに P-1 を使用し、FD-47 の代わりに FD-54 を 2% レベルで使用した以外は、実施例 3 と同様の方法で組み立てた。ETM3、P-1、又はその両方の混合物を ETL に使用した。結果を表 3 に報告する。

【0272】

【表 3】

表 3—デバイス 5.1～5.3 の結果

実施例 (タイプ)	ETL (比率)	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 (cd/A)
5.1 (本発明)	ETM3:P-1 (100:0)	EIM1	5.0	6.3
5.2 (本発明)	ETM3:P-1 (50:50)	EIM1	4.6	6.3
5.3 (本発明)	ETM3:P-1 (0:100)	EIM1	4.6	5.3

10

20

【0273】

EIL が EIM1 であり、且つ ETL が ETM3、P-1、又はその両方の 50% 混合物である場合、駆動電圧が低く、輝度効率が高いことが表 3 から明らかである。

【0274】

実施例 6：デバイス 6.1～6.3 の作製

一連の EL デバイス (6.1～6.3) を、工程 4 の LEL 層において P-2 の代わりに P-1 を使用し、FD-47 の代わりに FD-54 を 2% レベルで使用した以外は、実施例 3 と同様の方法で組み立てた。ETM4、P-1、又はその両方の混合物を ETL に使用した。結果を表 4 に報告する。

【0275】

【表 4】

表 4—デバイス 6.1～6.3 の結果

実施例 (タイプ)	ETL (比率)	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 (cd/A)
6.1 (本発明)	ETM4:P-1 (100:0)	EIM1	4.2	6.4
6.2 (本発明)	ETM4:P-1 (50:50)	EIM1	4.2	6.4
6.3 (本発明)	ETM4:P-1 (0:100)	EIM1	5.3	5.8

30

40

【0276】

EIL が EIM1 であり、且つ ETL が ETM4、P-1、又はその両方の 50% 混合物である場合、駆動電圧が低く、輝度効率が高いことが表 4 から明らかである。

50

## 【0277】

実施例7：デバイス7.1～7.3の作製

一連のELデバイス(7.1～7.3)を、工程4のLEL層においてP-2の代わりにP-1を使用し、FD-47の代わりにFD-54を2%レベルで使用した以外は、実施例3と同様の方法で組み立てた。ETM5、P-1、又はその両方の混合物をETLに使用した。結果を表5に報告する。

## 【0278】

## 【表5】

表5—デバイス7.1～7.3の結果

実施例 (タイプ)	ETL (比率)	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 (cd/A)
7.1 (本発明)	ETM5:P-1 (100:0)	EIM1	4.4	6.7
7.2 (本発明)	ETM5:P-1 (50:50)	EIM1	4.3	6.8
7.3 (本発明)	ETM5:P-1 (0:100)	EIM1	4.2	6.4

10

20

## 【0279】

EILがEIM1であり、且つETLがETM5、P-1、又はその両方の50%混合物である場合、駆動電圧が低く、輝度効率が高いことが表5から明らかである。

## 【0280】

実施例8：デバイス8.1～8.4の作製

一連のELデバイス(8.1～8.4)を、工程4のLEL層においてP-2の代わりにP-4を使用し、FD-47の代わりにFD-54を2%レベルで使用した以外は、実施例3と同様の方法で組み立てた。ETM6、P-4、又はその両方の混合物をETLに使用した。結果を表6に報告する。

30

## 【0281】

## 【表6】

表6—デバイス8.1～8.4の結果

実施例 (タイプ)	ETL (比率)	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 (cd/A)
8.1 (本発明)	ETM6:P-4 (100:0)	EIM1	5.2	6.0
8.2 (本発明)	ETM6:P-4 (60:40)	EIM1	5.2	6.1
8.3 (本発明)	ETM6:P-4 (40:60)	EIM1	5.4	6.2
8.4 (本発明)	ETM6:P-4 (0:100)	EIM1	5.6	5.9

40

## 【0282】

EILがEIM1であり、且つETLがETM6、P-4、又はその両方の混合物である場合、駆動電圧が低く、輝度効率が高いことが表6から明らかである。

50

## 【0283】

実施例9：デバイス9.1～9.2の作製

一連のELデバイス(9.1～9.2)を以下の方法で組み立てた：

1. 85nmのインジウム-スズ酸化物(ITO)の層でコーティングしたガラス基板をアノードとして、順に、市販の界面活性剤中で超音波処理し、脱イオン水でリンスし、約1分間酸素プラズマに曝露した。

2. 米国特許第6,208,075号に記載されるような $\text{CHF}_3$ のプラズマ支援堆積によって、ITO上に1nmのフッ化炭素( $\text{CF}_x$ )正孔注入層(HIL)を堆積させた。

3. 次に、正孔輸送材料4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)の層を、144nmの厚さに堆積させた。

4. ホスト材料ルブレン(FD-5)及び0.5体積%のFD-46に相当する40nmの発光層(LEL)を次に堆積させた。

5. ETM2の35nmの電子輸送層(ETL)を、LEL上に真空蒸着した。

6. EIM1又はEIM2の3.5nmの電子注入層(EIL)を、ETL上に真空蒸着した。

7. 最後に、100nmのアルミニウムの層をEIL上に堆積させて、カソードを形成した。

## 【0284】

上記の手順によってELデバイスの堆積が完了した。次に、デバイスを周囲環境から保護するため、乾燥グローブボックスで密封包装した。

## 【0285】

このように形成したデバイスを、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の動作電流で輝度効率について試験した。その結果を表7に報告する。

## 【0286】

## 【表7】

表7—デバイス9.1～9.2の結果

実施例 (タイプ)	ETL (比率)	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )
9.1 (本発明)	ETM2	EIM1	5.5	10.4
9.2 (本発明)	ETM2	EIM2	6.3	7.3

## 【0287】

ETLがETM1であり、且つEILが有機リチウム錯体(EIM1又はEIM2)である場合、本発明のデバイスは駆動電圧が低く、輝度効率が高いことが表7から明らかである。FD-46は、本発明の範囲外となるフルオランテン誘導体であり、LELに配置されることに留意されたい。

## 【0288】

実施例10：デバイス10.1～10.9の作製

一連のELデバイス(10.1～10.9)を以下の方法で組み立てた：

1. 85nmのインジウム-スズ酸化物(ITO)の層でコーティングしたガラス基板をアノードとして、順に、市販の界面活性剤中で超音波処理し、脱イオン水でリンスし、約1分間酸素プラズマに曝露した。

2. 米国特許第6,208,075号に記載されるような $\text{CHF}_3$ のプラズマ支援堆積によって、ITO上に1nmフッ化炭素( $\text{CF}_x$ )正孔注入層(HIL)を堆積させた。

。

10

20

30

40

50

3. 次いで、ジピラジノ[2, 3-f: 2', 3'-h]キノキサリンヘキサカルボニトリルの層を、HTLとして10 nmの厚さに堆積させた。

4. 次いで、正孔輸送材料4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)の層を、80 nmの厚さに堆積させた。

5. ホスト材料P-2及び7体積%のFD-53に相当する、20 nmの発光層(LEL)を次に堆積させた。

5. 表8に挙げるような電子輸送層(ETL1)を、LEL上に真空蒸着した。一部の実施例においては、表8に詳述するような第2の電子輸送層(ETL2)をさらに真空蒸着した。

6. 表8に挙げるような電子注入層(EIL)を、ETL上に真空蒸着した。

7. 最後に、80 nmのアルミニウムの層をEIL上に堆積させて、カソードを形成した。

#### 【0289】

上記の手順によってELデバイスの堆積が完了した。次いで、デバイスを周囲環境から保護するため、乾燥グローブボックスで密封包装した。このように形成したデバイスを、20 mA/cm<sup>2</sup>の動作電流で輝度効率について試験した。その結果を表8に報告する。

#### 【0290】

#### 【表8】

表8—デバイス10.1~10.9の結果

実施例 (タイプ)	ETL1	ETL2	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 (cd/A)
10.1 (比較用)	P-2 (20 nm)	—	Bphen+0.8% Li (20 nm)	5.38	9.11
10.2 (比較用)	P-4 (20 nm)	—	Bphen+0.8% Li (20 nm)	5.27	8.78
10.3 (本発明)	ETM2 (20 nm)	—	Bphen+0.8% Li (20 nm)	4.84	10.10
10.4 (比較用)	ALQ (20 nm)	—	Bphen+0.8% Li (20 nm)	6.53	5.94
10.5 (本発明)	ETM2 (20 nm)	—	Bphen+0.8% Li (20 nm)	5.36	8.45
10.6 (本発明)	ETM2 (20 nm)	Bphen (15 nm)	LiF (1 nm)	6.63	11.60
10.7 (本発明)	ETM2 (20 nm)	EIM1 (15 nm)	LiF (1 nm)	9.43	8.94
10.8 (本発明)	ETM2 (20 nm)	ALQ (15 nm)	LiF (1 nm)	9.00	7.92
10.9 (本発明)	ETM2 (35 nm)	—	LiF (1 nm)	9.64	8.30

#### 【0291】

本発明のフルオランテンをETLに有する本発明のデバイスは、他のETL材料と比較して高い輝度効率を有することが表8から明らかである。また、リチウム金属をドーブしたフェナントロリン誘導体をEILに利用することにより、効率に大きな影響を与えることなく低い駆動電圧が得られる。

10

20

30

40

50

## 【0292】

実施例11：デバイス11.1～11.11の作製

一連のELデバイス(11.1～11.11)を以下の方法で組み立てた：

1. 85nmのインジウム-スズ酸化物(ITO)の層でコーティングしたガラス基板をアノードとして、順に、市販の界面活性剤中で超音波処理し、脱イオン水でリンスし、約1分間酸素プラズマに曝露した。

2. 次いで、ジピラジノ[2,3-f:2',3'-h]キノキサリンヘキサカルボニトリルの層を、HTLとして10nmの厚さに堆積させた。

3. 次いで、正孔輸送材料4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)の層を、85nmの厚さに堆積させた。

4. 98.5%のホスト材料P-1及び1.5体積%のFD-54に相当する、20nmの青色発光層(LEL)を次に堆積させた。

5. 表9に詳述するような第1の電子輸送層(ETL1)を、LEL上に真空蒸着した。一部の実施例においては、表9に詳述するような第2の電子輸送層(ETL2)をさらに真空蒸着した。

6. 表9に詳述するような電子注入層(EIL)を、ETL上に真空蒸着した。

7. 最後に、100nmのアルミニウムの層をEIL上に堆積させて、カソードを形成した。

## 【0293】

上記の手順によってELデバイスの堆積が完了した。次いで、デバイスを周囲環境から保護するため、乾燥グローブボックスで密封包装した。このように形成したデバイスを、20mA/cm<sup>2</sup>の動作電流で輝度効率について試験した。その結果を表9に報告する。

## 【0294】

10

20

【表 9】

表 9 - デバイス 11.1 ~ 11.11 の結果

実施例 (タイプ)	ETL 1	ETL 2	EIL	駆動電圧 (ボルト)	効率 (cd/A)
11.1 (比較用)	ETM2 (35 nm)	-	LiF (0.5 nm)	8.36	0.29
11.2 (本発明)	ETM2 (32 nm)	-	ETM1 (3.5 nm)	4.49	5.44
11.3 (本発明)	ETM2 (27 nm)	Bphen (5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.50	6.12
11.4 (本発明)	ETM2 (24.5 nm)	Bphen (7.5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.66	6.30
11.5 (本発明)	ETM2 (22 nm)	Bphen (10 nm)	ETM1 (3.5 nm)	5.30	5.45
11.6 (本発明)	ETM2 (19.5 nm)	Bphen (12.5)	ETM1 (3.5 nm)	5.41	5.33
11.7 (本発明)	ETM1 (32 nm)	-	ETM1 (3.5 nm)	4.63	6.31
11.8 (本発明)	ETM1 (27 nm)	Bphen (5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.47	6.42
11.9 (本発明)	ETM1 (24.5 nm)	Bphen (7.5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.53	6.51
11.10 (本発明)	ETM1 (22 nm)	Bphen (10 nm)	ETM1 (3.5 nm)	5.05	6.57
11.11 (本発明)	ETM1 (19.5 nm)	Bphen (12.5)	ETM1 (3.5 nm)	4.93	6.34

10

20

30

## 【0295】

有機リチウム化合物を EIL に使用した場合、本発明のデバイスは駆動電圧が低く、輝度効率が高いことが表 8 から明らかである。これらの実験により、本発明の利点を維持した上で、追加の ETL 層が存在することができることも実証される。

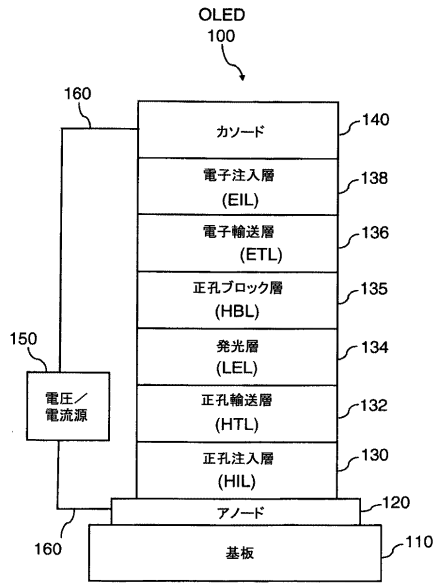
## 【0296】

## 部品表

- 100 OLED
- 110 基板
- 120 アノード
- 130 正孔注入層 (HIL)
- 132 正孔輸送層 (HTL)
- 134 発光層 (LEL)
- 135 正孔ブロック層 (HBL)
- 136 電子輸送層 (ETL)
- 138 電子注入層 (EIL)
- 140 カソード
- 150 電圧 / 電流源
- 160 電気コネクタ

40

【図1】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100110423  
弁理士 曾我 道治
- (74)代理人 100084010  
弁理士 古川 秀利
- (74)代理人 100094695  
弁理士 鈴木 憲七
- (74)代理人 100111648  
弁理士 梶並 順
- (74)代理人 100122437  
弁理士 大宅 一宏
- (72)発明者 ベグリー、ウィリアム・ジェイムズ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ロチェスター、ステイト・ストリート 343
- (72)発明者 リヤオ、リヤーン・シュヨン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ロチェスター、ステイト・ストリート 343
- (72)発明者 アンドリエフスキー、ナターシャ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ロチェスター、ステイト・ストリート 343

審査官 濱野 隆

- (56)参考文献 特表2012-523090(JP,A)  
特表2012-523133(JP,A)  
国際公開第2010/114749(WO,A1)  
特表2009-514222(JP,A)  
特表2008-539189(JP,A)  
特表2007-507449(JP,A)  
特開2007-302650(JP,A)  
特開2005-240008(JP,A)  
特開2001-257075(JP,A)  
特開平10-189248(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50  
C09K 11/06  
CA/REGISTRY(STN)  
CAplus(STN)

专利名称(译)	具有荧蒹电子传输材料的OLED器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP5150731B2</a>	公开(公告)日	2013-02-27
申请号	JP2010531008	申请日	2008-10-16
[标]申请(专利权)人(译)	全球OLED TECH		
申请(专利权)人(译)	全球豪迪E.科技有限责任公司		
当前申请(专利权)人(译)	全球豪迪E.科技有限责任公司		
[标]发明人	ベグリーウィリアムジェイムズ リヤオリヤーンシュヨン アンドリエフスキーナターシャ		
发明人	ベグリー、ウィリアム・ジェイムズ リヤオ、リヤーン・シュヨン アンドリエフスキー、ナターシャ		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0054 C07C13/62 C07C13/66 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/008 H01L51/0087 H01L51/5092 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A H05B33/22.A C09K11/06.690		
代理人(译)	英年古河 Kajinami秩序		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	11/924631 2007-10-26 US		
其他公开文献	JP2011501463A5 JP2011501463A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明提供一种OLED器件，包括阴极，阳极，并且在其间具有发光层，在阴极和发光层之间还包括含有化合物7,10的非发光电子传输层。- 芳基取代的荧蒹核，其不具有与荧蒹核相邻的芳环，并且理想地还包含位于阴极和电子传输层之间的含有有机碱金属化合物的附加层。本发明的装置提供诸如效率，驱动电压和操作稳定性之类的特征的改进。

