

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4208766号
(P4208766)

(45) 発行日 平成21年1月14日(2009.1.14)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)H05B 33/14 B
C09K 11/06 645
H05B 33/22 B
H05B 33/22 D

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-163683 (P2004-163683)
 (22) 出願日 平成16年6月1日 (2004.6.1)
 (65) 公開番号 特開2004-363103 (P2004-363103A)
 (43) 公開日 平成16年12月24日 (2004.12.24)
 審査請求日 平成16年6月1日 (2004.6.1)
 (31) 優先権主張番号 10/452732
 (32) 優先日 平成15年6月3日 (2003.6.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100076428
 弁理士 大塚 康徳
 (74) 代理人 100112508
 弁理士 高柳 司郎
 (74) 代理人 100115071
 弁理士 大塚 康弘
 (74) 代理人 100116894
 弁理士 木村 秀二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子熒光性(electrophosphorescent)のゲストホスト有機発光デバイス系用の双極性の非対称のカルバゾール基ホスト材料

(57) 【特許請求の範囲】

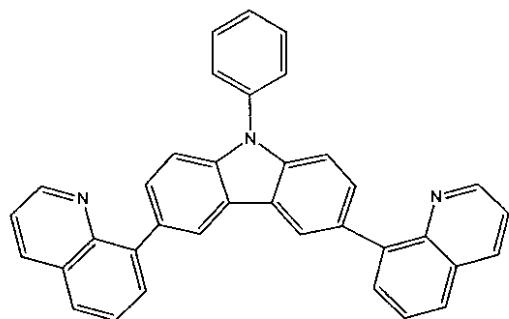
【請求項1】

アノードと正孔輸送層と発光層と電子輸送層とカソードとを有する有機発光デバイスであつて、

前記発光層は、

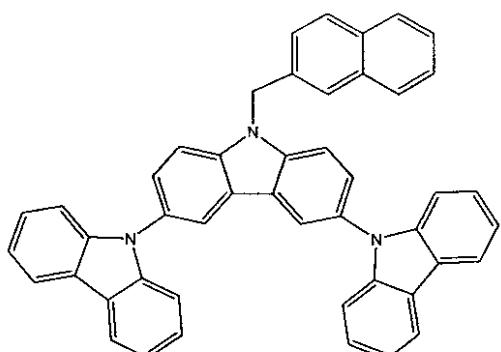
下記構造式(A)または(B)で示されるいずれか一方のホスト材料と、

【化1】



10

(A)



20

(B)

ゲスト材料と、から構成されることを特徴とする有機発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、双極性のカルバゾール (bipolar carbazole) がゲストホスト系 (guest-host system) におけるホスト材料として使用される有機発光デバイス (OLED) に関する。 30

【背景技術】

【0002】

有機発光デバイス (OLED) で使用する適当な材料を開発する中で多くの努力が費やされている。そのようなデバイスは、長寿命で高効率で広い色の範囲を持った明るいエレクトロルミネセンスを示す高密度の画素ディスプレイを低コストで製造することを約束してくれるので、商業的に魅力的である。

【0003】

典型的な有機発光デバイスは、アノードとカソードとの間に発光層 (emissive layer) をはさむことによって製造される。電子輸送層 (electron transport layer) およびまたは正孔輸送層 (hole transport layer)、または電子遮断およびまたは正孔遮断層のような電荷輸送能力を改良するために発光層の周りに追加の層を提供することによって改良された性能を得ることができる。 40

【0004】

さらに、層の所望の効果を成し遂げるために（例えば、正孔輸送効果、電子輸送効果、発光効果を成し遂げるために）設計された別の材料（ゲスト）でドープされたホスト材料からこれらの層を形成することができる。燐光体基 (phosphor-base) 有機発光デバイスのためのゲストホスト系 (guest-host system) は、ゲストの凝集の減少 (reduction of aggregation) と三重項 - 三重状態の消滅 (triplet-triplet state annihilation) に依 50

存する伝統的な燐光体薄膜 (neat phosphor film) に対してかなり改善された効率を示す。

【0005】

特に、ホスト材料の非発光三重項励起状態は、ゲスト燐光体の発光三重項励起状態よりも通常高い状態でなければならないので、従って、ゲストホスト系において、適当なホストを選択することは困難である。ゲストの発光波長がより短くなるときに、そのようなホスト材料を探すことは困難である、なぜなら波長が短くなると、発光三重項励起状態はより高くなるからである。

【0006】

上記の基準 (criteria) を満たし、有機発光デバイスを通して効率的な電荷輸送を許容するホスト材料を選択することもまた困難である。最新 (current) のホスト材料は、正孔輸送を増進して許容する傾向がある。しかしながら、このホスト材料は、同時に、発光層中に電子輸送および電子注入をほとんど供給しない。10

【0007】

さらに、たとえ正孔と電子輸送の両方を供給することができるとしても、4,4'-ビスカルバゾール ピフェニル (CBP) のような最新の材料は、結晶化する傾向があり、有機発光デバイス中で使用するのを困難にしている。

【0008】

有機発光デバイスに対する良い効率、長寿命、および純粋な色の消費者の期待のために、有機発光デバイスのゲストホスト系で使用される改良されたホスト材料の開発の必要性は依然として存在している。例えば、米国特許第4539507号公報（対応する日本出願は、特開昭59-194393号公報）には、陽極と正孔輸送層と有機発光層を有する発光素子が開示されており、さらに、特定の正孔輸送層材料が開示されている。（例えば、特許文献1）。20

【特許文献1】米国特許第4539507号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

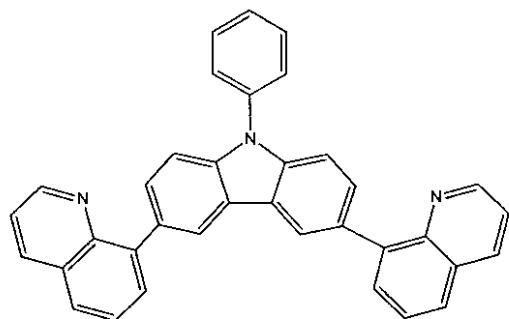
本発明の目的は、双極性のカルバゾールまたはその誘導体がゲストホスト系におけるホスト材料として使用される有機発光デバイス (OLED) を提供することである。30

【課題を解決するための手段】

【0010】

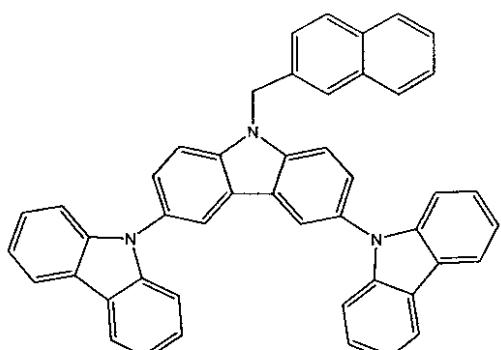
したがって、1つの態様では、本発明の有機発光デバイス (OLED) は、アノードと正孔輸送層と発光層と電子輸送層とカソードとを有する有機発光デバイスであって、前記発光層は、下記構造式 (A) または (B) で示されるいずれか一方のホスト材料と、

【化1】



10

(A)



20

(B)

ゲスト材料と、から構成されることを特徴とする。

【0019】

この簡潔な概要は、本発明の本質を素速く理解され得るように提供されたものである。本発明のより完全な理解は、付属の図面を参照しながら、以下に示す好ましい実施例の詳細な記載を参照することによって得ることができる。

【発明の効果】

30

【0020】

本発明によって、双極性のカルバゾールまたはその誘導体がゲストーホスト系におけるホスト材料として使用される有機発光デバイス(OLED)を提供できる。

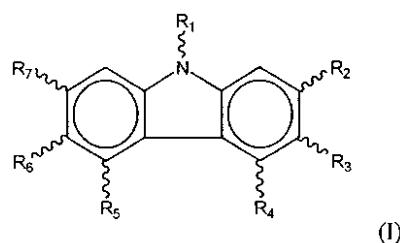
【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明で使用される双極性のカルバゾールまたはその誘導体は、以下の一般構造を持っている。

【0022】

【化4】



40

(I)

【0023】

上式(I)において、R₁は、電子供与部分(electron donating moiety)または電子受容部分(electron accepting moiety)を表し、各R₂～R₇はオプション(optionally)であり、各R₂～R₇は独立に電子供与部分または電子受容部分を表す。

50

【 0 0 2 4 】

好ましくは、もし R_1 が電子供与部分を表すならば、 R_1 は、アルキル基、フェニル基、または複素環化合物 (heterocyclic compound) である。さらにもし、 R_1 がフェニル基であれば、 R_1 は好ましくはキシレンまたはベンゼンであり、またもし R_1 が複素環化合物であれば、 R_1 は好ましくはインドールである。一方、 R_1 が電子受容部分を表すならば、 R_1 は、好ましくは、シアノベンゼン (cyanobenzene)、ベンジルナフタリン (benzyl naphthaline)、またはピリジンである。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、各 $R_2 \sim R_7$ もまた正孔輸送性能を有する。さらに、もし、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 が電子供与部分を表すならば、そのとき R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 は、フェニルアミン (phenyl amine) またはカルバゾールである。一方、もし、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 が電子受容部分を表すならば、そのとき R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 または R_7 は、好ましくはキノリン (quinoline) またはキナルディン (quinaldine) である。

10

【 0 0 2 6 】

本発明に従う有機発光デバイスに使用するために開示された双極性のカルバゾール材料の利点は、これらの化合物は大きなバンドギャップと高いエネルギー状態を示すことである。従って、ホストとして、双極性のカルバゾールまたはその誘導体は、ゲスト発光体から緑、赤および青までの広い範囲のエレクトロルミネッセンスの発光を許容する。

【 0 0 2 7 】

20

第2の利点は、双極性の性質により、双極性のカルバゾールは電気供与および電子受容部分の両方の結合を許容することである。従って、双極性のカルバゾール材料の使用は、発光層を通して改良された正孔およびまたは電子の注入を結果として生じる。

【 0 0 2 8 】

更なる利点は、式 (I) に対応する双極性のカルバゾールまたはその誘導体は結晶化しにくく、正孔と電子輸送の両方を提供する最新の知られたホスト、例えば上述した 4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (CBP)、より適当な形態を提供する。

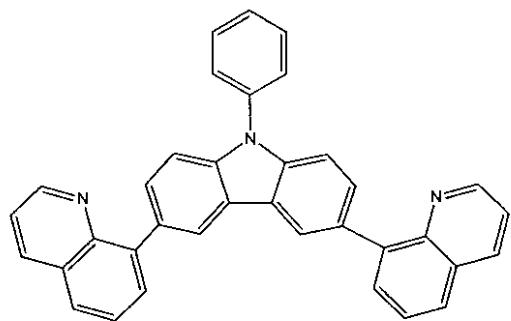
【 0 0 2 9 】

式 (I) によって表されたいくつかの好ましい双極性のカルバゾールまたはその誘導体は、以下の化合物を含む。

30

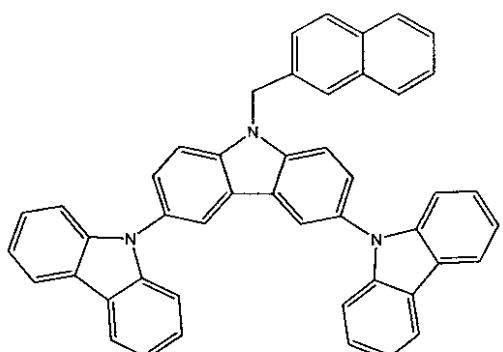
【 0 0 3 0 】

【化5】



10

(A)



20

(B)

【0031】

本発明での使用に適した双極性のカルバゾールまたは本発明に従う誘導体を調製するための出発原料として、上述の化合物(A)および(B)などは公知の方法を用いて製造されることができる。

【0032】

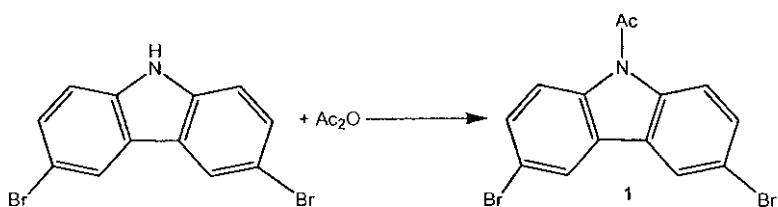
上記に表現した化合物(A)の合成は、以下の通りである。

30

【0033】

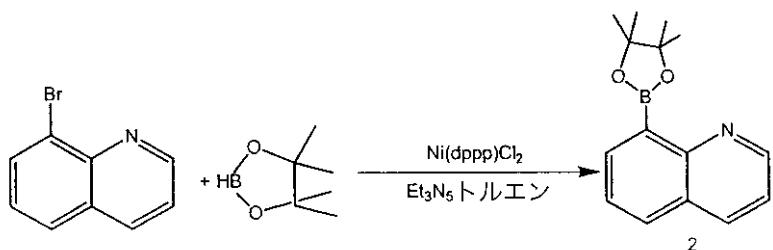
【化6】

1)



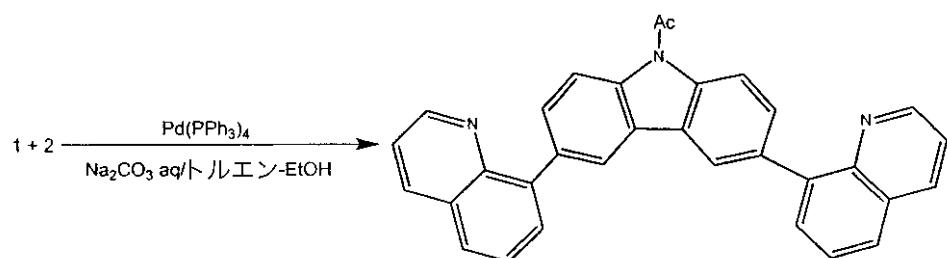
10

2)



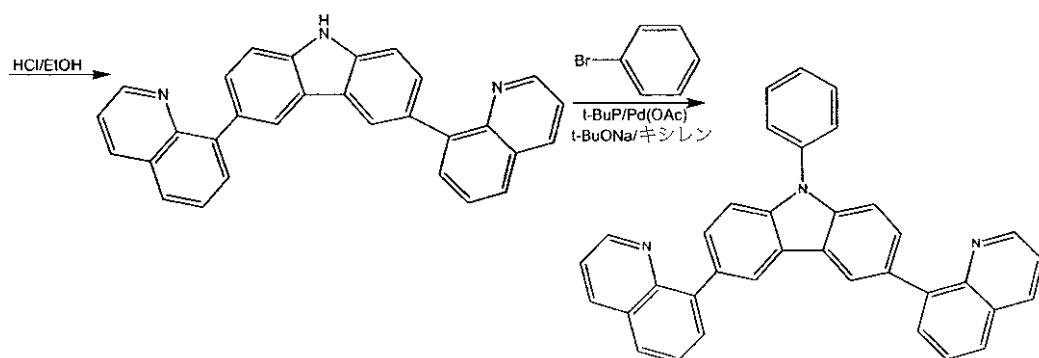
20

3)



30

4)



40

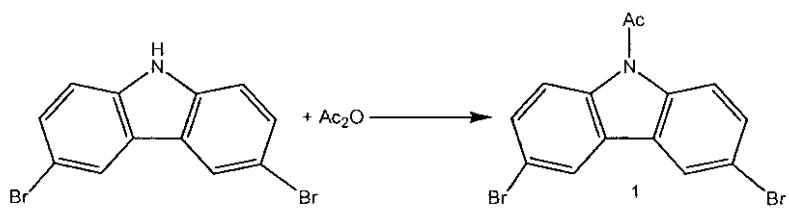
【0034】

上記に表現した化合物（B）の合成は、以下の通りである。

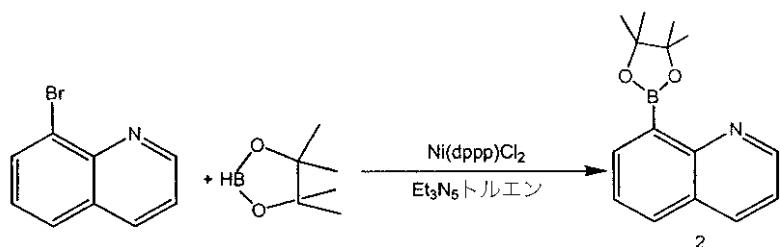
【0035】

【化7】

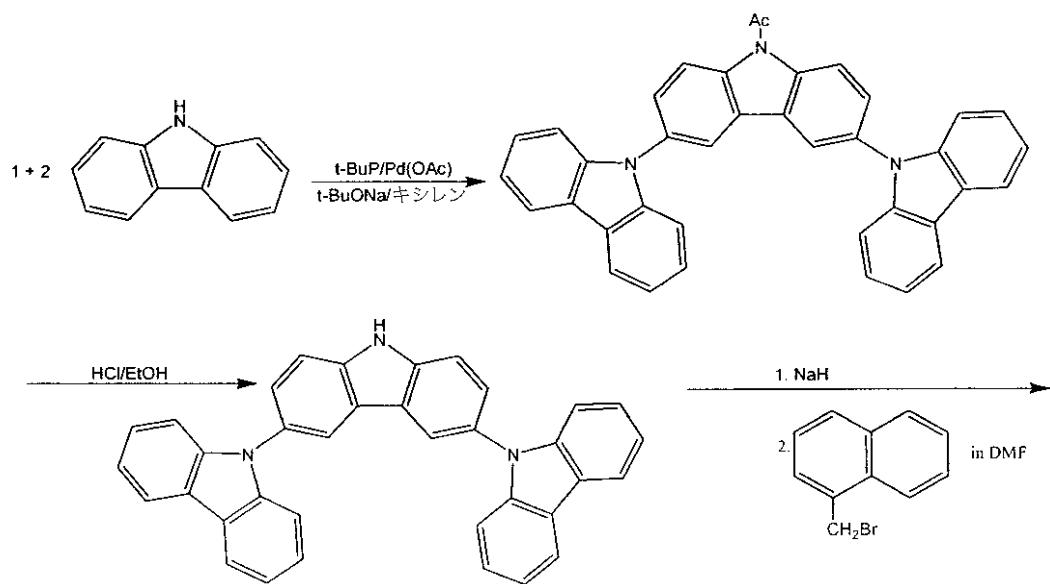
1)



2)

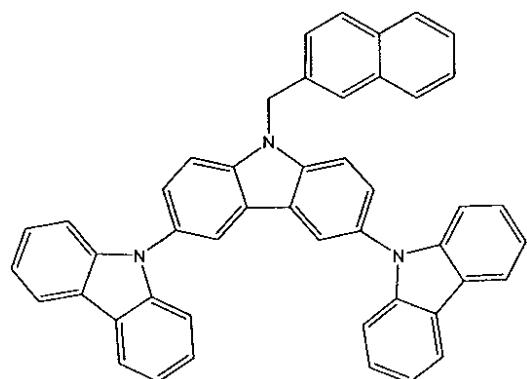


3)



【0036】

【化 8】



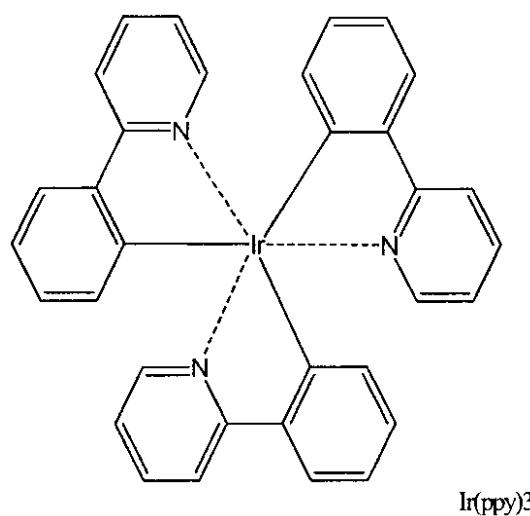
10

【0037】

式(I)に従って表現された化合物は、ゲストーホスト系におけるホストとして用いられることができる。本発明のゲストーホスト系において、適当なゲスト発光体はIr(ppy)₃(トリス[2-(2-ピリジニール)フェニル-C,N]-イリジウム)および下記に示されるフェニルイソキノリン配位子(ligand)に配向されたイリジウム錯体であるIr-28を含む。

【0038】

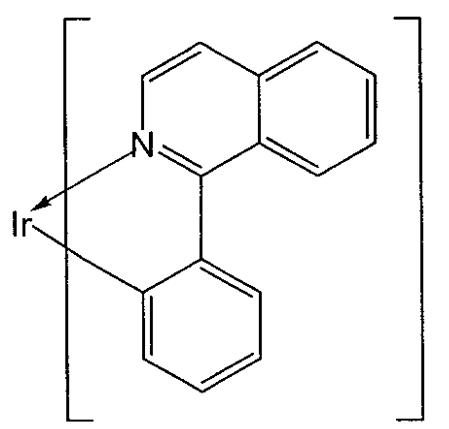
【化 9】



20

30

【化 10】



Ir-28

40

【0039】

図1に示すように、1つの典型的なゲストーホスト系において、本発明は、発光層103がカソード106とアノード101の間にはさまれている単層の有機発光デバイスである。そのような有機発光デバイスにおいて、発光層はゲストーホスト層でありホスト材料

50

として本発明の双極性のカルバゾールを含む。

【0040】

本発明は、またアノードとカソードの間に配置される、少なくとも1つの電荷輸送層と発光層とを有する多層の有機発光デバイスであり得る。

【0041】

図2に示すように、そのような多層の有機発光デバイスの1つである、2層の有機発光デバイスは、アノード201とカソード206の間に配置される、少なくとも1つの電荷輸送層205と発光層203からなる。電荷輸送層205は電子輸送層または正孔輸送層のいずれにもなり得る。

【0042】

一方、図3に示すように、電子輸送層305と正孔輸送層302は、両方とも存在し得る。この多層有機発光デバイスである三層の有機発光デバイスにおいて、発光層303は2つの電荷輸送層の間にはさまれている。さらに、電子輸送層305、発光層303および正孔輸送層302は、アノードとカソードの間に配置される。

【0043】

二層または三層にかかわらず多層の有機発光デバイスにおいて、発光層またはいずれかの電荷輸送層は、ゲスト-ホスト層となり得ることができ、本発明の双極性のカルバゾールまたはその誘導体をホスト材料として含む。

【0044】

有機発光デバイスの製造方法の一般的な手順を以下に示す。図3に示すような三層の有機発光デバイスを組み立てるために、インジウムスズ酸化物(ITO)のパターン化された層でコーティングされた清浄な基板が最初に得られる。次に、この基板は、酸素プラズマで1~5分処理される。その後、基板は熱蒸着装置中に配置され、減圧される。次に、基板上に約1~3 / sのレートで有機および金属膜が蒸着される。これらの有機および金属膜は所望の有機発光デバイスに依存して変化する。正孔輸送層は通常200以下での厚さで蒸着される。次に、発光層はホストおよびドーパントとともに蒸着される。通常、100~400の発光層が整膜される。次に、電子輸送材料は、通常200~400の厚さである1つの層を形成するために蒸着される。好ましい有機および金属層を蒸着した後で、マスクがその層に隣接して配置され、カソードに対応する金属領域が蒸着され得る場所を画定する。次に、有機発光デバイス中における電子注入を改善するためにLi-Al合金の約120が蒸着される。最後にAlの約1500が蒸着されると蒸着装置は冷却される。

【0045】

上記式(I)に対応する双極性のカルバゾールまたはその誘導体を用いる適当な発光およびまたは電荷輸送層の製造は、真空中の熱蒸着(thermal deposition)を用いることによって、あるいはその溶液のスピンドルコーティング(spin coating)によって成し遂げられる。さらに、高密度画素のディスプレイは、適当なマスキング手順を利用して、あるいは、熱的または圧電的インクジェット印刷技術を使用することによって製造することができる。

【0046】

実施例1は本発明の代表的な有機発光デバイスの構造と製造方法を示す。

【0047】

実施例1

有機発光デバイスは、インジウムスズ酸化物(ITO)の基板の上に、以下の層がリストされた順で、すなわち、キャノンFL03(下記に示される)の30nmの膜、7%Ir-28:2-TT-89の20nmの層(以下に示される)、ビスフェニルフェナントロリンの50nmの膜、およびLi-Al合金の12nm層とAlの150nm層からなる2層のカソードの順で、形成されて製造される。キャノンFL03(すなわち、DFLDPBi、PolymerPrepr., Japan, vol.47, pp.1862(1998)で報告されている)は、正孔輸送材料に関係する。Ir-28:2-TT-89は、イリジウムゲストエミッタと3,6-

10

20

30

40

50

ジ(8-キノリル)-N-フェニル-カルバゾール(上記式(I)の双極性のカルバゾールホスト)に関係する。ビスフェニルフェナントロリン(BPhen)は電子輸送材料に関係する。有機発光デバイスは公知の手順に従って製造された。有機発光デバイスは、4.51 m(ルーメン)/Wで310 cd(カンデラ)/m²の明るさの赤色光を発光した。

【0048】

本発明が上記説明した実施例に限定されないことおよび本発明の精神や範囲から外れることなしに種々の変更や変形が当業者にとってなしえることは理解される。

【図面の簡単な説明】

【0049】

10

【図1】1層の有機発光デバイスの概略的な横断面図である。

【図2】2層の有機発光デバイスの概略的な横断面図である。

【図3】3層の有機発光デバイスの概略的な横断面図である。

【図1】

Figure 1

106--	カソード
103--	EM
101--	アノード

【図2】

Figure 2

【図3】

Figure 3

306--	カソード
305--	ETL
303--	EM
302--	HTL
301--	アノード

206--	カソード
205--	ETL or HTL
203--	EM
201--	アノード

フロントページの続き

(72)発明者 トライス パトリック スティーヴン トーマス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95134, サンノゼ, ノース ファースト ストリート
3300 キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド 内

審査官 池田 博一

(56)参考文献 特開2003-007467(JP,A)
国際公開第01/72927(WO,A1)
特開2004-18787(JP,A)
国際公開第2004/101517(WO,A1)
特開2003-138252(JP,A)
特開2001-313179(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/00 - 51/56
H05B 33/00 - 33/28
C09K 11/06
CA(STN)
Caplus(STN)
REGISTRY(STN)

专利名称(译)	双极不对称咔唑基主体材料，用于电致磷光客体有机发光器件系统		
公开(公告)号	JP4208766B2	公开(公告)日	2009-01-14
申请号	JP2004163683	申请日	2004-06-01
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	トライスパトリックスティーヴントーマス		
发明人	トライスパトリックスティーヴントーマス		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.645 H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107 /CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD73 3K107/DD76 3K107/DD78		
代理人(译)	大冢康弘		
审查员(译)	池田弘		
优先权	10/452732 2003-06-03 US		
其他公开文献	JP2004363103A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

【化 1】

要解决的问题：提供一种改进的有机发光器件，其中双极咔唑或其衍生物用作客体-主体系统中的主体材料。解决方案：在有机发光器件(OLED)中，通式(I)之后的双极咔唑基材料用作客体-主体层(例如发光层和/或一个电子传输层)中的主体材料。。在该式中，R_{SB}表示电子供给部分或电子接收部分，R_{SB2}-R_{SB7}中每一个任意存在，并且每个R_{SB2}-R_{SB7}的单独表示电子供给部分或电子接收部分。

