

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-526284

(P2004-526284A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14

C09K 11/06

F I

H05B 33/14

C09K 11/06

B

660

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願2002-571749 (P2002-571749)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月13日 (2002.3.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月12日 (2003.9.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/007492
 (87) 国際公開番号 W02002/074015
 (87) 国際公開日 平成14年9月19日 (2002.9.19)
 (31) 優先権主張番号 60/275,481
 (32) 優先日 平成13年3月14日 (2001.3.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591003552
 ザ、トラスティーズ オブ プリンストン
 ユニバーシティ
 アメリカ合衆国ニュージャージー州、プリ
 ンストン、ピー、オー、ボックス、36
 (71) 出願人 502023332
 ザ ユニバーシティ オブ サザン カリ
 フォルニア
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロサン
 ゼルス、 サウス ホープ ストリート
 3716、スウィート 313
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光ダイオード類に基づく青色リン光用の材料および素子

(57) 【要約】

OLEDには2種のドーパント類でドーパされたワイドギャップ不活性材料が含まれる。ドーパントの片方は電子または正孔のどちらかを輸送できる放射するリン光発光材料である。他方のドーパントは電荷運搬材料で、当該リン光発光ドーパントでは輸送されない電子および正孔のどちらかを輸送できる。当該材料は、当該ホスト材料の最低三重項エネルギーレベルおよび当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項エネルギーレベルが各々当該リン光発光ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高いエネルギーレベルであるように選択される。当該素子は特に、可視スペクトルの青色領域に効果的に発光することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ワイドギャップホスト材料；当該ワイドギャップホスト材料中にドーパントとして存在する電荷運搬ドーパント材料；および当該ワイドギャップホスト材料中にドーパントとして存在するリン光発光ドーパント材料を含む発光層；を含み、その中では当該電荷運搬ドーパント材料が正孔輸送材料を含み、当該リン光発光ドーパント材料が電子輸送材料を含む、有機発光素子の発光層。

【請求項 2】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルおよび当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルは各々当該リン光発光ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 1 の発光層。 10

【請求項 3】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルは当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 2 の発光層。

【請求項 4】

当該ワイドギャップホスト材料が、少なくとも約 3 . 5 e V のエネルギーギャップを当該 H O M O および当該 L U M O のエネルギーレベル間に有する、請求項 3 の発光層。

【請求項 5】

当該ワイドギャップホスト材料が、少なくとも約 3 . 5 e V のエネルギーギャップを当該 H O M O および当該 L U M O エネルギーレベル間に有する、請求項 1 の発光層。 20

【請求項 6】

当該発光層が可視スペクトルの青色領域において放射を放出する、請求項 1 の発光層。

【請求項 7】

当該放射は約 4 3 0 から約 4 7 0 n m の範囲に発光ピークを有する、請求項 6 の発光層。

【請求項 8】

当該発光ピークが約 4 5 0 n m である、請求項 7 の発光層。

【請求項 9】

当該ワイドギャップホスト材料がジフェニレン、置換ジフェニレン、トリフェニレン、置換トリフェニレン、ナフタレン、置換ナフタレン、テトラフェニルブタジエンおよび置換トリフェニルブタジエンからなる群より選択した材料を含む、請求項 2 の発光層。 30

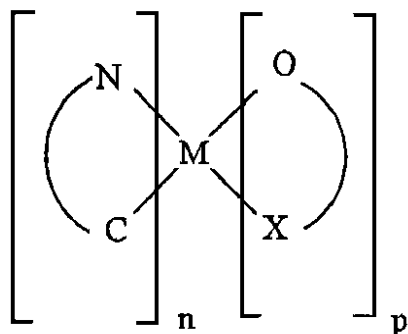
【請求項 10】

当該電荷運搬ドーパント材料がトリアリールアミン、金属配位錯体および供与体置換ナフタレンからなる群より選択した材料を含む、請求項 2 の発光層。

【請求項 11】

以下の一般式の構造を有する化合物を含むリン光発光ドーパント材料で：

【化 1】



40

式中 M は重遷移金属； C N はシクロ金属化配位子； O X は配位の配位子で X は酸素、窒素および硫黄からなる群より選択され； n は 1 または 2 で p は 0 または 1 である、請求項 2 の発光層。

50

【請求項 12】

M がイリジウム、プラチナ、オスミウムおよび金からなる群より選択されるものである、請求項 11 の発光層。

【請求項 13】

前記発光層はワイドギャップホスト材料；当該ワイドギャップホスト材料中にドーパントとして存在する電荷運搬ドーパント材料；および当該ワイドギャップホスト材料中にドーパントとして存在するリン光発光ドーパント材料を含んでおり、その中で当該電荷運搬ドーパント材料は電子輸送材料を含み、当該リン光発光ドーパント材料は正孔輸送材料を含む、有機発光素子の発光層。

【請求項 14】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルおよび当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルは各々当該リン光発光ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 13 の発光層。

【請求項 15】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルが当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 14 の発光層。

【請求項 16】

当該ワイドギャップホスト材料が、少なくとも約 3.5 eV のエネルギー差を当該 HOMO と当該 LUMO の間に有する、請求項 15 の発光層。

【請求項 17】

当該ワイドギャップホスト材料が、少なくとも約 3.5 eV のエネルギー差を当該 HOMO と当該 LUMO の間に有する、請求項 13 の発光層。

【請求項 18】

当該発光層は当該可視スペクトルの青色領域に放射を放出する、請求項 13 の発光層。

【請求項 19】

当該放射は約 430 nm から約 470 nm の範囲に発光ピークを有する、請求項 18 の発光層。

【請求項 20】

当該発光ピークが約 450 nm である、請求項 19 の発光層。

【請求項 21】

当該ワイドギャップホスト材料はジフェニレン、置換ジフェニレン、トリフェニレン、置換トリフェニレン、ナフタレン、置換ナフタレン、テトラフェニルプタジエンおよび置換テトラフェニルプタジエンからなる群より選択した材料を含む、請求項 14 の発光層。

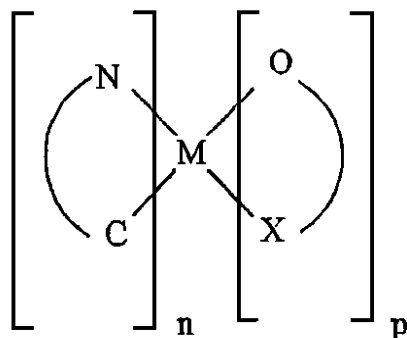
【請求項 22】

当該電荷運搬ドーパント材料はオキシジアゾール、トライゾールおよびシクロオクタテトラエンからなる群より選択した材料を含む、請求項 14 の発光層。

【請求項 23】

当該リン光発光ドーパント材料は下記一般式の構造を有する化合物を有し：

【化 2】



10

20

30

40

50

式中Mは重遷移金属；C Nはシクロ金属化配位子；O Xは配位する配位子で、Xは酸素、窒素および硫黄からなる群より選択され、nは1または2およびpは0または1である、請求項14の発光層。

【請求項24】

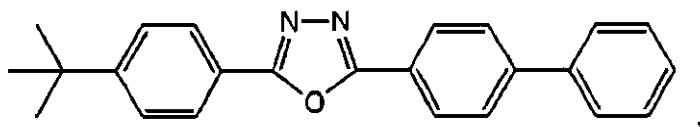
Mはイリジウム、プラチナ、オスミウムおよび金からなる群より選択される、請求項23の発光層。

【請求項25】

当該ワイドギャップホスト材料はポリスチレンを含み、当該電荷運搬ドーパント材料は下記の化学構造を有する（4-ビフェニル）（4-三級ブチルフェニル）オキシジアゾール（PDB）を含み、

10

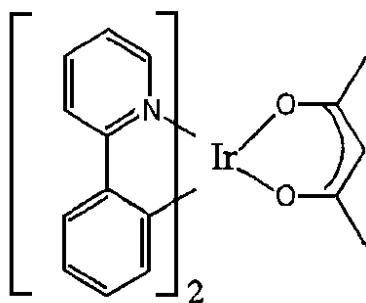
【化3】



そして当該リン光発光ドーパント材料は下記の化学構造を有するビス（フェニルピリジン）イリジウムアセチルアセトナート（PPIr）、

【化4】

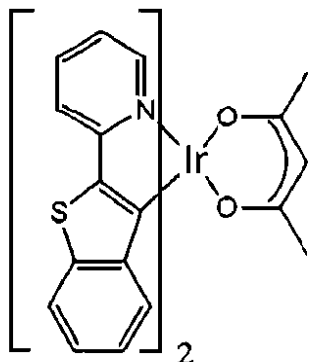
20



および下記の化学構造を有するビス（2-フェニルベンゾチアゾール）イリジウムアセチルアセトナート（BTIr）を含む、請求項14の発光層。

30

【化5】



40

【請求項26】

アノード層；ワイドギャップホスト材料、電荷運搬ドーパント材料およびリン光発光ドーパント材料を含み、そこでは当該ワイドギャップホスト材料中にドーパント類として当該電荷運搬ドーパント材料および当該リン光発光ドーパント材料が存在する当該アノード層上の発光層；および当該発光層上のカソード層；を含み、そこでは当該電荷運搬ドーパント材料が正孔輸送材料を含み、当該リン光発光ドーパント材料が電子輸送材料を含んでいる、有機発光素子。

50

【請求項 27】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルおよび当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルは各々当該リン光発光ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 26 の素子。

【請求項 28】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルは当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 27 の素子。

【請求項 29】

当該ワイドギャップホスト材料が少なくとも 3 . 5 e V のエネルギー差を当該 H O M O および当該 L U M O のエネルギーレベル間に有する、請求項 28 の素子。

10

【請求項 30】

当該ワイドギャップホスト材料が少なくとも 3 . 5 e V のエネルギー差を当該 H O M O および当該 L U M O のエネルギーレベル間に有する、請求項 26 の素子。

【請求項 31】

当該発光層は可視スペクトルの青色領域において放射を放出する、請求項 26 の素子。

【請求項 32】

当該放射は約 430 nm から約 470 nm の範囲に発光ピークを有する、請求項 31 の素子。

【請求項 33】

当該発光ピークが約 450 nm である、請求項 32 の素子。

20

【請求項 34】

当該ワイドギャップホスト材料はジフェニレン、置換ジフェニレン、トリフェニレン、置換トリフェニレン、ナフタレン、置換ナフタレン、テトラフェニルプタジエンおよび置換テトラフェニルプタジエンからなる群より選択される材料を含む、請求項 27 の素子。

【請求項 35】

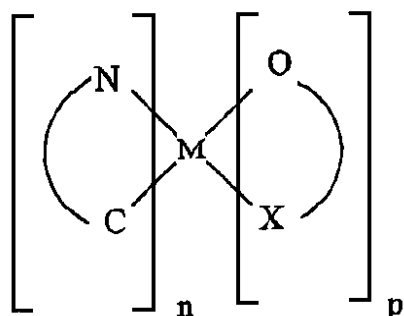
当該電荷運搬ドーパント材料はトリアリールアミン、金属配位錯体および供与体置換ナフタレンからなる群より選択した材料を含む、請求項 27 の素子。

【請求項 36】

当該リン光発光材料は下記の一般式の構造を有する化合物を含み：

【化 6】

30



40

式中 M は重遷移金属；C N はシクロ金属化配位子；O X は配位する配位子で、その X は酸素、窒素および硫黄からなる群より選択されたもの；n は 1 または 2 および p は 0 または 1 である、請求項 27 の素子。

【請求項 37】

M はイリジウム、プラチナ、オスミウムおよび金からなる群より選択される、請求項 36 の素子。

【請求項 38】

当該アノード層および当該発光層の間に正孔注入層を更に含む、請求項 26 の素子。

【請求項 39】

当該発光層および当該カソード層の間に電子注入層を更に含む、請求項 38 の素子。

50

【請求項 40】

当該発光層および当該電子注入層の間に正孔阻止層を更に含む、請求項 39 の素子。

【請求項 41】

当該発光層および当該電子注入層の間に励起子阻止層を更に含む、請求項 39 の素子。

【請求項 42】

当該発光層および当該正孔注入層の間に電子阻止層を更に含む、請求項 40 の素子。

【請求項 43】

当該発光層および当該正孔注入層の間に励起子阻止層を更に含む、請求項 40 の素子。

【請求項 44】

当該発光層および当該カソード層の間に電子注入層を更に含む、請求項 26 の素子。

10

【請求項 45】

当該ワイドギャップホスト材料には、当該アノード層と接触しているワイドギャップホスト材料の非ドーブ領域を含む電子注入領域および当該カソード層と接触しているワイドギャップホスト材料の非ドーブ領域を含む正孔注入領域が含まれる、請求項 26 の素子。

【請求項 46】

アノード層；ワイドギャップホスト材料、電荷運搬ドーパント材料およびリン光発光材料を含み、そこでは当該ワイドギャップホスト材料中にドーパントとして当該電荷運搬ドーパント材料および当該リン光発光ドーパント材料が存在する当該アノード層上の発光層；および当該発光層上のカソード層；を含み、そこでは当該電荷運搬ドーパント材料が電子輸送材料を含み、当該リン光発光ドーパント材料が正孔輸送材料を含む、有機発光素子。

20

【請求項 47】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルおよび当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルは各々当該リン光発光ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 46 の素子。

【請求項 48】

当該ワイドギャップホスト材料の最低三重項状態エネルギーレベルが当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い、請求項 47 の素子。

【請求項 49】

当該ワイドギャップホスト材料が少なくとも約 3.5 eV のエネルギーギャップを当該 HOMO および当該 LUMO エネルギーレベルの間に有する、請求項 48 の素子。

30

【請求項 50】

当該ワイドギャップホスト材料が少なくとも約 3.5 eV のエネルギー差を当該 HOMO および当該 LUMO エネルギーレベルの間に有する、請求項 46 の素子。

【請求項 51】

当該発光層が可視スペクトルの青色領域に放射を放出する、請求項 46 の素子。

【請求項 52】

当該放射が約 430 nm から約 470 nm の範囲に発光ピークを有する、請求項 51 の素子。

【請求項 53】

当該発光ピークが約 450 nm である、請求項 52 の素子。

40

【請求項 54】

当該ワイドギャップホスト材料はジフェニレン、置換ジフェニレン、トリフェニレン、置換トリフェニレン、ナフタレン、置換ナフタレン、テトラフェニルブタジエンおよび置換テトラフェニルブタジエンからなる群より選択する材料を含む、請求項 47 の素子。

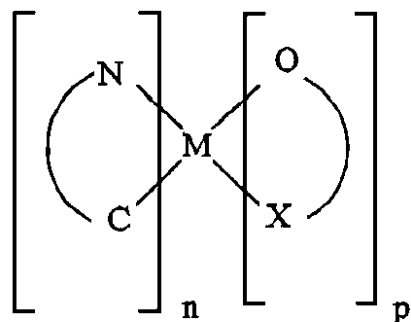
【請求項 55】

当該電荷運搬ドーパント材料はオキシジアゾール、トライゾールおよびシクロオクタテトラエンからなる群より選択される材料を含む、請求項 47 の素子。

【請求項 56】

当該リン光発光ドーパント材料は下記の一般式の構造を有した化合物を含み：

【化 7】



10

式中Mは重遷移金属；C Nはシクロ金属化配位子；O Xは配位する配位子で、Xは酸素、窒素および硫黄からなる群より選択され；nは1または2およびpは0または1である、請求項47の素子。

【請求項57】

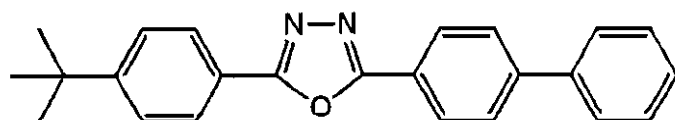
Mはイリジウム、プラチナ、オスミウムおよび金からなる群より選択される、請求項56の素子。

【請求項58】

当該ワイドギャップホスト材料はポリスチレンを含み、当該電荷運搬ドーパント材料は下記の化学構造を有する（4-ピフェニル）（4-三級ブチルフェニル）オキシジアゾール（PDB）を含み、

20

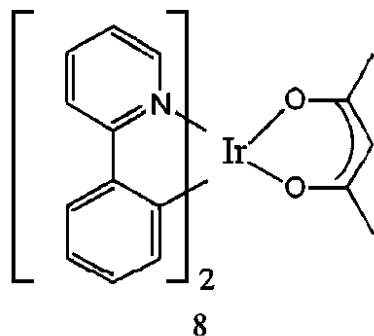
【化 8】



そして当該リン光発光ドーパント材料は下記の化学構造を有するビス（フェニルピリジン）イリジウムアセチルアセトナート（PPIr）、

【化 9】

30

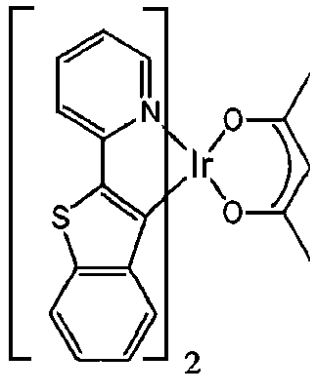


8

40

および下記の化学構造を有するビス（2-フェニルベンゾチアゾール）イリジウムアセチルアセトナート（BTIr）を含む、請求項47の発光層。

【化 1 0】



10

【請求項 5 9】

当該アノード層および当該発光層の間に正孔注入層を更に含む、請求項 4 6 の素子。

【請求項 6 0】

当該発光層および当該カソード層の間に電子注入層を更に含む、請求項 5 9 の素子。

【請求項 6 1】

当該発光層および当該電子注入層の間に正孔阻止層を更に含む、請求項 6 0 の素子。

【請求項 6 2】

当該発光層および当該電子注入層の間に励起子阻止層を更に含む、請求項 6 0 の素子。

20

【請求項 6 3】

当該発光層および当該正孔注入層の間に電子阻止層を更に含む、請求項 6 1 の素子。

【請求項 6 4】

当該発光層および当該正孔注入層の間に励起子阻止層を更に含む、請求項 6 1 の素子。

【請求項 6 5】

当該発光層および当該カソード層の間に電子注入層を更に含む、請求項 4 6 の素子。

【請求項 6 6】

当該ワイドギャップホスト材料には、当該アノード層に接触しているワイドギャップホスト材料の非ドーピング領域を含んでいる電子注入領域および当該カソード層に接触しているワイドギャップホスト材料の非ドーピング領域を含んでいる正孔注入領域が含まれる、請求項 4 6 の素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野

本発明は、例えば青色を発光できる高効率の有機発光素子（OLEDs）に関し、特に不活性ホスト物質中にドーピングしたリン光発光ドーパント材料および電荷運搬ドーパント材料を含んでいる発光層を有する OLEDs に関する。

【背景技術】

【0002】

40

本発明の背景

電流で励起されると発光する薄膜材料を利用する有機発光素子（OLEDs）は平面パネルディスプレイ技術のますます一般的な様式になることが期待されている。これは、OLEDs は携帯電話、携帯情報端末（PDAs）、コンピュータディスプレイ、自動車内の情報ディスプレイ、テレビジョンモニター類と共に光源または一般的照明用光源を含んだ幅広い種類の潜在的応用性を有しているからである。それらの鮮明な色彩、広い視野角、フルモーションビデオの適応可能性、広範囲温度、薄型と適合性あるフォームファクター、低電力要求性および低価格での製造工程に関する可能性により、OLEDs は最近年に 400 億ドルまで成長するまでになった電子ディスプレイ市場にて優位を占めるブラウン管（CRTs）および液晶ディスプレイ（LCDs）の将来的後継技術として考えられて

50

いる。それらの高照明効率により、エレクトロホスホレスセンスのOLEDsはある種の型の応用面では白熱灯および多分蛍光灯に取って代わる可能性を有していると考えられている。

【0003】

リン光の上手な利用は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関して大きな期待が持たれている。例えば、リン光の利点は一重項または三重項励起状態のいずれとして形成した全ての励起子（ELにおいて正孔と電子の再結合で形成した）がルミネッセンスに関与することである。これは有機分子の最低一重項状態は典型的に最低三重項状態より僅かに高いエネルギーであるからである。これは、典型的リン光発光有機金属化合物につき、当該最低一重項励起状態は最低三重項励起状態に速やかに減衰し、そこから当該リン光が生成することを意味する。対照的に、蛍光素子での励起子の少ない割合（約25%）だけが一重項励起状態から得られる蛍光性ルミネッセンスを生成することができると信じられている。有機分子の最低三重項励起状態で生じる蛍光性素子中の残りの励起子は、典型的に蛍光を生じるエネルギー的に不利なより高い一重項励起状態に転換することができない。そこで、このエネルギーは素子の加熱に役立つに過ぎない無放射減衰プロセスに消費されることになる。

10

【0004】

結局、リン光発光材料が高効率OLEDsにおける発光材料として使用できるという発見以来、更により効率の良いエレクトロホスホレスセンスの材料およびそのような材料を含むOLED構造を見出すのに現在大きな関心が向けられている。

20

【0005】

リン光発光ドーパントであるfac体トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）₃）を用いた高効率有機発光素子類（OLEDs）が数種の異なる伝導性ホスト材料を使用して提起された。M. A. Baldo等, Nature, vol. 395, 151 (1998); D. F. O'Brien等, Appl. Phys. Lett., vol. 74, 442 (1999); M. A. Baldo等, Appl. Phys. Lett., vol. 75, 4 (1999); T. Tsutsui等, Japanese J. Appl. Phys., Part 2, vol. 38, L1502 (1999); C. Adachi等, Appl. Phys. Lett., vol. 77, 904 (2000); M. J. Yang等, Japanese J. Appl. Phys., Part 2, vol. 39, L828 (2000); およびC. L. Lee等, Appl. Phys. Lett., vol. 77, 2280 (2000)。緑色発光Ir（ppy）₃の金属配位子電荷移動状態の三重項レベルは2.5 eVと3.0 eVの間であるので、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル（CBP）のような約400 nmのピーク波長を有する深青色蛍光発色団が三重項エネルギー転移および励起子閉じ込め媒質としての候補でありうる。CBP中に6%~10%のIr（ppy）₃を用いると効率的Ir（ppy）₃リン光を導く。当該ドーパントおよび当該ホストの間のエネルギー共鳴に加えて、当該ホスト層での電荷キャリア注入および輸送の調節が発光する励起子の効果的生成の達成に必要と考えられている。高エレクトロホスホレスセンス効率が、CBP中にドーブしたIr（ppy）₃と共に2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-フェナントロリン（BCP）電子輸送および励起子阻止層を用いることで実現された。M. A. Baldo等, Appl. Phys. Lett., vol. 75, 4 (1999)。その素子では、当該ドーブしたCBP層は正孔を容易に輸送することが見出された。

30

40

【0006】

リン光発光OLEDsに用いられる最近の材料は内部量子効率が100%に近い素子を形成するように使用することができる。しかしながら、これらの従来素子類において正孔輸送、再結合および阻止の層を形成するのに用いられる材料は可視スペクトルの緑部分における発光に相当する三重項エネルギーを有す傾向がある。青色リン光を生じることができるドーパントを現時点の材料および構造を利用したそのような素子に挿入すれば、発光があったとしてもマトリックス材料から非効率的に出るのみで、当該リン光発光ドーパント

50

材料からではない。従って、可視電磁気スペクトルの青色領域に発光できる効率的 O L E D 構造を発見することは大きな関心事である。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の概要

本発明は効率的に発光、特に好ましくは可視スペクトルの青色範囲に発光する O L E D 素子に関し、そして当該素子類を形成する方法に関する。本発明に従って作成した O L E D s には、好ましくは現行の緑色から赤色リン光発光 O L E D s と効率レベルで同程度の青色リン光発光 O L E D s が含まれる。

10

【0008】

本発明は O L E D、およびそれを調製する方法を目指しており、その中で当該発光層は電荷運搬ドーパント材料およびリン光発光ドーパント材料の両方をドーブしたワイドギャップ宿主材料を含んでいる。当該電荷運搬ドーパント材料は正孔または電子を輸送でき、当該リン光発光ドーパント材料は当該電荷運搬ドーパント材料で運ばれる電荷と逆の電荷を輸送することができる。各ドーパント材料はかくして逆の極性である電荷を各々運搬する。当該電荷運搬リン光発光材料は同じようにリン光性放射を発光する機能を果たす。かくして、用語“電荷運搬ドーパント材料”は本明細書では電荷を単に運搬する材料を称するのに当てて、一方リン光発光ドーパント材料は本明細書では相互入れ替え可能で単なる“リン光発光ドーパント材料”、またはその代わりに“電荷運搬リン光発光ドーパント材料”を称してもよい。

20

【0009】

例えば、1つの実施態様では当該電荷運搬ドーパント材料は正孔輸送材料で、当該リン光発光ドーパント材料は電子輸送材料である。当該リン光ドーパント材料はこれに加え、電圧を O L E D に横断してかけるとリン光放射を生じる発光材料である。他の実施態様では、当該電荷運搬ドーパント材料は電子輸送材料で、当該リン光発光ドーパント材料は発光材料であると共に、正孔輸送材料である。

【0010】

各実施態様では、当該ワイドギャップ宿主材料の最低三重項状態エネルギーレベルおよび当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルは各々当該リン光発光ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い。好ましくは当該ワイドギャップ宿主材料の最低三重項状態エネルギーレベルは同じように当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い。典型的にはリン光放射を生じることができるそれらの材料に関しては、当該放射はその材料の最低三重項状態エネルギーレベルからのみ、殆ど独占的に発光する。

30

【0011】

本発明は更に発光層およびそのものを調製する方法を目指し、それは各々当該宿主材料中に分散した電荷運搬ドーパント材料およびリン光発光ドーパント材料を伴うワイドギャップ宿主材料含んでおり、その中では当該ワイドギャップ宿主材料の最低三重項状態エネルギーレベルおよび当該ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルは各々当該リン光発光ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い。この実施態様では、当該ワイドギャップ宿主材料の最低三重項状態エネルギーレベルは同じように好ましくは当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態エネルギーレベルより高い。

40

【0012】

本発明は更に効率的 O L E D に用いることができる材料の選択の方法、特に本明細書で説明するような相対特性の組合せを有する材料を選択する方法を目指している。

【0013】

これまでの一般的説明および以下の詳細な説明の両方とも例示的および注釈的なものであり、本発明の更なる説明は請求項として提供する積りであることを理解されたい。

添付した図面は本発明の更なる理解を供与するために付け、本明細書の構成部分に組み込

50

んだが、本発明を説明するために本発明の幾つかの実施態様を説明と共に図解して供する。

【 0 0 1 4 】

本発明の実施態様の詳細な説明

本発明の実施態様は当該図面に関して説明される。これらの実施態様は本発明の説明的な例を意図し、本発明を制限するものではないことを理解されたい。

【 0 0 1 5 】

本発明に従って製造した O L E D s には、好ましくは 1 0 0 % に達する内部量子効率を達成できるリン光発光ドーパントが当該素子の発光層に分散して含まれる。これらの素子中にある発光ドーパントは、典型的には例えばイリジウムまたはプラチナのような三重項励起子の効率的放射緩和を誘起する重遷移金属を含有する。イリジウムおよびプラチナは高い量子効率を提供するが、オスミウムまたは金などの他の重金属も使用できる。これらのリン光発光ドーパントはそれ故当該素子の発光層内部にある実質的に全ての励起子を利用することができ、ルミネッセンスを誘起するのに一重項励起のみを用いる素子に比べて相当高い効率となる。

10

【 0 0 1 6 】

O L E D s からのルミネッセント発光は典型的には蛍光またはリン光によってである。本明細書で用いたように、用語“リン光”は有機分子の三重項励起状態からの発光を称し、用語“蛍光”は有機分子の一重項励起状態からの発光を称する。

【 0 0 1 7 】

色素ドーブ化 O L E D s からのエレクトロルミネッセンスの原因と当初信じられていた機構には、ホストマトリックス中における励起子形成に次いで当該ホストから

20

F ö r s t e r

または D e x t e r のエネルギー転移プロセスによる当該ドーパントへのエネルギー転移が含まれていた。本プロセスは未だにリン光に基づく O L E D s にて生じると信じられているが、これらのエレクトロルミネッセンス素子の効率を向上するのを助ける際に重要であると信じられている二番目のプロセスが存在する。当該リン光発光ドーパントの H O M O エネルギーレベルは典型的にはエネルギーにおいて、それらがドーブされているマトリックス材料のエネルギーレベルより高い。これはドーピングレベルが十分に高ければ当該ドーパントが正孔を捕集でき、当該マトリックスを通してそれらを輸送することができる。最終的結果では当該ドーパント自身は正孔 - 電子再結合の部位として動くことができる。これは当該励起子が当該ドーパント部位にて優先的に形成できれば

30

F ö r s t e r

および / または D e x t e r 型ホスト - ドーパントのエネルギー転移プロセスは、不活性で非電荷運搬ホスト材料においては不必要であることを意味する。

【 0 0 1 8 】

この型の捕集 / 再結合プロセスは本発明の青色リン光発光 O L E D s の形成に有効に使用でき、そのようなプロセスは当該ホストマトリックスにおいては当該青色リン光体よりエネルギーで高い励起子の生成を必要としない（即ち、当該スペクトルの紫色から紫外領域における非常に高いエネルギーレベル）。その中の当該素子の発光領域はワイドギャップホストマトリックスで、それは正孔を輸送できるリン光発光ドーパントおよび電子輸送体でドーブされている簡単な構造が使用できる。それに代わるものは、当該リン光体が電子を輸送でき、当該発光層は正孔輸送体でドーブされる。本発明は当該簡易な構造を有する O L E D s を目標としている。

40

【 0 0 1 9 】

こうして、本発明の特有な特徴の 1 つは、従来の O L E D 中の正孔輸送層または電子輸送

50

層として唯一ではなくても主な成分として典型的に使用される電荷運搬材料は、本発明では不活性マトリックス中で電荷運搬ドーパント材料として使用できることである。本発明の追加的特徴は当該電荷運搬ドーパント材料により運搬される電荷と反対の電荷を運搬できる発光材料の使用であり、その中では当該発光材料は当該ホストマトリックス中に当該電荷運搬ドーパント材料と共に分散されている。

【0020】

当該電荷運搬発光材料を選択すると、当該不活性マトリックス中の発光材料上で直接的に電子/正孔再結合を起こさせると考えられる。更に、本明細書で説明したような材料のような組合せを選択すると、当該エレクトロルミネッセンス放射は、エレクトロホスホレスセンス放射を作る際に典型的に利用できる相当より高いエネルギーでの発光三重項状態エネルギーレベルを有する材料からより容易に得られると考えられている。典型的に先行技術のOLEDにおいては、これらの高い三重項状態エネルギーレベルから他のOLED材料に存在するより低い三重項状態レベルへ起こる傾向があるエネルギー転移は、より高いエネルギー三重項状態から得られる如何なる放射発光も実質的に防止すると予測される。それ故、本発明のエレクトロホスホレスセンス素子は可視スペクトルのより高いエネルギー領域、特に可視スペクトルの青色領域に好ましく放射を生み出すことができる。

10

【0021】

不活性ホストマトリックスを前述電荷運搬ドーパント材料および前述電荷運搬リン光発光ドーパント材料と組合せて使用することにより、そのような材料の組合せはOLED材料のかなり広い範囲からの選択が可能となる。これは連続した正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、および当該正孔輸送層または当該電子輸送層のどちらかに存在するリン光発光ドーパント材料を有する典型的OLEDとは対照的である。当該電子輸送層または更に他の電子輸送層を正孔または励起子阻止層として機能させるのみに使用してもよい。これらの層の各々において使用する材料は、素子効率を低下させる傾向がある放射なしのエネルギー転移経路を制限するような組合せで選択しなければならない。

20

【0022】

本発明は、放射なしの損失経路を抑えるように整合する必要がある材料を極度に少ない数含有できるOLEDsを目指している。好ましくは、本発明の好ましい実施態様において使用される必要のある有機OLED材料は3種類だけで、不活性ホスト材料、電荷運搬ドーパント材料および電荷運搬リン光発光ドーパント材料である。更に当該発光層には、OLED中で生じる正孔および電子は当該ホスト材料のHOMOまたはLUMOレベルを通して其々が輸送されるのに十分なエネルギーを持たないので、当該不活性ホストマトリックスが正孔または電子の輸送に関与しない位、当該材料のHOMOおよびLUMOレベルの間に大きなエネルギーギャップを有する不活性ホスト材料が含まれる。加えて、これら不活性材料は当該HOMOおよびLUMOレベルの間に広いエネルギーギャップを有するので、当該材料は当該リン光発光材料の最低三重項状態レベルより高く、場合により当該電荷運搬ドーパント材料の最低三重項状態レベルよりも高い最低三重項励起状態レベルを有するように容易に選択できる。

30

【0023】

これは、それらの発光三重項状態エネルギーレベルの相対位置に基づき、それに加えて当該不活性ホストマトリックスを通じての電荷運搬におけるそれらの効果に基づいて電荷運搬ドーパント材料を選択することにより当技術分野の当事者であれば、当該ホスト材料が正孔または電子輸送に関与できれば今の可能性より広い範囲のOLED材料から選択できると考えられることを意味する。

40

【0024】

同様に、前述の相対的三重項状態エネルギーレベルを有する電荷運搬発光材料を選択することにより、当技術分野の当事者であればOLED中には当該電荷運搬発光材料と適切に合わねばならないのが遥かに少数の添加材料しかないので、電荷運搬発光材料のかなり広い範囲から同じように選択できると考えられる。この場合、高エレクトロホスホレスセンス効率を達成するようにエネルギー緩和経路の限られた数を通じてエネルギー転移を伝え

50

ることができるこれらの電荷運送発光材料が選択できる。

【0025】

本発明の好ましい実施態様の1つでは、当該発光材料は可視スペクトルの青色領域であるより高いエネルギーに発光ピークを伴う放射を生じるように当該発光材料を選択することができる。これは約430nmから約470nmの範囲、より好ましくは約450nmに発光ピークに相当する。本発明の材料および方法は他のより低いエネルギー領域、例えば可視スペクトルの緑色または赤色領域に放射を生じるように利用しても同様によく、これはそれでも本発明の目的および範囲内であると理解されたい。

【0026】

本発明の好ましい実施態様は、当該電荷運輸ドーパント材料および当該電荷運輸リン光発光ドーパント材料をドーブしたホスト材料のみを含み、1つの界面はアノードと直接接触して反対の界面はカソードに直接接触した、単一の、発光性の有機層を含有するOLEDsを目指している。しかしながら本発明には、例えば正孔注入層、電子注入層および正孔阻止層および/または励起子阻止層を含む追加的層が存在する実施態様が同様に含まれる。それ故、これらの追加的層を含まないのが好ましいが、これらの追加的層の1つ以上と組合せて用いる単一の、発光性の有機層を用いてもよい。

【0027】

本発明に従ったOLED構造の実施態様は図1に関して説明する。当該素子は、例えば基体10の上に種々な層を真空蒸着法または有機気相蒸着法(OVPD)により形成させて製造できる。真空蒸着は典型的に約10E-11から10E-5トールの間の高真空が必要である。OVPDはより弱い真空、例えば約10E-5から50トールの間が必要である。他の製造法も当該素子を形成するのに同様に使用できる。例えば、重合体層はスピニング法で形成できる。

【0028】

基体10を最初に形成し、その上に陽極電源に接続するアノード層60を形成する。アノード60に隣接して正孔注入層50を場合により形成させてもよい。例えば、正孔層50はアノード60の上に被覆形成させることができる。ワイドギャップホスト材料層40は任意の正孔注入層50の上に従来製造法を用いて形成させる。それ故当該ワイドギャップホスト材料層40は当該電荷運搬ドーパント材料および当該リン光発光ドーパント材料を含有するドーブ化層を含むOLEDの発光領域を範囲限定する。電子注入層30は場合により次に形成でき、次いで陰極電源に接続された従来のカソード層20を形成する。アノード層60およびカソード層20の1つまたは両方は素子が発した電磁気放射を通すことができる。

【0029】

1つの実施態様では、当該ワイドギャップホスト材料層40は、同じくマトリックス材料と称するが当該素子に使用される全てのドーパント類のエネルギーレベルより充分高い三重項状態エネルギーレベルを有する。ワイドギャップホスト材料層40は好ましくは不活性で、即ちこれは好ましくは当該OLEDの構造内に電荷を運搬しない。従って、電荷は好ましくは当該ドーパントのみにより運搬され、当該ワイドギャップホスト材料層40によっても運搬されない。

【0030】

図2に示した異なる実施態様では、本発明によるOLED構造には異なる材料の分離した層ではなくて当該不活性ホスト材料の部分より形成された電子および正孔の注入領域が含まれる。領域90は当該ワイドギャップ材料層40の非ドーブ化部分で形成された電子注入接点である。領域95はワイドギャップ材料層40の非ドーブ化部分で同様に形成された正孔注入接点である。これらの構造は当該素子の活性領域外に電荷キャリア類または励起子類が漏出するのを防ぎ、当該電極および当該有機材料層の間の界面にてクエンチする際に使用される。図5は本実施態様と関連するエネルギーレベルを示す。

【0031】

任意の非ドーブ化領域90, 95は正穴および/または励起子の阻止層として機能するの

10

20

30

40

50

に充分厚く、必要であれば電子の効果的注入ができるよう十分に薄い層でありえる。

【0032】

本発明によるOLEDの他の実施態様では、当該発光層および当該電極類の間に分離した阻止層が使用され、そこでは当該阻止層は不活性の非電荷運搬材料ではなく電荷運搬材料を含む。図3に示すように、一番目および二番目の阻止層100, 110は当該ドーパ化層および当該電極類の間に当該ワイドギャップホスト材料層40と隣接して形成される。これらの層を形成する材料はキャリア再結合および発光を当該ワイドギャップホスト材料層40のドーパ化層に閉じ込めるように選択する。阻止層100, 110は例えば、図2に示した注入領域90, 95のようなワイドギャップホスト材料層40の非ドーパ化領域が充分な閉じ込めおよびキャリア注入を提供しないときに使用される。ある場合では、1つの阻止層のみ、例えば当該発光層および当該カソード層の間に正孔および/または励起子阻止層が使用できる。

10

【0033】

図4は本発明によるOLED素子を形成する材料および電子注入層75と正孔注入層50を含む材料のエネルギーレベルを示す。当該ワイドギャップホスト材料層40中に分散しているリン光発光ドーパント材料が電子輸送体である場合、 $T_{HT} > T_{ET}$ および $T_W > T_{ET}$ で、 T は三重項エネルギーを示して下付き添字は当該ワイドギャップ材料(W)、当該電子輸送体(ET)および正孔輸送体(HT)を示す。当該リン光発光ドーパント材料が正孔輸送体である場合は、 $T_{ET} > T_{HT}$ および $T_W > T_{HT}$ である。

【0034】

これらの関係から、当該ホスト材料層40の三重項状態エネルギーレベルは当該発光ドーパントの三重項状態エネルギーレベルより大きいことになるが、当該非発光ドーパントの三重項エネルギーレベルより大きい必要はない。当該不活性ホスト材料層40のHOMO-LUMOエネルギーギャップは、当該三重項レベルとは対照的に当該正孔および電子の輸送体のエネルギーギャップより大きい。好ましくは、当該不活性ホスト材料のHOMOレベルは、当該ドーパント材料のいずれかと共に当該不活性ホスト材料と直接物理的に接触しているいずれの隣接層のHOMOレベルより低い。加えて、当該不活性ホスト材料のLUMOレベルは当該ドーパント材料のいずれと共に当該不活性ホスト材料に直接物理的に接触しているいずれの隣接層のLUMOレベルより高い状態である。当技術分野の当事者であれば理解するように、他の材料と比較してより低いHOMOレベルを有する材料は、他の材料のイオン化電圧と比較すると、より高いイオン化電位(IP)を有するものである。同じように、当技術分野の当事者であれば同様に理解するように、他の材料と比較してより高いLUMOレベルを有する材料は、他の材料の電子親和性と比較してより低い電子親和性を有する材料である。

20

30

【0035】

上記の必要条件および優位性を本発明に従って使用する材料に当てはめると、当該電子および正孔輸送体ドーパントのレベルに関する当該不活性ホスト材料層40のHOMOおよびLUMOレベルに対する制約条件が、典型的には当該HOMOおよびLUMOエネルギーレベルの間にワイドエネルギーギャップを有する不活性ホスト材料層を生じる。当該ホスト材料層40が不活性であることを確保するには、当該ホスト材料は少なくとも3.5 eVのエネルギーギャップおよび当該リン光発光ドーパ化層を形成する両ドーパント材料のエネルギーレベルより相当上の三重項エネルギーレベルを有するように選択するのが良い。これは当該リン光発光ドーパ化層に青色光を発するリン光体が含まれるときに特に重要である。

40

【0036】

この3.5 eVエネルギーの必要条件は効果的不活性ホストとして機能する最大の見込みを有するホスト材料を選択する際に便利に利用できる一方、本明細書で説明した他の制約事項に合致すれば僅かに小さなエネルギーギャップであるホスト材料の使用を可能とし、更に高効率な青色リン光を提供するOLED材料の一定の組合せもありうると理解される。それ故、用語“ワイドギャップ”材料は少なくとも3.5 eVのHOMO-LUMOエ

50

エネルギー差を有する材料を典型的には称する一方、本明細書で使用する用語“ワイドギャップ”はO L E Dにおけるホストマトリックスとして使用するときは、電荷運搬材料として機能しないのに充分大きなH O M O - L U M Oエネルギーギャップを有する全ての材料について称する。いわゆる非電荷運搬材料とは、少なくとも僅かな程度の電荷は運搬できるので、当該電荷運搬ドーパント類の何れよりも少なくとも10分の1より少ない電流を運搬できるものを本明細書では非電荷運搬材料とみなす。

【0037】

本発明によれば、当該ワイドギャップホスト材料層40は2種の異なる材料、電荷運搬ドーパント材料および電荷運搬リン光発光ドーパント材料でドーブされ、それらは当該ホスト材料内に分散されて発光層を形成する。当該2種のドーパント材料は典型的に当該ホストマトリックス全体に均一に分散され、各濃度は望ましい結果を生じるように別個に選択される。

10

【0038】

当該電荷運搬ドーパント材料は、例えば正孔輸送材料でありえて、その場合当該リン光発光ドーパント材料も同じように電子を輸送できる。それに代わる実施態様では、当該役割は逆転し、当該電荷運搬ドーパント材料は電子を輸送する一方で当該リン光発光ドーパント材料は正孔を輸送する。

【0039】

1つの実施態様では、当該ワイドギャップホスト材料層40は、例えば各々の場合で置換体か非置換体でよいジフェニレン類、トリフェニレン類、ナフタレン類、テトラフェニルブタジエン類および他の有機と金属有機材料類から形成できる。当該リン光発光ドーパント材料が正孔輸送体である他の例示的实施態様では、当該電荷運搬ドーパント材料はオキシジアゾール類、トライゾール類、シクロオクタテトラエン類および他のワイドギャップ電子輸送体類のような電子輸送材料を含むことができる。当該電子輸送が当該リン光発光ドーパント材料で実施される場合、当該電荷運搬ドーパント材料はトリアリールアミン類、金属配位した錯体、供与体置換ナフタレン類および他の適した高エネルギーH O M Oレベルを伴う他のワイドギャップ材料のような正孔輸送材料を含むことができる。

20

【0040】

当該電荷運搬ドーパント材料は当該リン光発光ドーパント材料より高い三重項エネルギーレベルを有せねばならない。これが当該ワイドギャップホスト材料層40は同様に当該リン光発光ドーパント材料より高い三重項レベルを持たねばならないという上で説明した必要条件に付け加わる。当該電荷運搬ドーパント材料として使用される同じ材料は、当該O L E Dの構造中に含むことができる正孔および/または励起子阻止層として同じように使用することができる。

30

【0041】

一般的に、これらの材料は可視スペクトルのUV～青色領域に相当し、当該リン光発光ドーパントのより低い三重項状態レベルから青色の発光を生じるO L E D sになるような三重項エネルギーレベルを持たねばならない。

【0042】

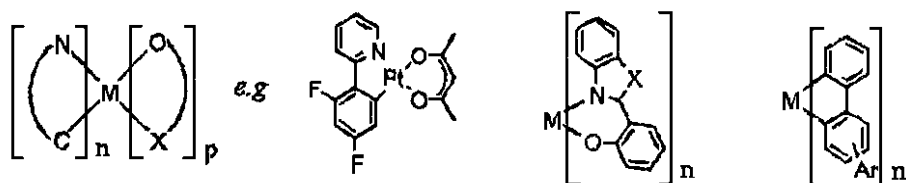
当該リン光発光ドーパント材料は、望ましい波長範囲に電磁的放射を放出するリン光体および同じように電荷輸送材料を供する二元機能を有する。上で説明したように、当該電荷運搬ドーパント材料が電子輸送体であれば、当該リン光発光ドーパント材料は正孔輸送体でなければならず、逆の場合も同じである。

40

【0043】

例えば、当該リン光発光ドーパント材料は重金属元素を含むことができ、以下に示す構造を有することができる。

【化1】



【 0 0 4 4 】

図の中で、Mは重遷移金属を表し、C_nはシクロ金属化配位子およびO_pは配位する配位子を表し、そのXはO、NまたはSでありえて、n = 1または2そしてp = 0または1である。これらの材料は配位子電荷転移および配位子内(3^{*})励起状態のエネルギーに合致するそれらの能力によりドーピングリン光体を形成するように選択するのがよい。1つの例では、前述化合物を形成する重金属類は好ましくはIrまたはPt原子である。

10

【 実施例 】

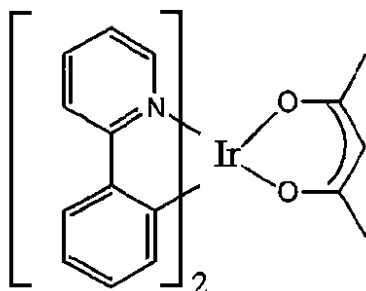
【 0 0 4 5 】

本発明の実施例

OLED'sを製造する際に当技術分野にて知られている材料および方法を用いれば、1つの例示的实施態様では本発明によるOLEDは不活性ホスト材料としてポリスチレンの薄膜を用いて製造する。当該ドーパント層は当該不活性ホスト材料を15%の正孔輸送リン光発光ドーパントおよび40%の電子輸送オキシジアゾールでドーピングして形成される。より具体的には、当該リン光発光ドーパント類は以下の化学構造を有するビス(フェニルピリジン)イリジウムアセチルアセトナート(PPIr)：

20

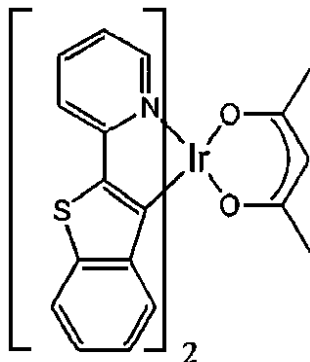
【 化 2 】



30

および以下の化学構造を有するビス(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウムアセチルアセトナート(BTIr)：

【 化 3 】



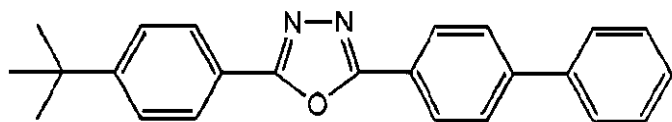
40

および当該オキシジアゾールは以下の化学構造を有する(4-ビフェニル)(4-三級ブチルフェニル)オキシジアゾール(PDB)である。当該素子は約7と9ボルトの間の電

50

圧をかけると当該ドーパントからのみ発光した。当該ポリスチレンは当該ドーパントが担持されている不活性マトリックスとして働く。本素子は可視スペクトルの緑色領域の光を生じるが、同じ形態の異なるリン光体ドーパントが当該スペクトルの青色領域の光を生じるのに用いることができる。

【化 4】



10

【0046】

本発明に従ったOLEDsの構造に追加的層が使用できることは注目すべきことである。これらの追加的層は当技術分野では知られており、そこで詳細は議論しない。

【0047】

当技術分野の当事者であれば、本発明の目的または範囲から逸脱せずに本発明の構成および方法論においては種々の修正および変更ができるのは明らかである。それ故本発明は、添付した請求項およびそれと同等物の範囲内から由来するような本発明の修正および変更は網羅している積りである。

【図面の簡単な説明】

【0048】

20

【図1】図1は、本発明によるOLED構造の概略的断面図を示す。

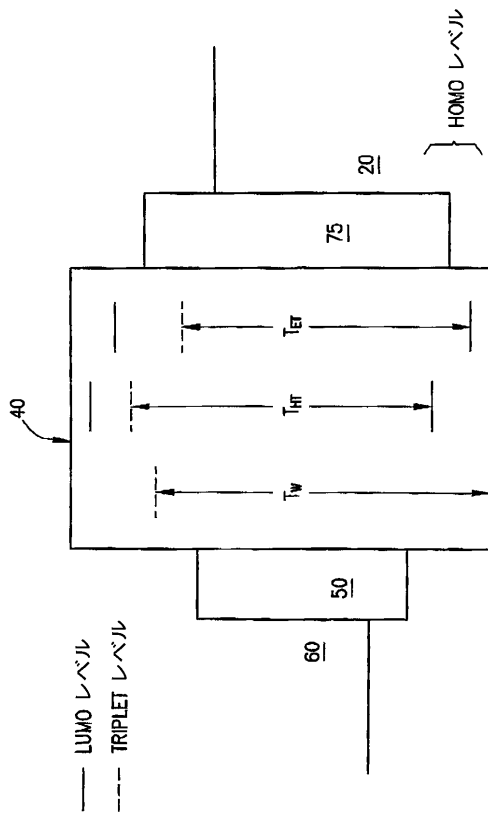
【図2】図2は、本発明によるOLED構造の二番目の実施態様における概略的断面図を示すが、当該ホスト材料は電子注入層を形成している；

【図3】図3は、本発明によるOLED構造の阻止層を含んだ三番目の実施態様の概略的断面図を示す；

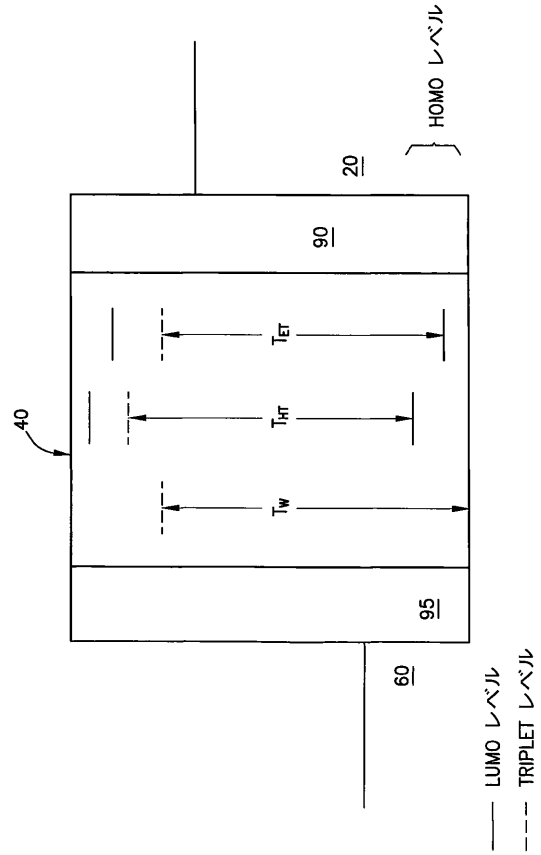
【図4】図4は、本発明によるOLED構造におけるエネルギーレベルを示す略図である；そして

【図5】図5は、本発明による他のOLED構造におけるエネルギーレベルを示す略図である。

【 図 4 】



【 図 5 】



【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/074015 A2

- (51) International Patent Classification: **H05B**
- (21) International Application Number: PCT/US02/07492
- (22) International Filing Date: 13 March 2002 (13.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/275,481 14 March 2001 (14.03.2001) US
- (71) Applicants (for all designated States except US): **THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY** [US/US]; P.O. Box 36, Princeton, NJ 08544-0036 (US); **THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA** [US/US]; Suite 313, 3716 South Hope Street, Los Angeles, CA 90007-4344 (US).
- (72) Inventors; and
- (73) Inventors/Applicants (for US only): **THOMPSON, Mark, E.** [US/US]; 4447 Pepper Creek Way, Anaheim, CA 92807 (US); **FORREST, Stephen, R.** [US/US]; 148 Hunt Drive, Princeton, NJ 08540 (US).
- (74) Agents: **MEAGHER, Thomas, F.** et al.; Kenyon & Kenyon, One Broadway, New York, NY 10004 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/074015 A2

(54) Title: MATERIALS AND DEVICES FOR BLUE PHOSPHORESCENCE BASED ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES

(57) Abstract: An OLED includes a wide gap inert host material doped with two dopants. One of the dopants is an emissive phosphorescent material that can transport either electrons or holes. The other dopant is a charge carrying material that can transport whichever of the electrons and holes that is not transported by the phosphorescent dopant. The materials are selected so that the lowest triplet energy level of the host material and the lowest triplet energy level of the charge carrying dopant material are each at a higher energy level than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material. The device is capable, in particular, of efficiently emitting light in the blue region of the visible spectrum.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

**MATERIALS AND DEVICES FOR BLUE PHOSPHORESCENCE BASED
ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES**

Field of the Invention

The present invention relates to highly efficient organic light emitting devices (OLEDs) that are, for example, capable of emitting blue light, and in particular to OLEDs that have an emitting layer comprising a phosphorescent dopant material and a charge carrying dopant material that are doped in an inert host material.

Background of the Invention

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

WO 02/074015

PCT/US02/07492

electronic display market. Due to their high luminous efficiencies, electrophosphorescent OLEDs are seen as having the potential to replace incandescent, and perhaps even fluorescent, lamps for certain types of applications.

5

Successful utilization of phosphorescence holds enormous promise for organic electroluminescent devices. For example, an advantage of phosphorescence is that all excitons (formed by the recombination of holes and electrons in an EL), which are formed either as a singlet or triplet excited state, may participate in luminescence. This is because the lowest singlet excited state of an organic molecule is typically at a slightly higher energy than the lowest triplet excited state. This means that, for typical phosphorescent organometallic compounds, the lowest singlet excited state may rapidly decay to the lowest triplet excited state from which the phosphorescence is produced. In contrast, only a small percentage (about 25%) of excitons in fluorescent devices are believed to be capable of producing the fluorescent luminescence that is obtained from a singlet excited state. The remaining excitons in a fluorescent device, which are produced in the lowest triplet excited state of an organic molecule, are typically not capable of being converted into the energetically unfavorable higher singlet excited states from which the fluorescence is produced. This energy, thus, becomes lost to radiationless decay processes that only tend to heat-up the device.

10

15

20

WO 02/074015

PCT/US02/07492

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

5

High efficiency organic light emitting devices (OLEDs) using the phosphorescent dopant, *fac* tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)_3), have been demonstrated using several different conducting host materials. M. A. Baldo et al., Nature, vol. 395, 151 (1998); D. F. O'Brien et al., Appl. Phys. Lett., vol. 74, 442 (1999); M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett., vol. 75, 4 (1999); T. Tsutsui et al., Japanese J. Appl. Phys., Part 2, vol. 38, L1502 (1999); C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., vol. 77, 904 (2000); M. J. Yang et al., Japanese J. Appl. Phys., Part 2, vol. 39, L828 (2000); and C. L. Lee et al., Appl. Phys. Lett., vol. 77, 2280 (2000). Since the triplet level of the metal-ligand charge transfer state of the green-emitting Ir(ppy)_3 is between 2.5 eV and 3.0 eV, deep blue fluorophores with a peak wavelength at about 400 nm, such as 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP), are likely candidates as triplet energy transfer and exciton confining media. Using 6% to 10%- Ir(ppy)_3 in CBP leads to efficient Ir(ppy)_3 phosphorescence. In addition to the energetic resonance between the dopant and the host, the control of charge carrier injection and transport in the host layers is believed to be necessary for achieving efficient formation of radiative excitons. High electrophosphorescence efficiency has been achieved using Ir(ppy)_3 doped into CBP along with a 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-phenanthroline (BCP) electron transport and exciton blocking layer. M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett., vol. 75,

10

15

20

WO 02/074015

PCT/US02/07492

4 (1999). In that device, the doped CBP layer was found to readily transport holes.

5 Current materials used in phosphorescent OLEDs may be used to form devices with internal quantum efficiencies of near 100%. However, the materials used to form the hole transporting, recombination and blocking layers in these conventional devices tend to have triplet energies corresponding to emission in the green part of the visible spectrum. If a dopant capable of producing blue phosphorescence is inserted in such a device utilizing the existing materials and
10 structures, the emission will only come, if at all, inefficiently from the matrix material, and not from the phosphorescent dopant material. Accordingly, there is great interest in finding efficient OLED structures that can emit in the blue region of the visible electro-magnetic spectrum.

15 Summary of the Invention

The present invention relates to OLED devices that efficiently emit light, in particular that preferably emit light in the blue range of the visible spectrum, and to a method for forming such devices. The OLEDs made according to the invention preferably include blue phosphorescent OLEDs with efficiency levels
20 comparable to those of current green to red phosphorescent OLEDs.

The present invention is directed to an OLED, and to methods of preparing the same, in which the emissive layer comprises a wide gap host material doped with both a charge carrying dopant material and a phosphorescent dopant

WO 02/074015

PCT/US02/07492

material. The charge carrying dopant material is capable of transporting a hole or an electron, and the phosphorescent dopant material is capable of transporting a charge opposite to the charge carried by the charge carrying dopant material. Each dopant material, thus, carries charge, though of opposite polarity. The charge carrying phosphorescent material also performs the function of emitting the phosphorescent radiation. Thus, the term "charge carrying dopant material" is reserved herein to refer to the material that only carries charge, whereas the phosphorescent dopant material may be referred to, interchangeably herein, simply as the "phosphorescent dopant material" or, alternatively, as the "charge carrying phosphorescent dopant material".

For example, in one embodiment, the charge carrying dopant material is a hole transporting material and the phosphorescent dopant material is an electron transporting material. The phosphorescent dopant material is, in addition, the emissive material that produces phosphorescent radiation when a voltage is applied across the OLED. In another embodiment, the charge carrying dopant material is an electron transporting material and the phosphorescent dopant material is a hole transporting material, in addition to being the emissive material.

In each embodiment, the lowest triplet state energy level of the wide gap host material and the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material are each higher than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material. Preferably, the lowest triplet state energy level of the wide gap host material is also higher than the lowest triplet state energy

WO 02/074015

PCT/US02/07492

level of the charge carrying dopant material. Typically, for those materials that are capable of producing phosphorescent radiation, such radiation is emitted almost exclusively only from the lowest triplet state energy level of that material.

5 The present invention is further directed to the emissive layer, and methods of preparing the same, comprising the wide gap host material with the charge carrying dopant material and the phosphorescent dopant material that are each dispersed in the host material, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material and the lowest triplet state energy level of the
10 dopant material are each higher than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material. In this embodiment, the lowest triplet state energy level of the wide gap host material is also preferably higher than the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material.

15 The present invention is further directed to a method of selecting the materials that may be used in an efficient OLED, in particular, selecting materials having the combination of relative properties as prescribed herein.

20 It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary and explanatory and are intended to provide further explanation of the invention as claimed.

Brief Description of the Drawings

WO 02/074015

PCT/US02/07492

The accompanying drawings are included to provide a further understanding of the invention and are incorporated in an constituent part of this specification, illustrate several embodiments of the invention and together with a description serve to explain the present invention. In the drawings:

5

Figure 1 shows a schematic cross section of an OLED structure according to the present invention;

Figure 2 shows a schematic cross section of a second embodiment of an OLED structure according to the present invention, where the host material forms the electron injection layer;

Figure 3 shows a schematic cross section of a third embodiment of an OLED structure according to the present invention, including blocking layers;

15

Figure 4 is a diagram showing the energy levels in an OLED structure according to the invention; and

Figure 5 is a diagram showing the energy levels in another OLED structure according to the invention.

20

Detailed Description of Embodiments of the Invention

WO 02/074015

PCT/US02/07492

Embodiments of the present invention will be described with reference to the drawings. It is understood that these embodiments are intended as illustrative examples of the invention, and do not limit the invention.

5 The OLEDs made according to the present invention include phosphorescent dopants dispersed in the device's emissive layer, preferably capable of achieving internal quantum efficiencies approaching 100%. The emissive dopants in these devices typically contain heavy transition metal atoms, such as, for example, iridium or platinum, that induce efficient radiative relaxation
10 of triplet excitons. Although iridium and platinum have provided high quantum efficiencies, other heavy metals such as osmium or gold may also be used. These phosphorescent dopants thus can take advantage of substantially all the excitons available within the emissive layer of the device, resulting in much higher efficiencies compared to devices using only singlet excitation to induce
15 luminescence.

 The luminescent emission from OLEDs is typically via fluorescence or phosphorescence. As used herein, the term "phosphorescence" refers to emission from a triplet excited state of an organic molecule and the term
20 "fluorescence" refers to emission from a singlet excited state of an organic molecule.

 The mechanism that was originally believed to be responsible for electroluminescence from dye-doped OLEDs involved exciton formation in the

WO 02/074015

PCT/US02/07492

host matrix followed by energy transfer from the host to the dopant via a Förster or Dexter energy transfer process. While this process is still also believed to occur in phosphorescence-based OLEDs, there is a second process that is believed to be important for helping to increase the efficiency of these electrophosphorescent devices. The HOMO energy levels of the phosphorescent dopants are typically higher in energy than those of the matrix materials into which they are doped. This means that the dopants are capable of trapping holes and transporting them through the matrix if the doping level is high enough. The end result is that the dopant itself may act as the site of hole-electron recombination. This means that a Förster and/or a Dexter-type host-dopant energy transfer process may be unnecessary in an inert, non-charge-carrying host material, if the exciton can be preferentially formed at the dopant site.

A trapping/recombination process of this type may be beneficially used for the formation of the blue phosphorescent OLEDs of the present invention, since such a process does not require generation of excitons in the host matrix that are higher in energy than the blue phosphors (*i.e.*, at the very high energy levels in the violet to ultraviolet regions of the spectrum). A simple structure may be used in which the emissive region of the device is a wide gap host matrix, doped with a phosphorescent dopant that is capable of transporting holes and an electron transporter. Alternatively, the phosphor could carry electrons and the emissive layer would be co doped with a hole transporter. The present invention is directed toward OLEDs having such simple structures.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

Thus, one of the distinctive features of the present invention is that the charge carrying materials that are typically used as the predominant component, if not sole component, for the hole transporting layer or the electron transporting layer in a conventional OLED, may be used in the present invention as the charge carrying dopant material in an inert matrix. An additional feature of the present invention is the use of an emissive material capable of carrying a charge opposite to the charge carried by the charge carrying dopant material, wherein the emissive material is dispersed in the host matrix together with the charge carrying dopant material.

It is believed that selection of such charge carrying emissive materials permits electron/hole recombination to take place directly on the emissive material in the inert matrix. Furthermore, by selecting such a combination of materials as prescribed herein, it is believed that the electroluminescent radiation may be more readily obtained from materials that have emissive triplet state energy levels at much higher energies than are typically available for producing electrophosphorescent radiation. Typically, in a prior art OLED, energy transfer that tends to take place from these high triplet state energy levels to lower triplet state energy levels that are present in the other OLED materials would be expected to substantially prevent any radiative emission from being obtained from the higher-energy triplet states. Thus, the electrophosphorescent devices of the present invention are preferably capable of producing radiation in the higher energy regions of the visible spectrum, in particular, in the blue region of the visible spectrum.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

It is further believed that by using an inert host matrix in combination with the prescribed charge carrying dopant material and the prescribed charge carrying phosphorescent dopant material, such a combination of materials permits selection from a much wider range of OLED materials. This is in contrast to a typical OLED that may have, in sequence, a hole injecting layer, a hole transporting layer, an electron transporting layer, an electron injecting layer, and a phosphorescent dopant material that is present in either the hole transporting layer or the electron transporting layer. The electron transporting layer, or still another electron transporting layer, may be used simply to function as a hole or exciton blocking layer. The materials used in each of these layers must be selected in combination so as to limit the radiationless energy transfer pathways that tend to reduce device efficiency.

The present invention is directed to OLEDs that are capable of containing a significantly smaller number of materials that need to be matched so as to limit the radiationless loss pathways. Preferably, only three organic OLED materials need to be used in the preferred embodiments of the present invention, an inert host material, a charge carrying dopant material and a charge carrying phosphorescent dopant material. Furthermore, the emissive layer includes an inert host material having such a large energy gap between the HOMO and LUMO levels of the material that the inert host matrix does not participate in hole or electron transport, since the hole and electrons that are created in the OLED do not have sufficient energy to be transported respectively through the HOMO or LUMO levels of the host material. In addition, since these inert host materials

WO 02/074015

PCT/US02/07492

have such a wide energy gap between the HOMO and LUMO levels, such materials may be readily selected to have a lowest triplet excited state level that is higher than the lowest triplet state level of the emissive phosphorescent material and, optionally, also higher than the lowest triplet state level of the charge
5 carrying dopant material.

This means that by selecting charge carrying dopant materials based on the relative location of their emissive triplet state energy levels and, in addition, based on their effectiveness in carrying charge through the inert host matrix, it is
10 believed that one skilled in the art may choose from a much wider range of OLED materials than is possible if the host material is capable of participating in hole or electron transport. Thus, both the inert host and the charge carrying dopant materials may be more readily selected, in combination, so as to limit the radiationless energy relaxation pathways that can cause a loss in device
15 efficiency.

Similarly, by selecting a charge carrying emissive material having the prescribed relative triplet state energy level, it is believed that one skilled in the art may also choose from a much wider range of charge carrying emissive materials
20 since there are far fewer additional materials present in the OLED that must be properly matched with the charge carrying emissive material. In this case, one can select those charge carrying emissive materials that permit energy transfer to be channeled through a limited number of energy relaxation pathways so as to achieve a high electrophosphorescent efficiency.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

In one of the preferred embodiments of the invention, the emissive material may be selected so as to produce radiation with an emission peak in the higher-energy, blue region of the visible spectrum. This corresponds to a range from about 430 nm to about 470 nm, more preferably with an emission peak at about 5 450 nm. It is to be understood that the materials and methods of the present invention may also be employed to produce radiation in other lower-energy regions, for example, in the green or red regions of the visible spectrum, while still remaining within the spirit and scope of the present invention.

10 The preferred embodiments of the present invention are directed toward OLEDs containing a single, emissive, organic layer comprising only the host material doped with the charge carrying dopant material and the charge carrying phosphorescent dopant material, with one interface in direct contact with an anode and the opposite interface in direct contact with a cathode. However, the 15 present invention also includes embodiments in which additional layers are present, for example, including a hole injecting layer, an electron injecting layer, and a hole blocking layer, and/or an exciton blocking layer. Thus, while it is preferred not to include these additional layers, it is believed that the single, emissive, organic layer may be used in combination with one or more of these 20 additional layers.

An embodiment of an OLED structure according to the invention is described with reference to Figure 1. The device can be manufactured, for example, by forming the various layers on a substrate 10 by vacuum deposition or

WO 02/074015

PCT/US02/07492

by organic vapor phase deposition (OVPD). Vacuum deposition typically requires a high vacuum of between about $10\text{E}-11$ to $10\text{E}-5$ torr. OVPD requires a weaker vacuum, for example of between about $10\text{E}-5$ to 50 torr. Other manufacturing techniques may also be used to form the device. For example, polymeric layers
5 may be formed by spin coating.

A substrate 10 is first formed, on which an anode layer 60 connected to a positive power supply is formed. Adjacent to anode layer 60 a hole injecting layer 50 may optionally be formed. For example, hole injecting layer 50 can be a
10 coating formed on anode 60. A wide gap host material layer 40 is formed above the optional hole injecting layer 50, using conventional manufacturing methods. The wide gap host material layer 40 thus defines the emissive region of the OLED, which comprises a doped layer containing the charge carrying dopant material and the phosphorescent dopant material. An electron injecting layer 30
15 may optionally be formed next, and is followed by a conventional cathode layer 20 connected to a negative power supply. One or both of anode layer 60 and cathode layer 20 can be transparent to the electromagnetic radiation emitted by the device.

20 In one embodiment, the wide gap host material layer 40, also referred to as matrix material, has triplet state energy levels that are well above the energy levels of all the dopants used in the device. Wide gap host material layer 40 is preferably inert, that is, it preferably does not carry a charge within the structure of the OLED. Accordingly, charge is preferably carried only by the dopants, and not

WO 02/074015

PCT/US02/07492

by the wide gap host material layer 40.

In a different embodiment shown in Figure 2, the OLED structure according to the invention includes electron and hole injection regions that are formed from portions of the inert host material, rather than being separate layers of different materials. Region 90 is an electron injection contact formed by an un-doped portion of the wide gap material layer 40. Region 95 is a hole injection contact also formed by an un-doped portion of wide gap material layer 40. These structures are used to prevent charge carriers or excitons from leaking out of the active region of the device, and from being quenched at the interfaces between the electrodes and the organic material layers. Figure 5 shows the energy levels associated with this embodiment.

The optional non-doped regions 90, 95 can be layers that are sufficiently thick to function as hole and/or exciton blocking layers, if necessary, but are also sufficiently thin to permit effective injection of electrons.

In another embodiment of the OLED according to the invention, separate blocking layers are used between the emissive layer and the electrodes, wherein the blocking layers comprise a charge carrying material rather than an inert, non-charge-carrying material. As shown in Figure 3, first and second blocking layers 100, 110 are formed adjacent to the wide gap host material layer 40, between the doped layer and the electrodes. The materials forming these layers are selected to confine carrier recombination and emission to the doped layer of the wide gap

WO 02/074015

PCT/US02/07492

host material layer 40. Blocking layers 100,110 can be used, for example, when un-doped regions of wide gap host material layer 40, such as injection regions 90,95 shown in Figure 2, do not provide sufficient confinement and carrier injection. In some cases, only one blocking layer may be used, for example, a
 5 hole and/or exciton blocking layer between the emission layer and the cathode layer.

Figure 4 shows the energy levels of the materials forming an OLED device according to the invention, and including an electron injection layer 75 and a hole
 10 injection layer 50. In the case where the phosphorescent dopant material dispersed in the wide gap host material layer 40 is an electron transporter, then $T_{HT} > T_{ET}$, and $T_W > T_{ET}$, where T indicates triplet energy, and the subscripts indicate the wide gap material (W), the electron transporter (ET) and hole transporter (HT). In the
 15 case where the phosphorescent dopant material is a hole transporter, then $T_{ET} > T_{HT}$ and $T_W > T_{HT}$.

From these relations it follows that the triplet state energy level of the host
 20 material layer 40 is greater than the triplet state energy level of the emitter dopant, but does not have to be greater than that of the non-emitting dopant. The HOMO-LUMO energy gap of the inert host material layer 40, in contrast to the triplet level, is greater than the energy gap of both the hole and electron transporters. Preferably, the HOMO level of the inert host material is lower than

WO 02/074015

PCT/US02/07492

the HOMO level of any of the dopant materials as well as any adjacent layers that are in direct physical contact with the inert host material. In addition, the LUMO level of the inert host material is higher than the LUMO level of any of the dopant materials as well as any adjacent layers that are in direct physical contact with the inert host material. As would be understood by one skilled in the art, a material that has a lower HOMO level as compared with another material is one that has a higher ionization potential (IP) as compared with the IP of the other material. Similarly, also as would be understood by one skilled in the art, a material that has a higher LUMO level as compared with another material is one that has a lower electron affinity as compared with the electron affinity of the other material.

When the above requirements and preferences are applied to the materials used according to the invention, the constraints on the HOMO and LUMO levels of the inert host material layer 40 relative to the levels of the electron and hole transporter dopants typically result in an inert host material layer having a wide energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels. To ensure that the host material layer 40 is inert, the host material may be selected to have an energy gap of at least about 3.5 eV, and a triplet energy level well above the energy levels of both dopant materials forming the phosphorescent doped layer. This is especially important when the phosphorescent doped layer includes phosphors that emit blue light.

It is to be understood that while this 3.5 eV energy requirement may be used for convenience in selecting host materials that hold the greatest promise of

WO 02/074015

PCT/US02/07492

functioning as effective inert hosts, there may be certain combinations of OLED materials that permit use of a host material with a slightly smaller energy gap and yet still provide highly efficient blue phosphorescence, provided that the other constraints as described herein are met. Thus, while the term "wide gap" material

5 may typically refer to materials having a HOMO-LUMO energy gap of at least 3.5 eV, the term "wide gap" material, as used herein, may refer to any material that has a HOMO-LUMO energy gap large enough that it does not function as a charge carrying material when used as a host matrix in an OLED. Since a so-

10 called non-charge-carrying material may be able to carry charge at least to some small degree, a non-charge-carrying material may be characterized herein as one which carries at least ten times less current than either of the charge carrying dopants.

According to the invention, the wide gap host material layer 40 is doped

15 with two different materials, a charge carrying dopant material and a charge carrying phosphorescent dopant material, that are dispersed within the host material to form the emissive layer. The two dopant materials are typically dispersed uniformly throughout the host matrix, with the concentrations of each

20 being independently selected to produce the desired results.

The charge carrying dopant material can be, for example, a hole transporting material, in which case the phosphorescent dopant material is also capable of transporting electrons. In an alternate embodiment, the roles are reversed, and the charge carrying dopant material transports electrons while the

WO 02/074015

PCT/US02/07492

phosphorescent dopant material transports holes.

In one embodiment, the wide gap host material layer 40 can be formed, for example, by di-phenylenes, tri-phenylenes, naphthalenes, tetraphenylbutadienes, which may, in each case, be substituted or unsubstituted, and other organic and metal organic materials. In another exemplary embodiment in which the phosphorescent dopant material is a hole transporter, the charge carrying dopant material can include electron transporting materials such as oxadiazoles, triazoles, cyclooctatetraenes and other wide gap electron transporters. When the electron transporting is carried out by the phosphorescent dopant material, the charge carrying dopant material can include hole transporting materials such as triarylaminines, metal coordination complexes, donor substituted naphthalenes and other wide gap materials with suitably high energy HOMO levels.

The charge carrying dopant material must have triplet energy levels above those of the phosphorescent dopant material. This is in addition to the requirement described above that the wide gap host material layer 40 must also have triplet energy levels above those of the phosphorescent dopant material. The same materials that are used as the charge carrying dopant material can also be used as the hole and/or exciton blocking layers that may be included in the structure of the OLED.

In general, these materials must have triplet energy levels corresponding to the UV-blue region of the visible spectrum so as to result in OLEDs that produce

WO 02/074015

PCT/US02/07492

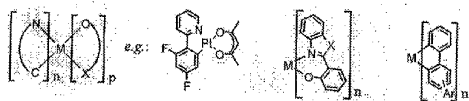
blue emission from the lower triplet state levels of the phosphorescent dopant.

The phosphorescent dopant material has a dual function of providing a phosphor that emits electromagnetic radiation in the desired wavelength range,

and

also providing a charge transporting material. As described above, when the charge carrying dopant material is an electron transporter, the phosphorescent dopant material must be a hole transporter, and vice versa.

For example, the phosphorescent dopant material can contain a heavy metal atom, and can have a structure as shown below.



In the diagram, M represents a heavy transition metal, C--N a cyclometallated ligand and O--X a coordination ligand wherein X can be O, N or S, and wherein n= 1 or 2, and p= 0 or 1. These materials may be selected to form the doping phosphors because of their ability to tune the energies of the metal to ligand charge transfer and of the intraligand ($3\pi-\pi^*$) excited states. In one example, the heavy metals forming the described compounds are preferably Ir or Pt atoms.

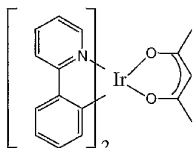
WO 02/074015

PCT/US02/07492

EXAMPLE OF THE INVENTION

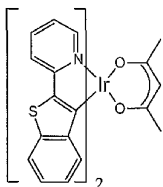
Using materials and methods known in the art for fabricating OLED's, in one exemplary embodiment, an OLED according to the invention was produced using a film of polystyrene as the inert host material. The dopant layers were

5 formed by doping the inert host material with 15% of a hole transporting phosphorescent dopant and 40% of an electron transporting oxadiazole. More specifically, the phosphorescent dopants were bis(phenylpyridine) iridium acetylacetonate (PPIr), having the chemical structure:



10

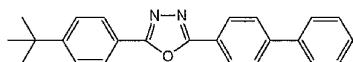
and bis(2-phenylbenzothiazole) iridium acetylacetonate (BTIr), having the chemical structure:



15 and the oxadiazole was (4-biphenyl)(4-tertbutylphenyl)oxadiazole (PDB), having the chemical structure:

WO 02/074015

PCT/US02/07492



5 The device emitted light solely from the dopant with turn-on voltages of between about 7 and 9 Volts. The polystyrene acted as an inert matrix in which the dopants were supported. Although this device produced light in the green region of the visible spectrum, a different phosphor dopant in the same configuration may be used to produce light in the blue region of the spectrum.

10 It should be noted that additional layers can be used in the construction of OLEDs according to the present invention. These additional layers are known in the art, and thus will not be discussed in detail.

15 It will be apparent to those skilled in the art that various modifications and variations can be made in the structure and methodology of the present invention, without departing from the spirit or scope of the invention. Thus, it is intended that the present invention covers the modifications and variations of this invention provided they come within the scope of the appended claims and their equivalents.

20

WO 02/074015

PCT/US02/07492

We claim:

1. An emissive layer of an organic light emitting device, said emissive layer comprising:
a wide gap host material;
a charge carrying dopant material, present as a dopant in the wide gap host material; and
a phosphorescent dopant material, present as a dopant in the wide gap host material;
wherein the charge carrying dopant material comprises a hole transporting material and the phosphorescent dopant material comprises an electron transporting material.
2. The emissive layer of claim 1, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material and the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material are each higher than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material.
3. The emissive layer of claim 2, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material is higher than the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material.
4. The emissive layer of claim 3, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.

WO 02/074015

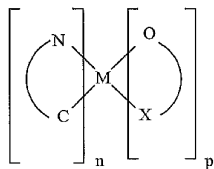
PCT/US02/07492

5. The emissive layer of claim 1, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.
6. The emissive layer of claim 1, wherein the emissive layer emits radiation in the blue region of the visible spectrum.
7. The emissive layer of claim 6, wherein the radiation has an emission peak in the range of from about 430 nm to about 470 nm.
8. The emissive layer of claim 7, wherein the emission peak is at about 450 nm.
9. The emissive layer of claim 2, wherein the wide gap host material comprises a material selected from the group consisting of a di-phenylene, a substituted di-phenylene, a tri-phenylene, a substituted tri-phenylene, a naphthalene, a substituted naphthalene, a tetraphenylbutadiene, and a substituted tetraphenylbutadiene.
10. The emissive layer of claim 2, wherein the charge carrying dopant material comprises a material selected from the group consisting of a triarylamine, a metal coordination complex, and a donor substituted naphthalene.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

11. The emissive layer of claim 2, wherein the phosphorescent dopant material comprises a compound having a structure of general formula:



wherein M is a heavy transition metal; C--N is a cyclometallated ligand; O--X is a coordination ligand wherein X is selected from the group consisting of oxygen, nitrogen, and sulfur; and wherein n equals 1 or 2, and p equals 0 or 1.

12. The emissive layer of claim 11, wherein M is selected from the group consisting of iridium, platinum, osmium, and gold.
13. An emissive layer of an organic light emitting device, said emissive layer comprising:
- a wide gap host material;
 - a charge carrying dopant material, present as a dopant in the wide gap host material; and
 - a phosphorescent dopant material, present as a dopant in the wide gap host material;
- wherein the charge carrying dopant material comprises an electron

WO 02/074015

PCT/US02/07492

transporting material and the phosphorescent dopant material comprises a hole transporting material.

14. The emissive layer of claim 13, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material and the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material are each higher than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material.
15. The emissive layer of claim 14, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material is higher than the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material.
16. The emissive layer of claim 15, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.
17. The emissive layer of claim 13, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.
18. The emissive layer of claim 13, wherein the emissive layer emits radiation in the blue region of the visible spectrum.
19. The emissive layer of claim 18, wherein the radiation has an emission peak

WO 02/074015

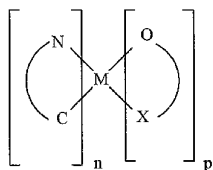
PCT/US02/07492

in the range of from about 430 nm to about 470 nm.

20. The emissive layer of claim 19, wherein the emission peak is at about 450 nm.
21. The emissive layer of claim 14, wherein the wide gap host material comprises a material selected from the group consisting of a di-phenylene, a substituted di-phenylene, a tri-phenylene, a substituted tri-phenylene, a naphthalene, a substituted naphthalene, a tetraphenylbutadiene, and a substituted tetraphenylbutadiene.
22. The emissive layer of claim 14, wherein the charge carrying dopant material comprises a material selected from the group consisting of an oxidiazole, a triazole, and a cyclooctatetraene.
23. The emissive layer of claim 14, wherein the phosphorescent dopant material comprises a compound having a structure of general formula:

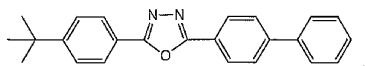
WO 02/074015

PCT/US02/07492



wherein M is a heavy transition metal; C--N is a cyclometallated ligand; O--X is a coordination ligand wherein X is selected from the group consisting of oxygen, nitrogen, and sulfur; and wherein n equals 1 or 2, and p equals 0 or 1.

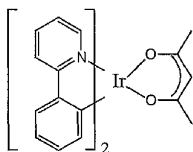
24. The emissive layer of claim 23, wherein M is selected from the group consisting of iridium, platinum, osmium, and gold.
25. The emissive layer of claim 14, wherein the wide gap host material comprises polystyrene, the charge carrying dopant material comprises (4-biphenyl)(4-tertbutylphenyl)oxiadazole (PDB), having the chemical structure



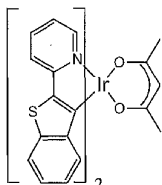
and the phosphorescent dopant material comprises bis(phenylpyridine) iridium acetylacetonate (PPIr), having the chemical structure

WO 02/074015

PCT/US02/07492



and bis(2-phenylbenzothiazole) iridium acetylacetonate (BTIr), having the chemical structure



26. An organic light emitting device comprising:
- an anode layer;
 - an emissive layer over the anode layer, the emissive layer comprising a wide gap host material, a charge carrying dopant material, and a phosphorescent dopant material, wherein the charge carrying dopant material and the phosphorescent dopant material are present as dopants in the wide gap host material; and
 - a cathode layer over the emissive layer;
- wherein the charge carrying dopant material comprises a hole transporting material and the phosphorescent dopant material comprises an electron

WO 02/074015

PCT/US02/07492

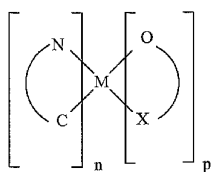
transporting material.

27. The device of claim 26, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material and the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material are each higher than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material.
28. The device of claim 27, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material is higher than the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material.
29. The device of claim 28, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.
30. The device of claim 26, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.
31. The device of claim 26, wherein the emissive layer emits radiation in the blue region of the visible spectrum.
32. The device of claim 31, wherein the radiation has an emission peak in the range of from about 430 nm to about 470 nm.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

33. The device of claim 32, wherein the emission peak is at about 450 nm.
34. The device of claim 27, wherein the wide gap host material comprises a material selected from the group consisting of a di-phenylene, a substituted di-phenylene, a tri-phenylene, a substituted tri-phenylene, a naphthalene, a substituted naphthalene, a tetraphenylbutadiene, and a substituted tetraphenylbutadiene.
35. The device of claim 27, wherein the charge carrying dopant material comprises a material selected from the group consisting of a triarylamine, a metal coordination complex, and a donor substituted naphthalene.
36. The device of claim 27, wherein the phosphorescent dopant material comprises a compound having a structure of general formula:



WO 02/074015

PCT/US02/07492

wherein M is a heavy transition metal; C--N is a cyclometallated ligand; O--X is a coordination ligand wherein X is selected from the group consisting of oxygen, nitrogen, and sulfur; and wherein n equals 1 or 2, and p equals 0 or 1.

37. The device of claim 36, wherein M is selected from the group consisting of iridium, platinum, osmium, and gold.
38. The device of claim 26, further comprising a hole injecting layer between the anode layer and the emissive layer.
39. The device of claim 38, further comprising an electron injecting layer between the emissive layer and the cathode layer.
40. The device of claim 39, further comprising a hole blocking layer between the emission layer and the electron injecting layer.
41. The device of claim 39, further comprising an exciton blocking layer between the emission layer and the electron injecting layer.
42. The device of claim 40, further comprising an electron blocking layer between the emission layer and the hole injecting layer.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

43. The device of claim 40, further comprising an exciton blocking layer between the emission layer and the hole injecting layer.
44. The device of claim 26, further comprising an electron injecting layer between the emissive layer and the cathode layer.
45. The device of claim 26, wherein the wide gap host material includes an electron injection region comprising an un-doped region of the wide gap host material which is in contact with the anode layer, and a hole injection region comprising an un-doped region of the wide gap host material which is in contact with the cathode layer.
46. An organic light emitting device comprising:
an anode layer;
an emissive layer over the anode layer, the emissive layer comprising a wide gap host material, a charge carrying dopant material, and a phosphorescent dopant material, wherein the charge carrying dopant material and the phosphorescent dopant material are present as dopants in the wide gap host material; and
a cathode layer over the emissive layer;
wherein the charge carrying dopant material comprises an electron transporting material and the phosphorescent dopant material comprises a hole transporting material.

WO 02/074015

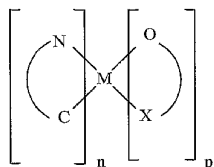
PCT/US02/07492

47. The device of claim 46, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material and the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material are each higher than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material.
48. The device of claim 47, wherein the lowest triplet state energy level of the wide gap host material is higher than the lowest triplet state energy level of the charge carrying dopant material.
49. The device of claim 48, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.
50. The device of claim 46, wherein the wide gap host material has an energy gap between the HOMO and the LUMO energy levels of at least about 3.5 eV.
51. The device of claim 46, wherein the emissive layer emits radiation in the blue region of the visible spectrum.
52. The device of claim 51, wherein the radiation has an emission peak in the range of from about 430 nm to about 470 nm.
53. The device of claim 52, wherein the emission peak is at about 450 nm.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

54. The device of claim 47, wherein the wide gap host material comprises a material selected from the group consisting of a di-phenylene, a substituted di-phenylene, a tri-phenylene, a substituted tri-phenylene, a naphthalene, a substituted naphthalene, a tetraphenylbutadiene, and a substituted tetraphenylbutadiene.
55. The device of claim 47, wherein the charge carrying dopant material comprises a material selected from the group consisting of an oxadiazole, a triazole, and a cyclooctatetraene.
56. The device of claim 47, wherein the phosphorescent dopant material comprises a compound having a structure of general formula:

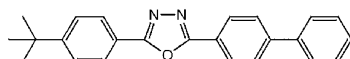


wherein M is a heavy transition metal; C--N is a cyclometallated ligand; O--X is a coordination ligand wherein X is selected from the group consisting of oxygen, nitrogen, and sulfur; and wherein n equals 1 or 2, and p equals 0 or 1.

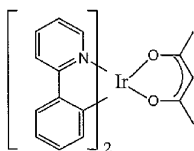
WO 02/074015

PCT/US02/07492

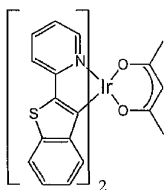
57. The device of claim 56, wherein M is selected from the group consisting of iridium, platinum, osmium, and gold.
58. The device of claim 47, wherein the wide gap host material comprises polystyrene, the charge carrying dopant material comprises (4-biphenyl)(4-tertbutylphenyl)oxadiazole (PDB), having the chemical structure



and the phosphorescent dopant material comprises bis(phenylpyridine) iridium acetylacetonate (PPIr), having the chemical structure



and bis(2-phenylbenzothiazole) iridium acetylacetonate (BTIr), having the chemical structure



59. The device of claim 46, further comprising a hole injecting layer between the anode layer and the emissive layer.
60. The device of claim 59, further comprising an electron injecting layer between the emissive layer and the cathode layer.
61. The device of claim 60, further comprising a hole blocking layer between the emission layer and the electron injecting layer.
62. The device of claim 60, further comprising an exciton blocking layer between the emission layer and the electron injecting layer.
63. The device of claim 61, further comprising an electron blocking layer between the emission layer and the hole injecting layer.
64. The device of claim 61, further comprising an exciton blocking layer between the emission layer and the hole injecting layer.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

65. The device of claim 46, further comprising an electron injecting layer between the emissive layer and the cathode layer.
66. The device of claim 46, wherein the wide gap host material includes an electron injection region comprising an un-doped region of the wide gap host material which is in contact with the anode layer, and a hole injection region comprising an un-doped region of the wide gap host material which is in contact with the cathode layer.

WO 02/074015

PCT/US02/07492

1/5

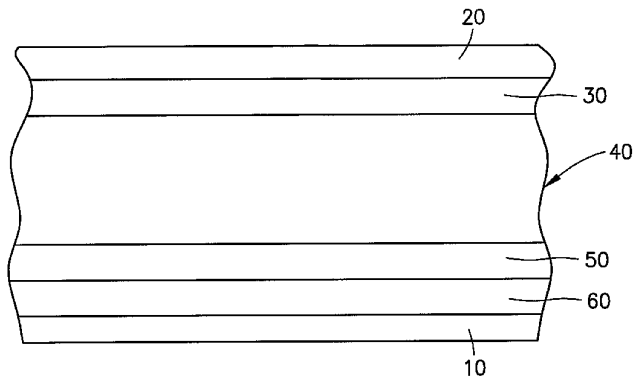


Fig. 1

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/074015

PCT/US02/07492

2/5

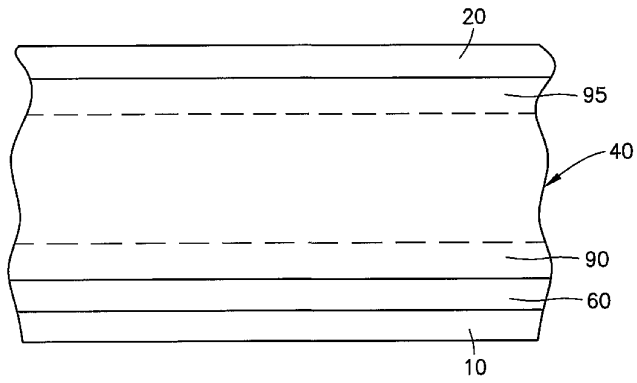


Fig. 2

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/074015

PCT/US02/07492

3/5

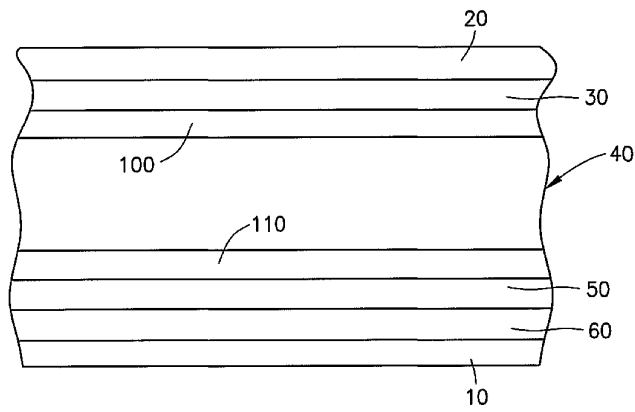


Fig. 3

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

4/5

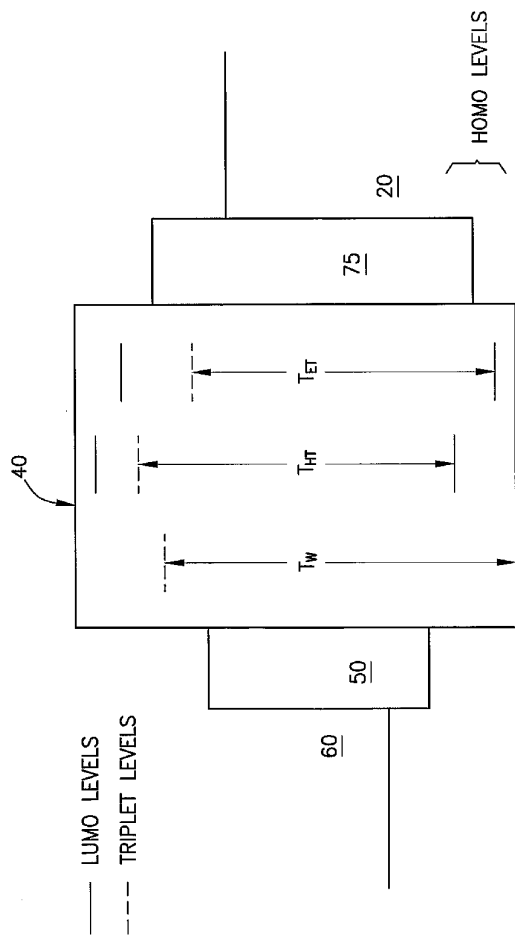


Fig. 4

5/5

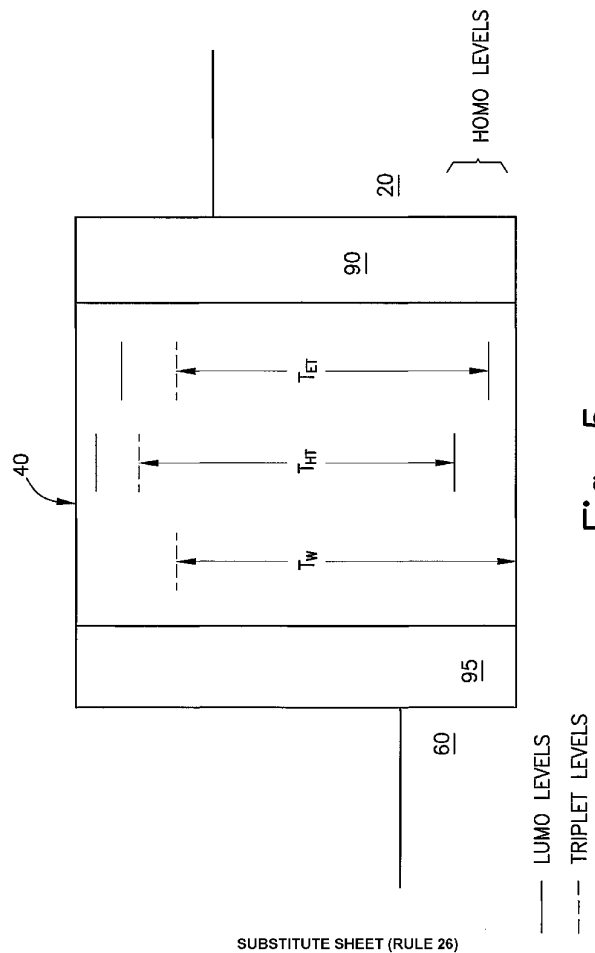


Fig. 5

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/074015 A3

- (51) International Patent Classification: **H01L 51/00**, 51/20
- (21) International Application Number: PCT/US02/07492
- (22) International Filing Date: 13 March 2002 (13.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/275,481 14 March 2001 (14.03.2001) US
- (71) Applicants (for all designated States except US): **THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY** [US/US]; P.O. Box 36, Princeton, NJ 08544-0036 (US); **THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA** [US/US]; Suite 313, 3716 South Hope Street, Los Angeles, CA 90007-4344 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **THOMPSON, Mark, E.** [US/US]; 4447 Pepper Creek Way, Anaheim, CA 92807 (US); **FORREST, Stephen, R.** [US/US]; 148 Hunt Drive, Princeton, NJ 08540 (US).
- (74) Agents: **MEAGHER, Thomas, E.** et al.; Kenyon & Kenyon, One Broadway, New York, NY 10004 (US).
- (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:**
with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report: 21 November 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/074015 A3

(54) Title: MATERIALS AND DEVICES FOR BLUE PHOSPHORESCENCE-BASED ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES

(57) Abstract: An OLED includes a wide gap inert host material doped with two dopants. One of the dopants is an emissive phosphorescent material that can transport either electrons or holes. The other dopant is a charge-carrying material that can transport whichever of the electrons and holes that is not transported by the phosphorescent dopant. The materials are selected so that the lowest triplet energy level of the host material and the lowest triplet energy level of the charge-carrying dopant material are each at a higher energy level than the lowest triplet state energy level of the phosphorescent dopant material. The device is capable, in particular, of efficiently emitting light in the blue region of the visible spectrum.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/07492
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : H01L 51/00, 51/20 US CL : 257/40, 102, 103; 313/498, 504 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 257/40, 87, 102, 103; 313/498, 504; 438/99 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPAT, USFPGUB, EPO, JPO		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,E	US 2002/0101154 A1 (SEO et al.) 01 August 2002 (01.08.2002), see entire document.	1-66
A,E	US 6,365,270 B2 (FORREST et al.) 02 April 2002 (02.04.2002) see entire document.	1-66
A,P	US 2002/0028347 A1 (MARROCCO, III et al.) 07 March 2002 (07.03.2002), see entire document.	1-66
A,E	US 2002/0113545 A1 (ADACHI et al.) 22 August 2002 (22.08.2002), see entire document.	1-66
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
E earlier application or patent published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 23 August 2002 (23.08.2002)	Date of mailing of the international search report 17 SEP 2002	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Eddie Lee <i>Sham S. Happe</i> Telephone No. (703) 308-0956	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100107504

弁理士 安藤 克則

(74)代理人 100102897

弁理士 池田 幸弘

(72)発明者 トンプソン、マーク、イー

アメリカ合衆国 カリフォルニア、アナハイム、 ペッパー クリーク ウェイ 4 4 4 7

(72)発明者 フォレスト、スティーブン、アール

アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリンストン、 ハント ドライブ 1 4 8

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 DA01 DB03

专利名称(译)	基于有机发光二极管的蓝色磷光的材料和元素		
公开(公告)号	JP2004526284A	公开(公告)日	2004-08-26
申请号	JP2002571749	申请日	2002-03-13
[标]申请(专利权)人(译)	普林斯顿大学 南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	普林斯顿大学的，受托人 南加州大学		
[标]发明人	トンプソンマークイー フォレストスティーブンアール		
发明人	トンプソン、マーク、イー フォレスト、スティーブン、アール		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/002 H01L51/005 H01L51/007 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/5016 H01L2251/552		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/DA01 3K007/DB03		
代理人(译)	安藤胜则 池田幸		
优先权	60/275481 2001-03-14 US		
其他公开文献	JP5265840B2 JP2004526284A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

OLED包括掺杂有两种掺杂剂的宽间隙非活性材料。掺杂剂之一是发射磷光材料，其可以传输电子或空穴。另一种掺杂剂是电荷传输材料，其可以传输未被磷光掺杂剂传输的电子或空穴。选择材料使得主体材料的最低三重态能级和电荷传输掺杂剂材料的最低三重态能级分别高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级。这一点。特别地，该装置可以有效地发射可见光谱的蓝色区域中的光。

