

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第2区分
 【発行日】平成23年3月3日(2011.3.3)

【公表番号】特表2009-525605(P2009-525605A)
 【公表日】平成21年7月9日(2009.7.9)
 【年通号数】公開・登録公報2009-027
 【出願番号】特願2008-552887(P2008-552887)
 【国際特許分類】

H 0 1 L 51/50 (2006.01)
 H 0 5 B 33/26 (2006.01)
 H 0 5 B 33/28 (2006.01)
 H 0 5 B 33/12 (2006.01)
 C 0 9 K 11/06 (2006.01)

【F I】

H 0 5 B 33/22 A
 H 0 5 B 33/26 Z
 H 0 5 B 33/28
 H 0 5 B 33/14 B
 H 0 5 B 33/12 B
 H 0 5 B 33/22 C
 C 0 9 K 11/06 6 8 0
 C 0 9 K 11/06 6 6 0

【誤訳訂正書】

【提出日】平成23年1月13日(2011.1.13)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードの間の有機発光層を含む有機発光装置であって、前記カソードはアルカリ土類金属の酸化物を含む電子注入層を含み、前記有機発光層は有機燐光材料を含む有機発光装置。

【請求項2】

前記アルカリ土類金属はバリウムである請求項1に記載の有機発光装置。

【請求項3】

前記電子注入層は3nm～20nmの範囲の厚さを有する請求項1または2に記載の有機発光装置。

【請求項4】

前記カソードは、前記有機発光層と反対側の前記電子注入層上に配置される導電性構造をさらに含む請求項1ないし3のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項5】

前記導電性構造は反射性である請求項4に記載の有機発光装置。

【請求項6】

前記導電性金属層はAlおよびAgの少なくとも1つを含む請求項5に記載の有機発光装置。

【請求項7】

前記導電性構造は透明である請求項 4 に記載の有機発光装置。

【請求項 8】

前記導電性構造は薄い透明金属層または透明導電性酸化物層を含む請求項 7 に記載の有機発光装置。

【請求項 9】

前記有機発光層は前記電子注入層に直接接触している請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項 10】

前記有機発光層は前記有機燐光材料が配置される有機半導体ホスト材料を含む請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項 11】

前記有機半導体ホスト材料は共役ポリマーを含む請求項 10 に記載の有機発光装置。

【請求項 12】

前記コポリマーは 1 ~ 10 % のアミン繰返し単位を含む請求項 11 に記載の有機発光装置。

【請求項 13】

前記ポリマーはフルオレン繰返し単位を含む請求項 11 または 12 に記載の有機発光装置。

【請求項 14】

前記有機燐光材料は赤色発光材料である請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載の有機発光装置。

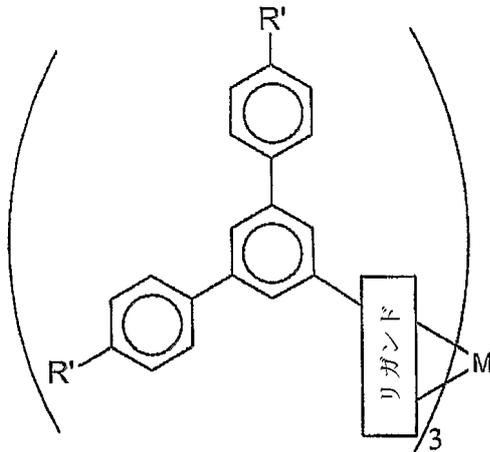
【請求項 15】

前記有機燐光材料は金属錯体であり、前記金属錯体はイリジウムを含む請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項 16】

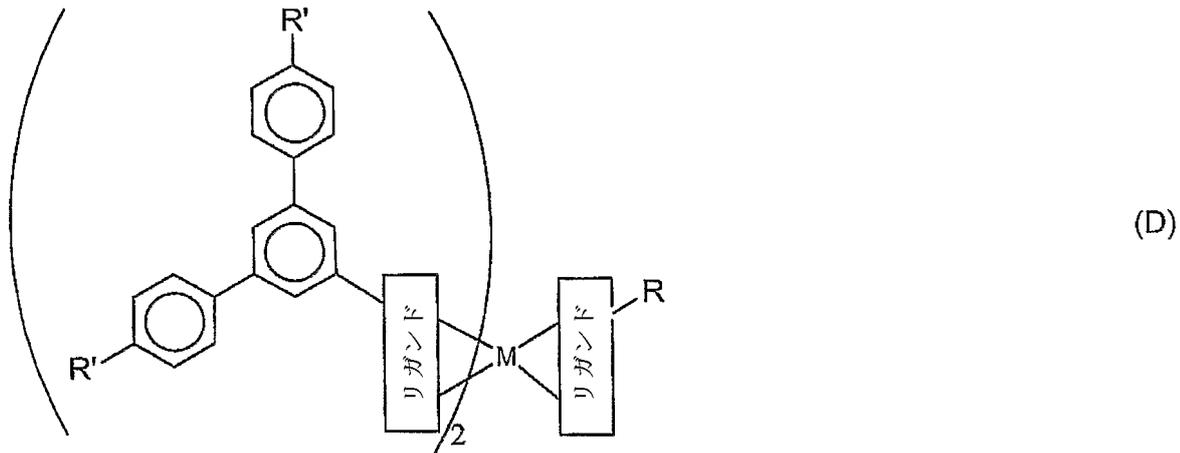
前記有機燐光材料は dendrimer を含み、前記 dendrimer は式 (C) または (D) を有する請求項 1 ないし 15 のいずれかに記載の有機発光装置であって、

【化 3】



(C)

【化 4】



上記式において、Mは金属を表し、Rは、H、置換基、または表面基を含むデンドロンを表し、R'は、Hまたは表面基を表す有機発光装置。

【請求項 17】

前記有機発光層は、赤色、緑色、および青色の発光材料のサブ画素を含み、前記カソードは各サブ画素に電子を注入する請求項 1 ないし 16 のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項 18】

同じ材料が、青色の発光材料として青色サブ画素中に、及びホスト材料として前記赤色および緑色のサブ画素の少なくとも1つの中に供給される請求項 17 に記載の有機発光装置。

【請求項 19】

正孔注入材料の層が前記アノードと前記有機発光層の間に供給される請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項 20】

正孔輸送材料の層が前記正孔注入材料層と前記有機発光層の間に供給される請求項 19 に記載の有機発光装置。

【請求項 21】

前記電子注入層は 3 . 5 e V 以下の仕事関数を有する金属元素を含まない請求項 1 ないし 20 のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項 22】

前記電子注入層は本質的にアルカリ土類金属酸化物からなる請求項 1 ないし 21 のいずれかに記載の有機発光装置。

【請求項 23】

アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードの間の有機発光層を含む有機発光装置であって、前記カソードはバリウム化合物または金属の酸化物から構成される電子注入層を含み、前記有機発光層は有機発光材料を含み、前記電子注入層は前記有機発光層と直接接触している有機発光装置。

【請求項 24】

アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードの間の有機発光層を含む有機発光装置であって、前記有機発光層は赤色、緑色、および青色の有機電子発光材料を含み、前記カソードはバリウム化合物または金属の酸化物を含む電子注入層を含み、前記有機電子発光材料の少なくとも1つは燐光によって発光する有機発光装置。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】燐光有機発光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、燐光有機発光装置、フルカラーディスプレイ、およびこれにおけるカソードの使用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機発光装置(OLEDs)は、通常、カソード、アノード、およびカソードとアノードの間の有機発光領域を含む。発光有機材料は、US 4 5 3 9 5 0 7に記載される低分子材料またはPCT/WO 9 0 / 1 3 1 4 8に記載されるものなどのポリマー材料から構成され得る。カソードは電子を発光領域に注入し、アノードは正孔を注入する。電子と正孔は結合して光子を生成する。

【0003】

図1は通常のOLEDの断面構造を示す。OLEDは、通常、ガラスまたはプラスチック基板1上に製造され、基板1はインジウム錫酸化物(ITO)層のような透明アノード2で覆われる。ITOで覆われた基板は、電子発光有機材料3およびカソード材料4の少なくとも1つの薄膜層で覆われる。他の層が、例えば、電極と電子発光材料の間の電荷輸送を改良するために装置に追加され得る。

【0004】

OLEDは従来のディスプレイに比較して潜在的な利点を有するため、ディスプレイ用途におけるその使用に関心が高まってきている。OLEDは、相対的に低い稼働電圧および消費電力を有し、大面積のディスプレイを製造するのに容易なプロセス性を有することができる。実用的なレベルでは、明るく効率よく作動するが、製造に信頼性があり、使用時に安定性もあるOLEDを製造する必要性が存在する。

【0005】

OLED中のカソードの構造は、この技術分野において考慮すべき1つの側面である。モノクロOLEDの場合、カソードは単一の電子発光有機材料を用いた最適な性能のために選択され得る。しかしながら、フルカラーOLEDの場合、赤色、緑色および青色の有機発光材料を含む。このような装置では、電子を全ての3つの発光材料に注入することのできるカソード、すなわち、「共通電極」が要求される。

【0006】

カソード4は、電子を電子発光層に注入することを可能にする仕事関数を有する材料から選択される。他の要因、例えば、カソードと電子発光材料の間の有害な相互作用の可能性もカソードの選択に影響する。カソードは、アルミニウム層のような単一材料から構成することができる。あるいは、これは、複数の金属、例えば、WO 9 8 / 1 0 6 2 1に開示されるようなカルシウムとアルミニウムの2層、WO 9 8 / 5 7 3 8 1、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634およびWO 0 2 / 8 4 7 5 9に開示されるバリウム元素、または、例えば、WO 0 0 / 4 8 2 5 8に開示されるフッ化リチウムまたはAppl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001に開示されるフッ化バリウムのような電子の注入を促進する誘電材料の薄い層から構成され得る。装置への電子の効率的な注入を提供するために、カソードは、好ましくは3.5 eV未満、より好ましくは3.2 eV未満、最も好ましくは3 eV未満の仕事関数を有する。

【0007】

有機発光層(または、もし存在するならば、有機電子輸送層)と金属カソードの間に位置する金属フッ化物層は装置の効率を改良することができる。例えば、Appl. Phys. Lett. 70, 152, 1997参照。この改良は、有機層への改良された電子の注入を可能にするポリマー/カソードの境界における障壁の高さの減少からきていると信じられている。LiF/Alカソードを使用する装置の劣化のメカニズムはAppl. Phys. Lett. 79(5)、563-565、2001において提案されており、L

i FとAlは反応して、電子発光層に移行し、電子発光材料をドープすることができるLi原子を放出し得る。しかしながら、本発明者らはLiF/Alカソードは相対的に安定であり、その主要な欠点は相対的に低い効率（特に、共通カソードとして使用される場合）にあることを発見した。より効率的な配列は、Synth. Metals 2000, 111-112, p. 125~128において共通カソードとして記載されるLiF/Ca/Alの3層を利用する。しかしながら、WO03/019696には、このカソードおよびチオフェン-ベンゾチアジアゾール-チオフェン三量体繰返し単位から構成される赤色発光ポリマーのような硫黄含有蛍光電子発光材料を有する装置の場合、劣化が特に著しいことが報告されている。WO03/019696は、LiFではなくバリウム系材料を使用することを提案しており、硫黄を含有するこれらの蛍光電子発光材料のためのBaF₂/Ca/Alの3層構造を開示する。ハロゲン化バリウムおよび酸化バリウムを含む他のバリウム化合物の使用の可能性がWO03/019696において述べられている。

【0008】

US6,563,262は、蛍光ポリ(p-フェニレンビニレン)発光材料(PPV)のための金属酸化物(例えば、BaO)とアルミニウムとの2層を使用することを提案している。

【0009】

Synthetic Metals 122(2001)p.203~207は、ITO/NPB/EL/BCP/Alq₃/Li₂O/Al構造を有する燐光OLEDを開示しており、ここで、「NPB」は有機正孔輸送材料層、「EL」はホスト材料CBPおよび燐光ドープ材料Ir(ppy)₃を含む有機電子発光層であり、「BCP」は有機正孔遮断材料層であり、「Alq₃」は有機電子輸送材料層である。この論文は、NPB、CBP+Ir(ppy)₃およびAlq₃層の厚さの選択によって層の境界間の光学的な距離を最適化することを記載している。

【0010】

Synthetic Metals 151(2005)p.147~151は、ITO/PEDOT/EL/BCP/Alq₃/BaF₂/Al構造を有する白色発光燐光OLEDを開示しており、ここで、「EL」はPVKホスト材料、赤色燐光ドープ材(btpp)₂Ir(acac)および青色燐光ドープ材Firpicの電子発光層を表す。Synthetic Metals 122(2001)p.203~207にあるように、有機正孔遮断層および有機電子輸送層がカソードと電子発光層の間に供給される。

【特許文献1】国際公開03/019696号パンフレット

【特許文献2】米国特許6,563,262号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的の一つは、改良された特性を有する、カソードおよび燐光有機電子発光材料から構成される有機発光装置を提供することにある。

【0012】

他の目的は、フルカラーディスプレイの赤色、緑色、および青色のサブ画素からの発光が単一カソードの使用により改良されるように、少なくともその1つが有機燐光材料を含む、多様な異なるタイプの有機発光材料のために光電気効率を高めることができるカソード、すなわち「共通電極」を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の第1の側面によれば、アノード、カソード、および前記アノードとカソードの間の有機発光層を含む有機発光装置であって、前記カソードはアルカリ土類金属の酸化物を含む電子注入層を含み、前記有機発光層は有機燐光材料を含む装置が提供される。

【0014】

アルカリ土類金属の酸化物を含む電子注入層は、低仕事関数の元素（例えば、バリウム

) または LiF のような他の化合物などの他の電子注入材料と比較して、有機燐光材料と共に利用されるときに優れた装置性能を発揮することが驚くべきことに見出された。

【0015】

好ましくは、電子注入層は仕事関数 3.5 eV 以下の金属元素を含まない。最も好ましくは、電子注入層は本質的にアルカリ土類金属の酸化物からなる。

【0016】

好ましくは、アルカリ土類金属はバリウムである。バリウム酸化物は燐光電子発光材料と共に使用されるとき特に良好な装置性能を提供することが発見された。

【0017】

好ましくは、有機燐光材料は有機半導体ホスト材料中に配置される。好ましくは、有機半導体ホスト材料は青色発光することができる。有利には、有機半導体材料は、モル比で 1 ~ 7 %、より好ましくは 2 ~ 6 %、さらにより好ましくは 2 ~ 5 % のアミンを含む。低アミン含有量を有する半導体有機材料は、燐光発光体のホスト材料として有益である。このような材料は電荷を燐光発光体に効率的に移動することができる。アルカリ土類金属酸化物（特に、バリウム酸化物）はこのようなホスト材料に対して優れた電子注入材料であることが見出された。

【0018】

好ましくは、有機発光層は電子注入材料に直接接触している。

【0019】

本発明は、電荷を効率的に一連の燐光発光体に移動できる非常に浅い LUMO を有するホスト材料に電子が効率的に注入される配列を提供するので、燐光材料は青色、緑色、または赤色の発光体でもよい。燐光材料は、通常、金属錯体、特に遷移金属錯体、例えばイリジウム錯体である。

【0020】

好ましい実施態様において、電子注入層は、3 nm ~ 20 nm の範囲の厚さを有する。有利には、電子注入層は透明であり、好ましくは装置において少なくとも 95 % の透明度を有する。

【0021】

電子を装置に注入するためのオーム接触を提供するために、カソードは好ましくはアルカリ土類金属酸化物層上に配置される導電性構造を有する。この導電性構造は 1 または 2 以上の導電性材料層を含むことができる。

【0022】

1 つの配列において、カソードは、有機半導体材料と反対側のアルカリ土類金属酸化物層上に配置される導電性金属層を含み、アルカリ土類金属酸化物層は、透明であり、導電性金属層は、高反射性である。導電性金属層は、50 nm より大きな厚さを有することができる。導電性金属層は装置において少なくとも 70 % の反射率（リフレクトメーターにより測定されるとき）を有することができる。導電性金属層は Al および Ag の少なくとも 1 つを有することができる。

【0023】

上述の配列は、従来技術の装置と比較して高い効率の装置性能をもたらすことが見出された。この 1 つの理由は前述した電子注入の改良にある。しかしながら、他の主要な要因はアルカリ土類金属酸化物とその上の反射層から構成される 2 層配列の反射率の大きな改良にある。理論的には、バリウムとバリウム酸化物の非常に薄い層の場合、例えば、バリウムとアルミニウムの 2 層は、例えば、バリウム酸化物とアルミニウムの 2 層と同じ反射率を有するはずであるため、この結果は驚くべきことであった。これは、バリウムとバリウム酸化物の非常に薄い層からの吸収および / または反射は無視できるものであり、したがってアルミニウムの反射率が 2 層において支配的になるはずであるためである。しかしながら、実際は、バリウム酸化物 / アルミニウムの 2 層はバリウム / アルミニウムの 2 層より反射率がはるかに高いことがわかった（約 20 % の反射率の増加が測定された）。反射率の増加は高い効率の底面発光装置をもたらす。

【0024】

他の配列において、電子注入層の高い透明性は透明なカソードにおけるその使用を適切にする。この場合、透明な導電性構造は電子注入層の上に形成され得る。透明な導電性構造は、例えば、透明になるほど十分に薄い金属層またはインジウム錫酸化物のような透明な導電性酸化物から構成され得る。

【0025】

さらに他の配列において、導電性構造は、3.5 eV未満の仕事関数を有する第1導電層（例えば、BaまたはCa層）および3.5 eVより大きい仕事関数を有する第2導電層（例えば、Al層）の2層から構成されることができ得る。

【0026】

本発明の実施態様による有機発光装置は、有機発光層が赤色、緑色、および青色の電子発光材料のサブ画素から構成され、カソードが電子をそれぞれのサブ画素に注入するフルカラーディスプレイとして利用され得る。本発明の実施態様のカソードは、電子発光材料と有害な反応をせずに、効率的な電子の注入を提供する赤色、緑色、および青色の電子発光材料の共通カソードとして有用であることが見出された。

【0027】

「赤色電子発光材料」は、電子発光により、600～750 nm、好ましくは600～700 nm、より好ましくは610～650 nmの範囲の波長、最も好ましくは約650～660 nmの発光ピークを有する放射線を放出する有機材料を意味する。

【0028】

「緑色電子発光材料」は、電子発光により、510～580 nm、好ましくは510～570 nmの範囲の波長を有する放射線を放出する有機材料を意味する。

【0029】

「青色電子発光材料」は、電子発光により、400～500 nm、より好ましくは430～500 nmの範囲の波長を有する放射線を放出する有機材料を意味する。

【0030】

1つの好ましい配列において、同じ有機半導体材料が、蛍光青色発光材料として青色サブ画素中に、ならびに燐光赤色および/または緑色の有機材料のホスト材料として赤色および緑色のサブ画素の少なくとも1つの中に供給される。最も好ましくは、同じ材料が青色サブ画素中の青色発光材料として、また、赤色発光サブ画素中の燐光赤色発光体のホストとして使用される。このような配列は異なる種類のサブ画素中への優良な注入を保証し、青色燐光材料の相対的に短い発光半減期の問題を解決する。さらに、材料およびプロセスのコストが装置内の異なる機能のために共通の材料を使用することによって減らされる。

【0031】

有機半導体ホスト材料は好ましくは共役ポリマーである。有利には、このポリマーはアミン繰返し単位、好ましくは、トリアリールアミン繰返し単位から構成されるコポリマーである。好ましくは、このコポリマーは最大50%までのアミン繰返し単位、好ましくは1～15%のアミン繰返し単位、さらにより好ましくは1～10%のアミン繰返し単位から構成される。このアミンは装置のアノード側から良好な正孔輸送を提供し、本発明の実施態様によるカソードからの電子注入の増加に均衡する十分な正電荷を提供する。

【0032】

有機発光層における正電荷をさらに増加させるために、例えば、導電性有機材料から構成される正孔注入材料が、アノードと有機発光層の間に有利に供給される。有機正孔注入材料の例としては、EP0901176およびEP0947123に開示されるPEDT/PSSまたはUS5723873およびUS5798170に開示されるポリアニリンがある。PEDT/PSSは、ポリスチレンスルホン酸がドーブされたポリエチレンジオキシチオフエンである。

【0033】

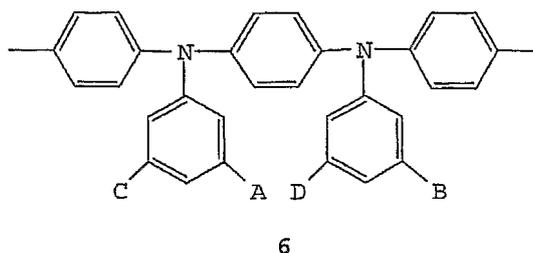
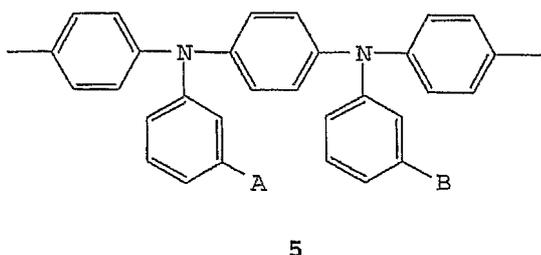
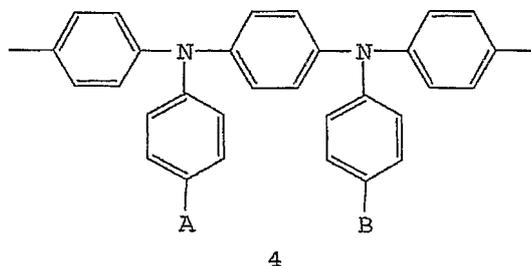
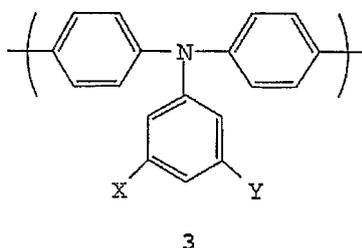
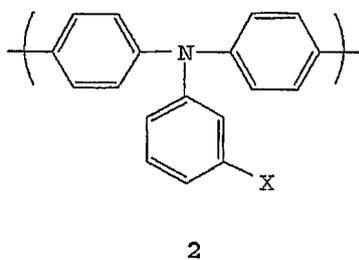
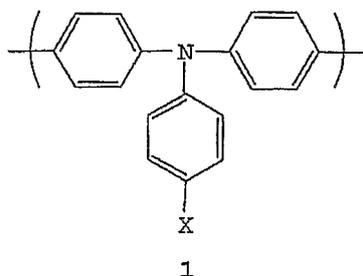
より好ましくは、さらに、本発明の実施態様によるカソードからの電子注入の増加に均

衡する十分な正電荷を供給するために、正孔輸送材料層が正孔注入材料層と有機発光層の間に供給され得る。正孔輸送材料は共役ポリマーのような半導体有機材料から構成され得る。優良な装置性能は、トリアリールアミン含有共役ポリマーの正孔輸送材料を利用することによって達成されることが見出された。低仕事関数の金属酸化物またはバリウム化合物電子注入層および燐光有機材料と共に使用されるこれらの材料は、装置における優良な電荷注入と電荷の均衡を提供し、装置性能の改良をもたらす。

【0034】

特に好ましいトリアリールアミン繰返し単位は、式1~6の置換されてよい繰返し単位から選択される。

【化1】



上記式において、X、Y、A、B、CおよびDは、Hまたは置換基から独立して選択される。より好ましくは、X、Y、A、B、CおよびDの1または2以上は、置換されてよく、分岐または直鎖のアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールおよびアリールアルキル基からなる群より独立して選択される。最も好ましくは、X、Y、AおよびBはC₁₋₁₀アルキルである。ポリマーの主鎖中の芳香環同士は、直接結合または架橋基もしくは架橋原子、特に酸素のような架橋ヘテロ原子によって結合され得る。

【0035】

また、トリアリールアミン繰返し単位として特に好ましいものは、式6aの置換されてよい繰返し単位である。

【化 2】



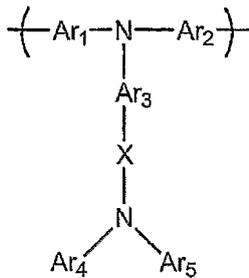
6a

上記式において、Het はヘテロアリアル基を表す。

【0036】

他の好ましい正孔輸送材料は一般式(6aa)の繰返し単位から構成される。

【化 3】



(6aa)

上記式において、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄ および Ar₅ は、それぞれ独立して、アリアルまたはヘテロアリアル環またはこれらの縮合誘導体を表し、X は選択的なスペーサー基を表す。

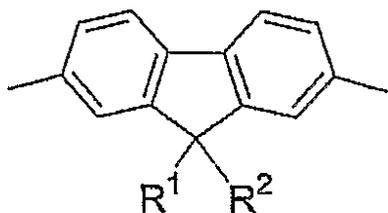
【0037】

1 または 2 以上のアミン繰返し単位 1 ~ 6、6a および 6aa から構成されるコポリマーは、好ましくは、アリーレン繰返し単位、特に、J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 に開示される 1,4-フェニレン繰返し単位、EP0842208 に開示されるフルオレン繰返し単位、例えば、Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 に開示されるインデノフルオレン繰返し単位、および例えば、EP0707020 に開示されるスピロピフルオレン繰返し単位から選択される第 1 の繰返し単位をさらに含む。これらの繰返し単位はそれぞれ置換されてよい。置換基の例としては、C_{1~20} アルキルまたはアルコキシのような可溶化基、フッ素、ニトロ又はシアノなどの電子求引基、およびポリマーのガラス転移温度(Tg)を高める置換基がある。

【0038】

特に好ましいコポリマーは式 6b の第 1 の繰返し単位から構成される。

【化 4】



6b

上記式において、R¹ および R² は、水素または置換されてよいアルキル、アルコキシ、アリアル、アリアルアルキル、ヘテロアリアルおよびヘテロアリアルアルキルから独立して選択される。より好ましくは、R¹ および R² の少なくとも 1 つは置換されてよい C_{4~20} アルキルまたはアリアル基から構成される。

【0039】

上記に規定されるように、第1の繰返し単位およびアミン繰返し単位から構成されるコポリマーは、正孔輸送層のための正孔輸送材料、燐光ドーパ材のためのホスト材料、および/または蛍光材料、特に緑色または青色の蛍光材料に対して異なる色の燐光材料と組み合わせ使用される蛍光材料として使用できる。

【0040】

第1の繰返し単位から構成されるポリマーは、アミン繰返し単位を有さないポリマー中に供給され得る。他の共用繰返し単位のいくつかの例を後に記載する。

【0041】

前述したように、本発明の実施態様のカソードは発光材料と有害な反応をすることなく効率を増加させる赤色、緑色、および青色の発光材料のための共通カソードとして有益であることが見出された。フルカラーディスプレイ装置のために特に好ましい配列は、発光層の一側面に共通のバリウム酸化物または他の金属酸化物電子注入材料を、発光層の他の側面に共通のトリアリールアミン正孔輸送材料を利用する。このような配列は、全ての異なる色のサブ画素に対して共通の材料が利用されるので、赤色、緑色、および青色の発光材料のための良好な電荷注入と良好な電荷バランスを提供し、これによって、良好な寿命を有し、製造が容易でもある効率の高いフルカラーディスプレイを提供する。フルカラーディスプレイは、前述のように、共通材料を青色発光体として、および赤色および/または緑色の発光体のためのホストとして使用することにより、より改良し、単純化できる。

【0042】

本発明の第2の側面によれば、アノード、カソードおよび前記アノードとカソードの間の有機発光層を含む有機発光装置であって、前記カソードはバリウム化合物または金属酸化物を含む電子注入層から構成され、前記有機発光層は有機燐光材料から構成され、前記電子注入層は前記有機発光層と直接接触している有機発光装置が提供される。

【0043】

本発明の第3の側面によれば、アノード、カソードおよび前記アノードとカソードの間の有機発光層を含み、赤色、緑色、および青色の有機電子発光材料を含む有機発光装置であって、前記カソードはバリウム化合物または金属酸化物を含む電子注入層から構成され、前記有機電子発光材料の少なくとも1つは燐光によって発光する有機発光装置が提供される。

【0044】

有機発光層および存在する場合は有機電荷輸送または注入層の組成のような本発明の第2の側面による装置の好ましい特徴は、本発明の第1の側面について上記したとおりである。

【0045】

本発明のディスプレイは当技術分野で公知の標準の技術を使用して製造することができる。特に、有機材料は、スピンコートおよびインクジェット印刷のような溶液プロセス技術を使用して堆積させることが有利である。特に好ましい技術は、サブ画素に発光材料をインクジェット印刷することを含む。

【0046】

本発明のカソードはパルス駆動ディスプレイに有益である。

【0047】

次に、本発明を、例示だけのために添付の図面を参照してより詳細に説明する。

【0048】

図2は、本発明の実施態様のOLEDによる断面構造を示す。OLEDは、インジウム錫酸化物(ITO)層から構成される透明なアノード12でコーティングされたガラス基板10上に製造される。ITOがコーティングされた基板はPEDOT-PPSの正孔注入層14で覆われている。フルオレン繰返し単位とトリアリールアミン繰返し単位の1:1の交互規則性コポリマーから構成される正孔輸送層16はその上に堆積され、その上には、ホスト材料と燐光有機材料から構成される電子発光有機材料18の薄膜が配置される

。アルカリ土類金属の酸化物の電子注入層 20 とアルミニウムまたは銀のような反射層 22 から構成される 2 層カソードが電子発光有機材料 18 の上に配置される。

【0049】

この装置は、好ましくは、湿気と酸素の浸入を防止するために封止材（図示しない）で封止される。適切な封止材としては、ガラスシート、例えば、W001/81649 に開示されるポリマーと誘電体の交互積層体のような適切な障壁特性を有する薄膜、または例えば、W001/19142 に開示される密封容器がある。基板または封止材を透過し得る大気中の湿気および/または酸素の吸収のためのゲッター材料は、基板と封止材の間に配置し得る。

【0050】

第 1 の繰返し単位（6b）から構成されるポリマーは、装置のどの層に使用されるかおよび共用繰返し単位の性質に応じて、正孔輸送、電子輸送および発光の機能の1 または 2 以上を提供することができる。

【0051】

特に、

9,9-ジアルキルフルオレン-2,7-ジイルのホモポリマーのような第 1 の繰返し単位のホモポリマーは、電子輸送を提供するために利用できる。

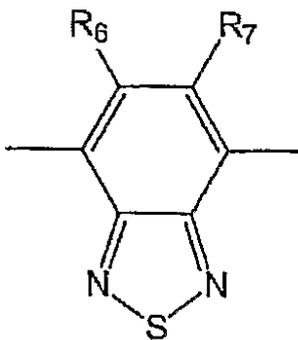
【0052】

第 1 の繰返し単位およびトリアリールアミン繰返し単位、特に、式 1 ~ 6 a a から選択される繰返し単位から構成されるコポリマーは、正孔輸送および/発光を提供するために利用できる。

【0053】

第 1 の繰返し単位およびヘテロアリーレン繰返し単位から構成されるコポリマーは、電荷輸送または発光のために利用できる。好ましいヘテロアリーレン繰返し単位は式 7 ~ 21 から選択される。

【化 5】

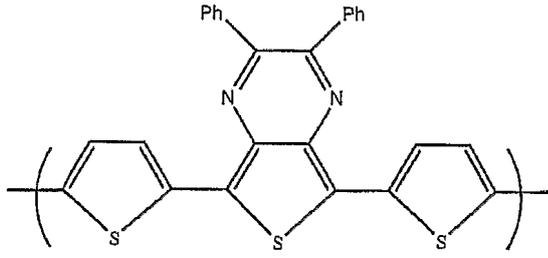


7

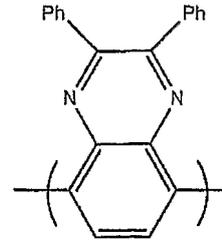
上記式において、R₆ および R₇ は、同じであるか、または異なり、それぞれ独立して水素または置換基、好ましくは、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールまたはアリールアルキルである。製造の容易化のため、R₆ および R₇ は好ましくは同じである。より好ましくは、これらは同じであり、それぞれフェニル基である。

【0054】

【化 6】

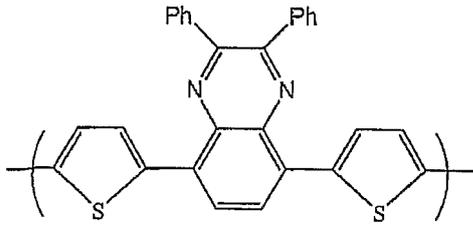


8

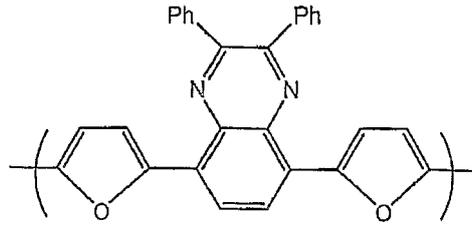


9

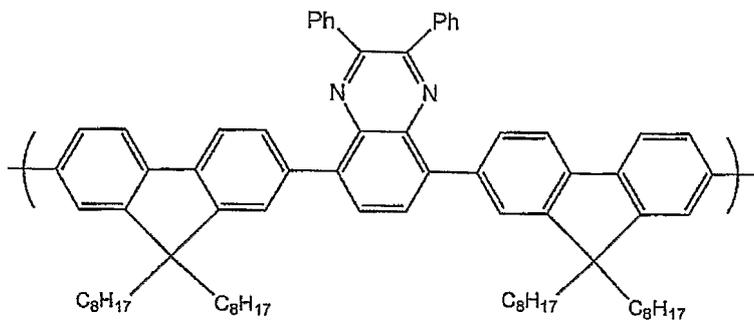
【化 7】



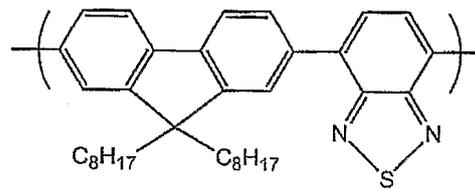
10



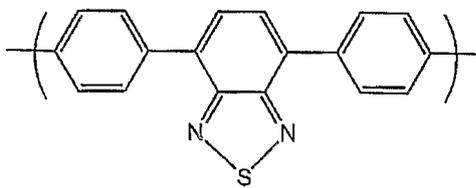
11



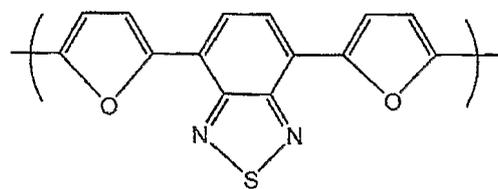
12



13

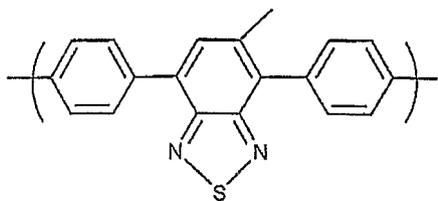


14

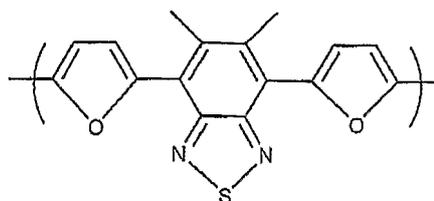


15

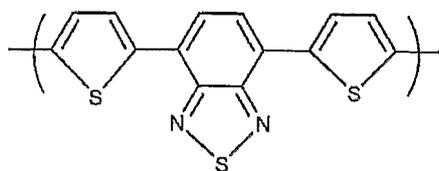
【化 8】



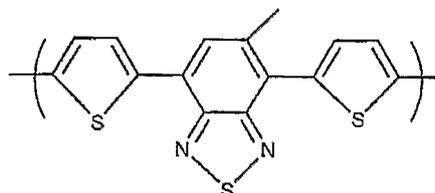
16



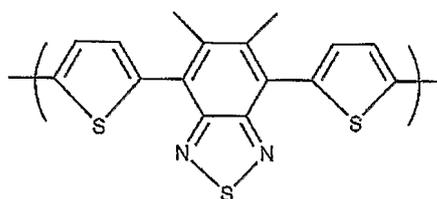
17



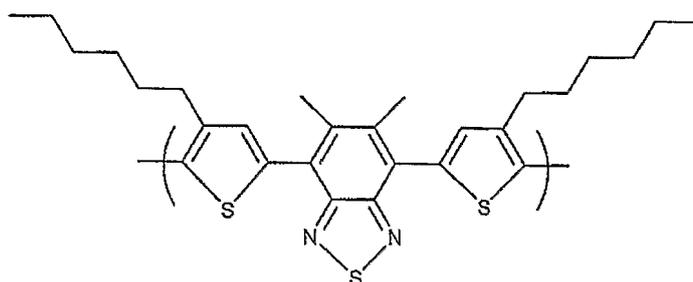
18



19



20



21

【0055】

電子発光コポリマーは、例えば、WO00/55927およびUS/6353083に開示されるように、電子発光領域、並びに正孔輸送領域および電子輸送領域の少なくとも1つから構成され得る。正孔輸送領域および電子輸送領域の1つだけが供給される場合は、電子発光領域が正孔輸送および電子輸送の他方の機能も供給することができる。

【0056】

このようなポリマー内の異なる領域はUS6353083に示されるようにポリマー主鎖に沿って、またはWO01/62869に示されるようにポリマー主鎖からのペンダント基として供給され得る。

【0057】

これらのポリマーの好ましい製造方法は、例えば、WO00/53656に記載される

ようなスズキ重合、および例えば、T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153 - 1205に記載されるヤマモト重合である。これらの重合技術は、共に、金属錯体触媒の金属原子がモノマーのアリール基と脱離基の間に挿入される「金属挿入」によって作動する。ヤマモト重合の場合、ニッケル錯体触媒が使用される。スズキ重合の場合、パラジウム錯体触媒が使用される。

【0058】

例えば、ヤマモト重合による直鎖ポリマーの合成において、2つの反応性ハロゲン基を有するモノマーが使用される。同様に、スズキ重合の方法によれば、少なくとも1つの反応性基はボロン酸またはボロン酸エステルのようなホウ素誘導基であり、他の反応性基はハロゲンである。好ましいハロゲンは塩素、臭素およびヨウ素、最も好ましくは臭素である。

【0059】

したがって、本明細書を通じて例示されるアリール基から構成される繰返し単位および末端基は適切な脱離基を有するモノマーから導かれ得ることが理解されよう。

【0060】

スズキ重合は、位置規則性、ブロックおよびランダムコポリマーを製造するのに使用できる。特に、ホモポリマーまたはランダムコポリマーは、1つの反応性基がハロゲンであり、他の反応性基がボロン酸基またはこれの誘導体、例えばボロン酸エステルである場合に製造され得る。あるいは、ブロックまたは位置規則性、特にABコポリマーは、第1モノマーの反応性基が共にボロン酸基またはこの誘導体であり、第2モノマーの反応性基が共にハロゲンのときに製造され得る。

【0061】

ハロゲン化合物の代替として、金属挿入に参加できる他の脱離基はトシレート、メシレートおよびトリフレートを含む基がある。

【0062】

単一ポリマーまたは複数のポリマーは層を形成するために溶液から堆積され得る。ポリアリーレン、特にポリフルオレンのための適切な溶媒としては、トルエンおよびキシレンのようなモノまたはポリアルキルベンゼンがある。特に好ましい溶液堆積技術は、スピコートとインクジェット印刷である。

【0063】

スピコートは、電子発光材料のパターニングが不必要である装置、例えば、照明の用途または単純なモノクロセグメント化ディスプレイに特に適している。

【0064】

インクジェット印刷は、高度情報コンテンツディスプレイ、特にフルカラーディスプレイに特に適している。OLEDのインクジェット印刷については、例えば、EP0880303に記載される。

【0065】

装置の多層が溶液プロセスにより形成される場合、当業者であれば、隣接する層の相互の混合を防止する技術、例えば、次の層の堆積前に1つの層を架橋すること、またはこれらの層の第1層が形成される材料が第2層の堆積のために使用される溶媒に不溶であるように隣接する層の材料を選択することによる技術を認識するであろう。

【0066】

上記に一定の好ましいポリマーホスト材料について記載したが、Ikai et al. (Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156)に開示される、CBPとして知られる4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ピフェニル)およびTCTAとして知られる(4,4',4"-トリス(カルバゾール-9-イル)トリフェニルアミン)のような「低分子」ホスト、並びにMTDATAとして知られるトリス-

4 - (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニル) フェニルアミンのようなトリアリールアミンを含む多くの他の適切なホスト材料が従来技術において記載されている。他のポリマーホストとしては、例えば、Appl. Phys. Lett. 2000, 77 (15), 2280に開示されるポリ(ビニルカルバゾール)、Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206およびAppl. Phys. Lett. 2003, 82 (7), 1006におけるポリフルオレン、Adv. Mater. 1999, 11 (4), 285におけるポリ[4 - (N - 4 - ビニルベンシルオキシエチル, N - メチルアミノ) - N - (2 , 5 - ジ - t e r t - プチルフェニルナフタリイミド)]ならびにJ. Mater. Chem. 2003, 13, 50 - 55におけるポリ(パラ - フェニレン)などのホモポリマーがある。

【0067】

有機燐光材料は好ましくは金属錯体である。この金属錯体は式(22)の置換されてよい錯体から構成され得る。



上記式において、Mは金属であり、 L^1 、 L^2 および L^3 のそれぞれは配位基であり、qは整数であり、rおよびsはそれぞれ独立して0または整数である。(a・q) + (b・r) + (c・s)の和はM上で利用可能な配位部位の数と等しく、aは、 L^1 上の配位部位の数であり、bは L^2 上の配位部位の数であり、cは L^3 上の配位部位の数である。

【0068】

重元素Mは、迅速な項間交差および3重項状態からの発光(燐光)を可能にする強力なスピン軌道結合をもたらす。適切な重金属Mとしては次のものがある。

セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ツリウム、エルビウムおよびネオジウムなどのランタニド金属、ならびに

d - ブロック金属、特に、2列および3列のもの、すなわち、39 ~ 48および72 ~ 80番元素、特に、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金。

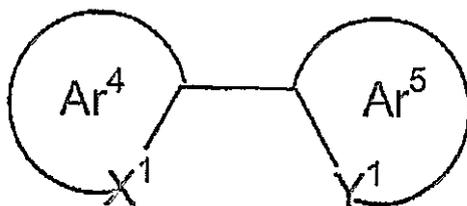
【0069】

f - ブロック金属のための適切な配位基としては、カルボン酸、1,3 - ジケトネート、ヒドロキシカルボン酸、アシルフェノールを含むシッフ塩基およびイミノアシル基のような酸素または窒素ドナー系がある。公知のように、発光ランタニド金属錯体は、金属イオンの第1励起状態より高い3重項励起エネルギーレベルを有する増感基を必要とする。発光は金属のf - f転移からのものであり、したがって発光色は金属の選択によって決められる。鋭い発光は、通常、狭く、ディスプレイ用途に有益な純粋色の発光をもたらす。

【0070】

d - ブロック金属は、ポルフィリンまたは式(VI)の2座リガンドのような炭素または窒素ドナーを有する有機金属錯体を形成する。

【化9】



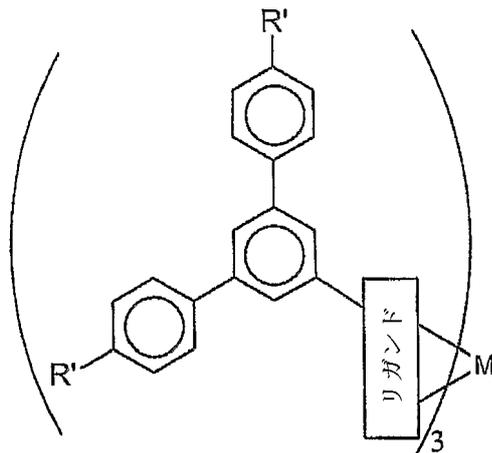
(VI)

上記式において、 $A r^4$ および $A r^5$ は、同じであるか、または異なってもよく、置換されてよいアリールまたはヘテロアリールから独立して選択され、 X^1 および Y^1 は、同じであるか、または異なってもよく、炭素または窒素から独立して選択され、 $A r^4$ および $A r^5$ は互いに縮合され得る。 X^1 が炭素であり、 Y^1 が窒素であるリガンド

【0075】

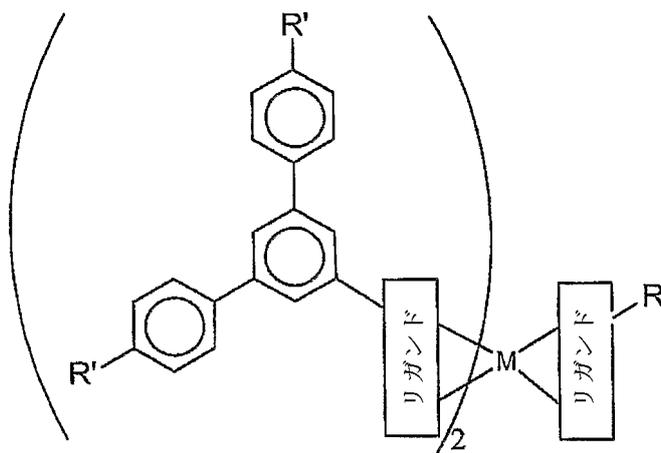
燐光材料は、式(C)および(D)で示されるような dendrimer から構成され得る。

【化13】



(C)

【化14】



(D)

上記式において、RはHまたは置換基（他の2つのリガンドに付着する dendron とは異なる dendron でもよい）を表し、R'はHまたは表面基を表す。好ましい表面基は可溶化基、特にアルキルまたはアルコキシ基である。リガンドは同じか異なることができる。同様に、R基は同じか異なることができる。

【0076】

ホスト材料および金属錯体は物理的混合物の形で組み合わせてもよい。あるいは、金属錯体はホスト材料に化学的に結合してもよい。ポリマーホストの場合、例えば、EP1245659、WO02/31896、WO03/18653およびWO03/22908に開示されるように、金属錯体はポリマー主鎖に付いた置換基として化学的に結合される、ポリマー主鎖中の繰返し単位として組み込まれる、またはポリマーの末端基として供給されてもよい。

【0077】

上記のように、有機燐光材料と共に使用されるホスト材料はマルチカラーディスプレイにおける蛍光材料としても使用できる。これの代替として、ホスト材料は蛍光ドープ材料のホスト材料としても使用されることができ、この点において、広い範囲の蛍光性低分子量金属錯体、特にトリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムが公知であり、有機燐光装置[例えば、Macromol. Sym. 125(1997)1-48、US-A5,150,006、US-A6,083,634およびUS-A5,432,014参照]において示されてきた。2価または3価金属のための適切なリガンドとしては、次のものがある。オキシノイド、例えば、酸素-窒素または酸素-酸素供与原子、一般的には

置換基酸素原子と共に環窒素原子または置換基酸素原子と共に置換基の窒素原子もしくは酸素原子を有する、8-ヒドロキシキノレートおよびヒドロキシキノキサリノール-10-ヒドロキシベンゾ(h)キノリナト(II)などのオキシノイド、ベンザゾール(III)、シッフ塩基、アゾインドール、クロモン誘導体、3-ヒドロキシフラボン、ならびにサリチラトアミノカルボキシレートおよびエステルカルボキシレートのようなカルボン酸がある。選択的な置換基としては、発光色を調整することができる(ヘテロ)芳香環上の、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリールまたはヘテロアリールがある。

【0078】

一般的な手順

一般的な手順は下記の工程に従う。

1) Baytron P (商標登録)としてBayer (商標)から入手できるPEDT/PSSを、ガラス基板(Applied Films, Colorado, USAより入手可能)上に支持されたインジウム錫酸化物上にスピコートにより堆積させる。

2) 濃度2% w/vのキシレン溶液からスピコートによって、正孔輸送ポリマー層を堆積させる。

3) 不活性(窒素)雰囲気中で正孔輸送材料層を加熱する。

4) 残留する可溶性正孔輸送材料を除去するためにキシレン中で基板を選択的にスピ洗浄する。

5) ホスト材料および有機燐光材料から構成される有機発光材料をキシレン溶液からスピコートによって堆積させる。

6) 有機発光材料上にBaO/Alカソードを堆積し、Saes Getters SpAから入手できる気密性金属封入材を使用してこの装置を封止する。

【0079】

フルカラーディスプレイ

標準のリソグラフィ技術を使用して赤色、緑色、および青色のサブ画素用ウェルを形成する工程、各サブ画素ウェル中にPEDT/PSSをインクジェット印刷する工程、正孔輸送材料をインクジェット印刷する工程、および赤色、緑色、および青色のサブ画素のウェルにそれぞれ赤色、緑色、および青色の電子発光材料をインクジェット印刷する工程によって、EP0880303に記載されるプロセスに従ってフルカラーディスプレイを形成できる。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】OLEDの典型的な断面構造の概略図を示す。

【図2】本発明の実施態様によるOLEDの断面構造を示す。

【符号の説明】

【0081】

- 1 基板
- 2 透明アノード
- 3 電子発光有機材料
- 4 カソード材料
- 10 ガラス基板
- 12 アノード
- 14 正孔注入層
- 16 正孔輸送層
- 18 電子発光有機材料
- 20 電子注入層
- 22 反射層