

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5576122号
(P5576122)

(45) 発行日 平成26年8月20日 (2014. 8. 20)

(24) 登録日 平成26年7月11日 (2014. 7. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

H O 1 L 27/32 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

G O 9 F 9/30 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 D

G O 9 F 9/30 3 6 5

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-542061 (P2009-542061)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月19日 (2007. 12. 19)
 (65) 公表番号 特表2010-514182 (P2010-514182A)
 (43) 公表日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/064268
 (87) 国際公開番号 W02008/074847
 (87) 国際公開日 平成20年6月26日 (2008. 6. 26)
 審査請求日 平成22年12月15日 (2010. 12. 15)
 (31) 優先権主張番号 0655671
 (32) 優先日 平成18年12月20日 (2006. 12. 20)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 501263810
 トムソン ライセンシング
 Thomson Licensing
 フランス国, 92130 イッシー レ
 ムーリノー, ル ジヤンヌ ダルク,
 1-5
 1-5, rue Jeanne d' A
 rc, 92130 ISSY LES
 MOULINEAUX, France
 (74) 復代理人 100115624
 弁理士 濱中 淳宏
 (74) 復代理人 100115635
 弁理士 窪田 郁大
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両極性材料で作られた障壁層を有する有機発光ダイオード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードとして用いられる第1の電極及びカソードとして用いられる第2の電極と、
 前記第1の電極及び前記第2の電極に挟まれた少なくとも1つの電界発光有機物層と、
 前記少なくとも1つの電界発光有機物層の表面の少なくとも1つと接触し、前記電界発
 光有機物層と前記第2の電極との間に挟まれた少なくとも1つの両極性有機物層と、
 前記少なくとも1つの両極性有機物層のベース材料の基本分子が電子アクセプタ型のグ
 ループと電子ドナー型のグループとの両方を有する前記少なくとも1つの両極性有機物層
 と前記第2の電極との間に挟まれた電荷輸送有機物層と、
 を備えた有機発光ダイオードであって、

前記少なくとも1つの両極性有機物層が、接触している前記電界発光有機物層と前記第
 2の電極との間に挟まれている場合、前記両極性有機物層のベース材料は電子に関するよ
 りも正孔に関して低い移動度を有し、

又は、前記少なくとも1つの両極性有機物層が、接触している前記電界発光有機物層と
 前記第1の電極との間に挟まれている場合、前記両極性有機物層のベース材料は正孔に関
 するよりも電子に関して低い移動度を有する、前記有機発光ダイオード。

【請求項 2】

前記電荷輸送有機物層のベース材料は、両極性を有しない、請求項1に記載の有機発光
 ダイオード。

【請求項 3】

10

20

前記電界発光有機物層のベース材料は、両極性を有しない、請求項 1 又は 2 に記載の有機発光ダイオード。

【請求項 4】

前記両極性有機物層が、接触している前記電界発光有機物層と前記第 2 の電極との間に挟まれている場合であって、 E_{EL-V} が前記電界発光有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル若しくは HOMO エネルギー準位を示し、 E_{BP-V} が前記両極性有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル若しくは HOMO エネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $|E_{BP-V} - E_{EL-V}| = 0.3 \text{ eV}$ が成り立ち、

又は、前記両極性有機物層が、接触している前記電界発光有機物層と前記第 1 の電極との間に挟まれている場合であって、 E_{EL-C} が前記電界発光有機物層のベース材料の電子親和力若しくは LUMO エネルギー準位を示し、 E_{BP-C} が前記両極性有機物層のベース材料の電子親和力若しくは LUMO エネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $|E_{EL-C} - E_{BP-C}| = 0.3 \text{ eV}$ が成り立つ、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の有機発光ダイオード。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの両極性有機物層の厚さが、5 nm 以上であり、15 nm 以下である、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の有機発光ダイオード。

【請求項 6】

前記第 2 の電極が前記電荷輸送有機物層と接触している場合であって、 E_{EL-V} が前記電界発光有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル若しくは HOMO エネルギー準位を示し、 E_{TL-V} が前記電荷輸送有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル又は HOMO エネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$ が成り立ち、

又は、前記第 1 の電極が前記電荷輸送有機物層と接触している場合であって、 E_{EL-C} が前記電界発光有機物層のベース材料の電子親和力若しくは LUMO エネルギー準位を表し、 E_{TL-C} が前記電荷輸送有機物層のベース材料の電子親和力若しくは LUMO エネルギー準位を表し、これらのポテンシャルが無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $E_{TL-C} < E_{EL-C}$ が成り立つ、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の有機発光ダイオード。

【請求項 7】

前記電荷輸送有機物層のベース材料は n - ドープ又は p - ドープであり、前記両極性有機物層のベース材料は n - ドープでも p - ドープでもない、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の有機発光ダイオード。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの両極性有機物層のベース材料の基本分子は、C = C 二重結合で飽和している、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の有機発光ダイオード。

【請求項 9】

前記両極性有機物層のベース材料は、TAND と TAZ - TPA とからなるグループから選択される、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の有機発光ダイオード。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の有機発光ダイオードのアレイを備える画像表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、下側電極及び上側電極であって、その電極の 1 つがアノードとして用いられ、他がカソードとして用いられる下側電極及び上側電極と、これらの 2 つの電極の間に挟まれた電界発光有機物層とを備える有機発光ダイオード (OLED) に関する。そのようなダイオードは赤、緑、及び青の範囲で発光し、特に色画像表示パネルの作製のために用

10

20

30

40

50

いられる。

【背景技術】

【0002】

そのようなダイオードの動作原理は、カソードによる電子の電界発光有機物層への注入及びアノードによる正孔の電界発光有機物層への注入に基づき、その後、電界発光有機物層へ注入された電子と正孔との再結合が電磁波を生成する。

【0003】

実際には、アノードによって注入された正孔が、電子と再結合をする前に、電界発光有機物層を通して一方向から通過することを防ぎ、カソードによって注入された電子が、正孔と再結合をする前に、電界発光有機物層を通して他方向から通過することを防ぐことが重要である。この目的のために、一般に、有機発光ダイオードは、また、電界発光層と接触して、この電界発光層とカソードとして用いられる電極との間に挟まれた有機物の正孔阻止層と、電界発光層と接触して、この電界発光層とアノードとして用いられる電極との間に挟まれた有機物の電子阻止層とを備える。

【0004】

E_{EL-V} が、電界発光有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわちHOMOエネルギー準位を示し、 E_{HBL-V} が、正孔阻止有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわちHOMOエネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが、無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、 $E_{BP-V} > E_{EL-V}$ が成り立ち、これは電界発光有機物層と正孔阻止有機物層との間の界面の正孔に対して電位障壁が作られていることを意味する。

【0005】

E_{EL-C} が、電界発光有機物層のベース材料の電子親和力、すなわちLUMOエネルギー準位を示し、 E_{EBL-C} が、電子阻止有機物層のベース材料の電子親和力、すなわちLUMOエネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが、無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、 $E_{EBL-C} < E_{EL-C}$ が成り立ち、これは電界発光有機物層と正孔阻止有機物層との間の界面の電子に対して電位障壁が作られていることを意味する。

【0006】

表示パネルの製造に用いられるOLEDダイオードの構造は、このように、一般に、赤、緑、又は青の範囲で発光する電界発光層のどちらかの側に電荷阻止層を含む。それ故に、この阻止層の目的は、電荷、すなわち電子、及び正孔を発光層内に閉じ込め、この発光層内での電子と正孔との再結合確率を増大させることであり、それ故に、ダイオードの量子効率を改良するためである。例えば、BPhen型の正孔阻止層のベース材料は、電子に対する輸送特性は良好であるが、一般には、正孔に対する輸送特性は極めて乏しい。更に、正孔を効率よく阻止するために、そのイオン化ポテンシャルすなわちHOMO準位は、一般には高い(BPhenの場合は6.2 eV)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】欧州特許第EP 1 0 6 5 7 3 7号明細書

【特許文献2】欧州特許第EP 1 2 2 0 3 4 0号明細書

【特許文献3】米国特許第US 5 8 9 5 6 9 2号明細書

【特許文献4】欧州特許第EP 1 6 7 0 0 8 3号明細書

【特許文献5】米国特許出願第US 2 0 0 4 - 2 6 5 6 2 4号明細書

【特許文献6】国際特許出願WO 2 0 0 4 / 0 7 5 6 0 3号明細書

【特許文献7】米国特許出願第US 2 0 0 6 - 1 3 1 5 6 2号明細書

【特許文献8】欧州特許第EP 0 7 2 7 1 0 0号明細書

【特許文献9】米国特許第US 6 5 8 6 7 6 4号明細書

【特許文献10】米国特許出願第US 2 0 0 4 - 0 9 5 0 6 4号明細書

【非特許文献】

10

20

30

40

50

【0008】

【非特許文献1】サイエンス (Science)、283、5409、ページ1900 - 1902、(1999)。

【非特許文献2】アジズ H、(Aziz H.)、ポポビック Z.D (Popovic, Z.D)、ケミストリー・オブ・マテリアル (Chem. Mater.)、レビュー (Review)、2004年、16(23)巻、4522 - 4532ページ。

【非特許文献3】ヴィエン チュング (Vi - En Choong) ら、“両極性輸送層をもつ有機発光ダイオード (Organic light - emitting diode with a bipolar transport layer) ”、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、75巻、2号、ページ172 - 174、(1999年7月12日)。

【非特許文献4】B.J. マレー (Murray) ら、“両極性電荷輸送分子 (A Bipolar Charge Transport Molecule) ”、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japan. Journal of Applied Physics)、35巻、5384 - 5388ページ、1996年。

【非特許文献5】T. メインドロン (MAINDRON) ら、“簡易合成されたトリアゾール・トリフェニールアミン誘導体を用いて作製した高電界発光性のデバイス (Highly electroluminescent devices made with a conveniently synthesized triazole - triphenylamine) ”、固体薄膜 (Thin Solid Films)、466巻、1 - 2号、209 - 216ページ、2004年11月1日。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

電界発光層のベース材料は、電界発光層と阻止層との界面での電荷蓄積 (カソード側では正孔、アノード側では電子の蓄積) の影響によって劣化することがあることが最近発見された。例えば、非特許文献1では、ゼロックス (Xerox) のチームが、OLED型の構造において、正の電荷の電流が流れるときに、分子A1Q3 (トリス (8 - ハイドロキシキノール) アルミニウム) の「真性の」劣化を示した。この劣化は、陽イオン・ラジカルA1Q3⁺の不安定性に帰せられた。このことから、電子の輸送に広く用いられている分子A1Q3は、陰イオン・ラジカルA1Q3⁻が安定であるため、負の電荷の濃度が大きくなることが好ましく、陽イオン・ラジカルA1Q3⁺が不安定であるため、正の電荷の濃度が大きくなることよりも好ましい、ということが帰結された。実際に、陽イオン・ラジカルA1Q3⁺は、その反応性によって生成された、蛍光抑制体 (蛍光消滅体) として作用する劣化副産物のために励起子種A1Q3^{*}の寿命を低減するように思われる。NPB / A1Q3に基づく従来の電界発光構造において、これらの励起子種A1Q3^{*}は、更に、材料NPBと材料A1Q3との界面にある電荷に対して“捕獲”準位を形成し、電子と正孔との間の非発光性再結合センターとして作用することも示された (非特許文献2を参照)。そのような不安定性とそのような“捕獲”準位とは、発光の停止 (消滅) による劣化の相応の原因となり、それはダイオードの効率とその寿命における甚大な損失となる。

【0010】

青色の範囲で発光するダイオードの場合には、色々な有機物層の材料は、それ故に、広い禁止帯 (ギャップ) を有し、電界発光有機物層中に正孔を閉じ込めると、不安定なイオン化ラジカルを発生し、それが劣化副産物を形成することになり、それが順々に電界発光有機物層の材料のギャップの中に中間エネルギー準位を発生する、ということが観測されている。そのような中間エネルギー準位は、その後、発光の消光 (消滅) による劣化の相応の原因となり、それはダイオードの効率における甚大な損失となる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の目的は、もはや電位障壁だけに依存しない、電界発光層と阻止層との界面での電荷蓄積を制限することを可能にする電荷閉じ込めに関する新しい阻止方法を提供することである。

【0012】

本発明の一般的な原理は、阻止層、特に正孔阻止層を、アクセプタ型のグループとドナー型のグループとの両方を有する両極性有機材料の層で置き換えることにある。まず、電界発光層と接触している層のベース材料に対して両極性材料を用いることによって、電界発光層と隣接する両極性層との界面での過剰電荷の形成は、この隣接する両極性層を介して、電界発光層からの過剰電荷を散逸させることによって制限される。第2に、その後、電荷阻止機能は、もはや、この界面での電位障壁によって確保されるのではなく、両極性有機材料内の電荷の移動度における差異によって確保される。この層がカソード側にあるときは、電子よりも正孔の移動度が低いことによって特に正孔の阻止機能が確保される。この層がアノード側にあるときは、正孔よりも電子の移動度が低いことによって特に正孔の阻止機能が確保される。

10

【0013】

移動度及び伝導度は2つの異なる材料特性である。電子によって提供される伝導度 σ_e は、材料が受けている電界 E を、関係式 $J_e = \sigma_e \times E$ に従って電流密度 J_e (A/m^2)と結びつける。電子による移動度 μ_e は、材料が受けている電界 E を、電子濃度 d_e を含む他の関係式 $J_e = \mu_e \times n_e \times E$ に従って電流密度 J_e (A/m^2)と結びつける。同じことが正孔に対しても成り立つ。従って、電子又は正孔の移動度は、材料の真性特性である一方で、伝導度は、この材料内のキャリアの濃度、特に半導体に対して言われるように、電子に対しては n 型ドーピング濃度、正孔に対しては p 型ドーピング濃度を含む。

20

【0014】

更に、電界発光層と接触し、この電界発光層と電極の1つとの間に挟まれた、電荷、すなわち電子又は正孔を輸送するための有機物層を備える有機ダイオードが知られている。特許文献1、2及び3及び非特許文献3は、そのようなダイオードを開示している。両極性材料から作られたこれらの電荷輸送層は、電荷阻止機能を有していないことに注意すべきである。特許文献4は、蛍光性有機物層と燐光性有機物層との間に挟まれた、先験的には電荷阻止機能を有していない両極性有機物層を記述している。特許文献5においてさえ、適度の正孔阻止とこれらの正孔の再配分というこの二重の機能は、得られていない。なぜならば、電界発光層と接触している層に用いられる材料(BALQ、BPhen、TAZ、など)は全て、HOMO準位が電界発光層のそれよりも遥かに高く、従来の阻止機能が、本質的には従来技術と同様に電位障壁によって得られているからである。特許文献6は、材料B-60で出来た正孔阻止層を記述している。材料B-60は、アントラセン誘導体(アントラセンは、両極性材料であることが知られている。)であるが、ここでもまた、正孔阻止機能が、むしろ、本質的には従来技術と同様の電位障壁効果によるものでなく、本発明におけるように移動度の差異の効果によって得られていることは何も示されていない。この材料B-60の伝導度は、電子に対してよりも正孔に対してより低く、この阻止層はカソード側に位置付けられているが、この材料B-60では正孔の移動度が電子の移動度よりも低いことは何も示されていない。本発明は、また、有機物層の全てが同じ両極性材料に基づくものである特許文献7のダイオードとは異なる。

30

40

【0015】

より正確には、本発明は、下側電極及び上側電極であって、その電極の1つがアノードとして用いられ、他がカソードとして用いられる下側電極及び上側電極と、これらの2つの電極の間に挟まれた少なくとも1つの電界発光有機物層と、少なくとも1つの電界発光層の少なくとも1つの面と接触し、この電界発光層とその電極の1つとの間に挟まれた少なくとも1つの両極性有機物層と、その電極と少なくとも1つの両極性有機物層との間に挟まれ、好適には、その電極と接触している電荷輸送有機物層とを備える有機発光ダイオードに関するものである。少なくとも1つの両極性有機物層のベース材料の基本分子は、電子アクセプタ型のグループと電子ドナー型のグループとの両方を有するという意味にお

50

いて両極性である。そのアクセプタ・グループのために、この分子は、それ故に、酸化力を有し、そのドナー・グループのために、この分子は、それ故に、還元力を有する。A 1 Q 3 又は N P B のような従来の材料は、これらの材料が、電子及び正孔の両方に対してが非常に大きな移動度を有していても両極性とは考えられないことは注意すべきである。これらの材料の基本分子が、アクセプタ型のグループとドナー型のグループとの両方を有していないためである。

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、少なくとも 1 つの両極性有機物層が、接触している電界発光層とカソードとして用いられる電極との間に挟まれているとき、両極性有機物層のベース材料は、電子に関するよりも正孔に関して低い移動度を有し、及び / 又は、少なくとも 1 つの両極性有機物層が、接触している電界発光層とアノードとして用いられる電極との間に挟まれているとき、両極性有機物層のベース材料は、正孔に関するよりも電子に関して低い移動度を有する。

10

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、その後、電荷阻止機能は、正孔と電子との間の移動度という真性特性の適当な差異によって確保され、もはや、以前の技術におけるような電位障壁のみで確保されるものではない。

【 0 0 1 8 】

電荷輸送有機物層のベース材料は、両極性を有していないことが好適である。電荷輸送有機物層のベース材料の基本分子は、電子アクセプタ型のグループと電子ドナー型のグループとの両方を有するものではないという意味において両極性を有していない。

20

【 0 0 1 9 】

有機物層の全てが同じ両極性材料に基づく、特許文献 7 に記載のダイオードの電界発光有機物層のベース材料とは異なり、電界発光有機物層のベース材料は、両極性を有していないことが好適である。電界発光有機物層のベース材料の基本分子は、電子アクセプタ型のグループと電子ドナー型のグループとの両方を有するものではないという意味において両極性を有していない。

【 0 0 2 0 】

両極性有機物層が、接触している電界発光層とカソードとして用いられている電極との間に挟まれ、及び E_{EL-V} が電界発光有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわち HOMO エネルギー準位を示し、 E_{BP-V} が両極性有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわち HOMO エネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが、無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $|E_{BP-V} - E_{EL-V}| \leq 0.3 \text{ eV}$ が成り立ち、及び / 又は、両極性有機物層が、接触している電界発光層とアノードとして用いられる電極との間に挟まれ、及び E_{EL-C} が電界発光有機物層のベース材料の電子親和力、すなわち LUMO エネルギー準位を示し、 E_{BP-C} が両極性有機物層のベース材料の電子親和力、すなわち LUMO エネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが、無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $|E_{EL-C} - E_{BP-C}| \leq 0.3 \text{ eV}$ が成り立つことが好適である。

30

【 0 0 2 1 】

このように、本発明によると、電界発光有機物層と両極性有機物層との間の界面でのポテンシャルの差異は制限され、それは、この界面での蓄積を防ぎ、電界発光層のベース材料の劣化の危険性を制限する。ダイオードの寿命は大きく改善される。

40

【 0 0 2 2 】

電界発光有機物層に隣接する両極性有機物層の利点は以下のようなものである。

- ・ 両極性有機物層は、電界発光有機物層との界面での過剰電荷を散逸させることを可能にする。

- ・ 同時に、両極性有機物層は反対符号を有する電荷の電界発光有機物層内への注入を妨げない。

- ・ 反対符号の電荷輸送経路は相関がないので、両極性有機物層内での再結合は先験的に

50

は何もない。このことは、量子効率の劣化を避けることになる。

【 0 0 2 3 】

少なくとも1つの両極性有機物層の厚さは、5 nm以上で15 nm以下が好適である。最小厚さ5 nmは、移動度に基づく電荷阻止機能を得て、界面に蓄積することになる電荷を効率よく再分配するために一般的に必要である。最大の厚さ15 nmは、オーミック損失を制限することを可能にする。

【 0 0 2 4 】

電荷輸送有機物層が接触している電極がカソードとして用いられ、及び E_{EL-V} が電界発光有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわちHOMOエネルギー準位を示し、 E_{TL-V} が電荷輸送有機物層のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわちHOMOエネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが、無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$ が成り立ち、及び/又は、電荷輸送有機物層が接触している電極がアノードとして用いられ、及び E_{EL-C} が電界発光有機物層のベース材料の電子親和力、すなわちLUMOエネルギー準位を表し、 E_{TL-C} が電荷輸送有機物層のベース材料の電子親和力、すなわちLUMOエネルギー準位を表し、これらのポテンシャルが、無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、関係式 $E_{TL-C} < E_{EL-C}$ が成り立つことが好適である。

【 0 0 2 5 】

このとき、電荷阻止機能が、両極性有機物層と電荷輸送層とに分散されて有利である。

【 0 0 2 6 】

電荷輸送有機物層のベース材料は、n - ドープ又はp - ドープであり、両極性有機物層のベース材料は、n - ドープでもp - ドープでもないことが好適である。電荷輸送有機物層が接触している電極をカソードとして用いる場合、電荷輸送有機物層のベース材料は、n - ドープ、すなわち電子ドナー元素でドープされる。電荷輸送有機物層が接触している電極をアノードとして用いる場合、電荷輸送有機物層のベース材料は、p - ドープ、すなわち電子アクセプタ元素でドープされる。輸送層にドープされた材料を用いることは、オーミック損失を制限しながら、非常に大きな厚さを有する輸送層を作ることができる。両極性層のベース材料が、n - ドープでもp - ドープでもないという事実は、電界発光有機物層の材料を輸送層のドーパントで汚染する危険性を避けることを可能にする。このとき、両極性有機物層の厚さは、ドーパントの拡散の危険性を制限するために5 nm以上であり、オーミック損失を制限するために15 nm以下であるのが好適である。

【 0 0 2 7 】

両極性有機物層のベース材料の基本分子は、 $C=C$ 二重結合で飽和していることが好適である。これは、 $C=C$ 二重結合で飽和した多くの有機物分子は、実際に両極性を有するからである。両極性有機物層のベース材料は、TANDとTAZ - TPAとによって形成されるグループから選択されることが好適である。両極性有機物層のベース材料として、例えば、TANDが用いられ、これはN - (p - (ジ - p - トリルアミノ)フェニル) - N' - (1, 2 - ジメチルプロピル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボキシルジイミドに対応し、非特許文献4に記載されている。両極性のベース材料として、TAZ - TPAを用いることもできるが、これは非特許文献5に記載されている。分子TAZ - TPAは、電子輸送に対してトリアゾール・グループ(TAZ)を有し、正孔輸送に対してアミン・グループ(TPA)を有するので両極性である。2つのグループは、「発色基」とよばれる $C=C$ 二重結合で結合されている。両極性材料は、還元及び酸化において安定であることを意味するので、TAND及びTAZ - TPAのようなこれらの材料の主な利点は、一般に、その「電気化学的」安定性にある。今、ここで言及している材料TAND及びTAZ - TPAは、有利なことに、2つの型の電荷、すなわち電子と正孔に対して各々の輸送準位が、お互いからの結合を解くので、特有の型の電気伝導性を有する。この脱結合現象は、「ベスラー(Baessler)無秩序定式化」の名前で知られている。

【 0 0 2 8 】

ある変形によれば、少なくとも1つの両極性層のベース材料は、基本分子が電子アクセ

プタ・グループを有する材料と、基本分子が電子ドナー・グループを有する材料との混合によって形成される。このとき、例えば、両極性有機物層は、材料A 1 Q 3とN P Bの、例えば、共蒸着法による混合によって得てもよい。この方法の利点は、2つの成分の比率が制御可能なことであり、これにより、発光の非効率性及びアノードの寿命の両方がよりよく最適化される。

【0029】

本発明は、本発明によるダイオードのアレイを備える画像表示パネルにも関係する。ここでは、そのダイオードは、同じ基板によって支持されることが好適である。

【図面の簡単な説明】

【0030】

10

本発明は、非制限的な例示方法によって与えられる以下の記述を読み、添付の図面を参照してより明確に理解されるであろう。

【図1】本発明にかかるダイオードの実施形態を示す図である。

【図2】本発明にかかるダイオードの寿命を、正孔阻止層の部分だけ本発明とは異なる以前の技術にかかるダイオードの寿命と比べて示す図である。寿命は、このダイオードを通して流れる一定の電流に対して、ダイオードによって放出される発光強度を時間の関数として測定することによって評価される。

【発明を実施するための形態】

【0031】

図1を参照して、本発明にかかるダイオードの実施形態を説明する。構造の様々な層は、それ自体公知の手段で得られるので、ここでは詳しくは説明しない。

20

【0032】

透明であり、アノードとして用いられる下側電極2が、基板1上に堆積される。例えば、ITOをこの電極2のベース材料として用いることができる。電極2の典型的な厚さは150nmである。

【0033】

次に、正孔輸送層3が堆積される。これもまた正孔の注入に備えるものである。(例えば、そのような正孔注入輸送層として特許文献8, 9, 10に記述されているようなIPEDOT- PSSなどの)正孔伝導体有機物、又はp型ドーパント(例えば、TCNQ、NDP2、F4TCNQ)がドーブされた有機物半導体(例えば、アミン・ベースの半導体)を用いることが好適である。伝導体又はドーブされた半導体の性質によって、層3は、一般には30から200nmの間にある比較的大きな厚さを有することができる。

30

【0034】

次に、正孔を輸送するのに適している電子阻止層4が堆積される。この層4のベース材料は、電子を阻止するために、上記したような以前の技術のように、特にそのLUMO準位を参照して、それ自体公知の方法で選択される。このベース材料は、n-ドーブでもp-ドーブでもない。また、隔離・分離剤を含んでいない。この材料は、このとき、伝導度が低いので、オーミック損失を制限するために、一般には、10nm未満の僅かの厚さだけ堆積される。この層4に対しては、Spiro-TAD又はNPBの、厚さが7nmの薄膜を特に用いることができる。

40

【0035】

引き続き、所望の発光の色に依存して、赤色、青色又は緑色を有する輻射を放出することができる電界発光有機物層5の堆積が行われる。用いられる材料は、高分子型、又は小分子のものでもよい。例として、赤色発光が、2004「TER-004」の名称の熾光性ドーパントを重量で15%までドーブしたTMM-004(Covion2004)のようなベース材料を用いて得られる。ある変形として、DCM2がドーブされたベース材料A1Q3を用いることもできる。この層5の厚さは、通常は30nmの程度である。

【0036】

上記と同様の方法を用いて、本発明にかかる両極性有機物層6が、次に堆積される。これは、特に正孔を阻止するために用いられる。本発明によれば、電子に対して高い移動度

50

を有し、正孔に対して低い移動度を有する材料が選択される。

【0037】

最後に、電子輸送層7が堆積される。これは、電子の注入に備えるものでもある。層7は、単一の、n型ドーピングできる有機物半導体材料に基づくものであり、この場合、これは更に正孔に対する電位障壁の従来の生成によって正孔阻止に適應する。例えば、BPhenを用いることができる。略語はバトフェナントロリン、又はより正確には4、7-ジフェニル-1、10-フェナントロリンという名の化合物に対応するものである。この目的のためには、約35nmの厚さ以上のBPhen及びn型ドーパントの真空共蒸着が用いられ、このようにして電子輸送層7を形成する。n型ドーパントは、(セシウムのような)アルカリ金属元素又は(カルシウムのような)アルカリ土類金属とすることができる。

10

【0038】

最後に、反射性の上側電極8が、それ自体公知の方法で堆積される。これはカソードの機能を果たす。特に、150nm厚さのアルミニウムを、この目的のために用いることができる。

【0039】

このようにして本発明にかかるダイオードが得られる。

【0040】

両極性有機物層6は、それ故に、電界発光層5の上面と接触している。この場合、それ故に、両極性有機物層は、接触している電界発光層5とカソードとして用いられる上側電極8との間に挟まれている。 E_{EL-V} が電界発光有機物層5のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわちHOMOエネルギー準位を示し、 E_{TL-V} が電荷輸送有機物層7のベース材料のイオン化ポテンシャル、すなわちHOMOエネルギー準位を示し、これらのポテンシャルが、無限遠で真空中において電子のエネルギーに関して正である場合、正孔阻止機能を実現するために、これらの材料は、関係式 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$ が得られるようにそれ自体公知の方法で選択される。

20

【0041】

本発明によれば、従来の正孔阻止層は、両極性有機物層6によって置換され、両極性有機物層6の機能は、電界発光有機物層5と両極性有機物層6との界面での電荷濃度を更に制限することである。これは電界発光有機物層の早すぎる劣化の危険性を制限するし、このようにして得られたダイオードの寿命は、以前の技術による従来のダイオードの寿命よりも遥かに長くなる。以下の例は、有機物層の特定の材料を参照して本発明を示すものである。

30

【0042】

例1

この例の目的は、TANDに基づく両極性有機物層を用いる第1の場合を示すためである。ここまでに記述してきた実施形態によれば、2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6:TAND/7:BPhen+TND1/8:Alの積層が作製される。

F4TCNQ及びTND1は電気的なドーパントであり、それぞれ電子アクセプタ及び電子ドナーである。EML(電界発光層)のベース材料は、蛍光性ドーパントでドーピングされているか、又はアンドープである。 E_{BP-V} 及び E_{EL-V} の値は、関係式 $E_{BP-V} > E_{EL-V}$ を満たす。

40

【0043】

例2

この例の目的は、TAZ-TPAに基づく両極性有機物層を用いる第2の場合を示すためである。これまでに記述してきた実施形態によれば、2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6':TAZ-TPA/7:BPhen+TND1/8:Alの積層が作製される。

EML(電界発光層)のベース材料は、蛍光性又は燐光性のドーパントでドーピングされている。 E'_{BP-V} と E_{EL-V} の値は、関係式 $E'_{BP-V} > E_{EL-V}$ を満足する。

50

【 0 0 4 4 】

例 3

この例の目的は、基本分子が電子アクセプタ・グループ（ここではNPB）を有する材料と基本分子が電子ドナー・グループ（ここではAlQ3）を有する材料との50 - 50の混合物に基づく両極性有機物層を用いる第3の場合を示すためである。これまでに記述してきた実施形態によれば、2 : ITO / 3 : sTTB + NDP2 / 4 : NPB / 5 : EML / 6 " : AlQ3 : NPB / 7 : BPhen + TND1 / 8 : Alの積層が作製される。

EML（電界発光層）のベース材料は、蛍光性又は燐光性のドーパントでドーピングされている。E'BP-V及びE'EL-Vの値は、関係式E'BP-V E'EL-Vを満たす。

10

【 0 0 4 5 】

例 4

図2は、電子阻止層だけが異なる、輝度が800と1600cd/m²の2つのダイオードを用いた加速寿命試験を示す。

【 0 0 4 6 】

以前の技術を用いた第1のD_{BPhen}は、p-doped ITO/HTL(35nm)/NPB/EML Blue(30nm)/BPhen(5nm)/n-doped ETL(30nm)/Alの構造を有する。

【 0 0 4 7 】

第2のD_{AlQ3}はp-doped ITO/HTL(35nm)/NPB/EML Blue(30nm)/AlQ3(5nm)/n-doped ETL(30nm)/Alの構造を有する。

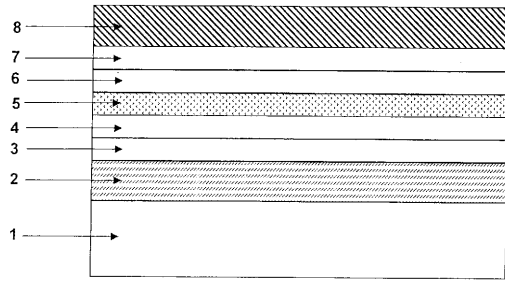
20

【 0 0 4 8 】

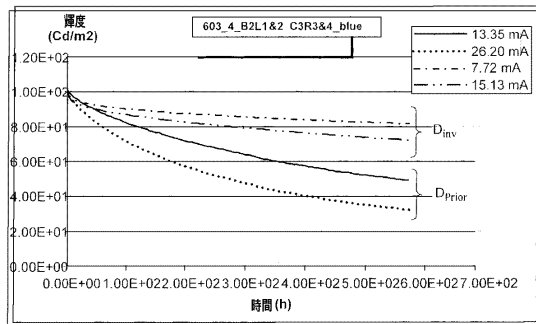
これらのダイオードの寿命は、このダイオードに流れる電流の所与の値に対してその発光強度を時間の関数として測定することによって評価される。所与の電流値は、以前の技術によるダイオードD_{BPhen}に対しては、13.35mA及び26.20mAであり、第2のダイオードD_{AlQ3}に対しては、7.72mA及び15.13mAであった。図2に示すように、第1のダイオードは、第2のダイオードに比べてより急速に劣化する。そのような計時変化の差異は、正孔阻止層(HBL)と電界発光層(EML)との界面での電位障壁に関係する差異に帰結される。これは、(EML/BPhen系によって実現されるように、 $\Delta E = 0.3 \text{ eV}$ である)実効的なドーピングが、電界発光層及び/又は正孔阻止層(HBL=BPhen)と電界発光層(EML)との界面にある青色発光体を劣化する傾向がある正孔の蓄積を含むためである。反対に、正孔阻止層(HBL)の材料としてBPhenをAlQ3で置換すると、電界発光層(EML)の材料及びAlQ3の並置状態は、作られる電位障壁($LUMO_{EML} - LUMO_{AlQ3}$)が大きくはないので、正孔の蓄積が、青色発光体及び/又は正孔阻止層(HBL=AlQ3)と電界発光層(EML)との界面の品質に影響を与えることはない。

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

(72)発明者 トニー メインドロン

フランス エフ - 3 5 5 3 0 ノワイヤル - スー - ヴィレンヌ リュ ドゥエサン 4

(72)発明者 デービッド パーフリー

フランス エフ - 3 8 0 0 0 グルノーブル リュ ピエール セマード 4 8

(72)発明者 エレーヌ ル クロアレック

フランス エフ - 3 8 0 0 0 グルノーブル リュ レニ トーマス 2 3

審査官 越河 勉

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 5 2 6 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 7 3 6 1 9 (J P , A)

特表 2 0 0 6 - 5 1 8 5 4 5 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 1 4 2 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0

G 0 9 F 9 / 3 0

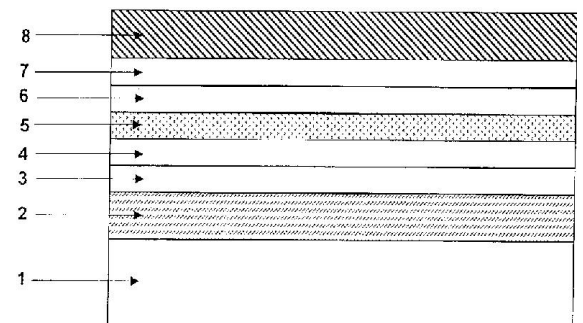
H 0 1 L 2 7 / 3 2

专利名称(译)	有机发光二极管，阻挡层由双极材料制成		
公开(公告)号	JP5576122B2	公开(公告)日	2014-08-20
申请号	JP2009542061	申请日	2007-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	汤姆森特许公司		
申请(专利权)人(译)	汤姆森许可		
当前申请(专利权)人(译)	汤姆森许可		
[标]发明人	トニーメインドロ ン デービッドバーフ リー エレーヌクロアレ ック		
发明人	トニー メインドロ ン デービッド バーフ リー エレーヌ ル クロ アレック		
IPC分类号	H01L51/50 H01L27/32 G09F9/30		
CPC分类号	H01L51/0053 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0081 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L51/5096 H01L2251/308 H01L51/5228		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.B H05B33/22.D G09F9/30.365		
代理人(译)	滨 笃 谷 义 安倍晋三和夫		
优先权	2006055671 2006-12-20 FR		
其他公开文献	JP2010514182A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明的二极管包括至少一个由双极材料制成的有机层，以阻挡阳极侧的电子或阻挡阴极侧的空穴。因此，根据本发明，电势阻挡功能不再由势垒效应提供，而是由作为双极性有机材料中的固有性质的迁移率中的电荷之间的差异提供。通过将这种材料用于阻挡层，二极管的寿命大大提高。

【 图 1 】



【 图 2 】