

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4065521号

(P4065521)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 9 K 11/06 6 8 O

請求項の数 1 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-549032 (P2002-549032)	(73) 特許権者	000001007
(86) (22) 出願日	平成13年12月6日 (2001. 12. 6)		キヤノン株式会社
(65) 公表番号	特表2004-515506 (P2004-515506A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公表日	平成16年5月27日 (2004. 5. 27)	(74) 代理人	100076428
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/046282		弁理士 大塚 康德
(87) 国際公開番号	W02002/047440	(74) 代理人	100112508
(87) 国際公開日	平成14年6月13日 (2002. 6. 13)		弁理士 高柳 司郎
審査請求日	平成15年6月5日 (2003. 6. 5)	(74) 代理人	100115071
(31) 優先権主張番号	09/732, 511		弁理士 大塚 康弘
(32) 優先日	平成12年12月7日 (2000. 12. 7)	(74) 代理人	100116894
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 木村 秀二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電子デバイス用のジユウテリウム化された有機半導体化合物

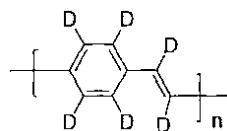
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

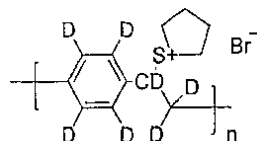
アノードと、カソードと、前記アノードとカソードの間に配置された有機半導体材料と、
を有する有機発光デバイスであって、

前記有機半導体材料は、以下の構造で示された化合物

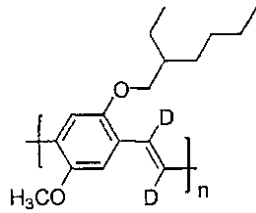
【化 1】



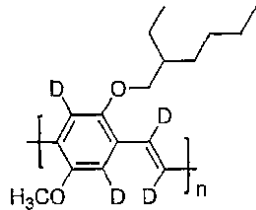
【化 2】



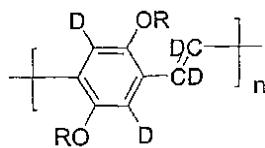
【化 3】



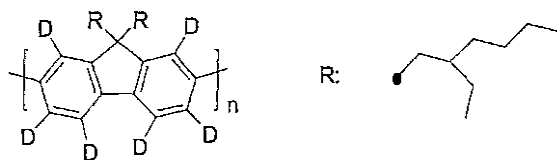
【化 4】



【化 5】

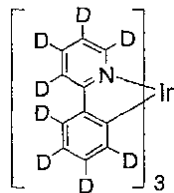


【化 6】

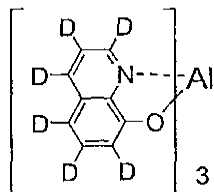


【化 7】

および



【化 8】



のうちのいずれか1つであることを特徴とする有機発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、完全にまたは部分的にジュウテリウム化 (deuterated) された共役骨格を含有する光電子デバイス用の新しい半導体有機化合物および／またはポリマーであって、材料の発光および熱安定性を増進させることができるものに関する。より詳細には、本発明は、1つまたは複数の水素原子をジュウテリウム原子で置き換えることにより、水素原子を含む共役骨格を有する既知の発光物質の分子構造の有効な変形例に関する。得られるジュウテリウム化された物質は著しく変更され、既知のルミネッセント発光物質よ

10

20

30

40

50

りも大幅に改善された性能を有する。

【0002】

(発明の背景)

有機半導体には、加工費が安く、化学構造の変化による特性制御が容易であり、魅力ある電子特性を有するという利点がある。このような材料は、通常、飽和または不飽和結合単位に結合した共役発色団からなる。近年、数多くの興味ある適用例が検討されており、例えば有機発光デバイス [C. W. Tang, S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett., 1987, 51 (12), 913; J. H. Burroughes; D. D. C. Bradley; A. R. Brown; R. N. Marks; K. McKay; R. H. Friend; P. L. BurnおよびA. B. Holmes, Nature 1990, 347, 539. R. H. Friend; R. W. Gymer; A. B. Holmes; J. H. Burroughes; R. N. Marks; C. Taliani; D. D. C. Bradley; D. A. Dossantos; J. L. Bredas; M. LogdlundおよびW. R. Salaneck, Nature 1999, 397, 121.] や、有機レーザ [F. Hide; M. A. Diaz-Garcia; B. J. SchwartzおよびA. J. Heeger, Acc. Chem. Res. 1997, 30, 430.]、有機薄膜トランジスタ [F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, Science, 1994, 265, 1684]、および有機フォトダイオードなどがある。

【0003】

有機半導体の一適用例は、アクティブなフラットパネル (active flat-panel) ディスプレイとして、または有機発光デバイス (OLED) としてである。そのようなデバイスには数多くの独特の特徴があり、従来のフラットパネルディスプレイデバイスよりも視角が広い ($>160^\circ$)、より薄くより軽くより広くよりフレキシブルなディスプレイモジュールにすることが可能な低価格でフルカラーのアクティブディスプレイが含まれる。これら全ての特徴は、現在のLCDディスプレイに代わる競争力の高い代替例になり得ることを示している。そのようなデバイスは、2つの電極の間に挟まれた、1層または何層かの半導体有機層からなる。電場をかけると、カソードによって、隣接する分子の最低非占有分子軌道 (LUMO) に電子が注入され、アノードによって、最高占有分子軌道 (HOMO) に正孔が注入される。電子と正孔の再結合の結果、一重項励起子と呼ばれる励起状態が形成され、発光性材料 (emissive material) のエネルギーバンドギャップに相当する光の発光によって基底状態に戻る。発光性材料の選択は、発光の色に影響を及ぼす可能性があるだけでなく、発光効率 (注入された電子当たりの光子数) と発光輝度および寿命にも影響を及ぼす可能性がある。実用的なディスプレイの適用例で、色純度、発光効率、輝度、および寿命は重要なパラメータである。

【0004】

ここ2~3年で、様々な有機半導体材料が開発されてきた [Y. Sato, Semiconductors & Semimetals, 2000, 64, 209; A. Kraft; A. C. GrimsdaleおよびA. B. Holmes, Angew. Chem.-Int. Ed. In Engl. 1998, 37, 402; Li, X.-C., Moratti, S. C.; In Photonic Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications; Wise, D. L.; Wnek, G. E.; Trantolo, D. J.; Cooper, T. M.; Gresser, J. D.; Eds.: Marcel Dekker, Inc.: New York, Chapter 10, 1998, p. 335]。有機発光化合物 (小さい分子化合物またはポリマー) を使用した数多くのプロトタイプのOLEDディスプレイモジュールが実際に使用されている。しかし、技術的な集積化が難しく、発光性材料および電荷移動材料を含む現行の有機半導体材料の全体的な性能も原因となって、ごく限られたOLED商品しか市場に出ていない。したがって当技術分野では、高性能の発光、優れた安定性、および良好な寿命を兼ね備えた性質を示す新しい材料を開発することが求め

られている。

【0005】

近年、有機発光デバイスなどの光電子デバイスに使用される新しい有機材料を探し求めることは、非常に活発に行われる分野になってきた。この分野には、強力な発光および良好な加工性を示す有機半導体および有機ポリマー材料に関する研究が含まれる。ほとんどの研究者は、コアの発色団および／またはポリマーの骨格の構造とを様々に変化させ、また溶解性、電荷注入能力、またはその他の加工機能性のため結合を変更することに焦点を当てている。これらの方法は、高度な技術を要する化学合成と結びつけられた、革新的な分子設計を必要とし、望ましくない生成物をふるい落とすために時間がかかり費用もかかる方法である。

10

【0006】

本発明の1つの目的は、プロトンを共役発色団のジュウテリウム（重水素：deuterium）原子で置き換えることによって、既知の、また新規な光電子物質を化学的に変化させる独自の有効な手法を提供することである。本発明の別の目的は、発光デバイスなどの光電子デバイスに利用するために、ジュウテリウム原子を含有する新しい有機発光材料を設計し合成する方法を提供することである。本発明のさらに別の目的は、輝度をより高くし熱安定性をより良好にすることによって、OLED性能を改善することである。

【0007】

（発明の概要）

本発明は、光電子デバイスで使用されるジュウテリウム化された（deuterated）半導体有機化合物、およびそのようなジュウテリウム化された化合物を調整するプロセスに関する。本発明の範囲に含まれる1つのプロセスで、既知の、また新規な有機半導体化合物は、炭素原子に共有結合している1個または複数の水素原子をジュウテリウム原子に置き換えることによって、ジュウテリウム化される。

20

【0008】

ジュウテリウムは水素の非発光性同位体であり、その原子質量が2倍であることから重水素とも呼ばれる。水素とジュウテリウムの違いによる化学的影響はかなり小さいが、これら同位体同士の質量の相違に起因する重要な物理的影響がある。このより重い同位体であるジュウテリウムはポテンシャル井戸のより低い位置に存在するため、水素よりも低いゼロ点エネルギーと振動周波数と、より小さい振幅とを有する。ポテンシャル井戸の非対称性により、ジュウテリウムを含むものの結合の長さおよび結合角は、水素を含むものとは異なっている。C-D伸縮および曲げ運動の振幅は、C-Hに関するより小さいことが観察されるが、これは、Hの場合よりもDの場合のほうがファンデルワールス半径が小さいことによって、最も良く説明される。より高い蛍光量子収量を理論的に予測するために、ジュウテリウム化した系における弱い振動電子状態の結合（vibronic coupling）が使用されてきた[A. L. BurinおよびM. A. Ratner、J. Chem. Phys.、1998、109、6092]。分光学的研究によれば、ジュウテリウム化されたフェナントレンは、その芳香族分子よりも小さい非発光性三重項速度定数を有することが示されている[S. M. Ramasamy、R. J. Hurtubise、Appl. Spectroscopy、1996、50（9）、1140]。

30

40

【0009】

ジュウテリウムが、水素に対する見掛けの電子供与誘導置換基として働くことも見いだされた。同位体効果は、電荷注入能力の高い新しい発光物質の設計に応用し得る。さらにC-D結合は、結合伸縮ポテンシャルが非調和性である結果として、C-H結合よりも短いことが知られている[M. L. AllingerおよびH. L. Flanagan、J. Computational Chem. 1983、4（3）、399]。これは、炭素-ジュウテリウムの化学結合が炭素-水素化学結合よりもより強く、より安定で、よりゆっくりと反応することを意味し、その結果ジュウテリウム化された有機系の熱安定性はより良好になり、光電子デバイスでの寿命がより長くなる。ジュウテリウム化された発光物質は、非発光性の三重項速度がより低い結果として、そのエレクトロルミネセンス量子収

50

量がより高くなる可能性もある。

【0010】

従来技術では、ジュウテリウム化された炭化水素潤滑剤は、通常の炭化水素潤滑剤よりも良好に酸化防止を行い、かつ安定性が高い〔米国特許第4, 134, 843号〕。ジュウテリウム化されたポリマーは、光損失の減衰量が低い光ファイバに使用されてきた〔米国再発行特許第031, 868号〕。ジュウテリウム化された薬剤または薬物は、薬物の効能および作用を高めることができる〔米国特許第4, 898, 855号および米国特許第5, 846, 514号〕。ジュウテリウムで処理した半導体デバイスが開示されており〔米国特許第5, 872, 387号〕、この場合、無機半導体デバイスの劣化は、ジュウテリウムのパッシベーション (passivation) を使用することによって低減し、 SiO_2/Si の界面にジュウテリウムを取り込むことによって、CMOSトランジスタのホットキャリア信頼性が向上することが報告されている〔J. Lee、K. Cheng 他、IEEE Electron Device Letters、2000、21(5)、221〕。水素で処理した通常のデバイスに比べ、ジュウテリウムで処理したデバイスは、その寿命が著しく改善される(90倍)。

10

【0011】

本発明の範囲内に含まれるジュウテリウム化された有機半導体材料は、発光物質であることが好ましい。本明細書で発光 (luminescence) は、蛍光 (一重項発光) または燐光 (三重項発光) を意味する。ジュウテリウム化された有機半導体材料は、電荷注入 (電子注入または正孔注入) 特性、正孔ブロッキング特性、または励起子ブロッキング特性を有し得る。本明細書で使用する正孔ブロッキング特性 (hole blocking property) とは、半導体材料によって、正孔ではなく電子を移送することが可能になることを意味する。ある材料について、その正孔輸送に関する移動度が低く ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)、またはそのHOMO (最高占有分子軌道) レベルが高い場合、その材料は通常、正孔ブロッキング特性を有する。本明細書で使用する励起子ブロッキング特性 (exciton blocking property) とは、励起子を容易に輸送しない別の材料層 (通常は非発光性層) を使用することによって、励起子が発光性層に閉じ込められることを意味する。

20

【0012】

ジュウテリウム化された有機半導体材料は、強力なエネルギー移動性を有することが好ましい。本明細書で使用するエネルギー移動は、より高いエネルギーの一重項がより低いエネルギーの一重項に移動するフォルスタ (Forster) プロセスを含む。一例は、赤色発光材料 (ゲスト) がドーブされた青色発光ポリマー (ホスト) である〔T. Virgili 他、Adv. Mater.、2000、12(1)、58により報告された、テトラフェニルポルフィリンをドーブしたポリフルオレンなど〕。ドーピングレベルは通常0.1~15%であるが、90%を超えるエネルギーが赤色発光層に移動することになり、したがって、青色光よりも赤色光が放射される。本明細書で使用するエネルギー移動は、一重項エネルギーが三重項に移動し、したがって燐光が生ずるシステム間移動も含む。一例は、電場燐光 (electrophosphorescence) が生じるように希土類金属錯体がドーブされた黄色発光ポリマーである〔M. D. McGehee 他、Adv. Mater.、1999、11(16)、1349; Appl. Phys. Lett.、1999、75、4〕。この三重項発光は、三重項の最大確率が75%であるので、潜在的に非常に高い量子効率を得ることができる。

30

40

【0013】

ジュウテリウム化された有機半導体材料は、ジュウテリウム化されていない物質に比べ、発光のためにより多くの一重項エネルギー状態を生成することが好ましい。ほとんどの有機蛍光物質では、電気励起での最大一重項生成確率は約25%である。ジュウテリウム化された物質はその三重項生成速度が遅いので、電場蛍光 (electrofluorescence) の限界を超えることができる。したがってジュウテリウム化された物質は、潜在的な一重項生成が25%を超える状態で、ジュウテリウム化されていない物質よりも

50

多くの一重項を効率的に生成することができる。

【0014】

(発明の詳細な説明)

現在市場に出ている事実上全ての有機発光物質は、分子質量が1の水素原子を含有する。本発明によれば、共役発色団または共役ポリマーの1個または複数の水素原子がジウテリウム化される。分子質量がより大きくなると、共役発光物質の光学的性質および電子的性質が変化して改善される。ジウテリウム化された有機半導体の性能は向上し、例えばそのジウテリウム化されていない類似体よりも蛍光収率が高くなり、より安定する。

【0015】

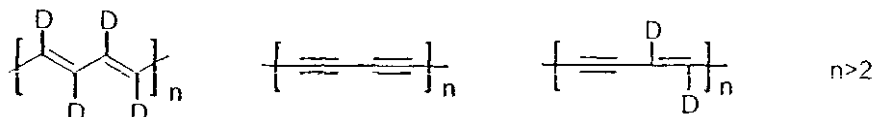
光電子適用例、特に発光デバイスの適用例に有用な共役発色団を形成するために使用されることができる、いくつかのジウテリウム化された構造または構造の組合せがある。

【0016】

1. 本明細書で使用する共役発色団は、少なくとも5個の共役結合を有する直線状共役有機化合物またはポリマーを含み、この共役結合に結合しているプロトンは、部分的にまたは完全にジウテリウム化される。このカテゴリーの共役発色団化合物の典型的な骨格の例は、スキーム1のように記述することができる。

【0017】

【化1】



スキーム1. 線状共役有機化合物およびポリマー

【0018】

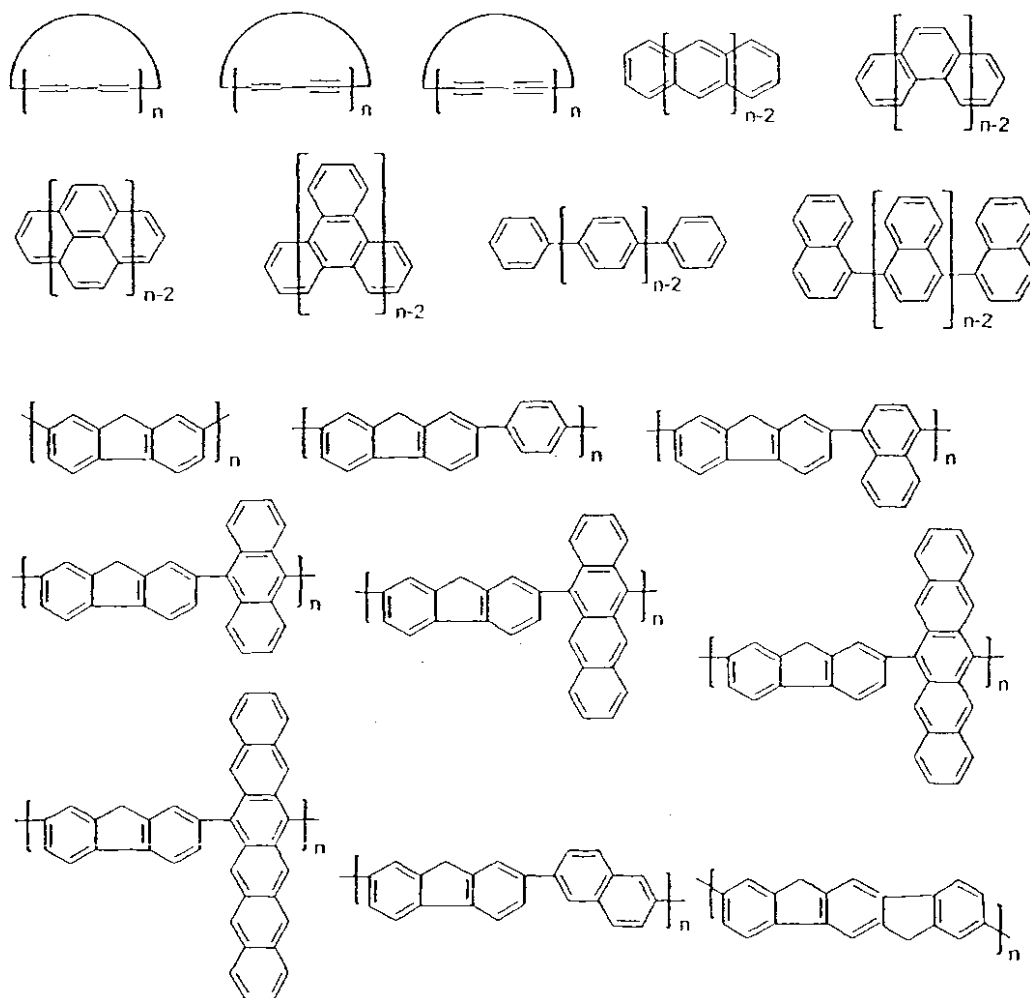
部分的にジウテリウム化される場合、スキーム1における化合物またはポリマーのジウテリウム化されていないサイトは、水素原子；F、Cl、Brなどのハロゲン；アルキル、アルコキシル、チオール、シリル；フェニルやナフタレンなどの芳香環；またはチオフェンやピリジン、キノリンなどの複素芳香環に結合することができる。

【0019】

2. 本明細書で使用する共役発色団は、少なくとも5個の共役結合を有する共役有機化合物またはポリマーを形成する、環、縮合環、およびこれらの組合せも含み、この共役結合に結合しているプロトンは、部分的にまたは完全にジウテリウム化されている。このカテゴリーの共役有機化合物の典型的な骨格の例は、以下のスキーム2のように記述することができる。スキーム2の化合物の芳香環に結合するプロトンは、部分的にまたは完全にジウテリウム化されるべきである。部分的にジウテリウム化される場合、ジウテリウム化されていないサイトは、水素原子；F、Cl、Brなどのハロゲン；アルキル、アルコキシル、チオール、シリル；フェニルやナフタレンなどの芳香環；またはチオフェンやピリジン、キノリンなどの複素芳香環に結合することができる。

【0020】

【化2】



スキーム 2. 環および縮合環の組合せ

【0021】

3. 本明細書で使用する共役発色団は、少なくとも5個の共役結合を有する共役有機化合物またはポリマーを形成する複素環、縮合複素環、およびこれらの組合せも含み、この共役結合に結合しているプロトンは、部分的にまたは完全にジュウテリウム化される。このカテゴリーの共役有機化合物の典型的な骨格の例は、以下のスキーム3のように記述することができる。スキーム3の化合物の複素環に結合するプロトンは、部分的にまたは完全にジュウテリウム化すべきである。部分的にジュウテリウム化される場合、ジュウテリウム化されていないサイトは、水素原子；F、Cl、Brなどのハロゲン；アルキル、アルコキシル、チオール、シシル；フェニルやナフタレンなどの芳香環；またはチオフェンやピリジン、キノリンなどの複素芳香環に結合することができる。

【0022】

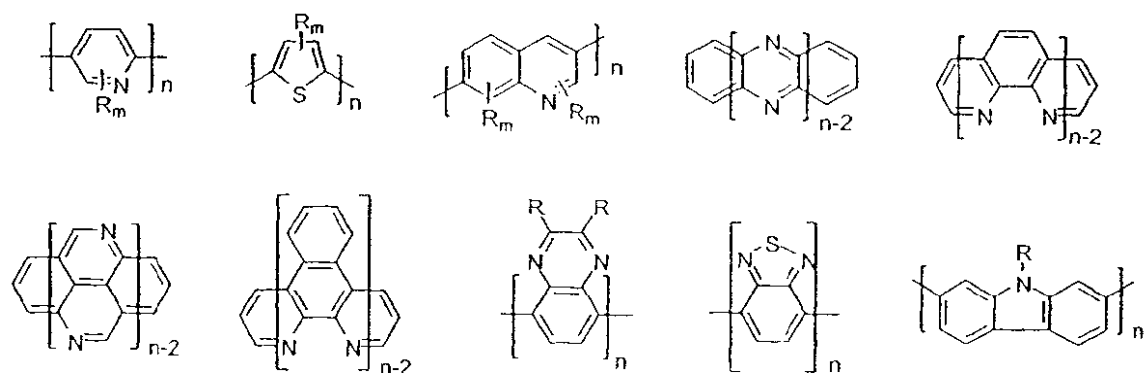
【化3】

10

20

30

40



10

スキーム 3. 複素環／縮合環の、複素環式組合せ

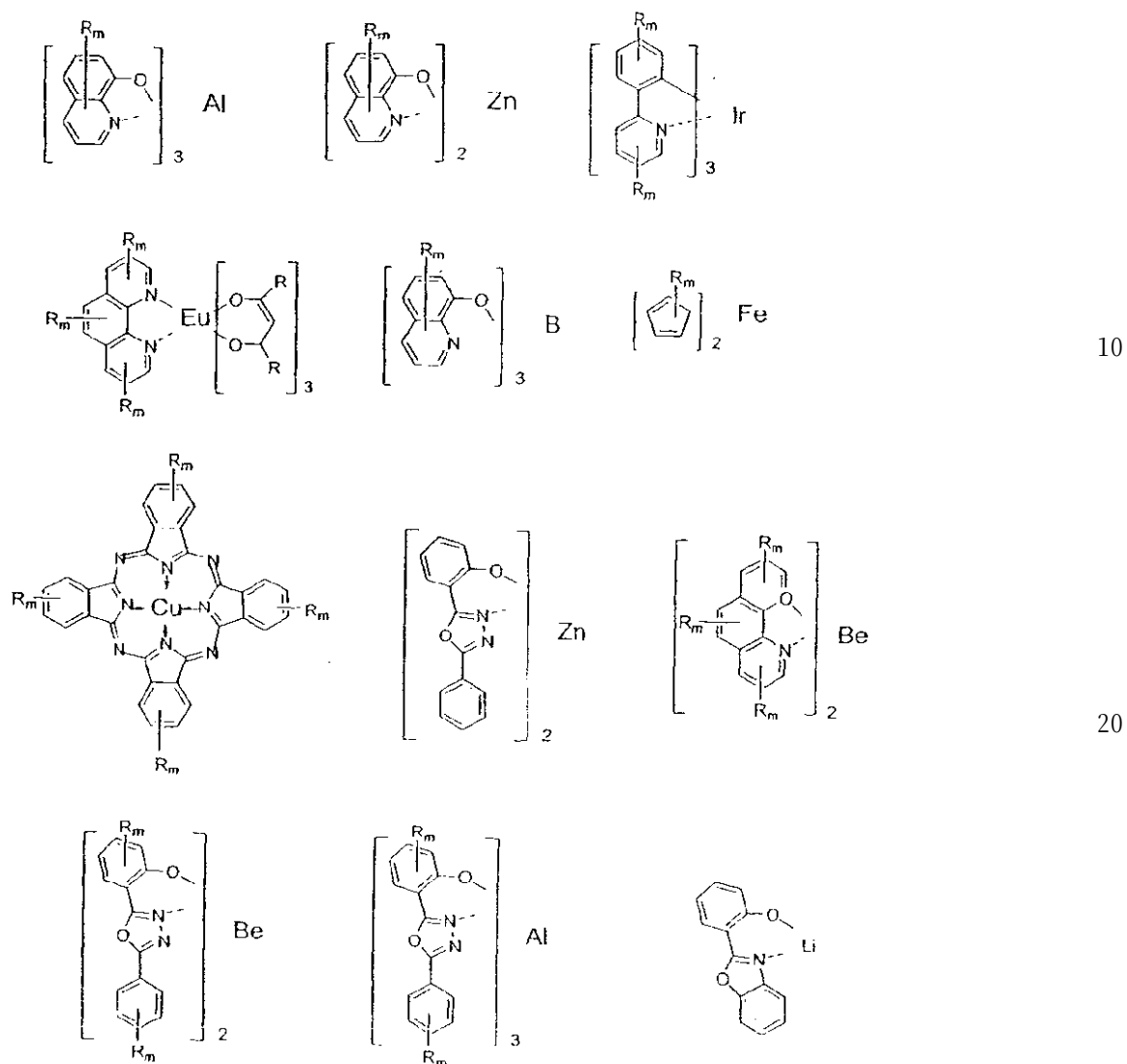
【0023】

4. 本明細書で使用する共役発色団は、式 $C_A M_B$ の金属キレート化合物または有機金属化合物も含み、ただし C はカテゴリー 1、2、または 3 から選択された発色団を示し、 M は Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Ti 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Fe 、 Ru 、 Os 、 Co 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 N 、 P から選択された金属を示し、 A および B は 1～10 の数を示し、好ましくは 1～4 である。スキーム 4 の化合物の発色団物質に結合するプロトンは、部分的にまたは完全にジウテリウム化されるべきである。このカテゴリーの化合物の例をスキーム 4 に示す。部分的にジウテリウム化される場合、ジウテリウム化されていないサイトは、水素原子； F 、 Cl 、 Br などのハロゲン；アルキル、アルコキシル、チオール、シリル；フェニルやナフタレンなどの芳香環；またはチオフェンやピリジン、キノリンなどの複素芳香環に結合することができる。

20

【0024】

【化 4】



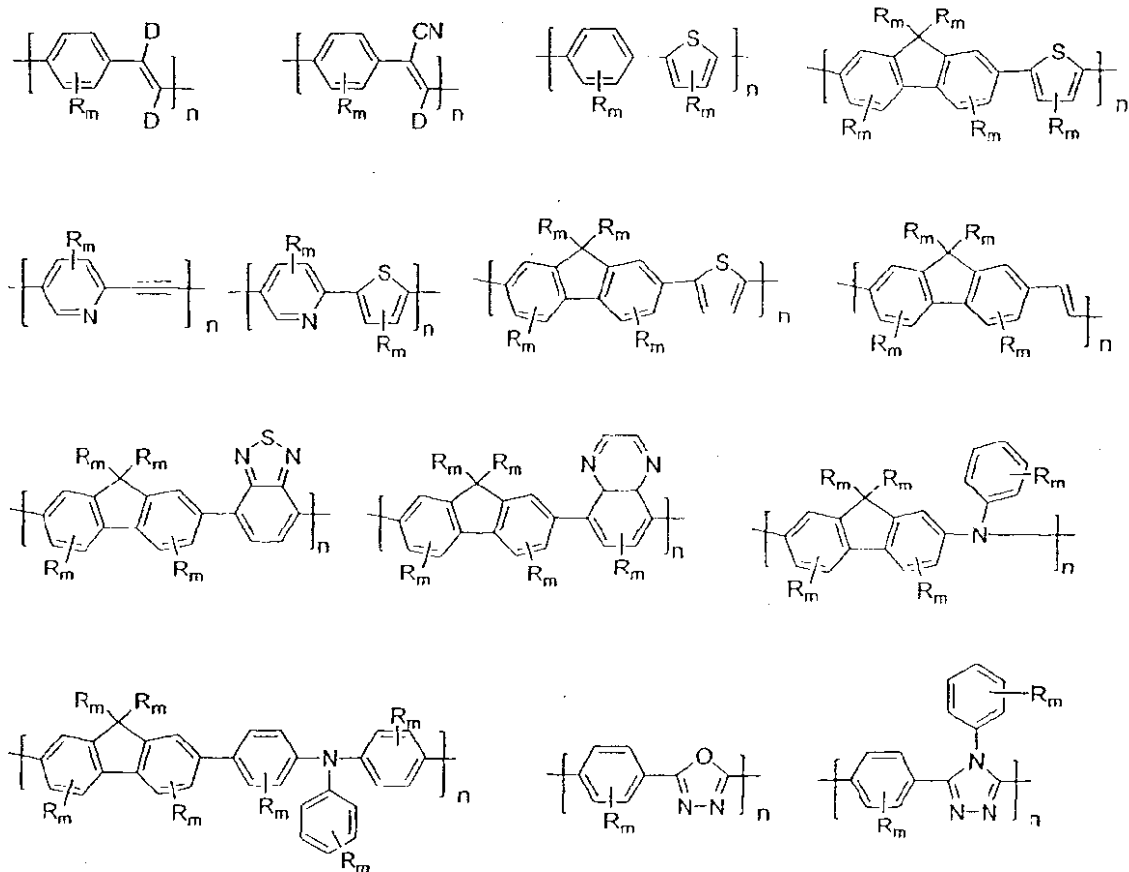
スキーム4. 金属錯体有機金属化合物 (R : D, H, $C_1 \sim C_{30}$ アルキル, $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ, $C_1 \sim C_{30}$ シリル, アリール, ヘテロアリール ; mは1~4)

【0025】

5. 本明細書で使用する共役発色団は、少なくとも5個の共役結合を有する共役有機化合物またはポリマーを形成するための、上記カテゴリー1、2、3、および4で開示した化合物の組合せも含み、この共役結合に結合しているプロトンは、部分的にまたは完全にジウテリウム化される。このカテゴリーの化合物に含まれる化合物の2、3の例を、スキーム5に示す。部分的にジウテリウム化される場合、ジウテリウム化されていないサイトは、水素原子；F、Cl、Brなどのハロゲン；アルキル、アルコキシ、チオール、シリル；フェニルやナフタレンなどの芳香環；またはチオフェンやピリジン、キノリンなどの複素芳香環に結合することができる。

【0026】

【化5】



10

20

スキーム 5. ジュウテリウム置換基を有する有機半導体化合物およびポリマー (R : D、H、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシル、フェニル、チエニル、ピリジル、 $C_1 \sim C_{30}$ シリル、アリール、ヘテロアリール ; mは1~4)

【0027】

本発明は、前述のジュウテリウム化された共役半導体化合物およびポリマーを含む有機電子デバイスも対象とする。そのようなデバイスは一般に、1対の電極に結合した少なくとも1層のジュウテリウム化された共役化合物またはポリマーの薄膜を含む。共役半導体材料の追加の薄膜を使用することができる。そのような場合、1層の薄膜は電子輸送を促進するよう構成され、第2の薄膜は、正孔輸送が促進されるよう調整することができる。有機電子デバイスを複数の共役半導体化合物またはポリマーの薄膜で製作する場合、それらの薄膜は、第1の電極と第2の電極の間で電子と正孔のバランスのとれた輸送が促進されるよう調整することが好ましい。典型的な有機電子デバイスは、LED、薄膜トランジスタ、光太陽電池、電気化学発光ディスプレイデバイス、エレクトロクロミックディスプレイデバイス、およびアクティブフラットパネルディスプレイに利用するエレクトロルミネセンスデバイスを含むが、これらに限定するものではない。

30

【0028】

図1は、典型的な単層発光デバイス10の断面構造を示す。LEDデバイス10は、コーティングしているアノード14を有する透明基板12を含む。アノード14とカソード18の間には、ジュウテリウム化された半導体発光ポリマー単層16を成膜する。電位20はアノード14とカソード18を接続する。

40

【0029】

ほとんどの場合、1層または2層の異なる電荷輸送層を使用した2層または多層LEDを製作することができる。電荷輸送層は、電子輸送層または正孔輸送層でよい。個々の層のそれぞれは、厚さが1500nm未満、好ましくは300nm未満のポリマーフィルムまたは有機フィルムでよい。

【0030】

50

図2は、典型的な3層LED30の断面図を示す。図2に示すように、好ましくは透明基板32上のITOであるアノード基板34には、スピニングまたは印刷によって、正孔輸送材料層36をプレコーティングすることができる。典型的な正孔輸送層36は、ポリアニリン、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)(ポリスチレンスルホン酸をドーピングした)、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、または芳香族アミン有機化合物またはポリマーから選択することができるが、これらに限定するものではない。正孔輸送層36の厚さは、好ましくは0.5nm~500nmの間であり、より好ましくは150nm未満である。正孔輸送材料36上には、ジュウテリウム化された半導体発光ポリマー層38を配置する。発光ポリマー層38の製作に使用される溶媒は、その溶媒に正孔輸送層36が溶解しないように、正孔輸送層36に適合するものが選択される。利用される発光ポリマーに応じ、この発光層38は、赤色から黄色、緑色、青色に至るまで様々な色を発することができる。発光層38の厚さは、好ましくは10nm~300nmの間であり、好ましくは50nm~200nmの間である。

10

【0031】

デバイス30は、スピニングまたは印刷により、電子輸送材料層40でさらにコーティングすることができる。典型的な電子輸送層46は、ポリ(芳香族オキサジアゾール)[X.-C.Li他、J.Chem.Soc.Chem.Comm.,p.2211、1995]と、芳香族オキサジアゾール、トリアゾール、キノリンを含有する有機化合物であって、例えば2-tert-ブチルフェニル-5-ビフェニル-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、Alq3から選択することができるが、これらに限定するものではない。蒸発および溶液コーティングを使用することができる。溶液コーティング(スピニングまたは印刷)の場合、発光ポリマー層38、正孔輸送層44、またはアノード42を腐食せず溶解しない、電子輸送溶液またはインクに適した溶媒を選択することが、やはり重要である。架橋能力を備えた発光インクとして配合された発光ポリマーを使用することができる。好ましい実施形態で、架橋プロセスは、インク付けアノード基板に紫外線を照射しまたは穏やかに熱処理する(300℃未満)ことによって、実施することができる。

20

【0032】

カソード金属42は、熱真空蒸着またはスパッタリングによって成膜(deposit)することができる。現在好ましいカソード金属は、アルミニウム、カルシウム、およびマグネシウムである。カソード層42の厚さは、好ましくは0.5nm~5000nmの間であり、好ましくは50nmよりも厚い。電位44は、アノード34とカソード42を接続する。

30

【0033】

(実施例)

以下の実施例は、本発明の範囲に包含される様々な実施形態を示すために提示される。これらは単なる例として示すものであり、以下の実施例は、本発明により調製することができる本発明の実施形態の、包括的なまたは余すところのない数多くのタイプを示すものではないことが理解されよう。

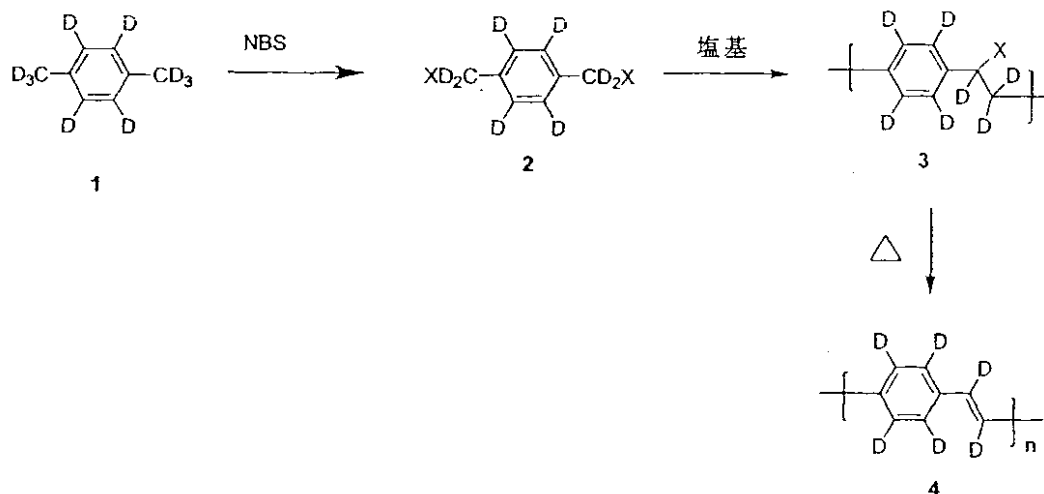
40

【0034】

実施例1：プロモ前駆体経路を経た、ジュウテリウムを有する緑色発光ポリ(フェニレンビニレン)

【0035】

【化6】



ジュウテリウム化された1，4-ビスプロモメチルーベンゼン2の合成：ジュウテリウム化されたキシレン-d10（1.644 g、14.14 mmol）とN-ブロモスクシンイミド（NBS）（5.6 g、28.99 mmol）を、室温で四塩化炭素（15 mL）に溶解した。3回脱気した後、混合物をIRランプで加熱し、光の照射を使用して還流した。6時間反応させて、室温まで下げた。濾過した後、固体をジクロロメタンで洗浄し（3×30 mL）、溶液部分を収集した。溶媒を蒸発させるとオイル生成物が得られ、これを、ヘキサンと、酢酸エチル／ヘキサンの混合物（1：10、v/v）を使用してエチルシリカフラッシュカラムによって精製した結果、白色固体2（1.87 g、49%）が得られた。Rf = 0.46（EtOAc／ヘキサン、1：3、v/v）。

【0036】

ブロモ前駆体ジュウテリウム化されたPPV3の合成：ジュウテリウム化された1，4-ビスプロモメチルーベンゼン2（0.8 g、2.941 mmol）を無水テトラヒドロフラン（7 mL）に溶解し、脱気した。この溶液を、氷浴を使用して0℃まで下げた。この溶液に、カリウムtert-ブトキシド（2.94 mL、THFに溶かして1.0 M、2.94 mmol）を1滴ずつ添加した。この添加を20分以内で終了し、淡黄色の溶液を0℃で4時間攪拌した。この溶液をメタノール（100 mL）中に注いだ結果、前駆体ポリマー沈殿が得られた（58%）。

【0037】

ブロモ前駆体3を介したジュウテリウム化されたPPV4の発光薄膜：黄色ポリマー3はTHFに溶かすことができ、3の薄いポリマーフィルムはガラス基板上に流延することができる。緑色発光ポリマー4は、3を窒素中または真空中で4時間、160℃で熱処理することにより得ることができる。

【0038】

実施例2：スルホニウム前駆体経路を経た、ジュウテリウム置換基を有する緑色発光ポリ（フェニレンビニレン）

【0039】

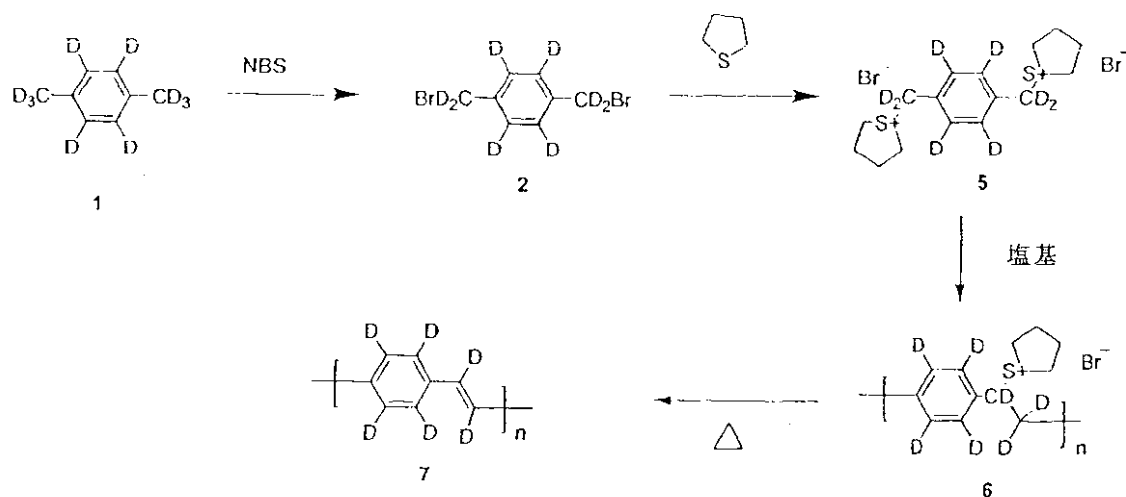
【化7】

10

20

30

40



スルホニウムモノマー 5 の合成：ジウテリウム化された 1，4-ビスプロモメチルベンゼン 2（1.0 g、3.676 mmol）とテトラヒドロチオフェン（1.62 g、18.5 mmol）を無水メタノール（12 mL）に溶解し、その混合物を 50℃ に加熱した。窒素中で 16 時間反応させた。溶媒を真空中で蒸発させた結果、白色のスラリーが得られ、これを無水クロロホルムで洗浄した（1×8 mL）。ページュの粉末を、真空中で 0℃ で乾燥した結果、スルホニウムモノマー 5 が得られた（1.2 g、68%）。

【0040】

スルホニウム前駆体ジウテリウム化された P P V 6 の合成：スルホニウムモノマー 5（1.1 g、2.30 mmol）を、0℃ でメタノール（8 mL）に溶解した。この混合物を脱気し、その後、水酸化ナトリウムを添加した（5.6 mL、水に溶かして 0.4 N、2.25 mmol）。NaOH の添加は 15 分以内で終了した。0℃ で 2 時間反応させた後、透析チューブ（Lancaster）を使用して、無色の溶液を、脱気した水に対して透析し、それによってオリゴマーと無機化学種を除去した。透析プロセスをさらに 2 回繰り返し、最終の透析は、メタノールに対して行った。得られたポリマー 6 の収率は 60% であり、ポリマー薄膜の調製が容易である。

【0041】

スルホニウム前駆体 6 を介したジウテリウム化された P P V 7 の発光薄膜：スルホニウムポリマー 6 は水およびメタノールに溶解し、0℃ で安定である。ポリマー 6 は、通常、濃度が 1% のメタノールと水の混合溶液中で得られ、これはガラス基板上での薄膜の形成が容易である。緑色発光ポリマー 7 は、6 を窒素中または真空中で 4 時間、160℃ で熱処理することにより得ることができる。

【0042】

ポリマー 6 を 7 に変換すると、その共役結合の長さが増大するが、これは UV-可視領域分光法により示される。図 3 は、この変換による UV スペクトルの変化を示し、バンドギャップが 3.42 eV から 2.45 eV に変化したことが示されている。変換後、ポリマー 7 は図 4 に示すように、550 nm に位置する PL ピークで緑色の蛍光を発する。

【0043】

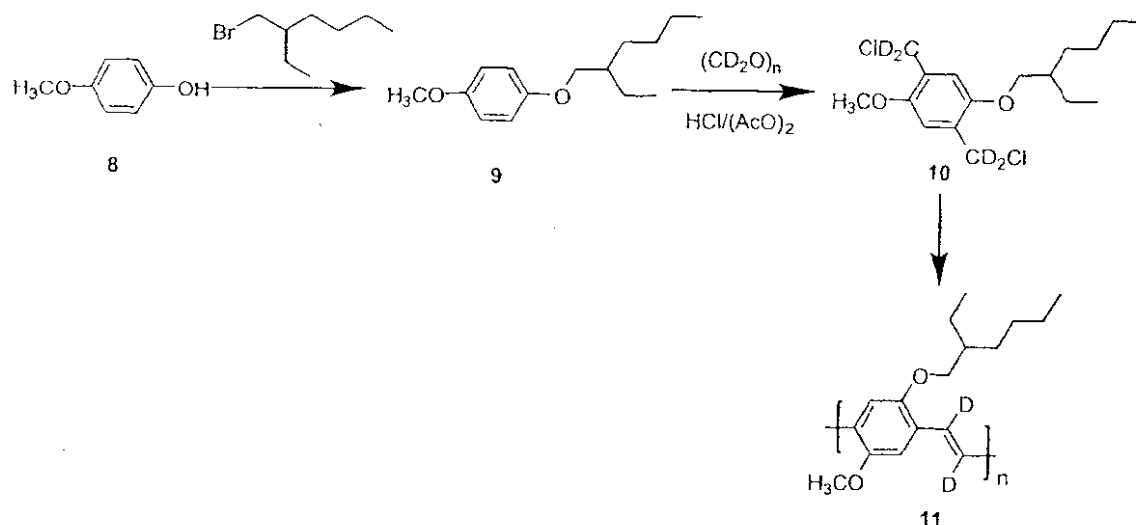
実施例 3：スルホニウム前駆体を介した通常の P P V ポリマー合成（比較用） 実施例 2 に示したものと同様の手順に従い、モノマーの重合によって（Aldrich）、通常の P P V 前駆体を得た。通常の P P V ポリマーは、D-P P V に非常に類似した光学的性質および電子的性質を有する。フォトルミネセンス（PL）量子効率の比較測定によれば、通常の P P V フィルムに関する絶対 PL 量子効率は 25% であり、一方、D-P P V に関する絶対 PL 量子効率は 30% であった。したがって、ジウテリウム化された P P V フォトルミネセンス量子効率と通常の P P V のフォトルミネセンス量子効率を比較すると、D P P V / P P V = 1.2 であったが、これはジウテリウム化された P P V の光ルミネッセンスが通常の P P V よりも明るいことを意味する。

【0044】

実施例4：赤色発光部分ジュウテリウム化されたポリ（2-メトキシ-5-エチルヘキシルオキシフェニレンビニレン）（部分ジュウテリウム化されたMEH-PPV）

【0045】

【化8】



1-（2-エチルヘキシルオキシ）-4-メトキシベンゼン9の合成：4-メトキシフェノール（24.8 g、200 mmol）と水酸化ナトリウムペレット（8.8 g、220.0 mmol）を、凝縮器および隔壁を備えた500 mLの二口フラスコに投入した。このフラスコの脱気を3回行った後、環状チューブを介して無水メタノール（150 mL）を添加した。溶液は、攪拌している間に熱くなった。これを加熱して20分間還流し、次いで室温まで下げた。次いで2-エチルヘキシルブロミド（39 mL、220 mmol）を、シリンジを用いて室温で1滴ずつ添加した（15分）。混合物を加熱して20時間加熱した。蒸留によりメタノールを除去し、次いで150 mLのエーテルを添加した。脱イオン水（100 mL）を添加して無機塩を溶解した。水相をエーテルで洗浄し（3×50 mL）、エーテルが混ざった部分をブラインで洗浄し（2×50 mL）、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させてエーテルを除去した。得られたオイルを分別蒸留して未反応のエチルヘキシルブロミドを除去し、最終生成物を、透明なオイル（35.8 g、76%）として、130～135℃（2 mmHg）の画分中に収集した。

【0046】

1, 4-ビスクロロメチル-d4-2-（2-エチルヘキシルオキシ）-5-メトキシベンゼン10の合成：1-（2-エチルヘキシルオキシ）-4-メトキシベンゼン9（5.9 g、24.97 mmol）とパラホルムアルデヒド-d2を、100 mLの二口フラスコに投入し、ポンプ吸引／窒素導入口によって脱気した（3回）。塩酸（37%、11.2 mL、500 mmol）をシリンジで添加した。室温で攪拌する間、無水酢酸を1滴ずつ添加して、反応温度が高くなりすぎないように制御した。無水酢酸の添加は30分以内で終了した。次いで混合物を、攪拌しながら窒素中で75℃に加熱した。8時間反応させた後、この混合物を水（200 mL）中に注ぎ、水相を酢酸エチルで抽出した（3×80 mL）。合わせた有機相をブラインで洗浄し（2×50 mL）、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。有機溶媒を蒸発させることにより、粗製スラリーが得られ、これを、ヘキサンと酢酸エチル／ヘキサン混合物（10%～20%）を使用してシリカフラッシュカラムで精製した結果、生成物が得られた（45%）。Rf=0.66（EtOAc／ヘキサン、1／3、v／v）。

【0047】

ビニル上にジュウテリウム置換基を有するポリ（2-メトキシ-5-エチルヘキシルオキシフェニレンビニレン）（部分ジュウテリウム化されたMEH-PPV）11の合成：

1, 4-ビス-クロロメチル-d 4-2-(2-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-ベンゼン 10 (0.62 g, 1.84 mmol) を、100 mL の二口フラスコに投入し、ポンプ吸引/窒素導入口によって脱気した (3 回)。無水テトラヒドロフラン (60 mL) を添加して、モノマーを溶解した。カリウム *tert*-ブトキシド溶液 (11.0 mL、THF に溶かして 1.0 M、11.0 mmol) を 1 滴ずつ、攪拌中の溶液に 20 分以内で添加した。無色の溶液が赤色になり、粘性を帯びてきた。暗い状態で 18 時間、窒素中で反応させた。この粘性溶液をメタノール (300 mL) 中に注いだ結果、赤色沈殿が得られ、この沈殿を、クロロホルムをメタノールに溶かした溶液から繰り返し (さらに 2 回) 沈殿することによって精製した。赤色ポリマーが、収率 56% で得られた。

【0048】

部分的にジウテリウム化された MEH-PPV の π - π^* バンドギャップは、図 5 に示すように 2.1 eV であった。このポリマーは、溶液状態および薄膜状態で赤色を発光する。図 5A は、フォトルミネセンススペクトル (400 nm の UV 光で励起) を示し、赤色発光が示される (620 nm 付近に位置する)。

【0049】

実施例 4A: 通常の MEH-PPV (実施例 4 の部分ジウテリウム化された MEH-PPV との比較用):

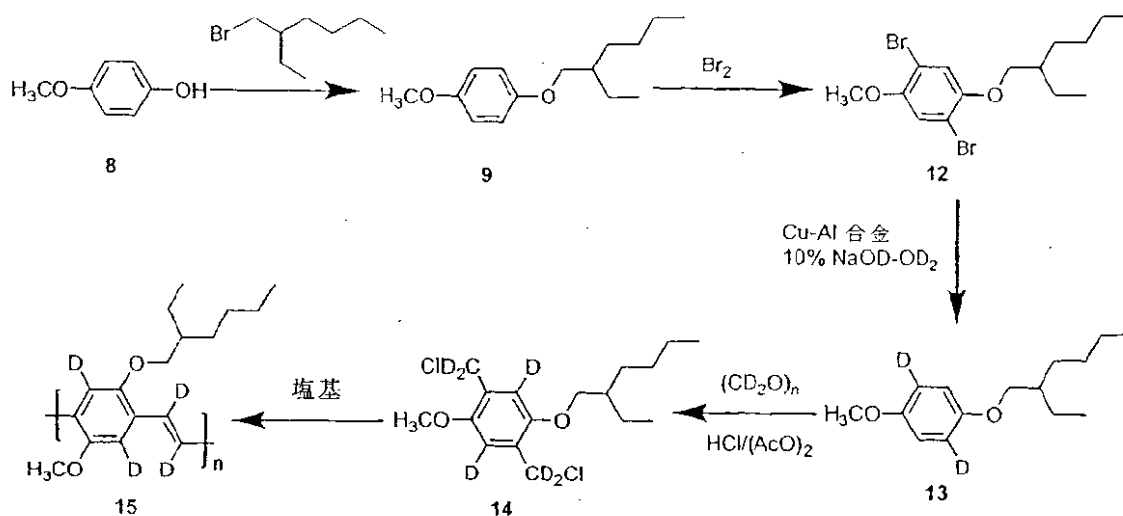
比較のため、部分ジウテリウム化された MEH-PPV (実施例 4 の化合物 11) と通常の MEH-PPV を LED の発光性層中に作り込んだ。デバイスは、図 1 および 2 に関連して既に述べた 2 層構成になるよう製作し、ITO/PEDOT 50 nm/MEH-PPV (120 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) を使用したが、ここで PEDOT は、ポリ (エチルジオキシルチオフェン) (Raytrpn Ink (登録商標)) 正孔注入材料を示す。PEDOT および発光性ポリマー層は、スピンコーティング法によって成膜した。LiF および Al 層は、熱真空蒸着法によって成膜した。発光性層として D-MEH-PPV (11) を使用したデバイスは、通常の MEH-PPV よりも高い効率を示し (図 5B)、より輝度の高い発光を示した (図 5C)。

【0050】

実施例 5: ビニル上およびフェニル上にジウテリウム原子置換基を有する赤色発光 MEH-PPV

【0051】

【化 9】



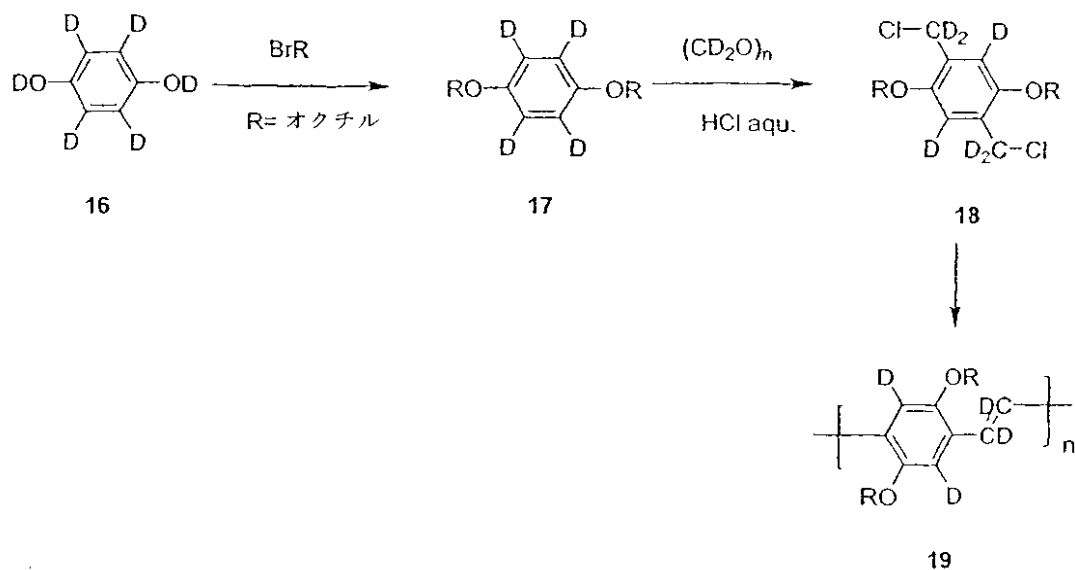
上記合成スキームによれば、実施例 4 で述べたものと同様の化学的手順に従って、赤色発光ジウテリウム化された MEH-PPV 15 が調製される。化合物 13 は、H. Tsuzuki 他、J. Chem. Research、1994、1701~1716 に記載されている化学手順によって調製する。

【0052】

実施例 6：ビニル上およびフェニル上にジウテリウム原子置換基を有する赤色発光ポリ
(2, 5-ジオクチルフェニレンビニレン)

【0053】

【化10】



10

20

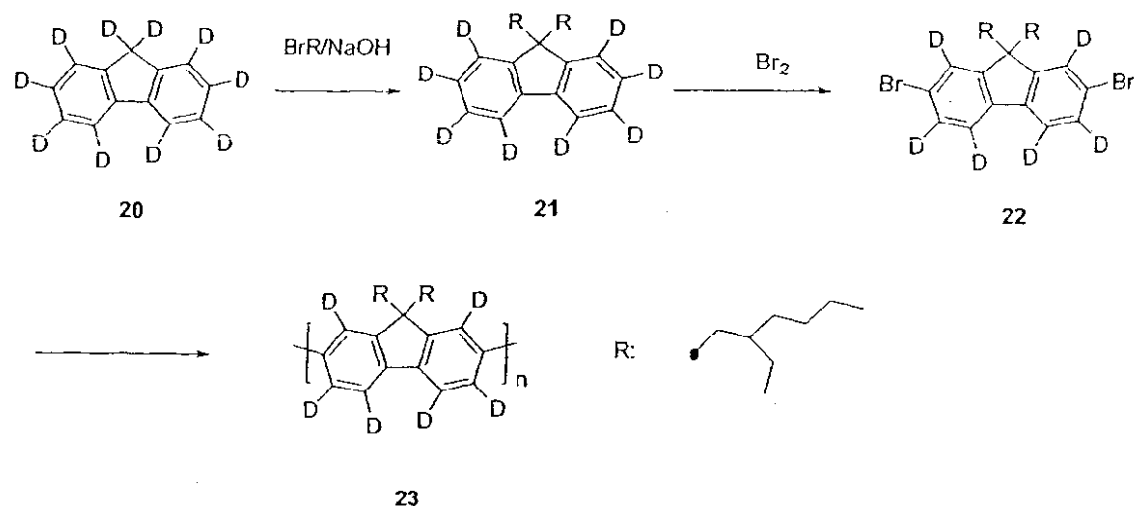
ジウテリウム化された出発化合物 16 を使用することによって、実施例 4 で述べたものと同様の手順による上記スキームに従い、赤色発光ポリ (ジオクチルオシルフェニレンビニレン) 19 を調製することができる。

【0054】

実施例 7：ジウテリウム原子置換基を有する青色発光ポリ (9, 9'-ジオクチルフルオレン)

【0055】

【化11】



30

40

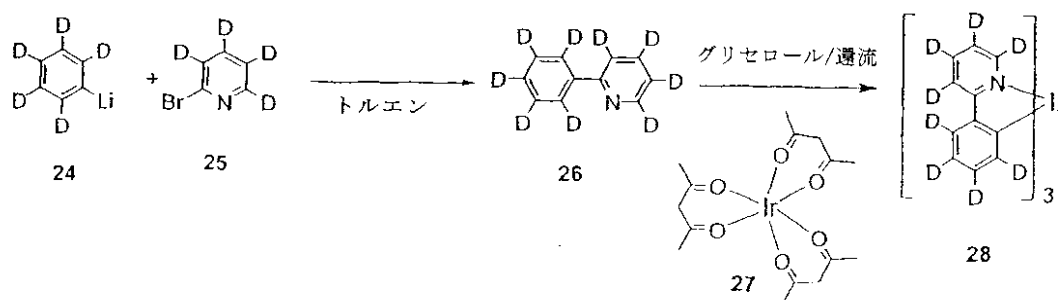
ジウテリウム化されたフルオレン 20 を使用することによって、E. P. Woo 他の特許第 5, 962, 631 合に記載されているものと同様の手順による上記スキームに従い、青色発光ポリ (9, 9'-ジアルキルフルオレン) 23 を調製することができる。

【0056】

実施例 8：ジウテリウム原子を有する燐光ドーパント金属錯体

【0057】

【化12】



ジュウテリウム化された化合物 24 を使用することによって、[M. D. McGhee 他、Adv. Mater. 1999、11 (16)、1349; Appl. Phys. Lett.、1999、75、4] に記載されているものと同様の手順および適用メカニズムによる上記スキーム従い、燐光ドーパント金属錯体 28、ファクトリス (2-フェニルピリジン) イリジウム (Ir (ppy) 3) を調製した。

【0058】

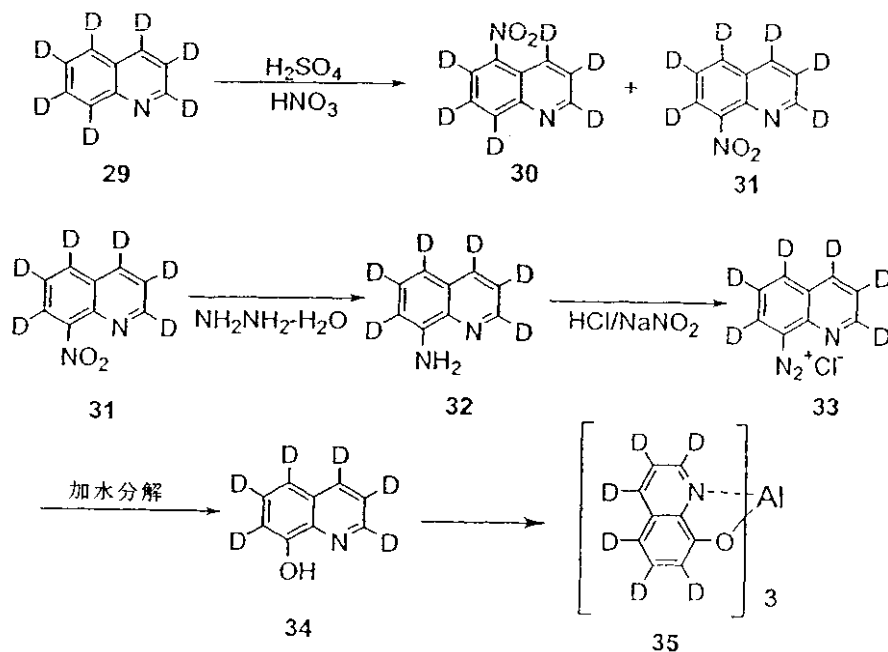
D-9-2-フェニルピリジン 26 は、Organic Syntheses Vol. 2、p. 517 により合成した。化合物の収率は 21% であった。D-24-Ir (ppy) 3 28 は、Inorganic Chemistry、1991、30 (8)、1685 により合成した。この化合物の収率は 19% であった。これらの化合物を $^1\text{H-NMR}$ により確認したが、プロトンに起因するシグナルは見られなかった。D-9-2-フェニルピリジンの親ピーク、164 が MS スペクトル中に観察され、また D-24-Ir (ppy) 3 も親ピークとして 678.7 に見られた。

【0059】

実施例 9：ジュウテリウム化された Alq3：緑色化合物の調製

【0060】

【化13】



ジュウテリウム化されたキノリン 29 を使用することによって、[Kuznetsova、*Complex compounds of metals with some nitrogen containing ligands*、Zhurnal obshchey khimii、vol. XLVI (CVIII)、No. 3、Mar. 1976、pp. 670~675; Hamada 他、*Organic Electroluminescent Devices with 8-Hydroxyquinoline Derivative-Metal Complexes as an Emitt*

er」、Japanese Journal of Applied Physics、vol. 32、Part 2、No. 4A、Apr. 1、1993、pp. L514～L515；Tang他、「Organic electroluminescent diodes」、Applied Physics Letters、vol. 51、No. 12、Sep. 21、1987、pp. 913～915]に記載されているものと同様の手順および適用メカニズムによる上記スキーム従い、緑色発光金属錯体35、ジュウテリウム化されたトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを調製することができる。

【0061】

実施例10：facto-トリス（2-フェニルピリジン）イリジウムIr(ppy)₃のエレクトロルミネセンス（比較用）

ITO/NPD 40nm/CBP+11%Ir(ppy)₃ 20nm/BCP 10nm/Alq3 40nm/LiF 0.75nm/Alのデバイスであって、ただしNPDがN,N'-ビス（ナフチル）-N,N'-ジフェニルベンジジンを示し、CBPがカルバゾールビフェニルを示すものを、Appl. Phys. Lett.、75、4（1999）に記載されているものと同様の手順に従って製作した。各層を真空熱蒸発によって形成し制御した。NPDは正孔輸送層として使用し、CBPはホストとして使用して燐光ドーパント、Ir(ppy)₃を含み、これを発光性層として使用し、BCPは励起子ブロッキング層として使用し、Alq3は電子輸送層として使用し、LiFはカソード改質層として使用し、Alはカソード金属として使用した。明るい緑色発光（電場燐光）が5Vの電圧で観察された。エレクトロルミネセンススペクトルを図6に示す。

【0062】

実施例11：facto-トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム-d8 Ir(ppy)₃-d8のエレクトロルミネセンス

ITO/NPD/CBP+11%Ir(ppy)₃-d8 20nm/BCP 10nm/Alq3 40nm/LiF 0.75nm/Alのデバイスを、実施例10で述べたものと同様の手順に従って製作した。明るい緑色発光（電場燐光）が5Vの電圧で観察された。エレクトロルミネセンススペクトルを図7に示す。

【0063】

図8は、実施例10のデバイス（四角の記号）とジュウテリウムIr(ppy)₃-d8を使用した実施例11のデバイス（円の記号）に関する、量子効率（%、電子当たりの光子数）と電流密度（mA/cm²）との関係を示す。図8によれば、実施例11のデバイスの量子効率は実施例10のデバイスよりも高い。

【0064】

図9は、実施例10のデバイス（四角の記号）とジュウテリウムIr(ppy)₃-d8を使用した実施例11のデバイス（円の記号）に関する、輝度効率（lm/W）と電流密度（mA/cm²）との関係を示す。図9によれば、実施例11のデバイスの輝度効率は実施例10のデバイスよりも高い。

【0065】

本発明は、高い発光強度、優れた安定性、および良好な寿命を示す、新しい有機半導体材料を提供することが理解されよう。これは、共役発色団においてプロトンジュウテリウム原子に置き換えることにより、既知の、また新規な光電子材料に化学的な修正を加えることによって実現される。新しい有機発光材料は、それを発光デバイスも含めた光電子デバイスで利用するために、ジュウテリウム原子を含有するよう設計され合成される。ジュウテリウム化された有機半導体材料で調製されたそのようなOLEDは、ジュウテリウム化されていない有機半導体材料に比べて発光の輝度が高く、かつ熱安定性が良好である。

【0066】

本発明は、その本質的な特徴から逸脱することなく、その他の特定の形で具体化することができる。記述してきた実施形態は、全ての点に関して単なる例示であり、それらに限定するものではないと考えるべきである。したがって本発明の範囲は、前述の説明によってではなく上述の特許請求の範囲によって示される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 典型的な単層発光デバイスを示す断面図である。

【図2】 典型的な3層発光デバイスを示す断面図である。

【図3】 スルホニウムポリマー前駆体および変換された共役ポリマージュウテリウム化されたPPV(D-PPV)のUVスペクトルであって、バンドギャップの変化が3.42 eVから2.45 eVまで変化する状態を示すグラフを示す図である。

【図4】 ジュウテリウム化されたポリマーD-PPVの、紫外線(UV)と可視光によるフォトルミネセンススペクトルを示すグラフを示す図である。

【図5A】 半ジュウテリウム化されたMEH-PPVの、紫外線(UV)スペクトルとフォトルミネセンススペクトル(400 nmのUV光で励起された)を示すグラフを示す図である。

10

【図5B】、

【図5C】 ジュウテリウム化されたMEH-PPVと通常(ジュウテリウム化されていない)のMEH-PPVに関する効率と輝度をそれぞれ比較したグラフを示す図である。

【図6】 ITO/NPD 40 nm/CBP+11%Ir(ppy)₃ 20 nm/BCP 10 nm/Alq₃ 40 nm/LiF 0.75 nm/Alのデバイス構造における、Ir(ppy)₃のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフを示す図である。

【図7】 ITO/NPD 40 nm/CBP+11%Ir(ppy)₃-d8 20 nm/BCP 10 nm/Alq₃ 40 nm/LiF 0.75 nm/Alのデバイス構造における、Ir(ppy)₃-d8のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフを示す図である。

20

【図8】 実施例10のデバイス(四角)と実施例11のデバイス(円)に関する外部量子効率と電流密度との関係を比較したグラフを示す図である。

【図9】 実施例10のデバイス(四角)と実施例11のデバイス(円)に関する輝度効率と電流密度との関係を比較したグラフを示す図である。

【図 1】

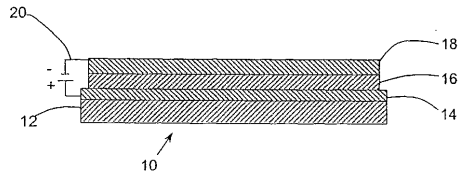


Fig. 1

【図 2】

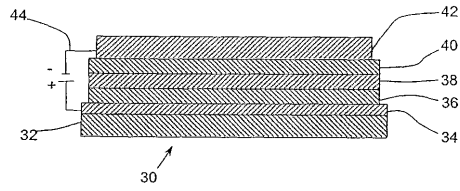


Fig. 2

【図 3】

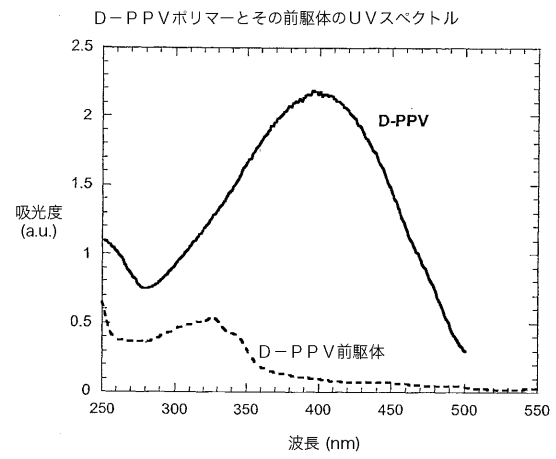


Fig. 3

【図 4】

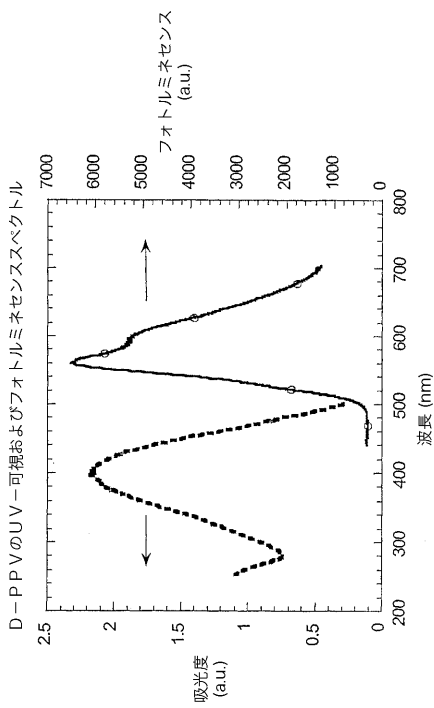


Fig. 4

【図 5 A】

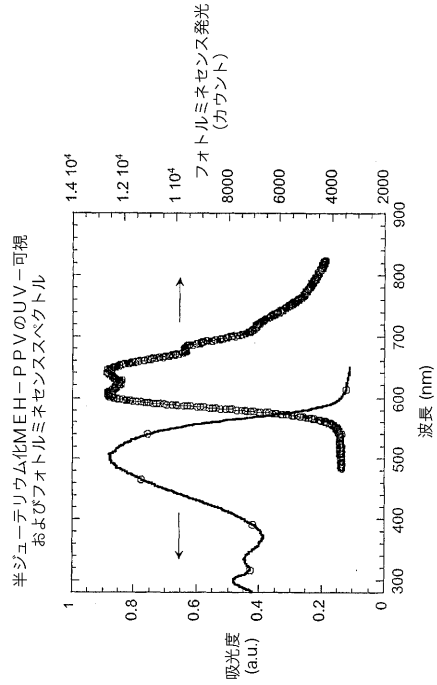


Fig. 5A

【図 5 B】

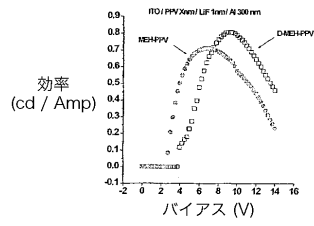


Fig. 5B

【図 5 C】

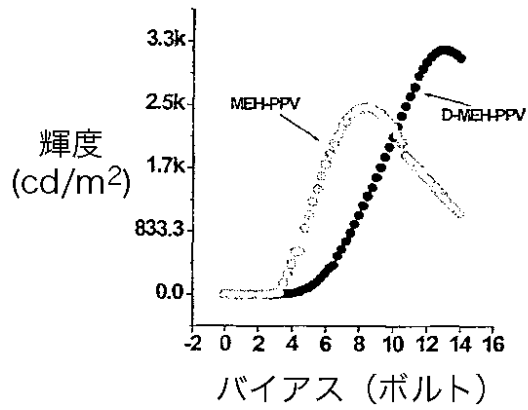


Fig. 5C

【図 6】

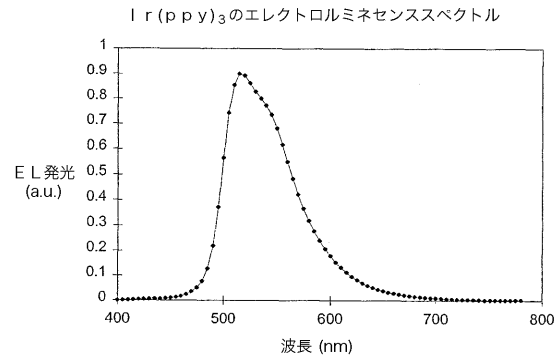


Fig. 6

【図 7】

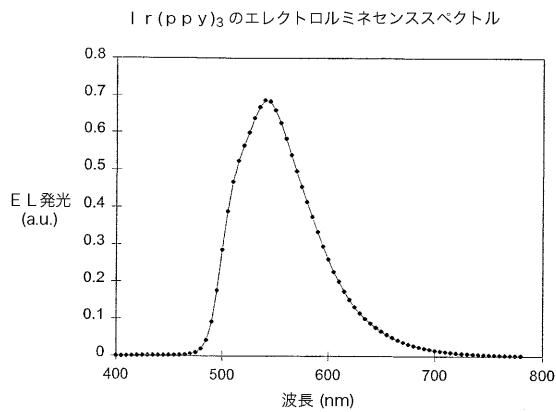


Fig. 7

【図 9】

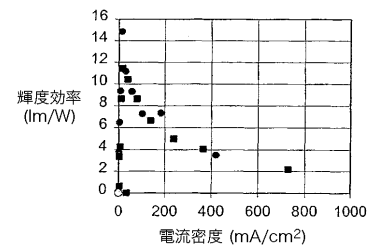


Fig. 9

【図 8】

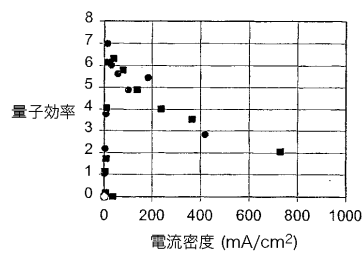


Fig. 8

フロントページの続き

(72)発明者 リ, シャオーチャング, チャールズ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92612 アーバイン, イノベーション ドライブ 1
10, キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド内

(72)発明者 上野 和則
神奈川県海老名市中央3丁目5-3-1001

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開2000-063682 (JP, A)
特開昭58-055910 (JP, A)
特開2001-240854 (JP, A)
Phys.Chem.Chem.Phys.,Vol.2,pp2291-2296,published on the web 11th April 2000
Jpn. J. Appl. Phys.,Vol.38(1999)pp.L403-L405

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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

专利名称(译)	用于光学电子器件的去质子有机半导体化合物		
公开(公告)号	JP4065521B2	公开(公告)日	2008-03-26
申请号	JP2002549032	申请日	2001-12-06
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	リシャオチャングチャールズ 上野和則		
发明人	リ, シャオ-チャング, チャールズ 上野 和則		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07F5/06 C07F15/00 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0081 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/004 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0077 H01L51/0078 H01L51/008 H01L51/0083 H01L51/0085 H01L51/0089 H01L51/5012 Y10S428/917 Y10T428/12535		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660 C09K11/06.680		
代理人(译)	大冢康弘		
优先权	09/732511 2000-12-07 US		
其他公开文献	JP2004515506A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种包含共轭发色团的有机半导体，其中一个或多个氢原子是氘代的。将描述制备这种有机半导体的方法。有机半导体化合物显示出非常高的发光性和良好的热稳定性。我们公开了将这些材料用于光电器件，例如高性能，长寿命发光器件（10）和（30）光电二极管，它们由发光层（16）和（38）组成，充电可以在有机发光器件（10）和（30）中用作注入层（36）和（40）或能量转移（即磷光掺杂剂）材料。

