(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5065276号
(P5065276)

(45)発行日　平成24年10月31日(2012.10.31)　(24)登録日　平成24年8月17日(2012.8.17)

(51)Int.Cl.		F I	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/22	B
C07D 333/36	(2006.01)	C07D 333/36	CSP
C07D 491/22	(2006.01)	H05B 33/14	A
C07D 495/04	(2006.01)	C07D 491/22	
C09K 11/06	(2006.01)	C07D 495/04	101

請求項の数 9　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-529598 (P2008-529598)
(86)(22)出願日　平成18年8月29日 (2006.8.29)
(65)公表番号　特表2009-510718 (P2009-510718A)
(43)公表日　平成21年3月12日 (2009.3.12)
(86)国際出願番号　PCT/EP2006/065752
(87)国際公開番号　WO2007/028738
(87)国際公開日　平成19年3月15日 (2007.3.15)
審査請求日　平成21年5月21日 (2009.5.21)
(31)優先権主張番号　102005042104.0
(32)優先日　平成17年9月5日 (2005.9.5)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

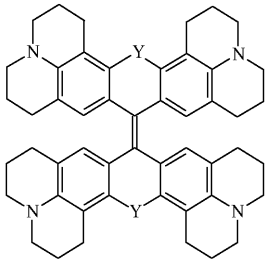
(73)特許権者　599133716
オスラム　オプト　セミコンダクターズ　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
Ｏｓｒａｍ　Ｏｐｔｏ　Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒｓ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国、９３０５５　レーゲンスブルグ、ライプニッツシュトラーセ　４
Ｌｅｉｂｎｉｚｓｔｒａｓｓｅ　４，　Ｄ－９３０５５　Ｒｅｇｅｎｓｂｕｒｇ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

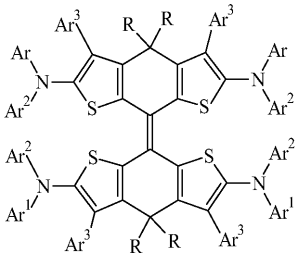
(54)【発明の名称】有機電子素子における電子輸送層のｎ型ドーピングのための新規の材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の３つの構造１ａ～３ａ

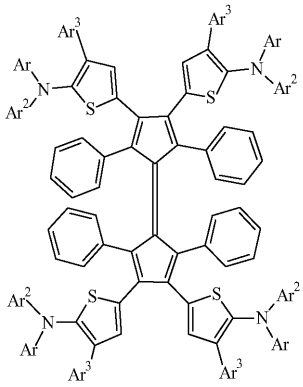
【化１】



1a



2a



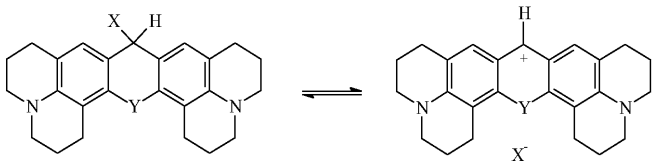
3a

［式中、置換基は、以下の意味を有する：
Ｙは、Ｏ、ＳもしくはＮ－Ａｒを表し、その際、Ａｒは、フェニルもしくは１－ナフチルを表し、
Ｒは、アルキルを意味し、
Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は、アリール基を表し、Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は互いに独立してアリール基を表す］の１つに従う少なくとも１つの成分を含む、
有機電子素子における電子輸送層のｎ型ドーピングのための材料。

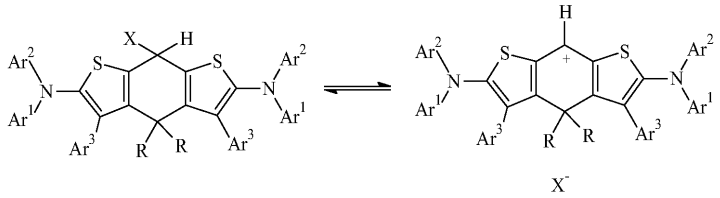
【請求項２】
請求項１に記載の材料であって、
Ｒはメチルであり、かつ／または、
Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は、互いに無関係に、フェニル、１－ナフチル及び２－ナフチルを含む群から選択される材料。

【請求項３】
請求項１または２に記載の材料の製造方法であって、
以下の構造１～３

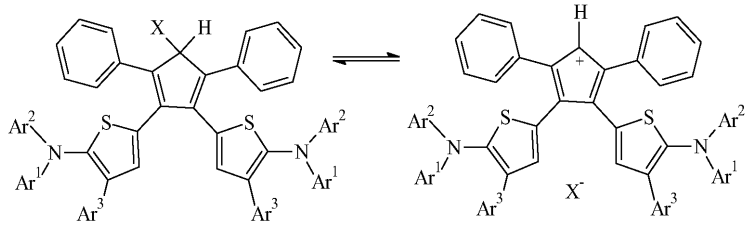
【化２】



1



2



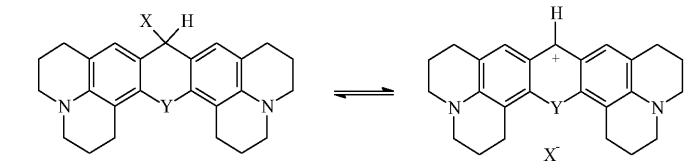
3

［式中、置換基は、以下の意味を有する：
Ｘ－は、アニオンの意味を有し、
Ｙは、Ｏ、ＳもしくはＮ－Ａｒを表し、その際、Ａｒは、フェニルもしくは１－ナフチルを表し、
Ｒは、アルキルを意味し、
Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は、アリール基を表し、Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は互いに独立してアリール基を表す］を高真空プロセスにおいて転化することにより、前記材料を製造し、
ただし、前記構造１は前記構造１ａに対応し、前記構造２は前記構造２ａに対応し、前記構造３は前記構造３ａに対応する
ことを特徴とする、製造方法。

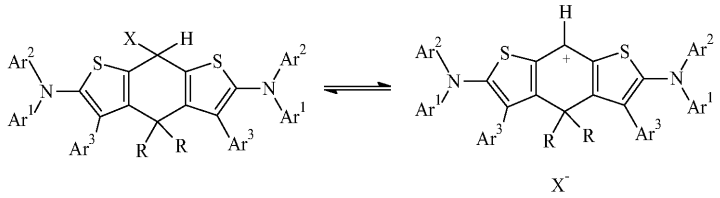
【請求項４】
請求項３に記載の製造方法であって、
Ｘ－はクロリドまたはホルミエートであり、かつ／または、
Ｒはメチルであり、かつ／または、
Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は、互いに無関係に、フェニル、１－ナフチル及び２－ナフチルを含む群から選択される製造方法。

【請求項５】
以下の３つの構造１～３

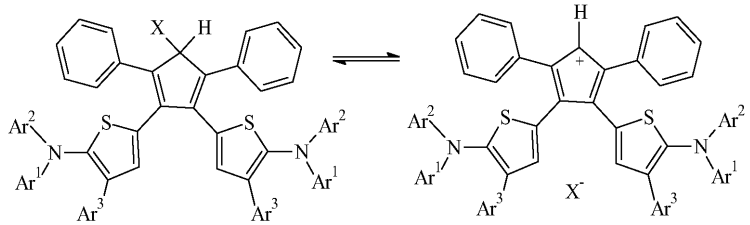
【化３】



1



2



3

［式中、置換基は、以下の意味を有する：
Ｘ－は、アニオンの意味を有し、
Ｙは、Ｏ、ＳもしくはＮ－Ａｒを表し、その際、Ａｒは、フェニルもしくは１－ナフチルを表し、
Ｒは、アルキルを意味し、
Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は、アリール基を表し、Ａｒ[1]ないしＡｒ[3]は互いに独立してアリール基を表す］の１つに従う少なくとも１つの成分を含む、有機電子素子における電子輸送層のｎ型ドーピングのための材料。

【請求項６】

請求項５に記載の材料であって、式中、Ｘ－は、クロリドもしくはホルミエートであり、かつ／又はＲは、メチルであり、かつ／又はＡｒ[1]ないしＡｒ[3]は、互いに無関係に、フェニル、１－ナフチル及び２－ナフチルを含む群から選択される材料。

【請求項７】

請求項１、２、５、６のいずれか１項に記載の材料を、有機電子素子の電子輸送層のｎ型ドーピングのために用いる使用。

【請求項８】

少なくとも２つの電極とともに１つの活性層を含む有機電子素子であって、少なくとも１つの電極と活性層との間に、１つの電子輸送層が配置されており、前記電子輸送層が、請求項１、２、５、６のいずれか１項に記載の材料でドーピングされている有機電子素子。

【請求項９】

前記有機電子素子は有機発光ダイオードである、請求項８記載の有機電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、有機素子、例えば有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）、有機電界効果トランジスタ（ＯＦＥＴ）及び有機太陽電池における電子注入と電子輸送の改善のための新規材料に関する。

【０００２】

近年、特に有機発光ダイオードに関して、ＯＬＥＤにおける電子注入と電子輸送を改善する材料が知られてきている（Ｎｏｖａｌｅｄ ＧｍｂＨ（ドレスデン）の特許ＤＥ１０３０７１２５号Ａ１　２００４年８月１日）。

【０００３】

その材料は、付加的に、同じＯＬＥＤ効率において、駆動電圧の低下をもたらす。

【０００４】

これらの材料は、前駆体として存在し、そして蒸着過程を通じて強力な電子供与体に変換されるので、該材料は、電子輸送体と一緒に同時蒸着されて、少量でＯＬＥＤの電子輸送層もしくは発光体層をドーピングする（ｎ型ドーピングと呼ばれる）。それは、電子輸送材料もしくは発光体との電子的相互作用をもたらし、それによって係る添加剤は、電子輸送材料もしくは発光体材料の還元（従って、電子輸送材料もしくは発光体材料のＬＵＭＯ［最低空分子軌道］への電子の収容）を容易にし、これはその他にもっぱら電場のエネルギーによってもたらされる。その結果、より弱い電場（それはより低い駆動電圧に相当する）で、同じ効率が達成され、その効率は、前記材料なくしてはより弱い電場では不可能であった。

【０００５】

しかしながら、今までに知られた材料では、とりわけ安定性と、注入促進効果と電子輸送促進効果とがなおも満足のいくものではない。

【０００６】

従って、本発明の課題は、有機素子における電子注入及び／又は電子輸送の改善のための材料であって、先行技術の欠点、特に注入促進効果と電子輸送促進効果の不足した安定性を高める材料を創作することである。

【０００７】

前記課題の解決と本発明の対象は、特許請求の範囲、実施例及び詳細な説明に開示されている。

【０００８】

本発明によれば、注入促進効果と電子輸送促進効果は、下位構造１～３の新規の特許請求の範囲に記載される材料によって、なおも実質的に強化でき、かつその安定性は、変更された結合比によって同様に改善することができる。

【０００９】

その原因を成すのは、下位構造１中のジアルキルアミノ置換基と芳香核との橋かけ並びに下位構造２及び３の新たに使用されるレドックス安定性のトリアリールアミン供与体であり、それらは、一方では、高真空プロセスにおけるカルベン機構を介した転化によって二量体の４供与体エチレン（１ａ及び２ａ）もしくは４供与体フルバレン（３ａ）となり、それらは電子受容体マトリクスにおいて直ちに電子を伝達することができ、又は他方では、カルベン状態から直接的に受容体マトリクスとともに、その物理作用において特徴付けることができるが、その化学構造においては特徴付けることができない電子伝達性の錯体様の遷移状態を形成する。

【００１０】

他の可能性は、４供与体エチレン（１ａ及び２ａ）もしくは４供与体フルバレン（３ａ）を直接的に合成し、それにより電子受容体マトリクスをドーピングすることにある。

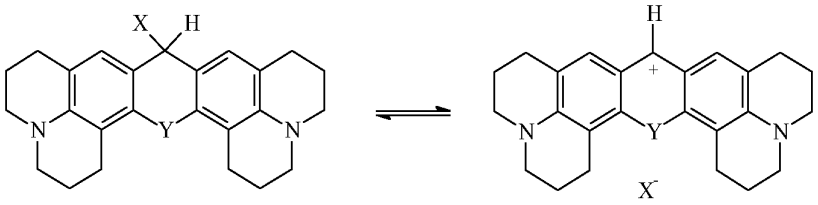
【００１１】

下位構造２及び３の材料は、更に、トリアリールアミン置換基のため、良好なガラス形成特性を有し、それは同様に電荷輸送と電荷伝達の改善に寄与し、従って電子輸送層／発光体層の伝導率向上に寄与する。

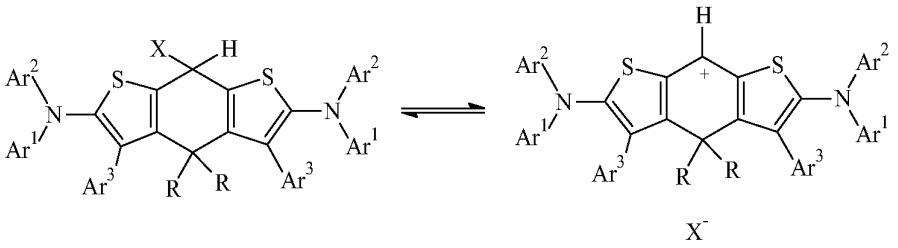
【００１２】

前駆体（カルベノイド）の下位構造：

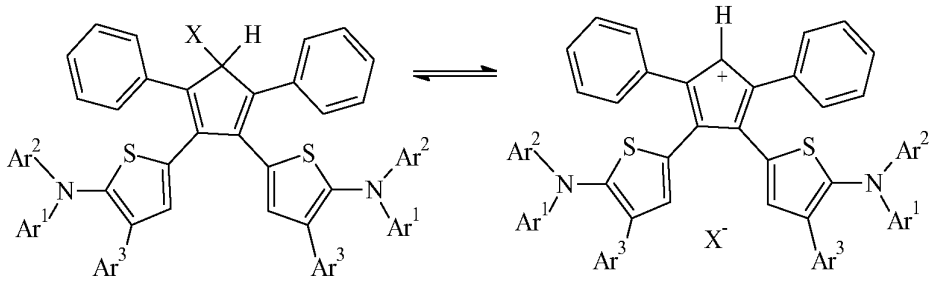
【化１】



1



2

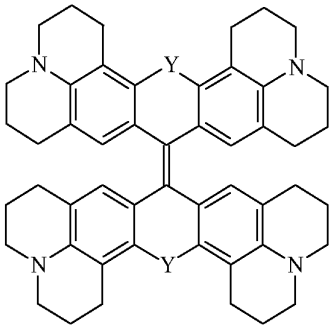


3

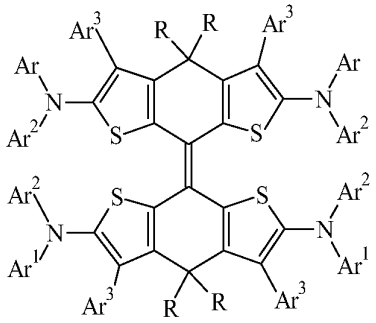
［式中、置換基は以下の意味を有する：
X^-は、アニオン、有利にはクロリド及びホルミエートの意味を有し、
Ｙは、Ｏ、ＳもしくはＮ－Ａｒを表し、その際、Ａｒは、有利にはフェニルもしくは１－ナフチルを表し、
Ｒは、アルキル、有利にはメチルを意味し、
Ar^1ないしAr^3は、アリール基を表し、その意味は、互いに無関係に、有利にはフェニル、１－ナフチル及び２－ナフチルである］

カルベン二量体の下位構造：

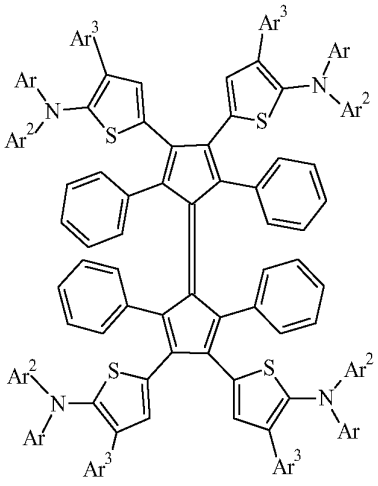
【化２】



1a



2a



3a

【００１３】

任意の電子輸送層及び／又は発光体層との化学的相互作用によって電子輸送と電子注入を改善するのに適した新規の材料は、従って、全般的にポリマー型電子素子中で効果的に使用でき、それと理解されるは、優先的に、有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）、有機電界効果トランジスタ（ＯＦＥＴ）及び有機太陽電池などの有機光起電性素子を基礎とする素子の製造のためのあらゆる技術である。

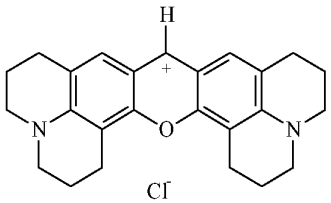
【００１４】

実施例：

１）　カルベノイド１の製造

８－ヒドロキシジュロリジンのフィールスマイヤーホルミル化と、過剰の８－ヒドロキシジュロリジン中でのメチン色素１への縮合と、塩化カリウムの添加による合成

【化３】



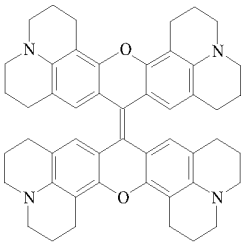
【００１５】

２）　二量体１ａの製造

ａ）　８－ヒドロキシジュロリジン及び炭酸ジエチルからのミヒラー・ケトン型の合成

ｂ）　マクマーリー反応によるミヒラー・ケトン型の二量体化

【化４】



【００１６】

３） カルベノイド２の製造

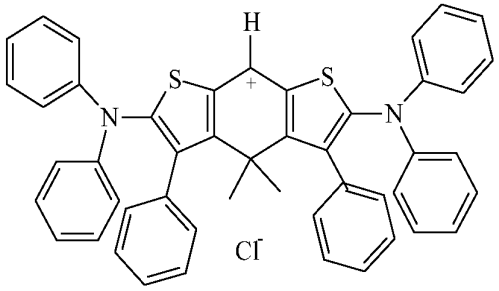
ａ） ジフェニルアミンと塩化フェニル酢酸からの２－フェニル酢酸ジフェニルアミドの合成

ｂ） ２－フェニル酢酸ジフェニルアミドとラウェッソン試薬からの２－フェニルチオ酢酸ジフェニルアミドの合成

ｃ） ２－フェニルチオ酢酸ジフェニルアミドと１，５－ジブロモ－３，３－ジメチル－ペンタン－２，４－ジオンからのジ－［２－（ジフェニルアミノ）－３－フェニル－チエン－４－イル］－ジメチル－メタンの合成

メチン色素２の形成下でのジ－［２－（ジフェニルアミノ）－３－フェニル－チエン－４－イル］－ジメチル－メタンのフィールスマイヤーホルミル化と、塩化カリウムによるアニオン交換

【化５】



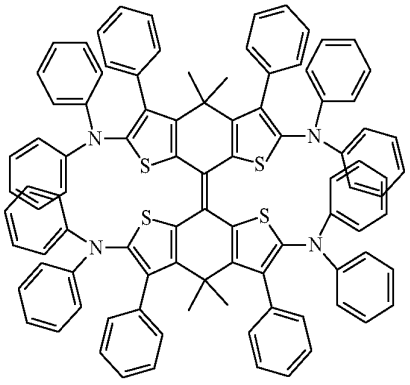
【００１７】

４） 二量体２ａの製造

ａ） ジ－［２－（ジフェニルアミノ）－３－フェニル－チエン－４－イル］－ジメチル－メタン３ｃと炭酸ジエチルとの反応によるミヒラー・ケトン型の合成

ｂ） マクマーリー反応によるミヒラー・ケトン型４ａの二量体化

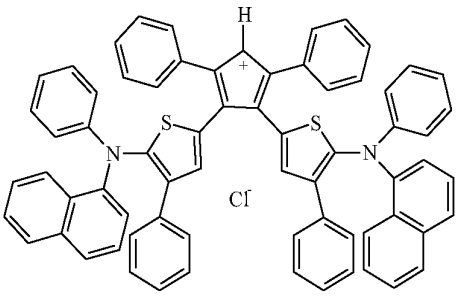
【化６】



【００１８】

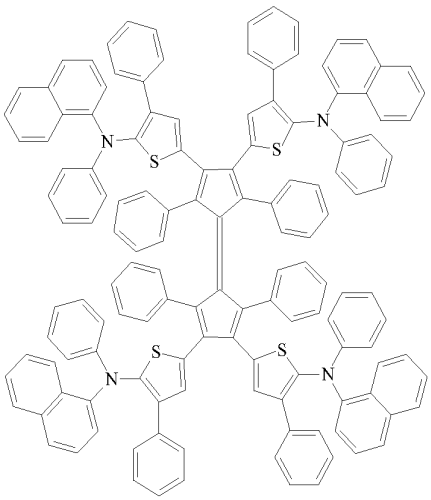
５） カルベノイド３の製造
ａ） フェニル－１－ナフチルアミンと塩化フェニル酢酸からの２－フェニル酢酸フェニル－１－ナフチルアミドの合成
ｂ） ２－フェニル酢酸フェニル－１－ナフチルアミドとラウェッソン試薬からの２－フェニルチオ酢酸フェニル－１－ナフチルアミドの合成
ｃ） ２－フェニルチオ酢酸フェニル－１－ナフチルアミド、モルホリン及びオルトギ酸エステルからの２－フェニル－３－モルホリノ－チオアクリル酸フェニル－１－ナフチルアミドの合成
ｄ） ２－フェニル－３－モルホリノ－チオアクリル酸フェニル－１－ナフチルアミドと１，４－ジブロモブタン－２，３－ジオンからの１，２－ジ－［２－（フェニル－１－ナフチルアミノ）－３－フェニル－チエン－５－イル］－エタン－１，２－ジオンの合成
ｅ） １，２－ジ－［２－（フェニル－１－ナフチルアミノ）－３－フェニル－チエン－５－イル］－エタン－１，２－ジオンと１，３－ジフェニルアセトンからのカリウム－ｔ－ブチレートを用いた２，５－ジフェニル－３，４－ジ－［２－（フェニル－１－ナフチル－アミノ）－３－フェニル－チエン－５－イル］－シクロペンタジエノンの縮合
ｆ） ホウ水素化ナトリウムを用いた、２，５－ジフェニル－３，４－ジ－［２－（フェニル－１－ナフチルアミノ）－３－フェニル－チエン－５－イル］－シクロペンタジエノンのカルビノールへの還元
ｇ） カルビノール５ｆからのＨＣｌを用いた、メチン色素３の形成

【化７】



【００１９】
６） 二量体３ａの製造
ａ） マクマーリー反応によるミヒラー・ケトン型５ｅの二量体化

【化８】



【００２０】
本発明は、有機素子、例えば有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）、有機電界効果トランジスタ（ＯＦＥＴ）及び特に有機太陽電池などの有機光電池を基礎とする素子における電子

注入と電子輸送の改善のための供与体カルベン中間体を基礎とする新規材料に関する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C09K 11/06 690

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 アンドレアス カニッツ
ドイツ連邦共和国 ヘヒシュタット ナッケンドルフ 27

審査官 小西 隆

(56)参考文献 特開２０００－１０３９７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－００２２９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
H01L 51/50 - 51/56
H01L 27/32
H05B 33/00 - 33/28
REGISTRY(STN)