

Notice of References Cited	Application/Control No. 13/121,090	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SCHMID ET AL.	
	Examiner IDA M. SOWARD	Art Unit 2822	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	Classification
*	A	US-4,398,803	08-1983	Pohl et al.	349/181
*	B	US-5,432,014	07-1995	Sano et al.	428/690
*	C	US-2011/0269178	11-2011	Yenugonda et al.	435/34
	D	US-			
	E	US-			
	F	US-			
	G	US-			
	H	US-			
	I	US-			
	J	US-			
	K	US-			
	L	US-			
	M	US-			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	Classification
	N					
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

<i>Index of Claims</i> 	Application/Control No. 13121090	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SCHMID ET AL.
	Examiner IDA M SOWARD	Art Unit 2822

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☒ Claims renumbered in the same order as presented by applicant						☐ CPA		☐ T.D.		☐ R.1.47	
CLAIM		DATE									
Final	Original	07/26/2012	10/23/2012	03/08/2013	06/05/2013						
	1	÷	✓	=	=						
	2	÷	✓	=	=						
	3	÷	✓	=	=						
	4	÷	✓	=	=						
	5	÷	○	-	-						
	6	÷	○	=	=						
	7	÷	○	=	=						
	8	÷	○	=	=						
	9	÷	✓	=	=						
	10	÷	✓	=	=						
	11	÷	✓	=	=						
	12	÷	✓	=	=						
	13	÷	✓	=	=						
	14	÷	✓	=	=						
	15	÷	✓	=	=						
	16			✓	-						
	17			✓	-						



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
 United States Patent and Trademark Office
 Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
 P.O. Box 1450
 Alexandria, Virginia 22313-1450
 www.uspto.gov

BIB DATA SHEET

CONFIRMATION NO. 5407

SERIAL NUMBER	FILING or 371(c) DATE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.		
13/121,090	09/08/2011	257	2822	5367-667PUS-299911.000		
RULE						
APPLICANTS Günter Schmid, Hemhofen, GERMANY; Ralf Krause, Erlangen, GERMANY; Andreas Kanitz, Hoechststadt, GERMANY; Jürgen Adler, Kleinseebach, GERMANY; Stefan Seidel, Nittendorf, GERMANY; Arvid Hunze, Erlangen, GERMANY;						
** CONTINUING DATA ***** This application is a 371 of PCT/DE09/01359 09/25/2009						
** FOREIGN APPLICATIONS ***** GERMANY 10 2008 049 286.8 09/26/2008 GERMANY 10 2008 056 391.9 11/07/2008						
** IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED ** 09/10/2011						
Foreign Priority claimed ☒ Yes ☐ No 35 USC 119(a-d) conditions met ☒ Yes ☐ No Verified and /IDA M SOWARD/ Acknowledged Examiner's Signature		☐ Met after Allowance IMS Initials	STATE OR COUNTRY GERMANY	SHEETS DRAWINGS 5	TOTAL CLAIMS 15	INDEPENDENT CLAIMS 2
ADDRESS Cozen O'Connor 277 Park Avenue, 20th floor NEW YORK, NY 10172 UNITED STATES						
TITLE Organic Electronic Component and Method for the Production Thereof						
FILING FEE RECEIVED 1110	FEES: Authority has been given in Paper No. _____ to charge/credit DEPOSIT ACCOUNT No. _____ for following:			☐ All Fees ☐ 1.16 Fees (Filing) ☐ 1.17 Fees (Processing Ext. of time) ☐ 1.18 Fees (Issue) ☐ Other _____ ☐ Credit		

Receipt date: 05/30/2013

13121090-13AUG2822

Approved for use through 04/30/2003: OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)		Complete if Known	
		Application Number	13/121,090
		Filing Date	September 8, 2011
		First Named Inventor	Guenter SCHMID
		Art Unit	2822
		Examiner Name	SOWARD, Ida M.
Sheet 1 of 1	Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000	

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. ¹	Document Number Number-Kind-Code ² (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	AA	US-2002/0064684	05-30-2002	Seo	
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. ¹	Foreign Patent Document Country Code ³ Number ⁴ Kind-Code ⁵ (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T ⁶
	BA	CN 1261760	08-02-2000	Junji et al.		Abs.
	BB	CN 1700829	11-23-2005	Hiroko et al.		Abs.
	BC	CN 1914747	02-14-2007	Werner et al.		Abs.
	BD	WO 2005/086251	09-15-2005	Werner et al.		Abs.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. //I.S./

Examiner Signature	/Ida Soward/	Date Considered	06/05/2013
--------------------	--------------	-----------------	------------

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. ¹ Applicant's unique citation designation number (optional). ² See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. ³ Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). ⁴ For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. ⁵ Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. ⁶ Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached. LEGAL/16561187/1

Issue Classification 	Application/Control No. 13121090	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SCHMID ET AL.
	Examiner IDA M SOWARD	Art Unit 2822

CPC		
Symbol	Type	Version

CPC Combination Sets				
Symbol	Type	Set	Ranking	Version

US ORIGINAL CLASSIFICATION						INTERNATIONAL CLASSIFICATION									
CLASS		SUBCLASS				CLAIMED					NON-CLAIMED				
257		40				H	0	1	L	29 / 08 (2006.0)					
CROSS REFERENCE(S)						H	0	1	L	35 / 24 (2006.0)					
						H	0	1	L	51 / 00 (2006.0)					
						H	0	1	L	51 / 40 (2006.01.01)					
CLASS	SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK)					H	0	1	L						
257	E51.002														
438	99														

NONE		Total Claims Allowed: 14		
(Assistant Examiner) /IDA M SOWARD/ Primary Examiner.Art Unit 2822	(Date) 06/05/2013			O.G. Print Claim(s) 1
(Primary Examiner)		(Date)		

Issue Classification 	Application/Control No. 13121090	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SCHMID ET AL.
	Examiner IDA M SOWARD	Art Unit 2822

☒ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47															
Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
	1		17												
	2														
	3														
	4														
	5														
	6														
	7														
	8														
	9														
	10														
	11														
	12														
	13														
	14														
	15														
	16														

NONE	Total Claims Allowed: 14	
(Assistant Examiner)	(Date)	
/IDA M SOWARD/ Primary Examiner.Art Unit 2822	06/05/2013	O.G. Print Claim(s) 1
(Primary Examiner)	(Date)	O.G. Print Figure 1

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L1	63	("20060011908" "5529853" "5876786" "20110068290" "6025117" "20070013300" "20080258610" "5837390" "20100047828" "20110130485" "5447662" "5466392" "5834894" "4771111" "5858564" "20070060736" "20060115536" "20060036114" "5686151" "20100157585" "5456988" "7928652" "7485471" "20020064684" "7141313" "5504183" "5616427" "5811833" "20050048422" "7005484").PN.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/06/05 15:30
L2	60	heteroaromatic same (c adj c adj bond)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/06/05 15:45
L4	3569	438/99	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2013/06/05 16:19

EAST Search History (I nterference)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L3	13	heteroaromatic same (c adj c adj bond)	USPAT; UPAD	OR	ON	2013/06/05 15:50

6/ 5/ 2013 4:38:13 PM

C:\ Users\ isoward\ Documents\ EAST\ Workspaces\ 13121090Allowance.wsp

Search Notes 	Application/Control No. 13121090	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SCHMID ET AL.
	Examiner IDA M SOWARD	Art Unit 2822

CPC- SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

CPC COMBINATION SETS - SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

US CLASSIFICATION SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner
257	40, E51.002	10/23/2012	IMS
438	99	6/5/2013	IMS

SEARCH NOTES		
Search Notes	Date	Examiner
EAST (See Search History Printout), PLUS Search	10/23/2012	IMS
EAST (See Search History Printout), PLUS Search	3/8/2013	IMS
EAST (See Search History Printout), PLUS Search	6/5/2013	IMS

INTERFERENCE SEARCH			
US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner
	See Interference Search Printout	6/5/2013	IMS

	/IDA M SOWARD/ Primary Examiner.Art Unit 2822
--	--

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Guenter SCHMID et al.

Serial No.: 13/121,090

Filed: September 8, 2011

For: Organic Electronic Component and Method for
the Production Thereof

Examiner: SOWARD, Ida M.
Group Art: 2822

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

S I R:

In compliance with the duty of disclosure under 37 C.F.R. §1.56 and in accordance with the practice under 37 C.F.R. §§1.97 and 1.98, the Examiner's attention is directed to the documents listed on the enclosed Form PTO/SB/08a. Copies of the listed non-US documents are also enclosed.

Enclosed is a copy of an English Translation of an Office Action dated May 27, 2013 issued in the corresponding Japanese Patent Application No. 2011-528186. Please note reference JP 2005-072012 corresponds to US-2005/0110009.

This information is being submitted after issuance of a Final Office Action on the merits, or after issuance of a Notice of Allowance, but before payment of the Issue Fee.

STATEMENT

Each item of information contained in the Information Disclosure Statement was first cited in a communication received from a foreign Patent Office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

In accordance with 37 C.F.R §§1.97(g) and (h), the filing of this Information Disclosure Statement should not be construed as a representation that a search has been made or that information cited is, or is considered to be, material to patentability as defined in §1.56(b), or that any cited document listed or attached is (or constitutes) prior art. Unless otherwise indicated, the date of publication indicated for an item is taken from the face of the item and Applicants reserve the right to prove that the date of publication is in fact different.

Submitted herewith is the required fee of \$180 under 37 C.F.R. § 1.17(p). It is believed that no additional fees or charges are required at this time in connection with the present application. However, if any fees or charges are required at this time, they may be charged to our Patent and Trademark Office Deposit Account No. 503111.

It is respectfully requested that the above information be considered by the Examiner and that a copy of the enclosed Form PTO/SB/08a be returned indicating that such information has been considered.

Respectfully submitted,
COZEN O'CONNOR

By /Alphonso A. Collins/
Alphonso A. Collins
Reg. No. 43,559
277 Park Avenue
New York, New York 10172
(212) 883-4900

Dated: July 18, 2013

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)		Complete if Known	
		Application Number	13/121,090
		Filing Date	September 8, 2011
		First Named Inventor	Guenter SCHMID
		Art Unit	2822
		Examiner Name	SOWARD, Ida M.
Sheet 1 of 1	Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000	

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. ¹	Document Number Number-Kind-Code ² (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	AA	US-2005/0110009	05-26-2005	Blochwitz-Nimoth et al.	
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. ¹	Foreign Patent Document Country Code ³ - Number ⁴ - Kind-Code ⁵ (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T ⁶
	BA	JP 2005-056757	03-03-2005	Takei		Abs.
	BB	JP 2005-072012	03-17-2005	Blochwitz-Nimoth et al.		Abs.
	BC	JP 2007-027587	02-01-2007	Koike et al.		Abs.
	BD	JP 2007-526640	09-13-2007	Werner et al.		Abs.
	BE	WO 2007/054345	05-18-2007	Lux et al.		Abs.

Examiner Signature		Date Considered	
--------------------	--	-----------------	--

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. 1 Applicant's unique citation designation number (optional). 2 See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. 3 Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 4 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 5 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. 6 Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached. This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO:

Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

LEGALM6935682M

SDC EX. 1002 - 1146/1378

No documents available for this priority number.



Espacenet

Bibliographic data: JP2005056757 (A) — 2005-03-03

**METHOD OF MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE,
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, AND ELECTRONIC APPARATUS**

Inventor(s): TAKEI SHUICHI ± (TAKEI SHUICHI)

Applicant(s): SEIKO EPSON CORP ± (SEIKO EPSON CORP)

Classification: - international: **H01L51/50; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/22;**
(IPC1-7): H05B33/10; H05B33/14; H05B33/22

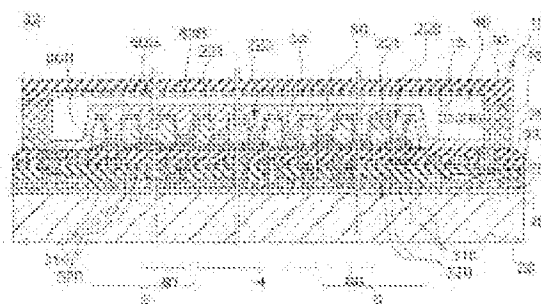
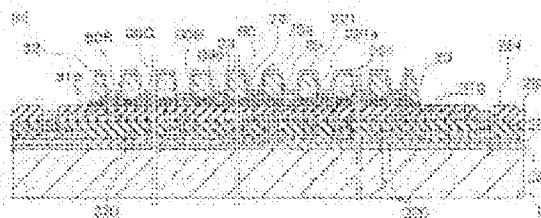
- cooperative:

Application number: JP20030288029 20030806

Priority number(s): JP20030288029 20030806

Abstract of JP2005056757 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL device having high electron injecting efficiency, capable of obtaining stable luminescent characteristics. ;
SOLUTION: An electron injecting layer 52 containing an organometallic complex is formed between a cathode 50 and an organic electroluminescent layer 60. In a process to form this electron injecting layer 52, coating liquid obtained by mixing a complex having the same number of chelate ligands as the number of the valences of a center atom and an organic material forming a neutral legend in a solvent is applied on the entire surface of a substrate, and heat treatment is applied to it. ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-56757

(P2005-56757A)

(43) 公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/22

F1

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/22

A

B

テーマコード(参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-288029 (P2003-288029)
(22) 出願日 平成15年8月6日(2003.8.6)

(71) 出願人 000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(74) 代理人 100107836
弁理士 西 和哉
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
(74) 代理人 100101465
弁理士 青山 正和
(72) 発明者 武井 周一
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 AB15 AB18
BA06 DB03 FA01

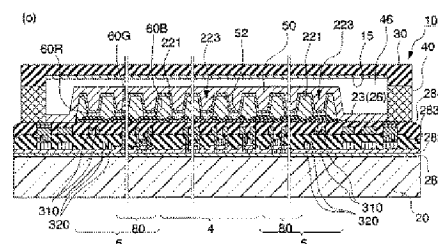
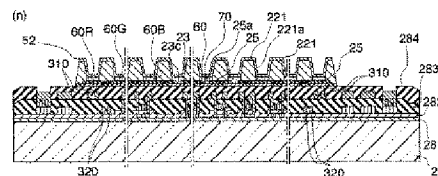
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法、有機エレクトロルミネッセンス装置、電子機器

(57) 【要約】

【課題】 電子注入効率が高く且つ安定した発光特性が得られる有機EL装置を提供する。

【解決手段】 陰極50と有機発光層60との間に有機金属錯体を含む電子注入層52を形成する。この電子注入層52の形成工程は、中心原子の価数と同数のキレート配位子を有する錯体と、中性配位子となる有機材料とを溶媒中に混合した塗布液を基板全面に塗布し、これを熱処理することにより行なう。

【選択図】 図10



【特許請求の範囲】**【請求項1】**

有機発光層を形成する有機発光層形成工程と、電子注入層を形成する電子注入層形成工程と、陰極を形成する陰極形成工程とを含む有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、

前記電子注入層形成工程は、中心原子の価数と同数のキレート配位子を有する有機金属錯体と、中性配位子となる有機材料とを含む塗布液を塗布し、熱処理により、前記有機発光層の上方に中心原子の価数よりも多い数の配位子を有する有機金属錯体膜を形成する工程を含むことを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項2】

前記有機発光層形成工程は、互いに発光色の異なる複数種類の有機発光材料を配置する工程であることを特徴とする、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項3】

前記電子注入層形成工程は、前記複数種類の有機発光材料に対応して複数種類の前記有機金属錯体を選定し、選定された複数種類の有機金属錯体を含む塗布液を有機発光層の上方に塗布することを特徴とする、請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項4】

前記電子注入層形成工程は、前記複数種類の有機発光材料の各々に対応して複数種類の有機金属錯体を選定し、前記複数種類の有機発光材料の各々に対応して選定した複数種類の有機金属錯体の各々を含む複数の塗布液を形成するとともに、液滴吐出法により前記複数種類の有機金属錯体の各々を含む前記複数の塗布液を対応する前記複数種類の有機発光材料の各々に塗布することを特徴とする、請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項5】

前記有機金属錯体の中心原子が前記陰極の少なくとも1つの構成元素と同一の金属元素からなることを特徴とする、請求項1～4のいずれかの項に記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項6】

前記有機金属錯体の中心原子がアルカリ金属、アルカリ土類金属、マグネシウム、希土類元素のいずれかであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかの項に記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項7】

前記塗布液中に含まれる前記有機金属錯体が β -ジケトン錯体であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかの項に記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項8】

前記有機発光層が高分子材料からなることを特徴とする、請求項1～7のいずれかの項に記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかの項に記載の方法により製造されたことを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス装置。

【請求項10】

請求項9記載の有機エレクトロルミネッセンス装置を備えたことを特徴とする、電子機器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

トロールミネッセンス装置を備えた電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス装置（以下、有機EL装置という）では、電子注入層の担う役割は重要であり、その構造によって発光特性が大きく左右される。従来、この電子注入層には、LiF（フッ化リチウム）やCa（カルシウム）等の無機材料が用いられていた。LiFやCaはもともと絶縁材であるが、薄膜化することにより電子注入効果が得られる。

しかし、上述した材料は、R（赤）、G（緑）、B（青）の全ての発光層に対して良好な特性が得られるわけではなく、例えばLiFは、Bの発光層に対してのみ優れた電子注入効果を発揮する。

【0003】

このような課題を解決するために、例えば特許文献1では、電子注入層に有機金属錯体を用いたものが提案されている。この錯体は、アルカリ金属からなる中心原子にキレート配位子を1つ配位結合させてなるものである。このような錯体を有機物からなる発光層と無機物からなる陰極との間に配置した場合、双方の界面で高い密着性が得られ、R、G、B全ての発光層において発光特性が向上する。また、金属錯体を含む陰極は透明にすることが容易なため、例えば上記構成をトップエミッション型の構造に適用することで、一層明るい表示が可能となる。

【特許文献1】特開2000-243569号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述のものでも、なお発光効率としては十分とはいえず、一層の高効率化が望まれている。また、上述の素子では、陰極形成時に錯体の中心原子が配位子と分離し、これが発光層内に不純物として拡散することがあり、安定した特性が得られなかった。

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、R、G、Bの全ての発光層に対して優れた電子注入効果を発揮し且つ安定した発光特性が得られる有機EL装置の製造方法を提供し、併せて、この方法により製造された有機EL装置及びこの有機EL装置を備えた電子機器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の目的を達成するために、本発明の有機EL装置の製造方法は、例えば高分子材料からなる有機発光層を形成する有機発光層形成工程と、電子注入層を形成する電子注入層形成工程と、陰極を形成する陰極形成工程とを含む有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、前記電子注入層形成工程は、中心原子の価数と同数のキレート配位子を有する有機金属錯体と、中性配位子となる有機材料とを含む塗布液を塗布し、熱処理により、前記有機発光層の上方に中心原子の価数よりも多い数の配位子を有する有機金属錯体膜を形成する工程を含むことを特徴とする。本発明で「電子注入層」は、電子輸送性を有する「電子輸送層」、あるいは、正孔をブロックして発光層に留める「正孔ブロック層」としての意味も含む。

【0006】

上述した従来の有機金属錯体は、中心原子の回りにその価数に応じた数のキレート配位子が配位してなるものであり、アルカリ金属のように中心原子の価数が小さいと、周囲を囲む配位子の数が少なくなり（例えば、上記従来のものでは配位子の数は1つ）、陰極の成膜条件によっては、前述のように中心原子が配位子から分離することがある。しかし、一般に中心原子の配位数はその価数よりも大きいので、キレート配位子以外の配位子（例えば複素環式アミン等の中性配位子）を含めて考えた場合には、中心原子にはその価数よりも多い数の配位子が配位可能である。このため、本方法のようにキレート配位子以外の

配位子を中心原子の周りに積極的に配位させることで、これらの配位子と中心原子との間の配位結合により、錯体の化学的安定性を高めることができる。また、構造的に見ると、これらの配位子は中心原子を取り囲むように配置されるため、これが立体障害となって中心原子はこれらの配位子の内部に安定的に保持されることとなる。このように本構成によれば、錯体の安定性を高めることで、発光層内への不純物の混入を未然に防ぐことができ、これにより、発光効率が高く且つ安定した特性を有する有機EL装置を得ることができる。さらに、このように錯体の安定性が高まることで耐湿性も向上する。

【0007】

また、本方法では電子注入層の形成が湿式（即ち、液体塗布法）で行なわれるため、例えばこれをCVD法やスパッタ法等により形成する場合に比べて工程が容易となる。近年、電子デバイスの分野では、印刷技術を利用して、その製造工程を全て湿式で行なう技術が開発されているが、本方法のように電子注入層を湿式で形成することは、このようなデバイスの湿式化技術に貢献することとなる。特に、発光層が高分子材料からなる場合には、これを塗布で形成することは容易であり、又、電極材料を塗布で形成する技術も様々に開発されているため、本発明のように電子注入層を塗布で形成することで、陽極や陰極を含む発光素子の全てを湿式で形成することも可能となる。

【0008】

ところで、上記有機発光層の形成工程では、フルカラー表示を可能とするために、基板上に互いに発光色の異なる複数種類の有機発光層（例えば、R、G、Bの色光を発光可能な有機発光層）を配置することができる。しかし、このように複数の発光層を並設した場合には、各発光層に対して最適な錯体材料が異なる場合がある。このため、上述の構成を採る場合には、前記電子注入層形成工程において、前記複数種類の有機発光材料に対応して複数種類の前記有機金属錯体を選定し、選定された各錯体を溶媒中に混合して得られた塗布液（即ち、選定された複数種類の有機金属錯体を含む塗布液）を有機発光層の上方に塗布することが好ましい。これにより、全ての発光素子に対して優れた電子注入効果を発揮する電子注入層を形成できる。また、各錯体の混合比を変えることで、色バランスを調節することも可能となる。

【0009】

或いは、前記電子注入層形成工程では、前記複数種類の有機発光材料の各々に対応して複数種類の有機金属錯体を選定し、前記複数種類の有機発光材料の各々に対応して選定した複数種類の有機金属錯体の各々を含む複数の塗布液を形成するとともに、液滴吐出法により前記複数種類の有機金属錯体の各々を含む前記複数の塗布液を対応する前記複数種類の有機発光材料の各々に塗布してもよい。つまり、各発光層に対応してそれぞれ有機金属錯体を選定し、この選定された錯体を用いて発光層毎に塗布液を作製するとともに、液滴吐出法により各塗布液を対応する発光層に選択的に塗布してもよい。液滴吐出法では、スピンコート法等と違って塗布液の塗り分けが可能のため、発光層毎に最適な材料設計を行なうことができる。また、この場合、各発光層の色バランスを調節することも容易となる。

【0010】

なお、上述の方法では、前記有機金属錯体の中心原子が前記陰極の少なくとも1つの構成元素と同一の金属元素からなることが望ましい。このように電子注入層と陰極とを同種の材料によって構成することで、これらの界面の密着力は更に高まり、一段と高い電子注入効果が得られる。また、このように電子注入層を陰極の構成元素を含んだ材料によって形成した場合、陰極の形成時にこの陰極材料が下層側に拡散しても、これが電子注入層内で不純物として作用することはない。このため、電気的特性の安定した素子が得られる。なお、上記錯体は、電子注入層との界面近傍の陰極の構成元素を中心原子として取り込んではいれど、例えば陰極が複数の薄膜の積層体からなる場合には、上記錯体の中心原子は、上記薄膜の内、最も電子注入層側に配置された薄膜の構成元素と同一のものであればよい。

【0011】

また、電子注入効率を高めるために、陰極には、低仕事関数の金属（例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、マグネシウム、希土類元素）が構成元素として含まれることが望ましい。なお、このような金属元素は、少なくとも電子注入層との界面に存在すればよく、例えば、陰極が複数の薄膜の積層体からなる場合には、これらの薄膜の内、最も電子注入層側に配置された薄膜を上記の低仕事関数金属元素によって構成すればよい。また、この際、上記錯体の中心原子を、これと同一の低仕事関数の金属元素（例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、マグネシウム、希土類元素）によって構成すれば、陰極-電子注入層間の密着性が高まり、又、電子の注入障壁も低下するので、発光効率は更に高まる。

【0012】

上述した有機金属錯体としては、キレート錯体や環状のポリエーテルであるクラウンエーテル錯体等、種々の構造のものをを用いることができる。中でもβ-ジケトン系の配位子を有する錯体（β-ジケトン錯体）は、酸性試薬で且つ酸素原子による多座配位子であるため、安定な錯体を形成できる。

【0013】

また、本発明の有機EL装置は、上述の方法により製造されたことを特徴とする。これにより、発光効率がよく且つ安定した特性を有する有機EL装置を提供することができる。

また、本発明の電子機器は、上述の有機エレクトロルミネッセンス装置を備えたことを特徴とする。これにより、長寿命で且つ明るい表示が可能な電子機器を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、図面を参照しながら、本発明の一実施形態に係る有機EL装置について説明する。

（有機EL装置）

図1は本実施形態の有機EL装置の配線構造を模式的に示す図である。

有機EL装置1は、スイッチング素子として薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor、以下ではTFTと略記する）を用いたアクティブマトリクス型の表示装置である。

【0015】

この有機EL装置1は、図1に示すように、複数の走査線101…と、各走査線101に対して直角に交差する方向に延びる複数の信号線102…と、各信号線102に並列に延びる複数の電源線103…とがそれぞれ配線された構成を有するとともに、走査線101…と信号線102…の各交点付近に、画素領域X…が設けられている。

信号線102には、シフトレジスタ、レベルシフト、ビデオライン及びアナログスイッチを備えるデータ線駆動回路100が接続されている。また、走査線101には、シフトレジスタ及びレベルシフトを備える走査線駆動回路80が接続されている。

【0016】

さらに、画素領域X各々には、走査線101を介して走査信号がゲート電極に供給されるスイッチング用TFT112と、このスイッチング用TFT112を介して信号線102から共有される画素信号を保持する保持容量113と、該保持容量113によって保持された画素信号がゲート電極に供給される駆動用TFT123と、この駆動用TFT123を介して電源線103に電氣的に接続したときに該電源線103から駆動電流が流れ込む画素電極（陽極）23と、この画素電極23と陰極50との間に挟持された機能層110とが設けられている。画素電極23と陰極50と機能層110により、発光素子（有機EL素子）が構成されている。

【0017】

この有機EL装置1によれば、走査線101が駆動されてスイッチング用TFT112がオン状態になると、そのときの信号線102の電位が保持容量113に保持され、該保持容量113の状態に応じて、駆動用TFT123のオン・オフ状態が決まる。そして、

駆動用TFT123のチャネルを介して、電源線103から画素電極23に電流が流れ、さらに機能層110を介して陰極50に電流が流れる。機能層110は、これを流れる電流量に応じて発光する。

【0018】

次に、本例の有機EL装置1の具体的な構成を図2～図5を参照して説明する。

まず、図2に基づいて、本実施形態の有機ELの平面構造について説明する。

本例の有機EL装置1は、電気絶縁性を備えた基板20と、スイッチング用TFT（図示せず）に接続された画素電極が基板20上にマトリックス状に配置されてなる画素電極域（図示せず）と、画素電極域の周囲に配置されるとともに各画素電極に接続される電源線（図示せず）と、少なくとも画素電極域上に位置する平面視ほぼ矩形の画素部3（図2中一点鎖線枠内）とを具備して構成されている。なお、本発明においては、基板20と後述するようにこれの上に形成されるスイッチング用TFTや各種回路、及び層間絶縁膜などを含めて、基体と称している。

【0019】

画素部3は、中央部分の実表示領域4（図2中二点鎖線枠内）と、実表示領域4の周囲に配置されたダミー領域5（一点鎖線および二点鎖線の間の領域）とに区画されている。

実表示領域4には、それぞれ画素電極を有する表示領域R、G、BがA-B方向およびC-D方向にそれぞれ離間してマトリックス状に配置されている。

また、実表示領域4の図2中両側には、走査線駆動回路80、80が配置されている。これら走査線駆動回路80、80は、ダミー領域5の下側に配置されている。

【0020】

さらに、実表示領域4の図2中上側には、検査回路90が配置されている。この検査回路90は、有機EL装置1の作動状況を検査するための回路であって、例えば検査結果を外部に出力する検査情報出力手段（図示せず）を備え、製造途中や出荷時の表示装置の品質、欠陥を検査できるようになっている。なお、この検査回路90も、ダミー領域5の下側に配置されている。

【0021】

走査線駆動回路80および検査回路90は、その駆動電圧が、所定の電源部から駆動電圧導通部310（図3参照）および駆動電圧導通部340（図4参照）を介して、印加される。また、これら走査線駆動回路80および検査回路90への駆動制御信号および駆動電圧は、この有機EL装置1の作動制御を行う所定のメインドライバなどから駆動制御信号導通部320（図3参照）および駆動電圧導通部350（図4参照）を介して、送信および印加されるようになっている。なお、この場合の駆動制御信号とは、走査線駆動回路80および検査回路90が信号を出力する際の制御に関連するメインドライバなどからの指令信号である。

【0022】

次に、図3～図5に基づいて本有機EL装置の断面構造について説明する。図3、図4は、図2のA-B線に沿う断面図であり、図5はその要部を拡大して示す図である。

本有機EL装置1は、図3及び図4に示すように、基板20と封止基板30とが封止樹脂40を介して貼り合わされてなるものである。

【0023】

基板20としては、いわゆるボトムエミッション型の有機EL装置の場合、基板20側から発光光を取り出す構成であるので、透明あるいは半透明のものが採用される。例えば、ガラス、石英、樹脂（プラスチック、プラスチックフィルム）等が挙げられ、特に、安価なソーダガラス基板が好適に用いられる。

また、いわゆるトップエミッション型の有機EL装置の場合には、この基板20の対向側である封止基板30側から発光光を取り出す構成であるので、基板20には透明基板及び不透明基板のいずれを用いることもできる。不透明基板としては、例えば、アルミナ等のセラミック、ステンレススチール等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したものの他に、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などが挙げられる。

【0024】

封止基板30には、例えば、電気絶縁性を有する板状部材を採用することができる。特にトップエミッション型の場合には、この封止基板30として、ガラス、石英、樹脂等の透明基板が採用される。また、封止樹脂40は、例えば、熱硬化樹脂あるいは紫外線硬化樹脂からなるものであり、特に熱硬化樹脂の一種であるエポキシ樹脂よりなることが好ましい。

【0025】

また、基板20上には、画素電極23を駆動するための駆動用TFT123などを含む回路部11が形成されており、その上に発光素子が設けられている。この発光素子は、図5に示すように、画素電極23と、発光層60を主体とする機能層110と、陰極50とが順に積層されてなるものである。

画素電極23は発光層60に対して正孔を供給する陽極として機能するものであり、この画素電極23には、例えばボトムエミッション型の場合、ITO（インジウム錫酸化物）や酸化インジウム・酸化亜鉛系アモルファス透明導電膜（Indium Zinc Oxide : IZO（登録商標））（出光興産社製）等の透明導電材料が用いられる。また、トップエミッション型の場合には、このような透明導電材料に限らず、例えばアルミニウム（Al）や銀（Ag）等の光反射性或いは不透明な導電材料を用いることもできる。

【0026】

発光層60には、蛍光あるいは燐光を発光することが可能な公知の発光材料を用いることができる。具体的には、（ポリ）フルオレン誘導体（PF）、（ポリ）パラフェニレンビニレン誘導体（PPV）、ポリフェニレン誘導体（PP）、ポリパラフェニレン誘導体（PPP）、ポリビニルカルバゾール（PVK）、ポリチオフェン誘導体、ポリジアルキルフルオレン（PDAF）、ポリフルオレンベンゾチアジアゾール（PFBT）、ポリアルキルチオフェン（PAT）や、ポリメチルフェニルシラン（PMPS）などのポリシラン系などが好適に用いられる。

また、これらの高分子材料に、ペリレン系色素、クマリン系色素、ローダミン系色素などの高分子系材料や、ルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、キナクリドン等の低分子材料をドーピングして用いることもできる。

【0027】

なお、「高分子」とは、分子量が数百程度の所謂「低分子」よりも分子量の大きい重合体を意味し、上述の高分子材料には、一般に高分子と呼ばれる分子量10000以上の重合体の他に、分子量が10000以下のオリゴマーと呼ばれる低重合体が含まれる。

本実施形態では、フルカラー表示を行なうべく、R（赤）、G（緑）、B（青）に対応した発光層が1画素内に並置されている。

【0028】

また、本実施形態では、必要に応じて画素電極23と発光層60との間に正孔注入／輸送層70（図5参照）を設けることができる。この正孔注入／輸送層を設けることにより、発光層60内を移動する電子が効率よくブロッキングされ、発光層内での電子と正孔との再結合確率が高まる。この正孔注入／輸送層70には、画素電極23からの注入障壁が低く、正孔移動度の高い材料が好適に用いられる。このような材料としては、例えばポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体など、またはそれらのドーピング体などが用いられる。具体的には、3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸（PEDOT/PSS）〔商品名；バイترون-p（Bytron-p）：バイエル社製〕の分散液、すなわち、分散媒としてのポリスチレンスルホン酸に3,4-ポリエチレンジオキシチオフェンを分散させ、さらにこれを水に分散させた分散液などが用いられる。

【0029】

陰極50は、図3～図5に示すように、実表示領域4およびダミー領域5の総面積より広い面積を備え、それぞれを覆うように形成されている。この陰極50としては、例えばトップエミッション型の場合、透明導電材料が用いられる。このような透明導電材料とし

ては、バソクプロイン(BCP)とセシウム(Cs)の共蒸着膜を好適に用いることができる。この場合、さらに導電性を付与するためにITOを積層するといった構造が好適に採用される。なお、BCPとCsの共蒸着膜の代わりに、Caの超薄膜(例えば、膜厚が5nm程度の薄膜)を形成し、この上にITOを積層してもよい。また、ボトムエミッション型の場合には、このような透明導電材料に限らず、Al等の光反射性或いは不透明な導電材料を用いることもできる。

この際、電子注入効率を高めるために、陰極には、低仕事関数の金属元素(例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、マグネシウム、希土類元素(Pmを除く))が構成元素として含まれることが望ましい。なお、このような金属元素は、少なくとも発光層60側の界面に存在すればよく、例えば、陰極が複数の薄膜の積層体からなる場合には、最も発光層60側に配置された薄膜が上述の低仕事関数金属元素によって構成されればよい。具体的には、Caを厚さ20nm程度に形成し、さらにその上にAlを厚さ200nm程度に形成することで、電子注入効率の高い陰極が得られる。この場合、Alは発光光を基板20側に射出させる反射層としての機能も有する。

【0030】

また、本実施形態では、陰極50から発光層60への電子注入効率を高めるために、陰極50と発光層60との間に、有機金属錯体を含む電子注入層52が設けられている。この錯体は、金属元素からなる中心原子をM、有機材料からなるキレート配位子をA、有機材料からなる中性配位子をBとして一般式 MA_nB_m (n:中心原子Mの価数、m:自然数)で示される有機金属化合物である。このような錯体としては、キレート錯体やクラウンエーテル錯体等、種々の構造の錯体を用いることができる。

【0031】

具体的には、上記キレート配位子Aとして、アセチルアセトン(acac)、ジピバロイルメタン(dpm)、ヘキサフルオロアセチルアセトン(hfa)、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-オクタンジオアセトン(TMOD)、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)、1-フェニル-3-イソヘプチ-1,3-プロパンジオン(商品名LIX54、LIX51;ヘンケル社)等のβ-ジケトン系の配位子、8-キノリノール(オキシシ)、2-メチル-8-キノリノール等のキノリノール系の配位子、トリオクチルホフフィンオキシド(TOPO)、リン酸トリブチル(TBP)、イソブチルメチルケトン(MBK)、ビス(2-エチルヘキシル)リン酸(D2EHPA)等のリン酸系の配位子、酢酸、安息香酸等のカルボン酸系の配位子、ジフェニルチオカルバゾン配位子等を好適に用いることができる。中でもβ-ジケトン系の配位子を有する錯体(β-ジケトン錯体)は、酸性試薬で且つ酸素原子による多座配位子であるため、安定な錯体を形成できる。

【0032】

また、上記中性配位子Bとしては、2,2'-ビピリジン(bpy)、1,10-フェナンスロリン(phen)、2,9-ジメチル-1,10-フェナンスロリン(dmp)、バソフェナンスロリン(b-phen)、バソクプロイン(bcp)、等の複素環式アミンやピリジン(py)等を好適に用いることができる。

【0033】

ところで、この電子注入層52では、電子注入層52と陰極50との密着力を高めるために、中心原子Mは、陰極50を構成する金属元素と同一の金属元素によって構成することができる。この場合、上記中心原子Mは、この電子注入層52との界面近傍に位置する陰極の構成元素と同一であればよく、例えば陰極が複数の薄膜の積層体からなる場合には、中心原子Mは、上記薄膜の内、最も電子注入層側に配置された薄膜の構成元素と同一のものであればよい。具体的には、陰極50がAlの単層膜からなる場合には、上記錯体として、これと同じ金属元素を中心原子とする $Al(acac)_3 \cdot bpy$ 等を用いる。また、陰極50がCaとAlの積層膜からなる場合には、より電子注入層側に配置されたCaを中心原子とする $Ca(acac)_2 \cdot bpy$ 等を用い、陰極50にBCPとCsの共蒸着膜を用いた場合には、上記錯体として $Cs(acac) \cdot bpy$ 等を用いる。

なお、陰極50を低仕事関数の金属元素によって構成した場合には、錯体の中心原子Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、マグネシウム、希土類元素等の金属元素によって構成されることとなるが、このような錯体は電子親和力が高く、電子の注入障壁も小さいため、発光効率は更に高まる。

【0034】

また、本実施形態では、電子注入層内にそれぞれの発光層に適した錯体を混在させることもできる。つまり、本実施形態のように1画素内にR、G、Bの複数種類の発光層が設けられた場合には、それぞれの発光層に対して最適な錯体材料が異なる場合がある。例えば、Sr（ストロンチウム）を中心原子とする錯体は、Rの発光層に対して大きな電子注入効果を発揮するが、Bの発光層に対してはそれ程大きな効果は得られない。逆に、Liを中心原子とする錯体はBの発光層に対して効果が大きいものの、RやGの発光層に対しては思うような効果が得られない。このため、電子注入層内にそれぞれの発光層に適した有機金属錯体を混在させて、それぞれの錯体の間で機能を補完し合うようにすることで、発光効率を更に高めることが可能となる。

或いは、各発光層に対してそれぞれ最適な錯体を選定し、選定されたそれぞれの錯体を対応する発光層に対して選択的に設けてもよい。つまり、電子注入層を各発光層に対して個別に設け、それぞれの発光層に設けられた電子注入層には、その発光層に対応して選定された錯体のみが含まれるようにしてもよい。この構成では、発光層毎に最適な材料設計を行なうことができる。また、この場合、各発光層の色バランスを調節することも容易となる。

【0035】

また、上記錯体はそれ自体単独で用いることもできるし、従来から知られている電子輸送性の材料に混合させて使用することもできる。このような公知の電子輸送性物質としては、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、p-フェニレン化合物、フェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体等が挙げられる。また、電子注入層52の膜厚は、導電性を確保するために、0.1nm～1nmであることが好ましい。

【0036】

次に、図5に基づいて、この発光素子を駆動するために回路部の構成について説明する。

前記の発光素子の下方には、図5に示したように回路部11が設けられている。この回路部11は、基板20上に形成されて基体を構成するものである。すなわち、基板20の表面にはSiO₂を主体とする下地保護層281が下地として形成され、その上にはシリコン層241が形成されている。このシリコン層241の表面には、SiO₂やSiNを主体とするゲート絶縁層282が形成されている。

また、前記シリコン層241のうち、ゲート絶縁層282を挟んでゲート電極242と重なる領域がチャネル領域241aとされている。なお、このゲート電極242は、図示しない走査線101の一部である。一方、シリコン層241を覆い、ゲート電極242を形成したゲート絶縁層282の表面には、SiO₂を主体とする第1層間絶縁層283が形成されている。

【0037】

また、シリコン層241のうち、チャネル領域241aのソース側には、低濃度ソース領域241bおよび高濃度ソース領域241Sが設けられる一方、チャネル領域241aのドレイン側には低濃度ドレイン領域241cおよび高濃度ドレイン領域241Dが設けられて、いわゆるLDD（Light Doped Drain）構造となっている。これらのうち、高濃度ソース領域241Sは、ゲート絶縁層282と第1層間絶縁層283とにわたって開孔するコンタクトホール243aを介して、ソース電極243に接続されている。このソース電極243は、前述した電源線103（図1参照、図5においてはソース電極243の位置に紙面垂直方向に延在する）の一部として構成されている。一方、高濃度ドレイン領域241Dは、ゲート絶縁層282と第1層間絶縁層283とにわたって開孔するコンタ

クトホール244aを介して、ソース電極243と同一層からなるドレイン電極244に接続されている。

【0038】

ソース電極243およびドレイン電極244が形成された第1層間絶縁層283の上層は、例えばアクリル系の樹脂成分を主体とする第2層間絶縁層284によって覆われている。この第2層間絶縁層284には、アクリル系の絶縁膜以外の材料、例えば、 SiN 、 SiO_2 などの珪素化合物を用いることもできる。このように第2層間絶縁膜282にガスバリア性の高い珪素化合物、特に珪素窒素化合物を用いると、基板本体20を透湿性の高い樹脂基板とした場合でも、基板側から発光層60へ酸素や水分等が浸入することを防止でき、発光素子の寿命を長くすることができる。

そして、この第2層間絶縁層284の表面にはITOからなる画素電極23が形成されるとともに、この画素電極23は、該第2層間絶縁層284に設けられたコンタクトホール23aを介してドレイン電極244に接続されている。すなわち、画素電極23は、ドレイン電極244を介して、シリコン層241の高濃度ドレイン領域241Dに接続されている。

【0039】

なお、走査線駆動回路80および検査回路90に含まれるTFT（駆動回路用TFT）、すなわち、例えばこれらの駆動回路のうち、シフトレジスタに含まれるインバータを構成するNチャネル型又はPチャネル型のTFTは、画素電極23と接続されていない点を除いて前記駆動用TFT123と同様の構造とされている。

【0040】

画素電極23が形成された第2層間絶縁層284の表面には、画素電極23と、前記した親液性制御層25及び有機バンク層221とからなるバンク構造体が設けられている。親液性制御層25は、例えば SiO_2 などの親液性材料を主体とするものであり、有機バンク層221は、例えばアクリルやポリイミドなどからなるものである。そして、画素電極23の上には、親液性制御層25に設けられた開口部25a、および有機バンク221に囲まれてなる開口部221aの内部に、正孔注入／輸送層70と発光層60とがこの順に積層されている。なお、本例における親液性制御層25の「親液性」とは、少なくとも有機バンク層221を構成するアクリル、ポリイミドなどの材料と比べて親液性が高いことを意味するものとする。

以上に説明した基板20上の第2層間絶縁層284までの層が、回路部11を構成するものとなっている。

【0041】

（有機EL装置の製造方法）

次に、本発明の一実施形態として、前記有機EL装置1の製造方法の一例を、図6～図9を参照して説明する。ここで、図6～図9に示す各断面図は、図2中のA-B線の断面図に対応している。

【0042】

まず、図6(a)に示すように、基板20の表面に、下地保護層281を形成する。次に、下地保護層281上に、ICVD法、プラズマCVD法などを用いてアモルファスシリコン層501を形成した後、レーザアニール法又は急速加熱法により結晶粒を成長させてポリシリコン層とする。

【0043】

次いで、図6(b)に示すように、ポリシリコン層をフォトリソグラフィ法によりパターンニングし、島状のシリコン層241、251および261を形成する。これらのうちシリコン層241は、表示領域内に形成され、画素電極23に接続される駆動用TFT123を構成するものであり、シリコン層251、261は、走査線駆動回路80に含まれるPチャネル型およびNチャネル型のTFT（駆動回路用TFT）をそれぞれ構成するものである。

【0044】

次に、プラズマCVD法、熱酸化法などにより、シリコン層241、251および261、下地保護層281の全面に厚さが約30nm～200nmのシリコン酸化膜によって、ゲート絶縁層282を形成する。ここで、熱酸化法を利用してゲート絶縁層282を形成する際には、シリコン層241、251および261の結晶化も行い、これらのシリコン層をポリシリコン層とすることができる。

【0045】

また、シリコン層241、251および261にチャネルドーピングを行う場合には、例えば、このタイミングで約 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のドーピング量でボロンイオンを打ち込む。その結果、シリコン層241、251および261は、不純物濃度（活性化アニール後の不純物にて算出）が約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の低濃度P型のシリコン層となる。

【0046】

次に、Pチャネル型TFT、Nチャネル型TFTのチャネル層の一部にイオン注入選択マスクを形成し、この状態でリンイオンを約 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のドーピング量でイオン注入する。その結果、パターニング用マスクに対してセルフアライン的に高濃度不純物が導入されて、図6(c)に示すように、シリコン層241及び261中に高濃度ソース領域241Sおよび261S並びに高濃度ドレイン領域241Dおよび261Dが形成される。

【0047】

次に、図6(c)に示すように、ゲート絶縁層282の表面全体に、ドーパドシリコンやシリサイド膜、或いはアルミニウム膜やクロム膜、タンタル膜という金属膜からなるゲート電極形成用導電層502を形成する。この導電層502の厚さは概ね500nm程度である。その後、パターニング法により、図6(d)に示すように、Pチャネル型の駆動回路用TFTを形成するゲート電極252、画素用TFTを形成するゲート電極242、Nチャネル型の駆動回路用TFTを形成するゲート電極262を形成する。また、駆動制御信号導通部320(350)、陰極電源配線の第1層121も同時に形成する。なお、この場合、駆動制御信号導通部320(350)はダミー領域5に配設するものとされている。

【0048】

続いて、図6(d)に示すように、ゲート電極242、252および262をマスクとして用い、シリコン層241、251および261に対してリンイオンを約 $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のドーピング量でイオン注入する。その結果、ゲート電極242、252および262に対してセルフアライン的に低濃度不純物が導入され、図6(d)に示すように、シリコン層241および261中に低濃度ソース領域241bおよび261b、並びに低濃度ドレイン領域241cおよび261cが形成される。また、シリコン層251中に低濃度不純物領域251Sおよび251Dが形成される。

【0049】

次に、図7(e)に示すように、Pチャネル型の駆動回路用TFT252以外の部分を覆うイオン注入選択マスク503を形成する。このイオン注入選択マスク503を用いて、シリコン層251に対してボロンイオンを約 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のドーピング量でイオン注入する。結果として、Pチャネル型駆動回路用TFTを構成するゲート電極252もマスクとして機能するため、シリコン層252中にセルフアライン的に高濃度不純物がドーピングされる。従って、低濃度不純物領域251Sおよび251Dはカウンタードープされ、P型チャネル型の駆動回路用TFTのソース領域およびドレイン領域となる。

【0050】

次いで、図7(f)に示すように、基板20の全面にわたって第1層間絶縁層283を形成するとともに、フォトリソグラフィ法を用いて当該第1層間絶縁層283をパターニングすることによって、各TFTのソース電極およびドレイン電極に対応する位置にコンタクトホールCを形成する。

【0051】

次に、図7(g)に示すように、第1層間絶縁層283を覆うように、アルミニウム、クロム、タンタルなどの金属からなる導電層504を形成する。この導電層504の厚さ

は概ね200nmないし800nm程度である。この後、導電層504のうち、各TFTのソース電極およびドレイン電極が形成されるべき領域240a、駆動電圧導通部310(340)が形成されるべき領域310a、陰極電源配線の第2層が形成されるべき領域122aを覆うようにパターニング用マスク505を形成するとともに、当該導電層504をパターニングして、図8(h)に示すソース電極243、253、263、ドレイン電極244、254、264を形成する。

【0052】

次いで、図8(i)に示すように、これらが形成された第1層間絶縁層283を覆う第2層間絶縁層284を、例えばアクリル系樹脂などの高分子材料によって形成する。この第2層間絶縁層284は、約1〜2 μ m程度の厚さに形成されることが望ましい。なお、SiN、SiO₂により第2層間絶縁膜を形成する事も可能であり、SiNの膜厚としては200nm、SiO₂の膜厚としては800nmに形成することが望ましい。

【0053】

次いで、図8(j)に示すように、第2層間絶縁層284のうち、駆動用TFTのドレイン電極244に対応する部分をエッチングにより除去してコンタクトホール23aを形成する。

その後、基板20の全面を覆うように画素電極23となる導電膜を形成する。そして、この透明導電膜をパターニングすることにより、図9(k)に示すように、第2層間絶縁層284のコンタクトホール23aを介してドレイン電極244と導通する画素電極23を形成すると同時に、ダミー領域のダミーパターン26も形成する、なお、図3、4では、これら画素電極23、ダミーパターン26を総称して画素電極23としている。

【0054】

ダミーパターン26は、第2層間絶縁層284を介して下層のメタル配線へ接続しない構成とされている。すなわち、ダミーパターン26は、島状に配置され、実表示領域に形成されている画素電極23の形状とほぼ同一の形状を有している。もちろん、表示領域に形成されている画素電極23の形状と異なる構造であってもよい。なお、この場合、ダミーパターン26は少なくとも上記駆動電圧導通部310(340)の上方に位置するものも含むものとする。

【0055】

次いで、図9(1)に示すように、画素電極23、ダミーパターン26上、および第2層間絶縁膜上に絶縁層である親液性制御層25を形成する。なお、画素電極23においては一部が開口する態様にて親液性制御層25を形成し、開口部25a(図3も参照)において画素電極23からの正孔移動が可能とされている。逆に、開口部25aを設けないダミーパターン26においては、絶縁層(親液性制御層)25が正孔移動遮蔽層となって正孔移動が生じないものとされている。

続いて、親液性制御層25において、異なる2つの画素電極23の間に位置して形成された凹状部にBMを形成する。具体的には、親液性制御層25の上記凹状部に対して、金属クロムを用いスパッタリング法にて成膜する。

【0056】

次いで、図9(m)に示すように、親液性制御層25の所定位置、詳しくは上記BMを覆うように有機バンク層221を形成する。具体的な有機バンク層の形成方法としては、例えばアクリル樹脂、ポリイミド樹脂などのレジストを溶媒に溶かしたものを、スピンコート法、ディップコート法などの各種塗布法により塗布して有機質層を形成する。なお、有機質層の構成材料は、後述するインクの溶媒に溶解せず、しかもエッチングなどによってパターニングし易いものであればどのようなものでもよい。

【0057】

次いで、有機質層をフォトリソグラフィ技術などにより同時にエッチングして、有機質物のバンク開口部221aを形成し、開口部221aに壁面を備えた有機バンク層221を形成する。なお、この場合、有機バンク層221は少なくとも上記駆動制御信号導通部320の上方に位置するものを含むものとされる。

【0058】

次いで、有機バンク層221の表面に、親液性を示す領域と、撓液性を示す領域とを形成する。本実施形態においてはプラズマ処理工程により、各領域を形成するものとしている。具体的には、該プラズマ処理工程は、予備加熱工程と、有機バンク層221の上面および開口部221aの壁面ならびに画素電極23の電極面23c、親液性制御層25の上面を親液性にする親インク化工程と、有機バンク層の上面および開口部の壁面を撓液性にする撓インク化工程と、冷却工程とを具備している。

【0059】

すなわち、基材（バンクなどを含む基板20）を所定温度、例えば70～80℃程度に加熱し、次いで親インク化工程として大気雰囲気中で酸素を反応ガスとするプラズマ処理（O₂プラズマ処理）を行なう。次いで、撓インク化工程として大気雰囲気中で4フッ化メタンを反応ガスとするプラズマ処理（CF₄プラズマ処理）を行い、その後、プラズマ処理のために加熱された基材を室温まで冷却することで、親液性および撓液性が所定箇所に付与されることとなる。

【0060】

なお、このCF₄プラズマ処理においては、画素電極23の電極面23cおよび親液性制御層25についても多少の影響を受けるが、画素電極23の材料であるITOおよび親液性制御層25の構成材料であるSiO₂、TiO₂などはフッ素に対する親和性に乏しいため、親インク化工程で付与された水酸基がフッ素基で置換されることがなく、親液性が保たれる。

【0061】

次いで、図10(n)に示すように、正孔注入／輸送層70を形成するべく正孔注入／輸送層形成工程を行なう。正孔注入／輸送層形成工程では、液滴吐出法として、特にインクジェット法が好適に採用される。すなわち、このインクジェット法により、正孔注入／輸送層形成材料を電極面23c上に選択的に配し、これを塗布する。その後、乾燥処理および熱処理を行い、画素電極23上に正孔注入／輸送層70を形成する。正孔注入／輸送層70の形成材料としては、例えば前記のPEDOT:PSSをイソプロピルアルコールなどの極性溶媒に溶解させたものが用いられる。

【0062】

ここで、このインクジェット法による正孔注入／輸送層70の形成にあたっては、まず、インクジェットヘッド（図示略）に正孔注入／輸送層形成材料を充填し、インクジェットヘッドの吐出ノズルを親液性制御層25に形成された前記開口部25a内に位置する電極面23cに対向させ、インクジェットヘッドと基材（基板20）とを相対移動させながら、吐出ノズルから1滴当たりの液量が制御された液滴を電極面23cに吐出する。次に、吐出後の液滴を乾燥処理し、材料中に含まれる分散媒や溶媒を蒸発させることにより、正孔注入／輸送層70を形成する。

【0063】

このとき、吐出ノズルから吐出された液滴は、親液性処理がなされた電極面23c上で広がり、親液性制御層25の開口部25a内に満たされる。その一方で、撓液処理された有機バンク層221の上面では、液滴がはじかれて付着しない。したがって、液滴が所定の吐出位置からずれて、液滴の一部が有機バンク層221の表面にかかったとしても、該表面が液滴で濡れることがなく、弾かれた液滴が親液性制御層25の開口部25a内に引き込まれる。

なお、この正孔注入／輸送層形成工程以降では、各種の形成材料や形成した要素の酸化・吸湿を防止すべく、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

【0064】

次いで、有機EL層60を形成すべく有機EL層形成工程を行なう。この工程では、前記の正孔注入／輸送層70の形成と同様に、液滴吐出法であるインクジェット法が好適に採用される。すなわち、インクジェット法により、発光層形成材料を正孔注入／輸送層7

0上に吐出し、その後、乾燥処理および熱処理を行うことにより、有機バンク層221に形成された開口部221a内、すなわち画素領域上に発光層60を形成する。なお、この有機EL層形成工程では、正孔注入／輸送層70の再溶解を防止するために、有機EL層形成の際に用いる材料インクの溶媒として、正孔注入／輸送層70に対して不溶な無極性溶媒を用いる。また、発光層60の形成にあたっては、各色毎に行うようにする。

【0065】

次に、有機EL層60上に電子注入層52を形成すべく電子注入層形成工程を行なう。この電子注入層52には、キレート配位子と中性配位子とが中心原子を取り囲むように配位した有機金属錯体が用いられる。この電子注入層52の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法や塗布法等、既知の方法を採用することができる。以下、具体的な工程例(a)～(e)について説明する。

【0066】

(a) 中性配位子と錯体とを共蒸着により形成する方法。

この方法では、中心原子となる低仕事関数の金属元素を1種類選定し、この金属元素と、キレート配位子となる有機材料及び中性配位子となる有機材料とを基板全面に共蒸着する。或いは、上記中心原子の価数と同数のキレート配位子を有する有機金属錯体(第1の有機金属錯体)と、中性配位子となる有機材料とを共蒸着することにより、中心原子の価数よりも多い数の配位子を有する有機金属錯体(第2の有機金属錯体)を形成する。

このように共蒸着法を用いた場合には、既存の錯体や配位子材料を蒸着機内で自由に組み合わせることで、発光材料に適した陰極設計が可能となる。また、蒸着条件(例えば、錯体と中性配位子との蒸着温度)を変えることで、得られる有機金属錯体の組成を任意に調節できるため、素子構造を最適化し易い。なお、錯体の中心原子には、次工程で形成する陰極50の構成元素を用いることが好ましい。このように電子注入層を陰極の構成材料を含んだ材料によって構成することで、陰極との密着性が高まるだけでなく、陰極形成時にこの陰極材料が下層側に拡散しても、これが電子注入層内で不純物として作用することがないので、素子の電氣的安定性にも寄与する。

【0067】

(b) 中性配位子と複数種類の錯体と共蒸着する方法。

この方法では、R、G、Bの各発光層毎にそれぞれ最適な有機金属錯体(第1の有機金属錯体)を選定し、これらの選定された錯体を、上記中性配位子となる有機材料と共に基板全面に蒸着することで、中心原子の価数よりも多い数の配位子を有する有機金属錯体(第2の有機金属錯体)を形成する。

本実施形態のように1画素内にR、G、Bの複数種類の発光層が設けられた場合には、それぞれの発光層に対して最適な錯体材料が異なる場合がある。このため、上記(a)の方法のように各発光層に同じ錯体を形成した場合には、特定の発光層に対して思うような効果が得られない場合がある。これに対して、本方法では、形成された電子注入層には、各発光層のそれぞれに対応して選定された複数種類の錯体が混在した状態で含まれることとなる。このため、全ての発光層に対して優れた電子注入効果を発揮することができる。また、この方法では、各錯体の蒸着条件(各錯体の蒸着温度等)を変えることで色バランスを調節することも可能である。

【0068】

(c) 錯体を塗布法により基板全面に形成する方法。

この方法では、まず、R、G、Bの各発光層に対してそれぞれ最適な有機金属錯体(第1の有機金属錯体)を選定し、選定された各錯体を溶媒に溶かして共通の塗布液を作製する。そして、この塗布液を基板全面に塗布(例えばスピコート)し、これを乾燥処理することで、発光層上に、中心原子の価数と同数のキレート配位子を有する錯体を形成する(第1の有機金属錯体の形成工程)。この際、発光層60の再溶解を防ぐために、塗布液の溶媒としては、発光層60に対して不溶な極性溶媒を用いる。そして、このように形成された錯体に、中性配位子となる有機材料を蒸着して、中心原子の周りに中性配位子を結合させる(第2の有機金属錯体の形成工程)。

本方法は、上記(b)の方法の一部を湿式(即ち、塗布法)で行なったものである。このため、本法でも上記(b)の方法と同様な構造が形成される。なお、この方法では、既に中性配位子が配位した状態の有機金属材料を塗布することも可能である。しかし、配位子の数が多くなると錯体の極性は小さくなり、これに応じて上記塗布液の溶媒としても無極性に近い溶媒が必要となることから、このような溶液を塗布したときに、発光層60が再溶解する虞がある。したがって、このような事態を回避するために、塗布工程では、中性配位子が結合していない状態の錯体(即ち、配位子の数の少ない錯体)を用い、中性配位子の形成工程をこれとは別個に行なうことが望ましい。

【0069】

(d) 電子注入層をそれぞれの発光層に対して個別に形成する方法。

本方法では、まず、R、G、Bの各発光層に対してそれぞれ最適な有機金属錯体(第1の有機金属錯体)を選定し、選定された錯体を用いて発光層毎に個別に塗布液を作製する。そして、これらの塗布液を液滴吐出法(インクジェット法等)を用いて、対応する発光層に選択的に塗布し、乾燥により、各発光層に個別に電子注入層を形成する(第1の有機金属錯体の形成工程)。そして、このように形成された錯体に中性配位子となる有機材料を蒸着して、中心原子の周りに中性配位子を結合させる(第2の有機金属錯体の形成工程)。

上述した(a)～(c)の方法では、前述の正孔注入/輸送層70や発光層60の形成工程とは違って、画素領域にのみ選択的に形成材料が配されるのではなく、基板20の略全面に同種の材料が成膜される。このため、製造は容易になるものの、特定の発光層に対しては思うような電子注入効果が得られない場合がある。これに対して、本方法では、錯体の形成を液滴吐出法で行ない、各発光層に対してそれぞれ最適に調節された塗布液を塗り分けるようにしているため、それぞれの発光層に対して個別に材料設計を行うことができる。このため、全ての発光層において発光効率を最大限高めることができる。また、本方法のように個々の材料設計を独立に行なうことで、色バランスの調節も容易となる。

【0070】

(e) 錯体と中性配位子となる有機材料とを共に塗布で形成する方法。

本方法では、まず、R、G、Bの各発光層に対してそれぞれ最適な有機金属錯体(第1の有機金属錯体)を選定し、選定された錯体と中性配位子となる有機材料とを溶媒中に混合して、発光層毎に個別に塗布液を作製する。そして、これらの塗布液を液滴吐出法を用いて、対応する発光層に選択的に塗布し、乾燥により、各発光層に個別に電子注入層を形成する。

本方法は、上記(d)の方法において中性配位子の形成を湿式で行なうようにしたものである。このため、本法でも上記(d)の方法と同様な構造が形成される。また、この方法では、電子注入層を全て湿式で形成するため、上述の正孔注入/輸送層、有機発光層の形成工程とあわせることで、発光素子の製造工程を全て湿式化することが可能となる。

【0071】

続いて、図10(o)に示すように、陰極50を形成すべく蒸着法により陰極層形成工程を行なう。この工程では、まず、蒸着法やスパッタ法により、低仕事関数の金属(例えば、Ca)を上記電子注入層の露出部の全面に成膜し、続いて、これよりも仕事関数の高い金属(例えば、Al)をこの上に成膜する。これにより、CaとAl(又はITO)との積層膜からなる陰極50が形成される。なお、この工程では、電子注入層52の上にAl(又はITO)を直接蒸着し、陰極50をAl(又はITO)の単層膜とすることも可能である。この場合、前述の電子注入層52に、陰極の構成材料であるAlを中心原子とする有機金属錯体を用いることで、界面の密着性を高めることができる。

【0072】

そして最後に、封止基板30を形成すべく封止工程を行う。この封止工程では、封止基板30の内側に乾燥剤45を挿入しつつ、封止基板30と基板20とを接着剤40にて封止する。なお、この封止工程は、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

【0073】

このように、本実施形態では、電子注入層に有機金属錯体を用いているため、金属からなる陰極と有機物からなる発光層との双方の界面で密着力が増し、R（赤）、G（緑）、B（青）の全ての発光層の発光効率を高めることが可能となる。

特に本実施形態では、上記有機金属錯体に対して中心原子の価数よりも多くの配位子を配位させたため、従来のものに比べて、陰極形成時等における電子注入層の劣化をより確実に防止することができる。

【0074】

つまり、上述した従来の有機金属錯体は、中心原子の周りにその価数に応じた数のキレート配位子が配位してなるものであり、アルカリ金属のように中心原子の価数が小さいと、周囲を囲む配位子の数が少なくなり（例えば、上記従来のものでは配位子の数は1つ）、陰極の成膜条件によっては、前述のように中心原子が配位子から分離することがある。しかし、一般に中心原子の配位数はその価数よりも大きいため、キレート配位子以外の配位子（例えば複素環式アミン等の中性配位子）を含めて考えた場合には、中心原子にはその価数よりも多い数の配位子が配位可能である。このため、本実施形態のようにキレート配位子以外の配位子を中心原子の周りに積極的に配位させることで、これらの配位子と中心原子との間の配位結合により、錯体の化学的安定性を高めることができる。また、構造的に見ると、これらの配位子は中心原子を取り囲むように配置されるため、これが立体障害となって中心原子はこれらの配位子の内部に安定的に保持されることとなる。このように本構成によれば、錯体の安定性を高めることで、発光層内への不純物の混入を未然に防ぐことができ、これにより、発光効率が高く且つ安定した特性を有する有機EL装置を得ることができる。さらに、このように錯体の安定性が高まることで耐湿性も向上する。

【0075】

〔電子機器〕

次に、本発明の有機EL装置を備えた電子機器の具体例について説明する。

本発明の電子機器は、前記の有機EL装置を表示部として有したものであり、具体的には図11に示すものが挙げられる。

図11は、携帯電話の一例を示した斜視図である。図11において、符号1000は携帯電話本体を示し、符号1001は前記の有機EL装置を用いた表示部を示している。

図11に示す電子機器は、前記有機EL装置を有した表示部を備えているので、長寿命で且つ明るい表示が得られる。

【0076】

なお、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

例えば、上記実施形態では発光層60に高分子材料を用いたが、この代わりに低分子材料を用いることもできる。また、上述の回路部11の構成はほんの一例であり、これ以外の構成を採ることも可能である。さらに、上記実施形態では本発明の有機EL装置を表示装置とした例について説明したが、基板全面に発光層をベタで形成し、これを透過型液晶装置等のバックライト（照明装置）として使用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機EL装置の配線構造を示す模式図である。

【図2】同、有機EL装置の構成を模式的に示す平面図である。

【図3】図2のA－B線に沿う断面図である。

【図4】図2のC－D線に沿う断面図である。

【図5】図3の要部拡大断面図である。

【図6】同、有機EL装置の製造方法を工程順に説明する断面図である。

【図7】図6に続く工程を説明するための断面図である。

【図8】図7に続く工程を説明するための断面図である。

【図9】図8に続く工程を説明するための断面図である。

【図10】図9に続く工程を説明するための断面図である。

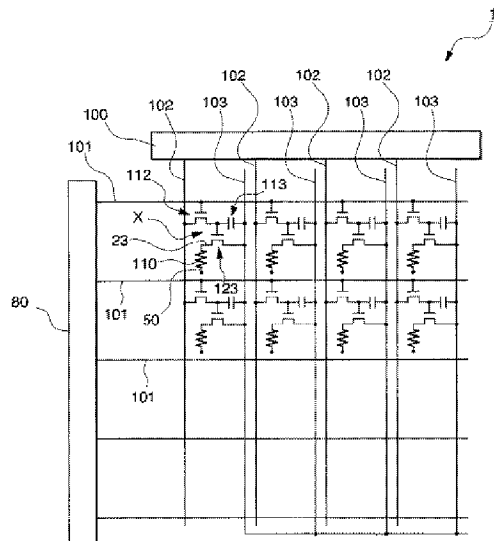
【図11】本発明の電子機器の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

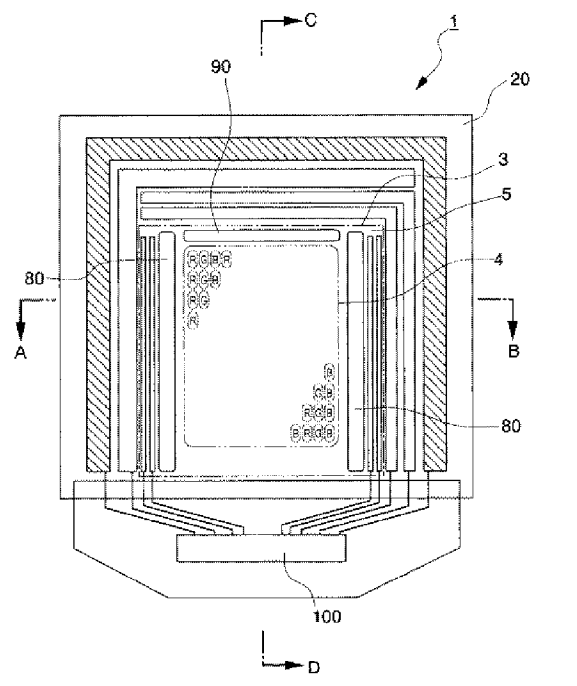
【0078】

1…有機EL装置、23…画素電極（陽極）、50…陰極、52…電子注入層、60…有機発光層、20…基板、1000…携帯電話（電子機器）

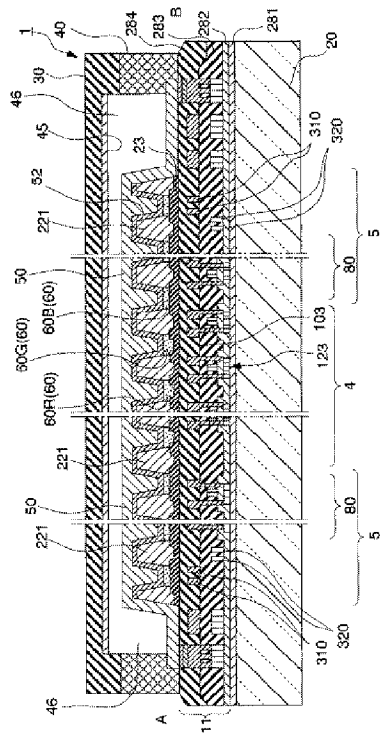
【図1】



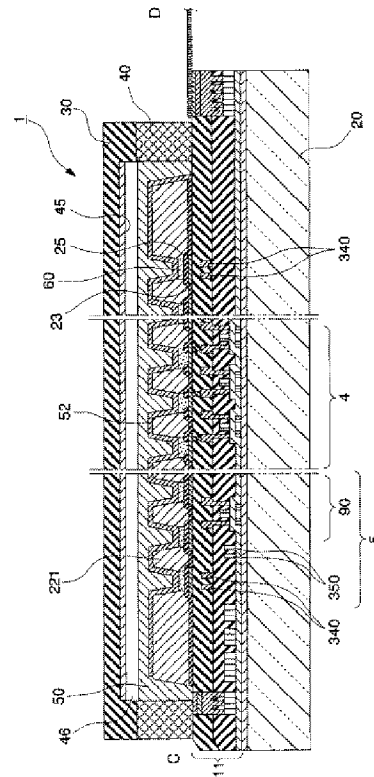
【図2】



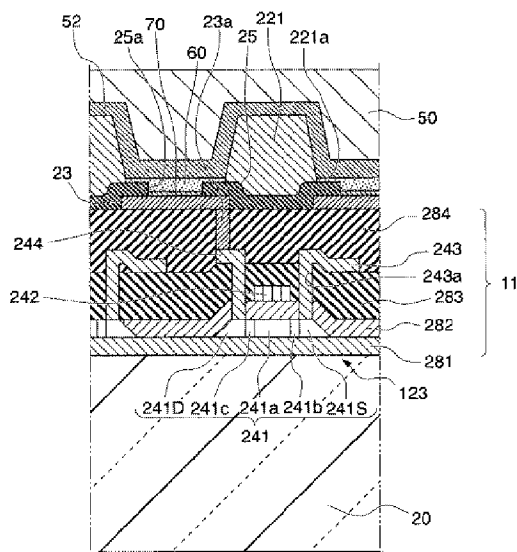
【図3】



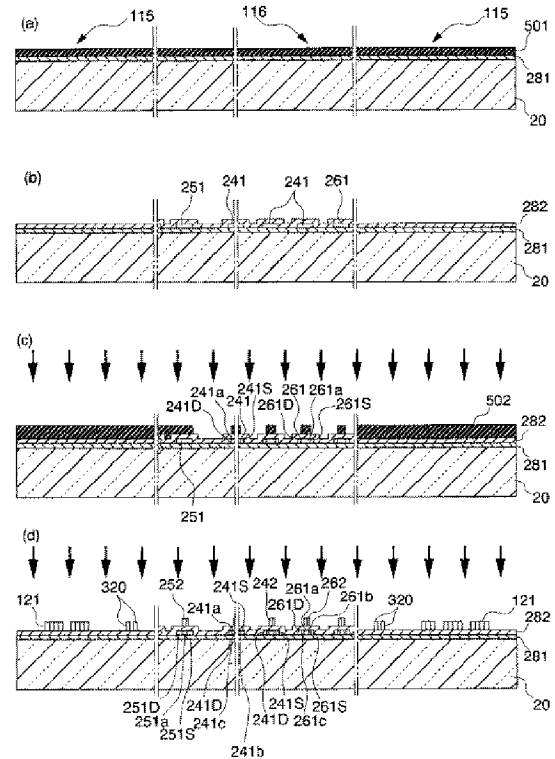
【図4】



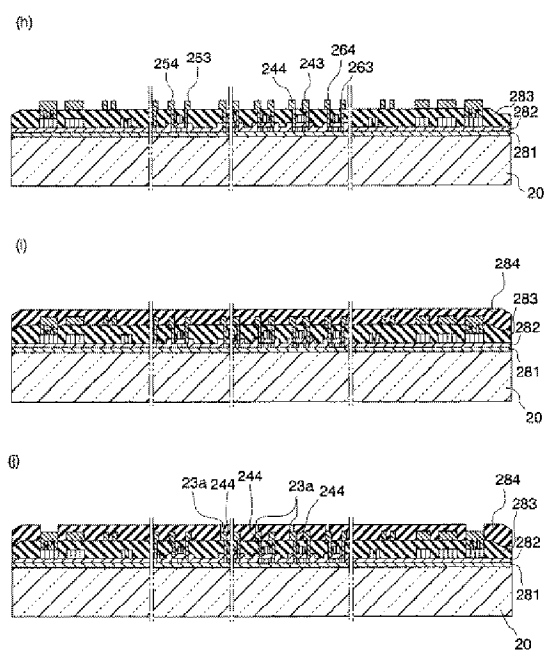
【図5】



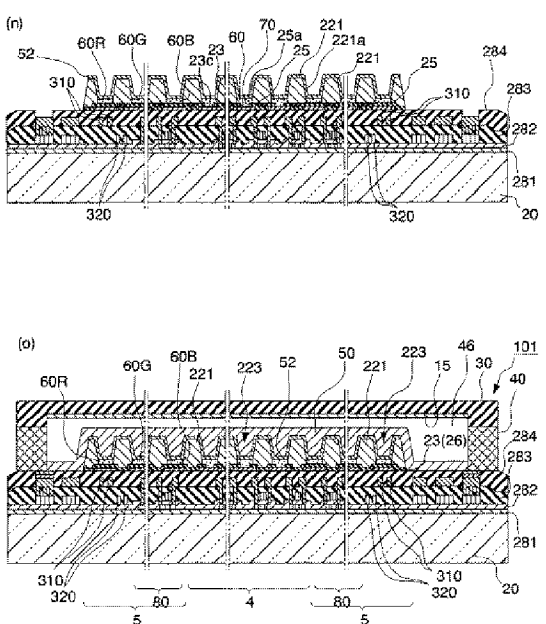
【図6】



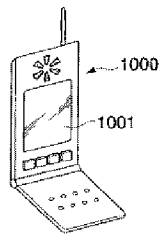
【例8】



【例10】



【図11】



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-72012

(P2005-72012A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

3 K 0 0 7

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

B

// C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/22

D

C 0 9 K 11/06 6 9 0

審査請求 有 請求項の数 31 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-247705 (P2004-247705)

(22) 出願日 平成16年8月27日(2004.8.27)

(31) 優先権主張番号 10339772.8

(32) 優先日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 503180100

ノヴァレッド・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
シュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、01069 ドレスデ
ン、ツェレシャー・ヴェーク、17

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

(74) 代理人 100113701

弁理士 木島 隆一

(74) 代理人 100116241

弁理士 金子 一郎

(72) 発明者 ヤン、プロチヴィッツ・ニモス

ドイツ連邦共和国、01097 ドレスデ
ン、ホスピタルシュトラッセ 3

最終頁に続く

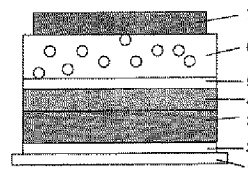
(54) 【発明の名称】 発光素子とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機層を有する発光素子とその製造方法に関し、発光素子層構造の変更を容易にし、また有機層への電荷担体の注入を効率よく行う。

【解決手段】 本発明の発光素子は、少なくとも1つのポリマー層(3あるいは4)と2つの分子層(5および6)とを配置し、上部接触部7がカソードの場合、上部接触部7に隣接する層は、電子輸送分子層6であり、有機性の主となる物質と電子供与型のドーパントとを含み、ドーパントの分子量は、200g/molよりも大きい。上部接触部7がアノードの場合、上部接触部に隣接する層は、pドーピングされたホール輸送分子層であり、有機性の主となる成分と、電子受容型のドーピング物質とを含み、ドーパントの分子量は、200g/molよりも大きい。発光素子製造方法は、層の少なくとも1つをポリマー層として形成し、真空中において2つの別々に制御された源からの混合気化によりドーピングされた分子層として形成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機層を有する発光素子であって、基板上の基底接触部と上部接触部との間に複数の層を含み、ポリマーからなるポリマー層と、真空中で蒸着された小さな分子からなる分子層とを有する発光素子であって、

少なくとも1つのポリマー層すなわち放射層と、2つの分子層、すなわちドーピングされた輸送分子層つまり電子輸送分子層あるいはホール輸送分子層、およびドーピングされていない中間層とを備えており、

上部接触部がカソードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子供与型ドーパントによってドーピングされた電子輸送分子層であり、上記電子供与型ドーパントのモル質量は、 200 g/mol よりも大きい、

または、

上部接触部がアノードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子受容型ドーパントによってドーピングされたホール輸送分子層であり、上記電子受容型ドーパントのモル質量は、 200 g/mol よりも大きいことを特徴とする発光素子。

【請求項2】

上記輸送分子層が電子輸送分子層であるならば、ホール輸送層と上記放射層とが1つのポリマー層として形成されており、

上記輸送分子層がホール輸送分子層であるならば、電子輸送層と上記放射層とが1つのポリマー層として形成されていることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】

上記輸送分子層が電子輸送分子層であるならば、ホール輸送層と上記放射層とが2つ以上のポリマー層として形成されており、

上記輸送分子層がホール輸送分子層であるならば、電子輸送層と上記放射層とが2つ以上のポリマー層として形成されていることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項4】

ドーピングされた唯一つの分子層が形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項5】

上記ドーピングされた分子層のマトリックス材料が、ドーピングされていない中間層のマトリックス材料と同じであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項6】

上記基底接触部上に、1つ以上のドーピングされているまたはドーピングされていない分子層が形成されており、その上の、基底接触部とは反対の側に、1つ以上のポリマー層が形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項7】

ポリマー層が形成されており、このポリマー層の、基底接触部に面する側と、上部接触部に面する側との双方に、各1つの分子層が境を接していることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項8】

上記接触部は透明であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項9】

接続層によって相互に電氣的に接続されている同じ発光素子の多重構造を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項10】

上記接続層には、接触部が備えられており、この接触部を介して接続層を駆動できるこ

とを特徴とする請求項9に記載の発光素子。

【請求項11】

上記接続層および／または接触部が、透明に形成されていることを特徴とする請求項9または10に記載の発光素子。

【請求項12】

上記電子輸送分子層中の電子供与型ドーパントが、タングステン水車[W₂(hpp)₄]であり、hpp=1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1, 2-a]-ピリミジンであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項13】

上記ドーパされた層が、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の範囲の導電性を有することを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項14】

上記ドーパされた層が、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の範囲の導電性を有することを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項15】

上記ドーパされていない中間層の導電性が、大きくともドーパされている層の導電性の1/2であることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項16】

上記ドーパされた層が、40 nm～500 nmの範囲の厚みを有することを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項17】

上記のドーパされた層が、50 nm～300 nmの範囲の厚みを有することを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項18】

上記ドーパされていない中間層が、2 nm～30 nmの厚みを有することを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項19】

上記ドーパされていない中間層が、5 nm～15 nmの厚みを有することを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項20】

上記ドーパされていない中間層が、上記ドーパされた層よりも薄く形成されていることを特徴とする1～19のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項21】

上記電子供与型ドーパントが、4.1 eVよりも小さいイオン化ポテンシャルを有することを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項22】

上記ドーパントが有機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が1:1000～1:20の範囲内にあり、上記ドーパントが無機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が1:1000～3:1の範囲内に在ることを特徴とする請求項1～21のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項23】

請求項1～22のいずれか1項に記載の発光素子の製造方法であって、

基板上に基底接触部、複数の層、上部接触部を順に形成し、該複数の層の少なくとも1つをポリマー層として形成し、該複数の層の少なくとも1つを分子層として蒸着し、該分子層をドーピングすることを特徴とする製造方法。

【請求項24】

上記分子層のドーピングを、真空中で、2つの別々に制御されている源からの混合気化として行なうことを特徴とする請求項23に記載の製造方法。

【請求項25】

上記ドーパントの前駆体であり、気化プロセスの間にドーパントを形成する原材料を、真空中で気化することにより、上記前駆体から上記ドーパントを生成することを特徴とする請求項23または24に記載の製造方法。

【請求項26】

上記ドーパントが有機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が1:1000~1:20の範囲内にあり、上記ドーパントが無機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が1:1000~3:1の範囲内にあることを特徴とする請求項23~25に記載の製造方法。

【請求項27】

上記ポリマー層の形成を、インクジェット印刷の原理に基づいて行なうことを特徴とする請求項23~26のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項28】

多色OLEDを製造するために、インクジェット印刷の原理を利用して、赤、緑、青の画素が隣接して生じるように、上記放射層を側方パターン化することを特徴とする請求項27に記載の製造方法。

【請求項29】

上記発光素子の全ての層の厚みが、0.1nm~1μmの範囲であることを特徴とする請求項23~28のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項30】

上記ポリマー層の少なくとも1つを、溶液からなる混合層を形成すること、または、ポリマー層へドーパントを連続的に拡散しながら上記材料を連続的に形成することによって製造し、かつドーピングすることを特徴とする請求項23~29のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項31】

電子輸送分子層中に、電子供与型ドーパントとして、 $hpp=1, 3, 4, 6, 7, 8$ -ヘキサヒドロ-2H-ピリミド-[1, 2-a]-ピリミジンであるタングステン水車 $[W_2(hpp)_4]$ を使用することを特徴とする請求項23~30のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機層を有する発光素子に関するものである。特に、基板上の基底接触部(Grundkontakt)と上部接触部(Deckkontakt)との間に複数の層を含み、ポリマーからなるポリマー層として形成された層と、真空中で形成された小さな分子からなる分子層として形成された層とを含む、有機発光ダイオードに関するものである。

【0002】

さらに、本発明は、基板上に基底接触部を形成し、その後、複数の層を形成し、最後に、上部接触部を形成する、発光ダイオードの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0003】

有機発光ダイオードは、タン(Tang)らが、非特許文献1で低作動電圧(niedriger Arbeitsspannungen)を実証して以来、大面積ディスプレイおよび他の用途(例えば、照明素子)に応用可能な発光素子として、注目されている。有機発光ダイオードは、有機材料からなる一連の薄い(一般的には、1nm~1μm)層(有機層)を有している。なお、上記有機材料が低分子材料であるときは、真空中で有機材料を小さな分子の形状で蒸着することで有機層(有機分子層)を形成することが好ましい。その結果、いわゆるOLED(Organic Light Emitting Diode)が形成される。一方上記有機材料として高分子(ポリマー)材料を用いた発光ダイオード(PLED(Polymer Light Emitting Diode))は、溶液を用いたスピンコート(aufgeschleudert)か、圧着か、または、他の適切な方法で形成される。発光ダイオードでは、外部から電圧が印加され、接触部から接触部の間に存在する有機層へ電荷担体(陰極からは電子、陽極からはホール)が注入されることにより

rahlenden Rekombination) が起こる結果、光が放射される。

【0004】

通常、PLEDは、基板、アノード（陽極）、ホール輸送・注入層（ホール輸送層）、活性ポリマー層（活性層、つまり放射層）、およびカソード（陰極）を、この順に積層した構造を基本構造として有する。

【0005】

上記基板としては、例えば、ガラス等の透明な材料が用いられる。上記アノードとしては、透明なもの、主にインジウム錫酸化物（ITO）が使われることが多い。上記ホール輸送・注入層は、ポリマー層であり大抵は、PEDOT（ポリエチレンジオキシチオフェン）あるいはPSS（ポリスチレンスルホン酸塩）またはPANI-PSSのような添加物を含むポリアニリンからなる。上記ホール輸送・注入層は、アノードから供給されるホールを輸送し、活性ポリマー層に注入する。またカソードは、多くの場合、バリウムやカルシウムのような低い仕事関数を有する金属からなり、活性ポリマー層に電子を供給する。上記アノードから供給されたホールと、上記カソードから供給された電子は、上記活性ポリマー層で励起子を形成し、その結果として光が放射される。ポリマー層（ホール輸送・注入層および活性ポリマー層）は、水中または溶媒中の液状の溶質から製造される。接触部（アノードおよびカソード）は、一般的に、真空プロセスによって製造される。

【0006】

このようなPLEDの構造は、例えばディスプレイ等に応用するとき、ポリマー層を製造するプロセス、とりわけ、PLEDを簡単に側方パターン化（laterale Strukturierung）できるプロセス、例えばインク噴出（インクジェット（Ink-Jet））印刷等、が多様である点で優れている。上記インク噴出印刷では、3色の異なるポリマーを、所定の位置に印刷する。その結果、相互に隣り合って配置されている様々な発色の領域が生じる。

【0007】

しかしこのようなPLEDは、2つ以上の様々なポリマー層を形成することが困難な場合があるという不利点を有する。これは、ポリマーの溶媒が相互に影響しないように、すなわち、ポリマー層の土台となる材料を侵食しないように、ポリマーの溶媒を選択する必要があるからである。このことは、放射ポリマー（emittierende Polymer）が、同時に、カソードからの電子注入および電子輸送にも適している必要があること、すなわち、材料選択とトランジスタ構造最適化（Strukturoptimierung）とを強く制限する条件を意味する。

【0008】

さらに、任意の材料系（Materialsystem）に対して、その一連の構造を変更しにくくなる、つまり、上記した構造では、構造を変更する場合、アノードから積層を開始しなければならないという問題がある。このことは、スイッチング素子としてnチャネルトランジスタを有するアクティブマトリックスディスプレイ基板にPLEDを集積するためには特に不利である。透明な上部接触部は、カソードとしても、使用することが同じく困難である。なぜなら、大抵は、スパッタプロセスによって上部接触部（例えば、ITO）を製造するからである。しかし、このスパッタプロセスは、有機材料を破壊する。PLEDの最上層は、放射層なので、有機発光ダイオードの光生成の効率が、それによって下がるからである。真空中で蒸着した小さな分子を含む層を挿入することによって、スパッタ損傷に対する耐性を向上できる。ただし、この場合も、カソードからの電子注入が問題である。上記構造の他の問題は、バリウムまたはカルシウムのような非常に不安定な接触材料しか、効果的な電子注入を達成できない点である。これらの材料（バリウムあるいはカルシウム等）は、酸素および水によって侵食される。

【0009】

一方、OLEDの有機発光ダイオードの有機分子層は、真空中で有機低分子を蒸着することによって形成される。上記有機分子層を形成する有機低分子が十分に小さければ、上記有機分子層は、熱を加えるプロセスを経ても分解されない。従って、有機低分子層の自由な移動度（Weglaenge）が大きくなるように、真空中で上記有機低分子を気化する。

【0010】

接触部から有機分子層への注入を向上させる目的、およびホールあるいは電子を輸送する層（輸送層）の導電性を高める目的で、有機ドーパントまたは無機ドーパントを、混合気化によって輸送層にドーピングしてもよい。これらドーパントは、ホールドーピングに対しては電子受容体として、電子ドーピングに対しては電子供与体として働く。また、例えば電子放射線を使用するような気化プロセスを経て、前駆体材料をドーパントとする場合、前駆体材料がドーパントを形成する限り、気化プロセスの開始時にドーパントをその最終形状にしておく必要はない。一般的に、ドーピングされた層の製造は、混合（共通）気化によって行なわれる。

【0011】

ただし、ドーピングした輸送層に対しては、真性の（すなわち、ドーピングされていない）、特定のエネルギー特性を有する中間層をさらに挿入する必要がある（特許文献1、非特許文献2）。

【0012】

このように、OLEDの構造は、p-i-nヘテロ構造である。すなわち、基板、アノード、ホール輸送・注入層、ホール側障壁層、放射層、電子側障壁層、電子輸送・注入層、およびカソードを、この順に積層した構造を基本構造として有する。

【0013】

上記アノードは、透明であることが好ましく、上述したようにホールを供給する。上記ホール輸送・注入層はpドーピングされており、放射層にホールを輸送し注入する層である。また上記ホール側障壁層は、帯位置（Bandlagen）がそれを取り囲む層の帯位置に適合している物質を含む、薄い層である。上記放射層では、既に述べたように電子とホールが励起子形成し、光を放出する。上記電子側障壁層は、その帯位置がそれを取り囲む層の帯位置に適合している物質を含み、通常は、後述する電子輸送・注入層よりも薄い。上記電子輸送・注入層は、nドーピングされており、電子を輸送し、上記放射層に注入する層である。上記カソードは、通常、低い仕事関数を有する金属からなり、電子を供給する。

【0014】

この構造の利点は、個々の層の特性を個別に最適化できること、接触部に対して放射層の間隔を調節しやすいこと、有機層へホールおよび電子が非常に良好に注入されること、および、導電性のあまり良くない層の厚みが小さいことである。その結果、光生成の高い効率を達成するとともに、作動電圧が非常に小さくなる（ 100 cd/m^2 輝度あたり2.6V未満（ $<2.6\text{ V fuer } 100\text{ cd/m}^2\text{ Leuchtdichte}$ ））。このことは、非特許文献3に記載されている。特許文献2および非特許文献4に記載されているように、この構造は、とりわけ、簡単に反転することができ、特許文献3に記載のような頂上発光（top-emittierende）OLEDまたは完全に透明なOLEDを実現できる。

【0015】

この構造の不利点は、様々な色のピクセルをディスプレイに形成するためのOLED構造の側方パターン化を、シャドーマスクを介してしか行なえない点である。そのため、最も小さいピクセルサイズ（ $50\text{ }\mu\text{m}$ より小さなピクセル（ $<50\text{ }\mu\text{m Subpixel}$ ））に関して制限がある。シャドーマスクプロセスは、製造時に比較的複雑なプロセスである。また小さな分子の場合、その不溶性（Unlöslichkeit）が原因で、インクジェット印刷を使用できない。

【0016】

特許文献4に、蒸着した障壁層とポリマーからなるホール輸送層（polymeren Lochtransportschicht）上の電子輸送層との使用が記載されている。この構造では、フルカラーディスプレイを製造するために、ポリマー層を側方パターン化するという可能性が生じる。

【0017】

ただし、この構造では、電荷担体（ここでは、電子をカソードから分子的な電子輸送層へ）の注入が問題である。このことは、ハイブリッドポリマーからなる低分子OLED（

hybrid polymer-small molecule OLED) の作動電圧を上昇させる。

【特許文献1】独国特許DE 1 0 0 5 8 5 7 8号明細書

【特許文献2】独国特許第1 0 1 3 5 5 1 3 . 0号明細書

【特許文献3】独国特許第1 0 2 1 5 2 1 0 . 1号明細書

【特許文献4】米国特許第2 0 0 3 / 0 2 0 0 7 3 A 1号明細書

【非特許文献1】C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)

【非特許文献2】X. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 78, 410 (2001)

【非特許文献3】J. Huang et al., Appl. Phys. Lett. 80, 139-141 (2002)

【非特許文献4】X. Q. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 81, 922 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、良好なパターン化可能性を維持しつつ、発光素子の構成の柔軟性と、有機層への電荷担体の注入とを上昇させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の発光素子は、有機層を有する発光素子であって、基板上の基底接触部と上部接触部との間に複数の層を含み、ポリマーからなるポリマー層と、真空中で蒸着された小さな分子からなる分子層とを有する発光素子であって、少なくとも1つのポリマー層と2つの分子層とを備えている。また、上部接触部がカソードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子供与型ドーパントによってドーピングされた電子輸送分子層であり、上記電子供与型ドーパントのモル質量は、200 g/molよりも大きく、上部接触部がアノードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子受容型ドーパントによってドーピングされたホール輸送分子層であり、上記電子受容型ドーパントのモル質量は、200 g/molよりも大きい。

【0020】

このような分子層を組み込むことによって、シャドーマスクを特別に使用せずにポリマー層を簡単にパターン化できるということは維持しつつ、層結合 (Schichtenverbund) のよりいっそう高い柔軟性を達成できる。

【0021】

輸送層とは、カソードまたはアノードから放射層へ、電子またはホールを注入する役割を担う層であり、それぞれを電子輸送層、ホール輸送層と呼ぶ。また、これらの層が低分子有機材料からなるときは輸送分子層 (電子輸送分子層およびホール輸送分子層) と呼び、ポリマーからなるときは輸送ポリマー層 (電子輸送ポリマー層およびホール輸送ポリマー層) と呼ぶ。

【0022】

ドーパントは、モル質量が200 g/molよりも大きく、好ましくは、400 g/molよりも大きい有機性、無機性、または金属-有機性の (metall-organisch) 物質であることが望ましい。これは、層の活性ドーパントが、このモル質量であるかどうかによって依存している。例えば、Cs₂CO₃ (セシウムカーボネイト、モル質量約324 g/mol) は、電子輸送分子層をnドーピングするためのドーパント、すなわち電子供与体によってドーピングするためのドーパント (電子供与型ドーパント) として、本発明においては適していない。このようなCs₂CO₃ は、比較的安定性のある化合物である。この化合物は、1つ以上の電子を、他の分子 (マトリックス材料、つまりドーパント以外に輸送分子層を形成する材料であり、この場合は有機分子材料) へ移動させることができなくなっている。ただし、615°C (分解温度) を上回る蒸着プロセスでは、分子状のCsが放出される。この分子状のCsは、ドーパントとして、マトリックス材料へ電子を移動させることができると考えられる。しかしながら、Csのモル質量は、約132 g/molであ

る。セシウムのドーパントとしての不利点は、反応性の小さな分子または原子として拡散安定性があるようにマトリックス層に組み込まれず、有機発光素子の寿命を短くしてしまう点である。ホール輸送分子層に、強い電子受容体をpドーピングする場合、つまり反転POLED構造が、これに該当する。pドーピングとは、電子受容体すなわち電子受容型ドーパントをドーブすることを示す。

【0023】

蒸着された分子状の2つの層は、ドーブされていない中間層およびドーブされた輸送層（輸送分子層）である。ドーブされた輸送分子層から、ポリマーからなる放射層へ電荷担体（電子およびホール）を注入するには、エネルギー障壁が大きすぎる。よって、ドーブされていない中間層を挿入する必要がある。ここで、このエネルギー障壁とは、従来から知られている、基板にポリマーからなるホール輸送層（ホール輸送ポリマー層）を有する層構造の場合は、ポリフェニレンビニレン（PPV）のような放射ポリマー（Emitterpolymere）に対する電子の注入におけるエネルギー障壁のことを指す。ドーブされていない中間層は、ドーブされた輸送分子層よりもかなり薄く、そのLUMOエネルギーレベル（LUMO：最低被占分子軌道）およびHOMOエネルギーレベル（HOMO：最高被占分子軌道）は、ホール輸送分子層の場合、ドーブされた輸送分子層と放射ポリマー層（Emissionspolymerschicht）（ポリマーからなる放射層）との間である必要がある。その結果、一方では、電荷担体をより好適に放射ポリマー層（Emitterpolymerschicht）へ注入でき、他方では、放射ポリマー層とドーブされた輸送層との界面に、非放射性的（nicht-strahlende）再結合プロセスも生じる。通常、エネルギー障壁が高い場合、このプロセスは、ほぼ必然的に生じる。

【0024】

本発明の発光素子の製造方法は、層の少なくとも1つをポリマー層として形成し、層の少なくとも1つを分子層として蒸着し、分子層をドーピングすることを特徴とする。

【0025】

分子層のドーピングは、真空中で、2つの別々に制御された源からの混合気化によって行なうことが好ましい。

【0026】

この場合、簡単な手段によって、ポリマー層を非常に正確に形成できる。次に、このパターン化は、複雑なパターン化工程または手段を必要とすることなく、後の発光素子もパターン化する。これに対し、分子層を形成することにより、通常は、存在している分解した溶媒が2つだけなので、ポリマー層の構成を変更することが可能となり、層の様々な構成の組み合わせの可能性が広がる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

〔実施の形態1〕

以下に、本発明の一実施形態について、図1および図2に基づいて説明する。図1は、本実施形態の有機発光ダイオードの層構造を示す図である。

【0028】

図1に示すように、基板1に、透明な基底接触部2が、アノードとして形成されている。この基底接触部2上に、第1のポリマー層が、ホール輸送ポリマー層3として積層されており、このホール輸送ポリマー層3の上に、第2のポリマー層が、放射層（放射ポリマー層）4として積層されている。これら2つのポリマー層を含むこの層結合（Schichtverbund）は、PEDOT:PSSを含んでいる。さらに、第1の分子層が、10nmのBPhen（バトフェンアントロリン（Batophenanthrolin））を含む中間層5として蒸着されている。その上に、電子輸送・注入層（電子輸送分子層）6として、BPhen:Cs（モルドーピング濃度は、約10:1〜1:1）を含む第2分子層が積層されている。そして電子輸送分子層6の上に、アルミニウムを含む上部接触部7が積層されている。

【0029】

上記したCs分子は、非機能的な電子(nicht zweckmaessiger Elektronen)を放出する

ドーパントであると考えられる。なぜなら、Csのモル質量が小さすぎて、拡散安定性のあるドーパされた層を生成できないからである。従って、モル質量が 200 g/mol より大きく、好ましくは、 400 g/mol より大きく、酸化還元ポテンシャル(Redoxpotential)がCsの範囲であるドーピング材料を用いることが好ましい。Csは、 -2.922 V の標準的酸化還元ポテンシャルと、 3.88 eV のイオン化エネルギー(Ionisations energie)とを有している。ドーパントのイオン化エネルギーは、 4.1 eV よりも低いことが好ましい。

【0030】

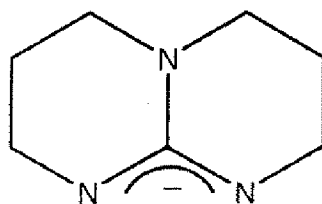
このようなドーパントとして、例えば、図2に示したタングステン水車(Wolfram-Paddlewheel) $[\text{W}_2(\text{hpp})_4]$ が挙げられる。

【0031】

タングステン水車は、約 3.75 eV のイオン化ポテンシャルを有している。一価の負のhpp陰イオン(einfach negativen hpp-Anions)の構造は、以下の化学式の通りである。

【0032】

【化1】



【0033】

分子状Csのガスーイオン化ポテンシャル(Gas-Ionisationspotentiale) 3.9 eV と、層としてのBPhenの電子親和力約 2.4 eV とを比較することで、OLED輸送材料のためのドナードーパント(Donator-Dotand)(電子供与型ドーパント)が、 4.1 eV より低いイオン化ポテンシャルを有していることが推測できる。

【0034】

ドーパされた層(電子輸送分子層6、すなわちBPhen:Cs)が、 10^{-7} S/cm ~ $1 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ の範囲、好ましくは、 $1 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ ~ $5 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ の範囲の導電性を有している必要がある。ドーパされていない中間層5(ここではBPhen)の導電性は、 $1 \times 10^{-10}\text{ S/cm}$ ~ $5 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$ の範囲である必要がある。すなわち、ドーパされていない層(ここでは中間層5)の導電性は、ドーパされた層(ここでは電子輸送分子層6)の導電性よりも小さく、ドーパされた層の導電性の $1/2$ (halbe Groessenordnung)以下の値であることが好ましい。ドーパされた層の好ましい厚みの範囲は、 40 nm ~ 500 nm であり、好ましくは、 50 nm ~ 300 nm である。ドーパされていない中間層の好ましい厚みの範囲は、 2 nm ~ 30 nm 、好ましくは 5 nm ~ 15 nm である。ドーパされていない層は、その導電性が低いので、ドーパされた層よりもかなり薄くなっている必要がある。層厚と導電性とのこのような関係は、実施の形態2で後述するホール輸送分子層層をpドーパする場合にも当てはまる。

【0035】

層構造は以上に述べた形態に限らず、以下の構成であってもよい。すなわち、ポリマー層が、ホール輸送ポリマー層3および放射層4の2つの層として形成されるのではなく、1つのポリマー層として形成された構成であってもよい。このポリマー層は、ホール輸送ポリマー層および放射層の両方の機能を果たす。また、基底接触部2は、例えば、金やアルミニウムからなる不透明な接触部であってもよく、このとき上部接触部7は、例えばスパッタプロセスによって製造されたITOからなるカソードのように、透明であることが好ましい。このとき、電子輸送分子層6はドーパされているため、ITOからであっても電子輸送分子層6を形成する必要がある。また、放射層4は、例えば、有機EL材料として知られる有機材料からなる有機材料である。

トの場合は、1：1000と1：20との間、無機ドーパントの場合は、1：1000と3：1との間であることが望ましい。

【0036】

以上のように、本発明の有機発光ダイオードは、ポリマー層も分子層も含んでいるので、POLEDとも、ハイブリッドOLEDとも表すことができる。

【0037】

〔実施の形態2〕

他の実施形態を図3に基づいて説明する。図3に示したように、本実施形態は、第一の実施形態(図1)に対して電氣的に反転した層構造を有する。基板1に、基底接触部2が、カソードとして形成されている。基底接触部2は、本実施形態では、例えばカルシウム、バリウムまたはアルミニウム等からなる不透明なカソードである。しかしこれに限らず、ITOからなる透明な基底接触部であってもよい。この基底接触部2の上に、第1のポリマー層が電子輸送ポリマー層8として積層され、この電子輸送ポリマー層8の上に、第2のポリマー層が放射層4として析出されている。放射層4の上に、第1の分子層が中間層9として蒸着されている。この中間層9は、10nmのTPD(トリフェニルジアミン; tri-phenyl-diamin)の層を含んでもよい。中間層9の上に、第2の分子層がホール輸送分子層10として第2の分子層が積層されている。ホール輸送分子層10は、例えば、F4-TCNQ(テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン)によってドーブされているトリ(3-メチルフェニルフェニルアミノ)-トリフェニルアミンによって、モル比率約50：1にドーブされたm-MTDATAを含んでいる。そしてホール輸送分子層10の上に、さらに、アノードを有する図3の有機発光ダイオードが、例えば透明なITOを含む上部接触部7として備えられている。

【0038】

また、層構造は以上に述べたものに限らず、他の構造であってもよい。例えば、一連のポリマー層および分子層と交換することができる。すなわち、まず基板1上の基底接触部の上に、ドーブされたホール輸送分子層10あるいは電子輸送分子層6を形成し、続いてその上に、側方パターン化可能なポリマー層4または8または3を形成するという構成であってもよい。あるいは、活性ポリマーからなる放射層4を、有機分子層によって囲むという構成も可能である。

【0039】

基底接触部2に、アノードが形成されていれば、層の順番は、ドーブされたホール輸送分子層10、中間層9、放射層4、中間層5、およびドーブされた電子輸送分子層10およびカソードとしての上部接触部7である。カソードが、上部接触部2として基板1上に形成されていれば、順番が逆になる。

【0040】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の一実施形態にかかる有機発光ダイオードの層構造を示す断面図である。

【図2】本発明の実施形態にかかるドーパントであるタングステン水車[W₂(hpp)₄]を示す図である。

【図3】本発明の他の実施形態にかかる有機発光ダイオード、つまり図1に対して電氣的に反転した有機発光ダイオードの層構造を示す断面図である。

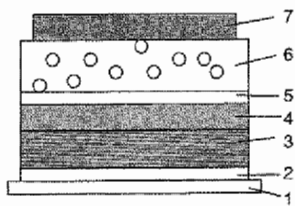
【符号の説明】

【0042】

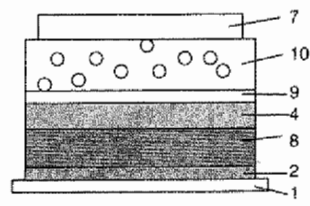
- 1 基板
- 2 基底接触部
- 3 ホール輸送ポリマー層

- 4 放射層
- 5 中間層
- 6 ドープされた電子輸送分子層
- 7 上部接触部
- 8 電子輸送ポリマー層
- 9 中間層
- 10 ドープされたホール輸送分子層

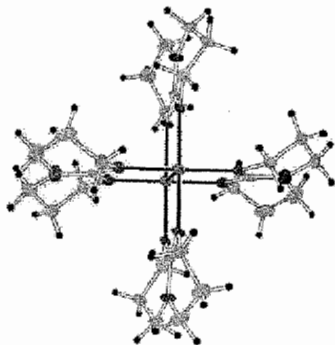
【図1】



【図3】



【図2】



(72)発明者 ギルダス、ゾーリン

ドイツ連邦共和国, 0 1 3 2 4 ドレスデン, ヴォルフスヒューゲルシュトラッセ 7

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 CB04 DB03 FA01

No documents available for this priority number.



Espacenet

Bibliographic data: JP2005072012 (A) — 2005-03-17

LIGHT EMITTING DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Inventor(s): BLOCHWITZ-NIMOTH JAN DR [DE]; SORIN GILDAS [DE] ±
(BLOCHWITZ-NIMOTH JAN, ; SORIN GILDAS)

Applicant(s): NOVALED GMBH [DE] ± (NOVALED GMBH)

Classification: - **international:** C09K11/06; H01L33/00; H01L51/30; H01L51/40;
H01L51/50; H05B33/10; H05B33/14; H01L51/00;
(IPC1-7): C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14;
H05B33/22
- **cooperative:** H01L51/002; H01L51/0077; H01L51/5048;
H01L51/5052; H01L51/0037; H01L51/0051;
H01L51/0059

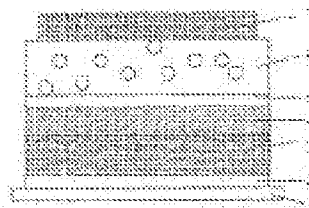
Application number: JP20040247705 20040827

Priority number(s): DE2003139772 20030827

Also published as: JP5184736 (B2) EP1511094 (A2) EP1511094 (A3)
US2005110009 (A1) US7355197 (B2) more

Abstract of JP2005072012 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting device having organic layers, in which an alteration a light emitting element layer structure is facilitated and charge carriers can be injected efficiently, and to provide a manufacturing method therefor. ; **SOLUTION:** The light emitting device has at least one polymer layer (three or four) and two molecular layers (five and six). In case that an upper contact portion 7 is a cathode, a layer adjacent to the upper contact portion 7 is an electron transportation molecular layer 6 containing main organic material and electron supply type dopant whose molecular weight is bigger than 200 g/mol. In case that the upper contact portion 7 is an anode, the



layer adjacent to the upper contact portion
7 is a hole transportation molecular layer
with p doping containing main organic
material and electron acceptance type
doping substance whose molecular weight
is bigger than 200 g/mol. The light emitting device is manufactured by forming at least
one of layers as the polymer layer and the molecular layers doped in vacuum with mixed
vapor from two sources controlled separately. ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP

Last updated: 13.03.2013 Worldwide Database 5.8 6 7; 93p

No documents available for this priority number.



Espacenet

Bibliographic data: JP2007027587 (A) — 2007-02-01

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Inventor(s): KOIKE TOSHIHIRO; UCHIDA MANABU; ONO YOHEI $\pm$ (KOIKE TOSHIHIRO, ; UCHIDA MANABU, ; ONO YOHEI)

Applicant(s): CHISSO CORP $\pm$ (CHISSO CORP)

Classification: - international: **C07D213/38; C09K11/06; H01L51/50**
- cooperative:

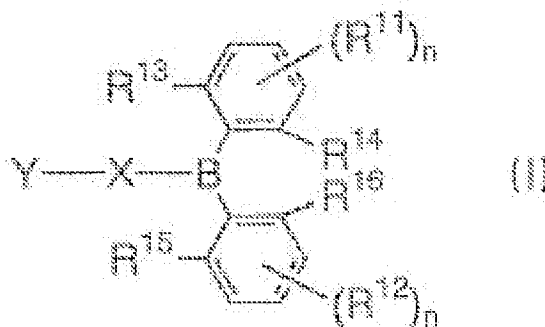
Application number: JP20050210638 20050720

Priority number(s): JP20050210638 20050720

Also published as: JP5040080 (B2)

Abstract of JP2007027587 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element that has a high luminous efficiency and a long life. **SOLUTION:** The present invention solves the problem by an organic electroluminescent element that has: a luminescent layer arranged between an anode and a cathode; an electron transport layer arranged between the cathode and the luminescent layer; a positive hole transport layer arranged between the anode and the luminescent layer; and a buffer layer that is arranged between the electron transport layer and the luminescent layer, and includes at least one kind of chemical compound expressed by the following general formula (I). ;
COPYRIGHT: (C)2007,JPO&INPIT



Database 5.8.6.7; 93p

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-27587

(P2007-27587A)

(43) 公開日 平成19年2月1日 (2007. 2. 1)

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

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

H O 5 B 33/22 B

3 K O O 7

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

H O 5 B 33/14 B

4 C O 5 5

C O 7 D 213/38 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

C O 9 K 11/06 6 1 O

C O 9 K 11/06 6 2 O

審査請求 未請求 請求項の数 52 O L (全 70 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-210638 (P2005-210638)

(22) 出願日 平成17年7月20日 (2005. 7. 20)

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(74) 代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74) 代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74) 代理人 100114409

弁理士 古橋 伸茂

(74) 代理人 100128761

弁理士 田村 恭子

(74) 代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(74) 代理人 100128484

弁理士 井口 司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

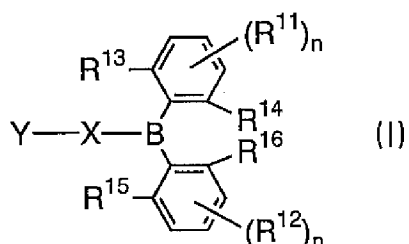
(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、長寿命を有する有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】

陽極と陰極との間に配置された発光層と、該陰極と該発光層との間に配置された電子輸送層と、該陽極と該発光層との間に配置された正孔輸送層と、該電子輸送層と該発光層との間に配置され、下記一般式 (I) で表される化合物の少なくとも一種を含むバッファ層と、を有する有機電界発光素子により解決する。

【化92】



【選択図】 なし

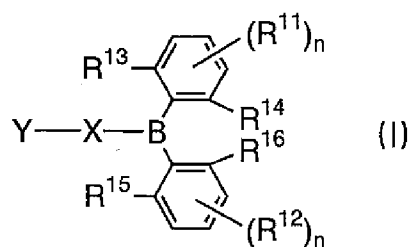
SDC EX. 1002 - 1185/1378

【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と陰極との間に配置された発光層と、
 該陰極と該発光層との間に配置された電子輸送層と、
 該陽極と該発光層との間に配置された正孔輸送層と、
 該電子輸送層と該発光層との間に配置され、下記一般式（I）で表される化合物の少なくとも一種を含むバッファ層と、
 を有する有機電界発光素子。

【化1】



（式中、

R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

$R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基であり、

Xは、置換されていてもよいアリーレン基であり、

Yは、置換されていてもよい炭素数16以下のアリール基、置換ボリル基、または置換されていてもよいカルバゾール基であり、そして、

nはそれぞれ独立して0～3の整数である。）

【請求項2】

前記有機電界発光素子が、有機電界蛍光発光素子である、請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】

前記発光層が、少なくとも1つのアントラセン環を分子構造中に含む少なくとも1つの材料と、発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料とを含む、請求項2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】

前記発光層が、少なくとも1つのピレン環を分子構造中に含む少なくとも1つの材料と、発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料とを含む、請求項2に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】

前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つの置換アミノ基を分子構造中に含む、請求項3に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】

前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つの置換アミノ基を分子構造中に含む、請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】

前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つのペリレン環を分子構造中に含む、請求項3に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】

前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つの

【請求項9】

前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つのクマリン骨格を分子構造中に含む、請求項3に記載の有機電界発光素子。

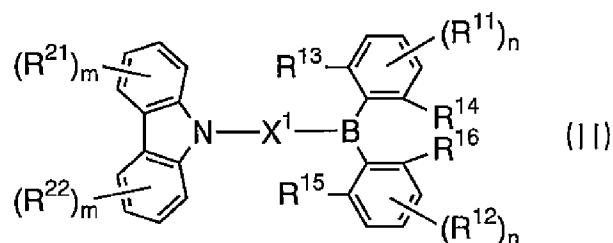
【請求項10】

前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つのクマリン骨格を分子構造中に含む、請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項11】

前記バッファ層が、下記一般式(II)で表される化合物の少なくとも一種を含む請求項2ないし10のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化2】



(式中、

R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

R¹³～R¹⁶は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基であり、

R²¹およびR²²は、それぞれ独立して、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

X¹は、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレン基であり、

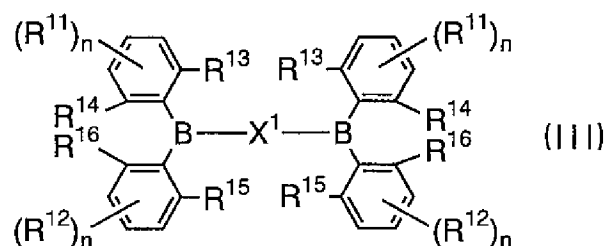
nはそれぞれ独立して0～3の整数であり、そして、

mはそれぞれ独立して0～4の整数である。)

【請求項12】

前記バッファ層が、下記一般式(III)で表される化合物の少なくとも一種を含む請求項2ないし10のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化3】



(式中、

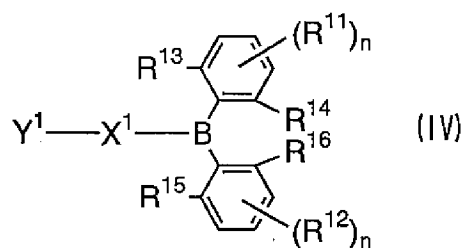
R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

X¹ は、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレン基であり、そして、
nはそれぞれ独立して0～3の整数である。)

【請求項13】

前記バッファ層が、下記一般式(IV)で表される化合物の少なくとも一種を含む請求項2ないし10のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化4】



(式中、

R¹¹ および R¹² は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

R¹³ ～ R¹⁶ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基であり、

X¹ は、置換されていてもよい炭素数10以下のアリーレン基であり、

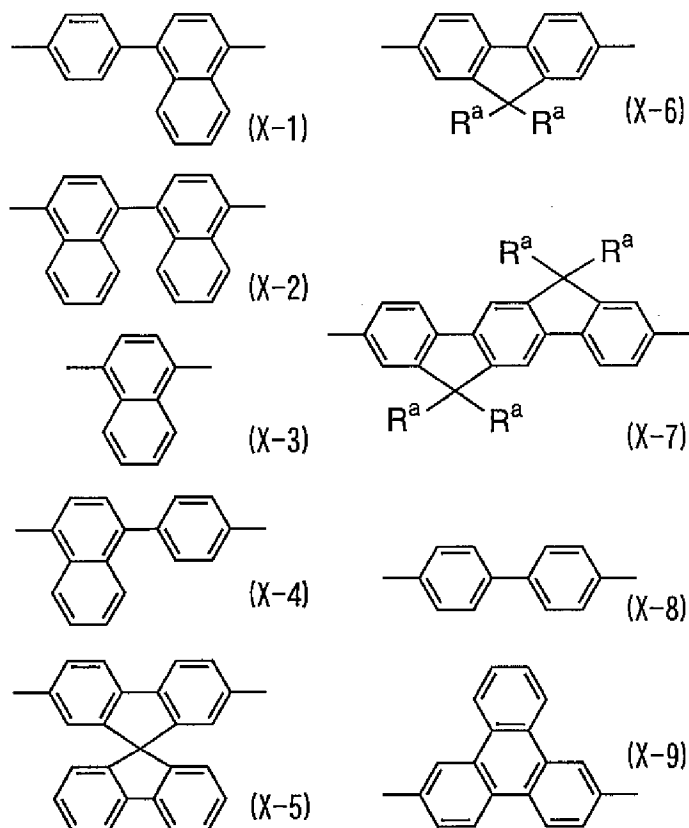
Y¹ は、置換されていてもよい炭素数14以下のアリール基であり、そして、

nはそれぞれ独立して0～3の整数である。)

【請求項14】

X¹ で表される、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレン基のうち、アリーレン部位は、それぞれ独立に、下記式(X-1)～(X-9)のいずれかである、請求項11又は12に記載の有機電界発光素子。

【化5】



(式中、

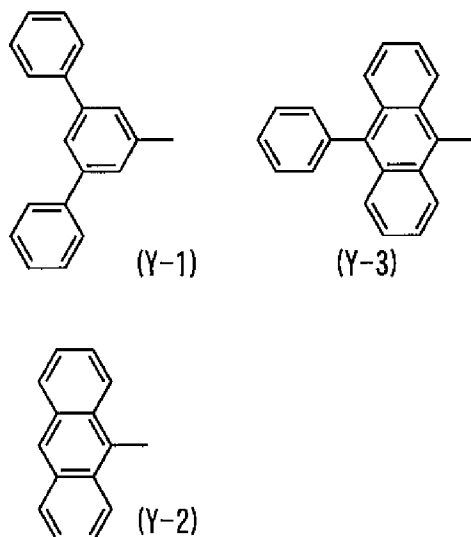
 R^a は、それぞれ独立してアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基である。)

【請求項15】

X^1 で表される、置換されていてもよい炭素数10以下のアリーレン基のうち、アリー
ル部位は、フェニレン基またはナフチレン基であり、そして、

Y^1 で表される、置換されていてもよい炭素数14以下のアリール基のうち、アリー
ル部位は、下記式(Y-1)～(Y-3)のいずれかである、請求項13に記載の有機電界発光素子。

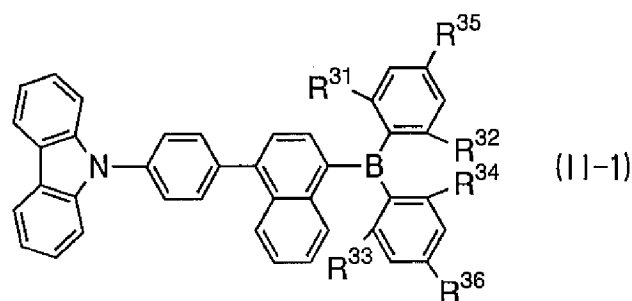
【化6】



【請求項16】

上記一般式(II)で表される化合物が、下記式(II-1)で表される化合物である、請求項11に記載の有機電界発光素子。

【化7】



(式中、

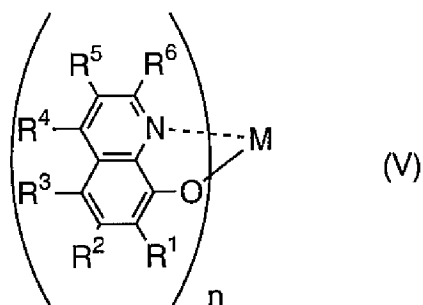
$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【請求項17】

前記電子輸送層が、少なくとも1つ下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、請求項16に記載の有機電界発光素子。

【化8】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

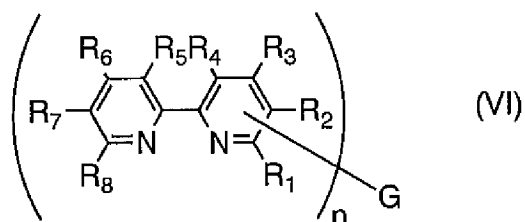
Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

nは、2または3の整数である。）

【請求項18】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビビリジル化合物を含む、請求項16に記載の有機電界発光素子。

【化9】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

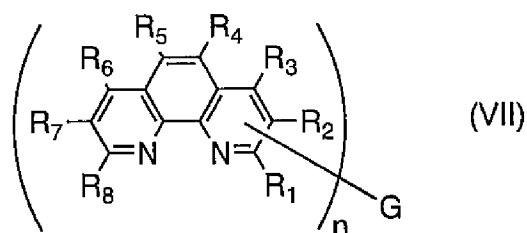
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビビリジル核で形成される2, 2'-ビビリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。）

【請求項19】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、請求項16に記載の有機電界発光素子。

【化10】



nは、2～8の整数であり、そして、

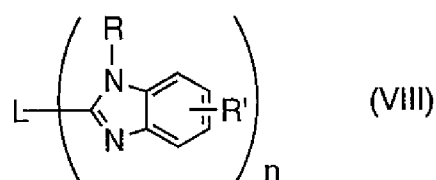
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。))

【請求項20】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、請求項16に記載の有機電界発光素子。

【化11】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

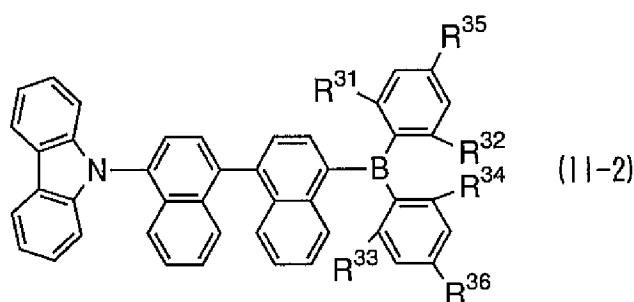
R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【請求項21】

上記一般式(II)で表される化合物が、下記式(II-2)で表される化合物である、請求項11に記載の有機電界発光素子。

【化12】



(式中、

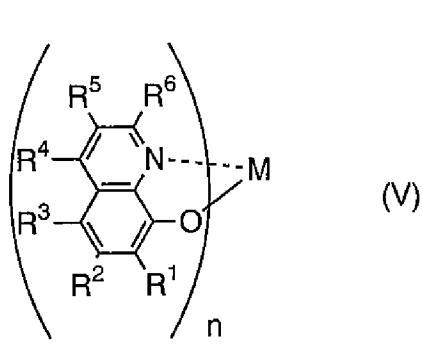
$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【請求項22】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、請求項21に記載の有機電界発光素子。

【化13】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

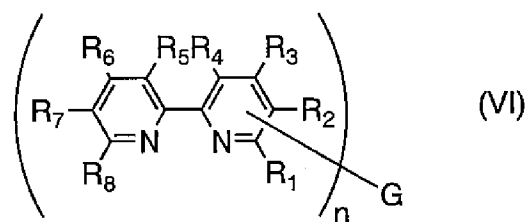
Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

nは、2または3の整数である。）

【請求項23】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビビリジル化合物を含む、請求項21に記載の有機電界発光素子。

【化14】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

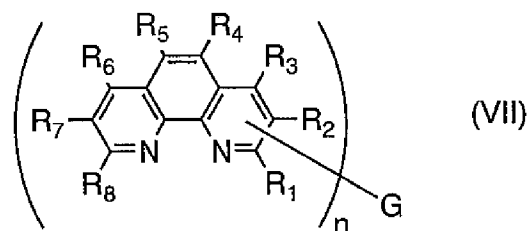
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビビリジル核で形成される2, 2'-ビビリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。）

【請求項24】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、請求項21に記載の有機電界発光素子。

【化15】



(式中、

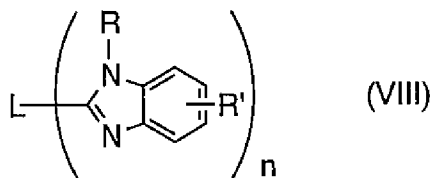
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。))

【請求項25】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、請求項21に記載の有機電界発光素子。

【化16】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

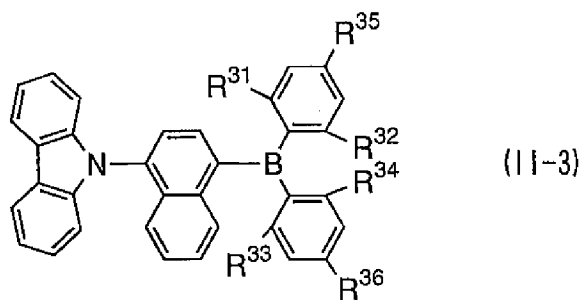
R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【請求項26】

上記一般式(II)で表される化合物が、下記式(II-3)で表される化合物である、請求項11に記載の有機電界発光素子。

【化17】



(式中、

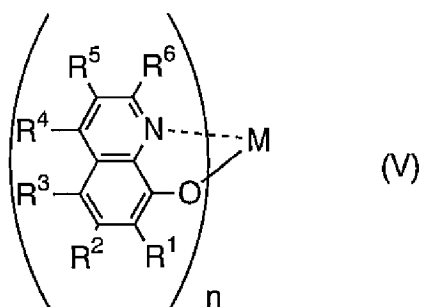
$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【請求項27】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、請求項26に記載の有機電界発光素子。

【化18】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

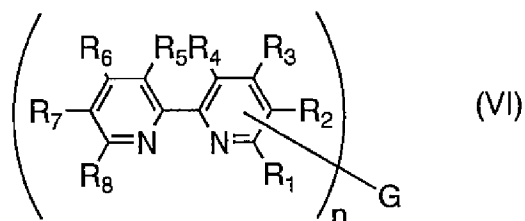
Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

nは、2または3の整数である。)

【請求項28】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビビリジル化合物を含む、請求項26に記載の有機電界発光素子。

【化19】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

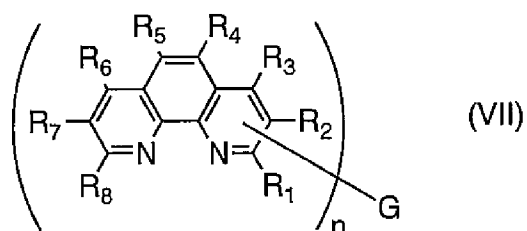
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビビリジル核で形成される2, 2'-ビビリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【請求項29】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、請求項26に記載の有機電界発光素子。

【化20】



nは、2～8の整数であり、そして、

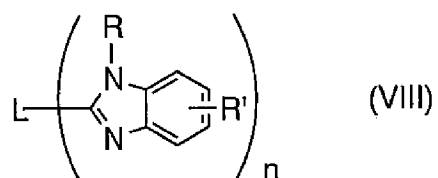
R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。))

【請求項30】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、請求項26に記載の有機電界発光素子。

【化21】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

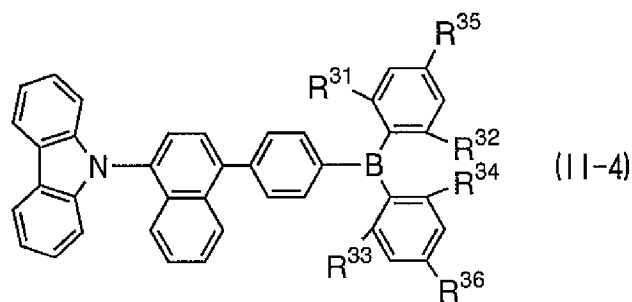
R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【請求項31】

上記一般式(II)で表される化合物が、下記式(II-4)で表される化合物である、請求項11に記載の有機電界発光素子。

【化22】



(式中、

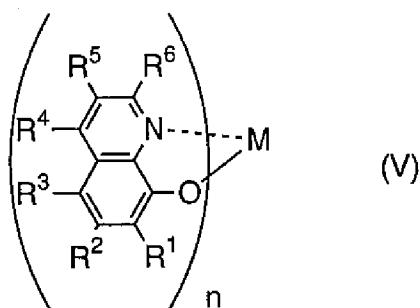
R³¹～R³⁴は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

R³⁵及びR³⁶は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【請求項32】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、請求項31に記載の有機電界発光素子。

【化23】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

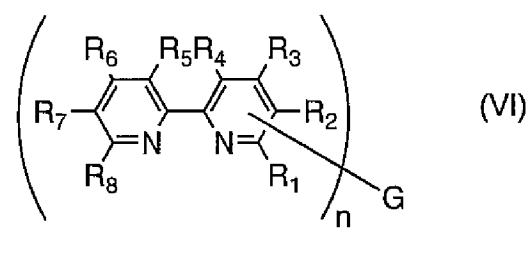
Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

nは、2または3の整数である。)

【請求項33】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビビリジル化合物を含む、請求項31に記載の有機電界発光素子。

【化24】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

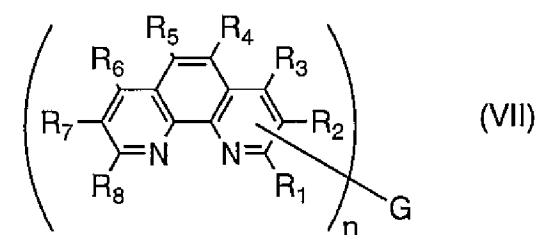
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビビリジル核で形成される2, 2'-ビビリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【請求項34】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、請求項31に記載の有機電界発光素子。

【化25】



nは、2～8の整数であり、そして、

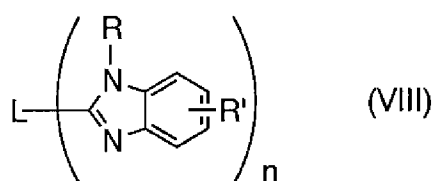
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。))

【請求項35】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、請求項31に記載の有機電界発光素子。

【化26】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

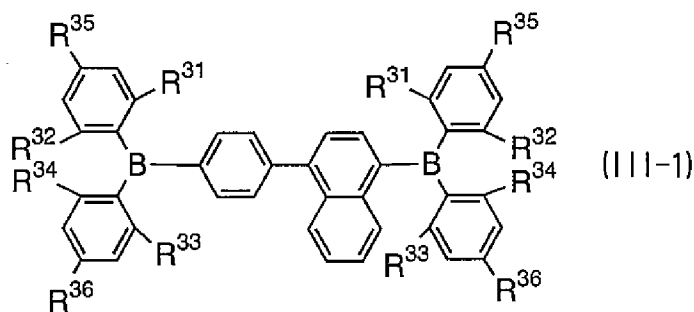
R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【請求項36】

上記一般式(III)で表される化合物が、下記式(III-1)で表される化合物である、請求項12に記載の有機電界発光素子。

【化27】



(式中、

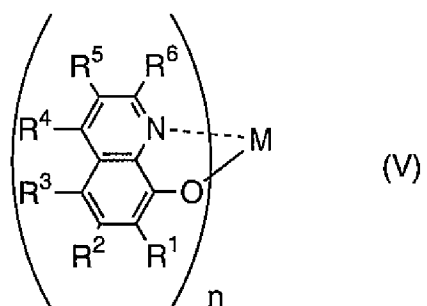
$R_{31} \sim R_{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

R_{35} 及び R_{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【請求項37】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、請求項36に記載の有機電界発光素子。

【化28】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

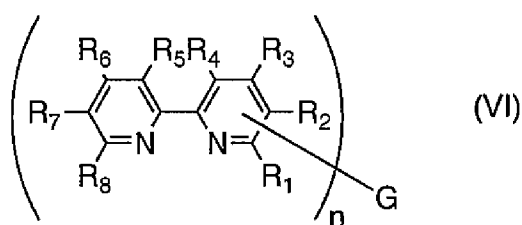
Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

nは、2または3の整数である。）

【請求項38】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、請求項36に記載の有機電界発光素子。

【化29】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

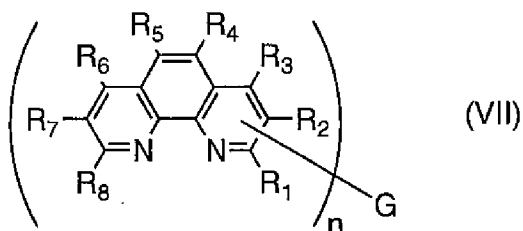
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。）

【請求項39】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、請求項36に記載の有機電界発光素子。

【化30】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

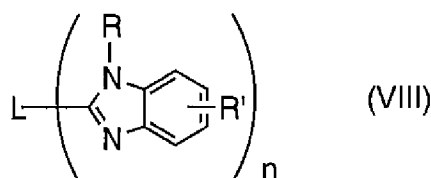
R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【請求項40】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、請求項36に記載の有機電界発光素子。

【化31】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

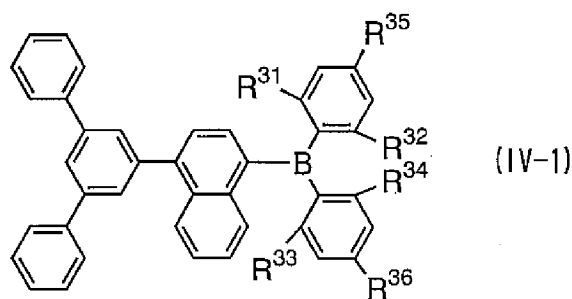
R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【請求項41】

上記一般式(IV)で表される化合物が、下記式(IV-1)で表される化合物である、請求項13に記載の有機電界発光素子。

【化32】



(式中、

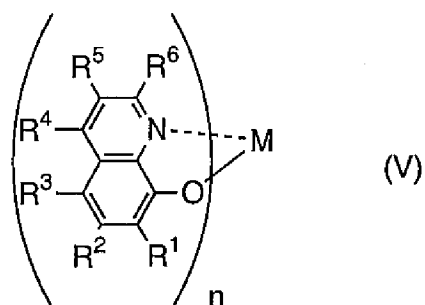
R₃₁～R₃₄は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

R₃₅及びR₃₆は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【請求項42】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、請求項41に記載の有機電界発光素子。

【化33】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

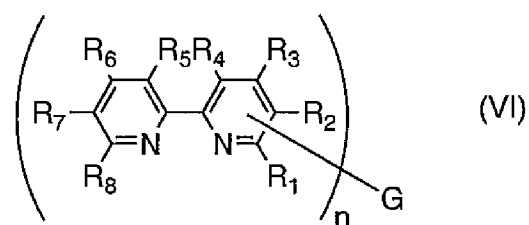
Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

nは、2または3の整数である。)

【請求項43】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビビリジル化合物を含む、請求項41に記載の有機電界発光素子。

【化34】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

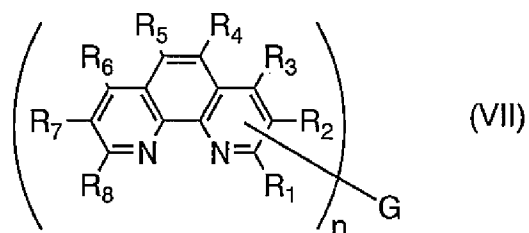
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビビリジル核で形成される2, 2'-ビビリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【請求項44】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、請求項41に記載の有機電界発光素子。

【化35】



nは、2～8の整数であり、そして、

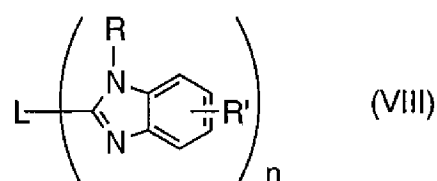
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。))

【請求項45】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、請求項41に記載の有機電界発光素子。

【化36】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

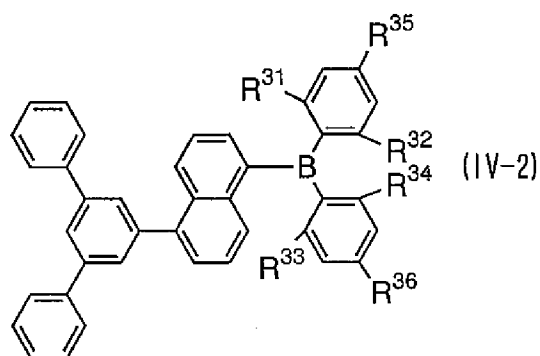
R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【請求項46】

上記一般式(IV)で表される化合物が、下記式(IV-2)で表される化合物である、請求項13に記載の有機電界発光素子。

【化37】



(式中、

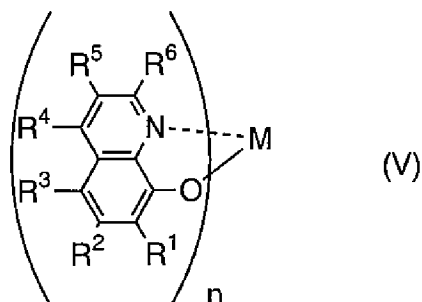
$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【請求項47】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、請求項46に記載の有機電界発光素子。

【化38】



(式中、

R₁ ~ R₆ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

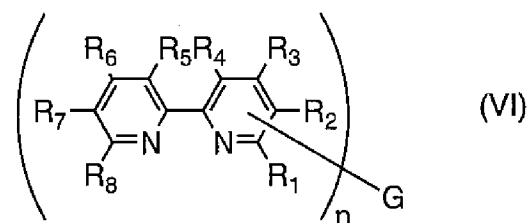
Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

nは、2または3の整数である。）

【請求項48】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、請求項46に記載の有機電界発光素子。

【化39】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2~8の整数であり、そして、

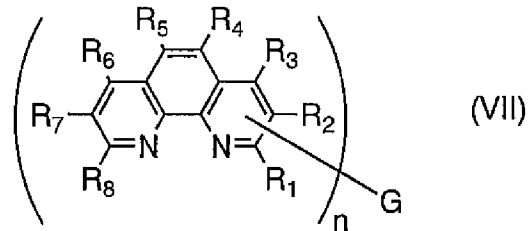
R₁ ~ R₈ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、R₁ ~ R₈ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁ ~ R₈ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁ ~ R₈ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。）

【請求項49】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、請求項46に記載の有機電界発光素子。

【化40】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

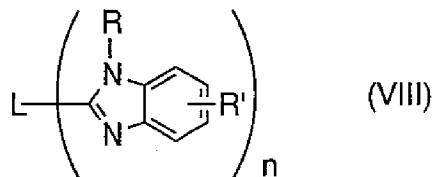
R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【請求項50】

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、請求項46に記載の有機電界発光素子。

【化41】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【請求項51】

請求項1ないし50のいずれかに記載の有機電界発光素子を備えた表示装置。

【請求項52】

請求項1ないし50のいずれかに記載の有機電界発光素子を備えた照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子に関する。より詳しくは、特定の化合物を含むバッファ層を用いることによって、発光効率、寿命などを改善させた有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は、自己発光型の発光素子であり、表示用または照明用の発光素子として期待されている。有機電界発光素子としては、例えば、蛍光発光を利用する蛍光発光素子や、燐光発光を利用する有機電界燐光発光素子(以下、燐光発光素子と称することがある)が知られている(例えば、米国特許第6097147号明細書：特許文献1参照)

る。一方、燐光発光素子は三重項状態の励起エネルギーが発光に寄与する。

【0003】

有機電界発光素子の発光効率を向上させたり、発光色を望ましいものに制御したりするために、発光層と陰極の間に、発光層からの正孔の移動を制限する正孔阻止層を設けることが提案されている。この正孔阻止層によって、正孔を発光層中に蓄積させ、電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔阻止材料としてフェナントロリン誘導体（特開平10-79297号公報：特許文献2参照）、トリアゾール誘導体（特開平10-233284号公報：特許文献3参照）が有効であると報告されている。また、燐光発光素子においても、フェナントロリン（Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)：非特許文献1参照）やBA1q等のアルミキレート（Proc. SPIE, Vol. 4105, p175-182 (2000)：非特許文献2参照）が正孔阻止層として用いられている。

【0004】

【特許文献1】米国特許第6097147号明細書

【特許文献2】特開平10-79297号公報

【特許文献3】特開平10-233284号公報

【特許文献4】特開2005-93425号公報

【特許文献5】特表2004-525878号公報

【特許文献6】特表2005-501372号公報

【特許文献7】特開2001-93670号公報

【特許文献8】特開2000-294373号公報

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)

【非特許文献2】Proc. SPIE, Vol. 4105, p175-182 (2000)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、これらの正孔阻止材料を有機電界発光素子に用いても、必ずしも十分な発光効率と長寿命を有する有機電界発光素子は得られておらず、逆効果として、駆動電圧が高くなってしまいう問題がある。また、この問題は、特に発光層に青色の発光材料を用いた場合に顕著である。このような状況下、発光効率、素子寿命、駆動電圧などにおいて改善された有機電界発光素子の開発が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、電子輸送層と発光層との間に一般式（I）から一般式（III）で表される化合物の少なくとも一つを含ませたバッファ層を設けることにより、発光効率、素子寿命、駆動電圧などにおいて改善された有機電界発光素子が得られることを見出し、本発明を完成した。

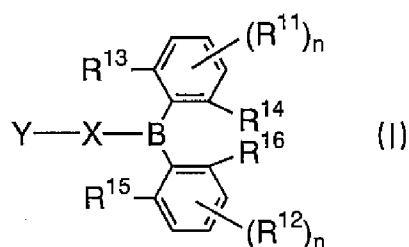
【0007】

すなわち本発明は、以下のような有機電界発光素子を提供する。

[1]

陽極と陰極との間に配置された発光層と、
該陰極と該発光層との間に配置された電子輸送層と、
該陽極と該発光層との間に配置された正孔輸送層と、
該電子輸送層と該発光層との間に配置され、下記一般式（I）で表される化合物の少なくとも一種を含むバッファ層と、
を有する有機電界発光素子。

【化42】



(式中、

R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

$R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基であり、

Xは、置換されていてもよいアリーレン基であり、

Yは、置換されていてもよい炭素数16以下のアリール基、置換ボリル基、または置換されていてもよいカルバゾール基であり、そして、

nはそれぞれ独立して0～3の整数である。)

【0008】

[2]

前記有機電界発光素子が、有機電界蛍光発光素子である、上記 [1] に記載の有機電界発光素子。

【0009】

[3]

前記発光層が、少なくとも1つのアントラセン環を分子構造中に含む少なくとも1つの材料と、発光波長が400～500 nmにピークを有する蛍光性発光材料とを含む、上記 [2] に記載の有機電界発光素子。

【0010】

[4]

前記発光層が、少なくとも1つのピレン環を分子構造中に含む少なくとも1つの材料と、発光波長が400～500 nmにピークを有する蛍光性発光材料とを含む、上記 [2] に記載の有機電界発光素子。

【0011】

[5]

前記発光波長が400～500 nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つの置換アミノ基を分子構造中に含む、上記 [3] に記載の有機電界発光素子。

【0012】

[6]

前記発光波長が400～500 nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つの置換アミノ基を分子構造中に含む、上記 [4] に記載の有機電界発光素子。

【0013】

[7]

前記発光波長が400～500 nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つのペリレン環を分子構造中に含む、上記 [3] に記載の有機電界発光素子。

【0014】

[8]

前記発光波長が400～500 nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つのペリレン環を分子構造中に含む、上記 [4] に記載の有機電界発光素子。

[9]

前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つのクマリン骨格を分子構造中に含む、上記[3]に記載の有機電界発光素子。

【0016】

[10]

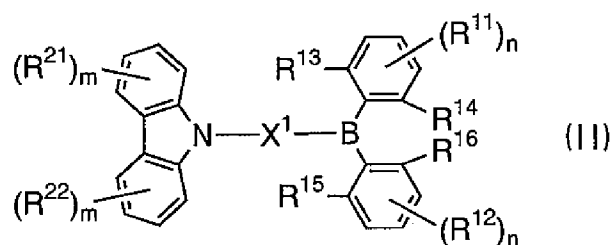
前記発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料が、少なくとも1つのクマリン骨格を分子構造中に含む、上記[4]に記載の有機電界発光素子。

【0017】

[11]

前記バッファ層が、下記一般式(II)で表される化合物の少なくとも一種を含む上記[2]ないし上記[10]のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化43】



(式中、

R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

R¹³～R¹⁶は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基であり、

R²¹およびR²²は、それぞれ独立して、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

X¹は、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレン基であり、

nはそれぞれ独立して0～3の整数であり、そして、

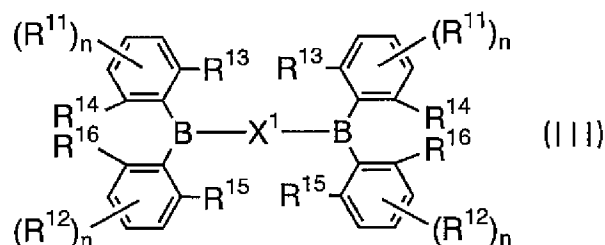
mはそれぞれ独立して0～4の整数である。)

【0018】

[12]

前記バッファ層が、下記一般式(III)で表される化合物の少なくとも一種を含む上記[2]ないし上記[10]のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化44】



(式中、

基の少なくとも一つであり、

$R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基であり、

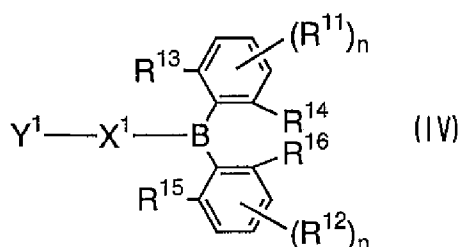
X^1 は、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレン基であり、そして、
 n はそれぞれ独立して0～3の整数である。)

【0019】

[1 3]

前記バッファー層が、下記一般式 (IV) で表される化合物の少なくとも一種を含む上記 [2] ないし上記 [1 0] のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化45】



(式中、

R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい窒素含有複素環基、またはシアノ基の少なくとも一つであり、

$R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアリール基であり、

X^1 は、置換されていてもよい炭素数10以下のアリーレン基であり、

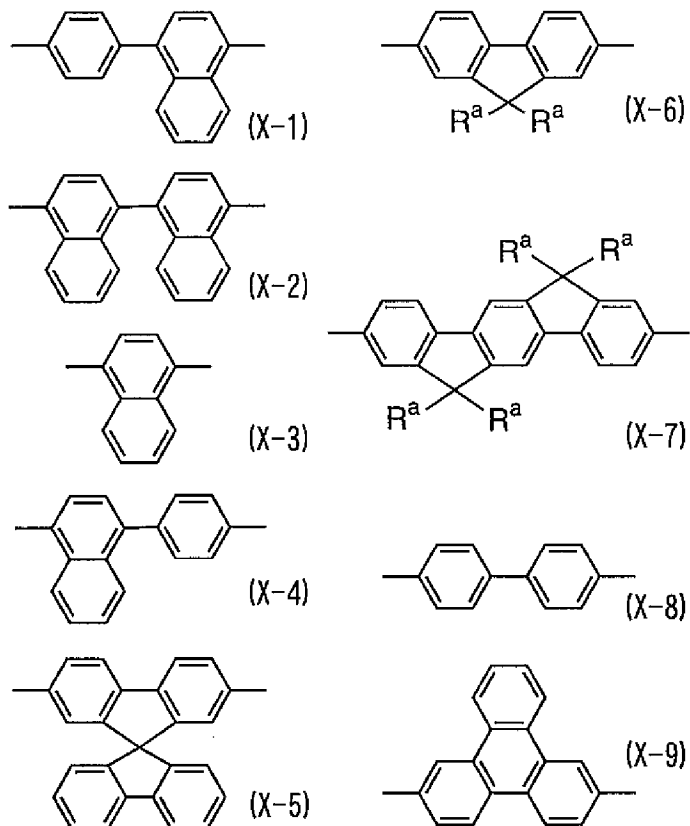
Y^1 は、置換されていてもよい炭素数14以下のアリール基であり、そして、
 n はそれぞれ独立して0～3の整数である。)

【0020】

[1 4]

X^1 で表される、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレン基のうち、アリーレン部位は、それぞれ独立に、下記式 (X-1)～(X-9) のいずれかである、上記 [1 1] 又は上記 [1 2] に記載の有機電界発光素子。

【化46】



(式中、

R^a は、それぞれ独立してアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基である。)

【0021】

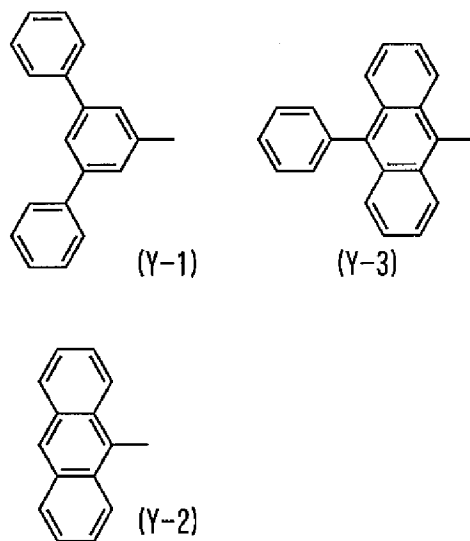
[1 5]

X^1 で表される、置換されていてもよい炭素数10以下のアリーレン基のうち、アリーレン部位は、フェニレン基またはナフチレン基であり、そして、

Y^1 で表される、置換されていてもよい炭素数14以下のアリール基のうち、アリール部位は、下記式(Y-1)～(Y-3)のいずれかである、上記[1 3]に記載の有機電界発光素子

。

【化47】

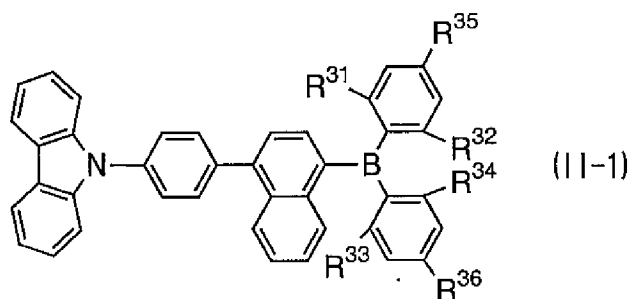


【0022】

[1 6]

上記一般式 (II) で表される化合物が、下記式 (II-1) で表される化合物である、上記 [1 1] に記載の有機電界発光素子。

【化48】



(式中、

$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

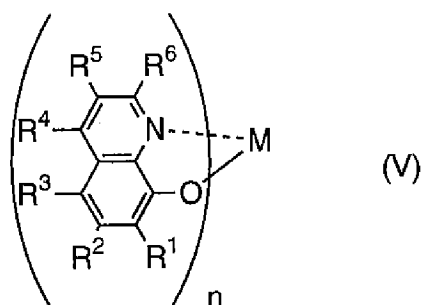
R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【0023】

[1 7]

前記電子輸送層が、少なくとも1つ下記式 (V) で表されるキノリノール錯体を含む、上記 [1 6] に記載の有機電界発光素子。

【化49】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

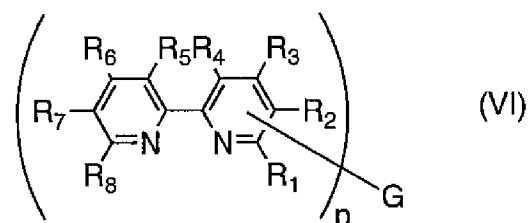
nは、2または3の整数である。）

【0024】

[1 8]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、上記[1 6]に記載の有機電界発光素子。

【化50】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

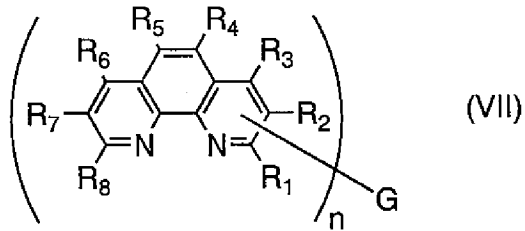
ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。）

【0025】

[1 9]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、上記[1 6]に記載の有機電界発光素子。

【化51】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

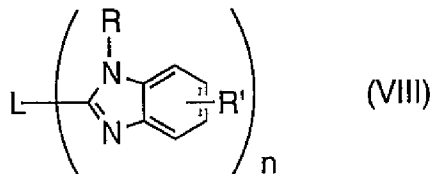
ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0026】

[20]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、上記[16]に記載の有機電界発光素子。

【化52】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

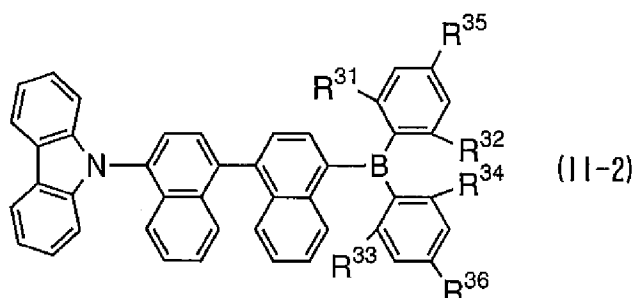
Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【0027】

[21]

上記一般式(II)で表される化合物が、下記式(II-2)で表される化合物である、上記[11]に記載の有機電界発光素子。

【化53】



(式中、

$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

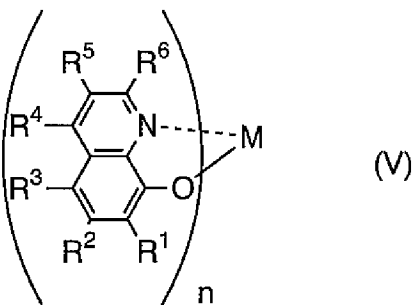
R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【0028】

[2 2]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、上記[2 1]に記載の有機電界発光素子。

【化54】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

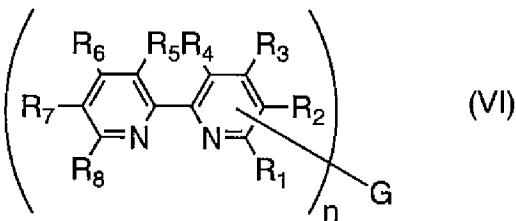
nは、2または3の整数である。)

【0029】

[2 3]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、上記[2 1]に記載の有機電界発光素子。

【化55】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

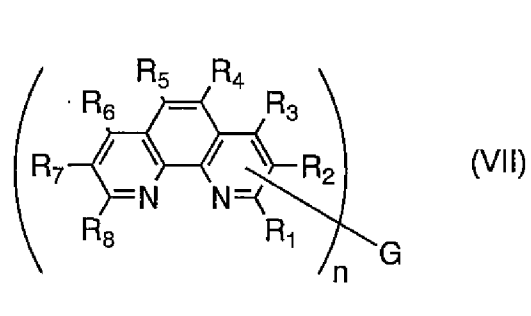
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0030】

[2 4]

【化56】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

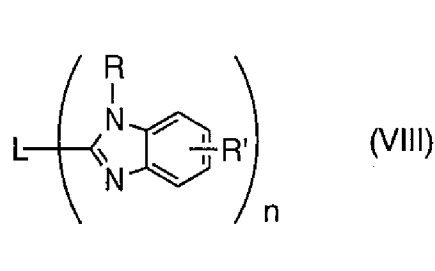
ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0031】

[25]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、上記[21]に記載の有機電界発光素子。

【化57】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

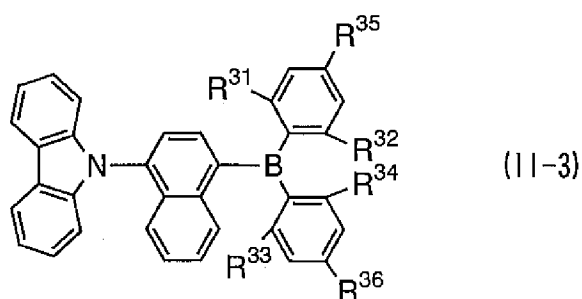
Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【0032】

[26]

上記一般式(II)で表される化合物が、下記式(II-3)で表される化合物である、上記[11]に記載の有機電界発光素子。

【化58】



(式中、

$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

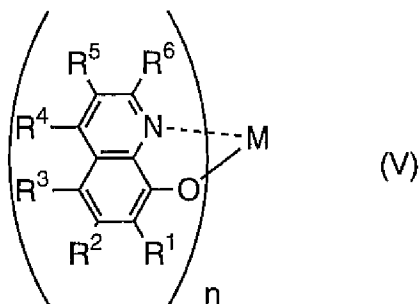
R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【0033】

[2 7]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、上記[2 6]に記載の有機電界発光素子。

【化59】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

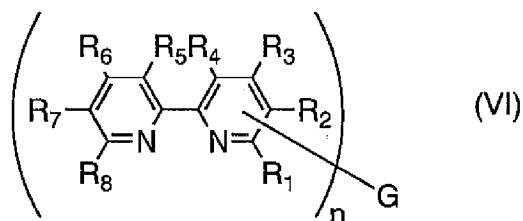
nは、2または3の整数である。)

【0034】

[2 8]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、上記[2 6]に記載の有機電界発光素子。

【化60】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

R₁～R₈は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

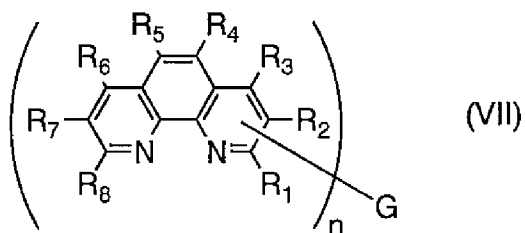
ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈と2，2′-ビピリジル核で形成される2，2′-ビピリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0035】

[2 9]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、上記[2 6]に記載の有機電界発光素子。

【化61】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

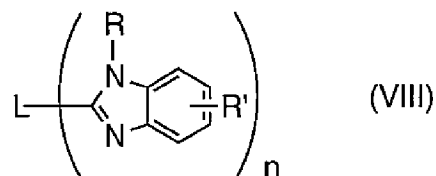
ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0036】

[3 0]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、上記[2 6]に記載の有機電界発光素子。

【化62】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

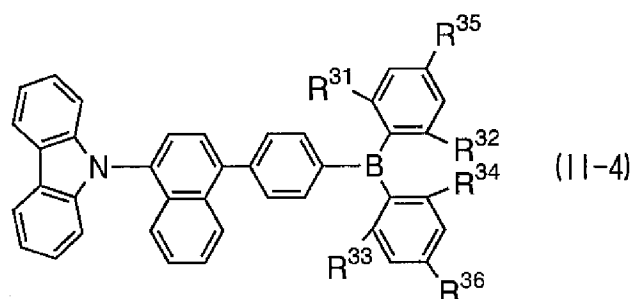
Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【0037】

[3 1]

上記一般式(II)で表される化合物が、下記式(II-4)で表される化合物である、上記[1 1]に記載の有機電界発光素子。

【化63】



(式中、

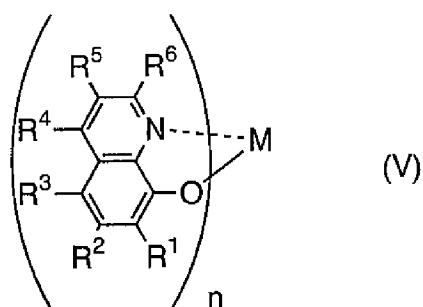
R³¹～R³⁴は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、R³⁵及びR³⁶は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【0038】

[3 2]

前記電子輸送層が、少なくとも1つ下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、上記[3 1]に記載の有機電界発光素子。

【化64】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

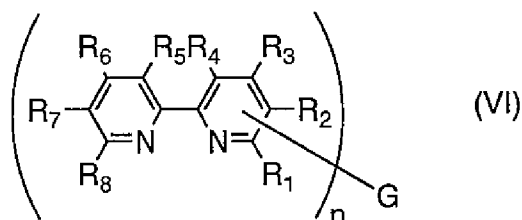
nは、2または3の整数である。)

【0039】

[3 3]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、上記[3 1]に記載の有機電界発光素子。

【化65】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn個の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

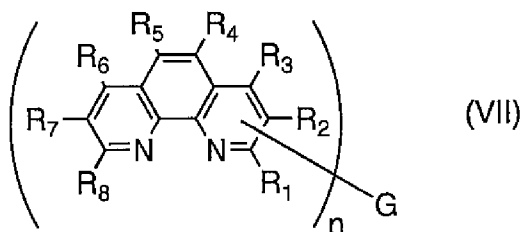
ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0040】

[3 4]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、上記[3 1]に記載の有機電界発光素子。

【化66】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn個の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

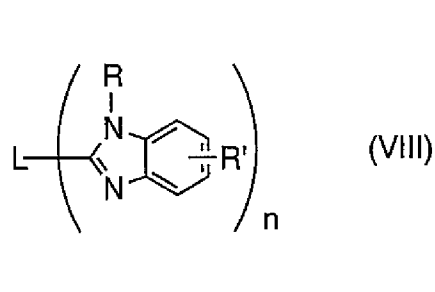
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0041】

含む、上記〔 3 1 〕に記載の有機電界発光素子。

【化67】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

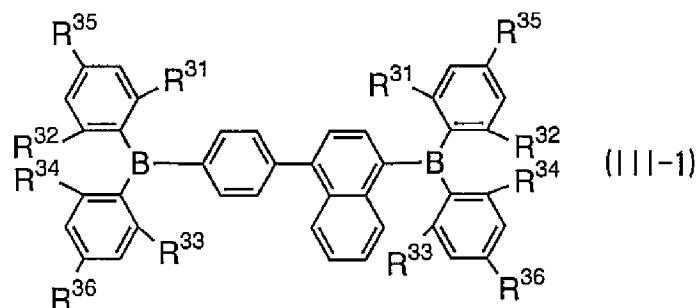
Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【0042】

〔 3 6 〕

上記一般式(III)で表される化合物が、下記式(III-1)で表される化合物である、上記〔 1 2 〕に記載の有機電界発光素子。

【化68】



(式中、

R³¹～R³⁴は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

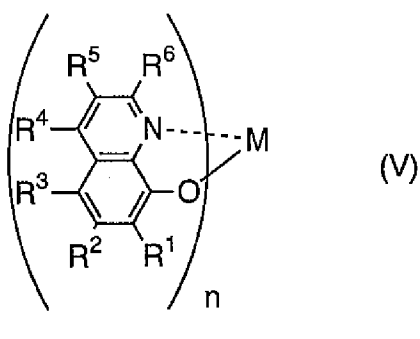
R³⁵及びR³⁶は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【0043】

〔 3 7 〕

前記電子輸送層が、少なくとも1つ下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、上記〔 3 6 〕に記載の有機電界発光素子。

【化69】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

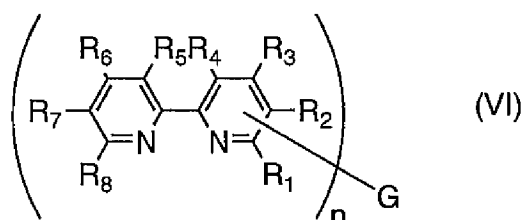
nは、2または3の整数である。）

【0044】

[3 8]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、上記[3 6]に記載の有機電界発光素子。

【化70】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

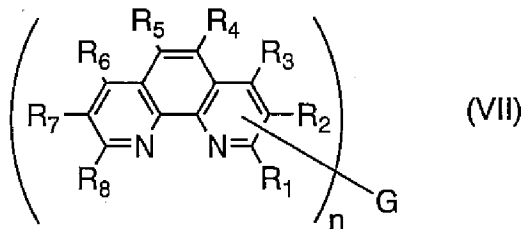
ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっても良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。）

【0045】

[3 9]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合物を含む、上記[3 6]に記載の有機電界発光素子。

【化71】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

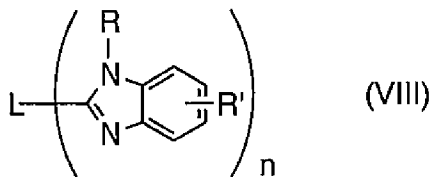
ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0046】

[4 0]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、上記[3 6]に記載の有機電界発光素子。

【化72】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

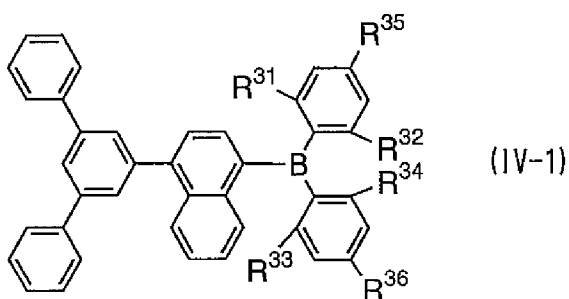
Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【0047】

[4 1]

上記一般式(IV)で表される化合物が、下記式(IV-1)で表される化合物である、上記[1 3]に記載の有機電界発光素子。

【化73】



(式中、

$R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかであり、そして、

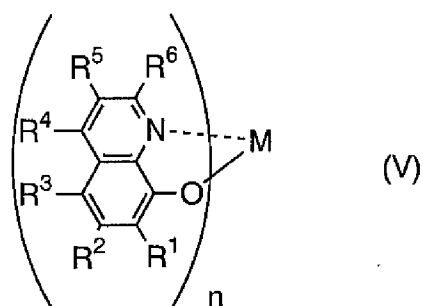
R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【0048】

[4 2]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、上記[4 1]に記載の有機電界発光素子。

【化74】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

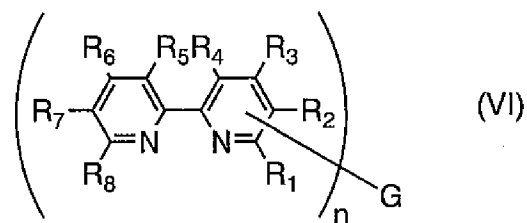
nは、2または3の整数である。)

【0049】

[4 3]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、上記[4 1]に記載の有機電界発光素子。

【化75】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

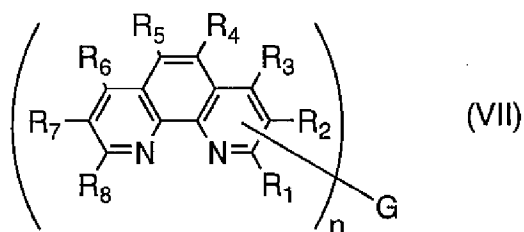
ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっていて良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0050】

[4 4]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合

【化76】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

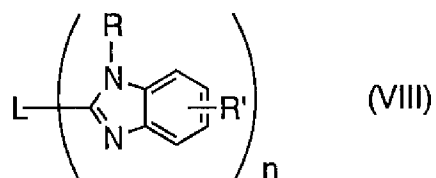
ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0051】

[4 5]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、上記[4 1]に記載の有機電界発光素子。

【化77】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

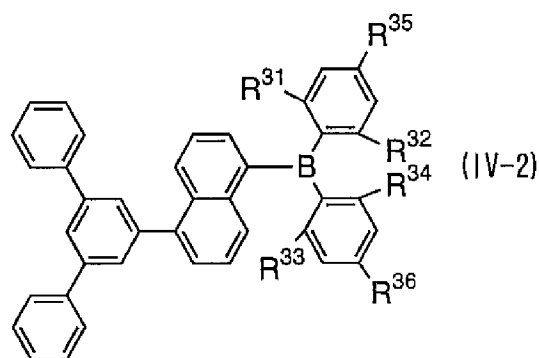
Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【0052】

[4 6]

上記一般式(IV)で表される化合物が、下記式(IV-2)で表される化合物である、上記[1 3]に記載の有機電界発光素子。

【化78】



ずれかであり、そして、

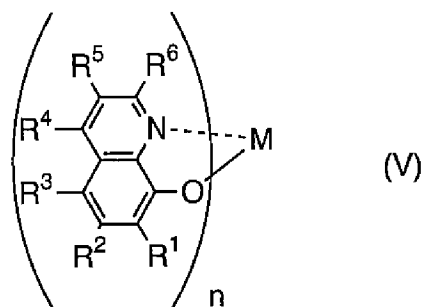
R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。)

【0053】

[47]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(V)で表されるキノリノール錯体を含む、上記[46]に記載の有機電界発光素子。

【化79】



(式中、

$R_1 \sim R_6$ は、水素原子、フッ素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよい芳香族複素環基であり、

Mは、Al、Ga、またはZnであり、そして、

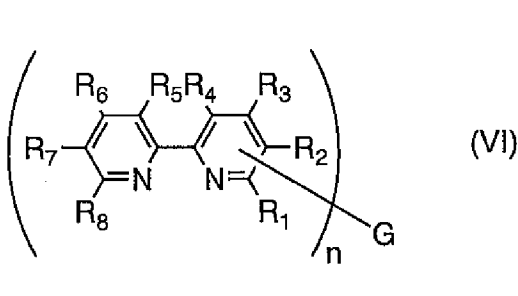
nは、2または3の整数である。)

【0054】

[48]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VI)で表されるビピリジル化合物を含む、上記[46]に記載の有機電界発光素子。

【化80】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基またはGを表す。

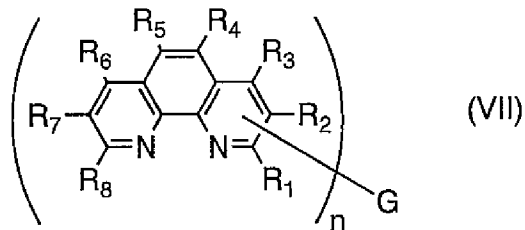
ただし、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、 $R_1 \sim R_8$ と2, 2'-ビピリジル核で形成される2, 2'-ビピリジル残基は、同一であっても異なっていて良く、さらに $R_1 \sim R_8$ の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0055】

[49]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VII)で表されるフェナンスロリン化合

【化81】



(式中、

Gは、単なる結合手またはn価の連結基を表し、

nは、2～8の整数であり、そして、

R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子または置換基またはGを表す。

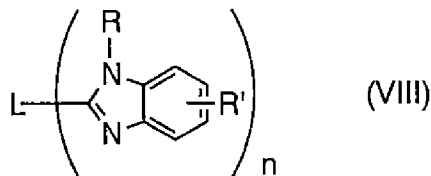
ただし、R₁～R₈のうち少なくとも1つはGを表す。またn個の、R₁～R₈とフェナントロリン核で形成されるフェナントロリン残基は、同一であっても異なっても良く、さらにR₁～R₈の隣接する置換基同士は互いに縮合して環を形成しても良い。)

【0056】

[5 0]

前記電子輸送層が、少なくとも1つの下記式(VIII)で表されるイミダゾール化合物を含む、上記[4 6]に記載の有機電界発光素子。

【化82】



(式中、

nは、2～8の整数であり、

R及びR'は、それぞれ独立に、水素、1～24の炭素原子をもつアルキル、アリールまたはヘテロ原子置換アリールであり、そして、

Lは、置換されていてもよいアリール基である。)

【0057】

[5 1]

上記[1]ないし上記[5 0]のいずれかに記載の有機電界発光素子を備えた表示装置。

【0058】

[5 2]

上記[1]ないし上記[5 0]のいずれかに記載の有機電界発光素子を備えた照明装置。

【発明の効果】

【0059】

本発明の好ましい態様によれば、発光効率が高く、素子寿命が長く、また駆動電圧が低減した有機電界発光素子を提供することができる。特に、青色の蛍光発光素子として適用した場合には、従来の高い駆動電圧で素子寿命が短いなどの問題を解決することができる。さらに、この有効な有機電界発光素子を備えた表示装置および照明装置などを提供することができる。

本発明の実施形態に係る有機電界発光素子について詳細に説明する。

本発明に係る有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に配置された発光層と、該陰極と該発光層との間に配置された電子輸送層と、該陽極と該発光層との間に配置された正孔輸送層と、該電子輸送層と該発光層との間に配置され、一般式(Ⅰ)で表される化合物の少なくとも一種を含むバッファ層と、を有する有機電界発光素子である。

本実施形態に係る有機電界発光素子としては、有機電界発光素子であれば特に制限はないが、蛍光発光素子が好ましい。

【0061】

以下、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物および有機電界発光素子について詳細に説明する。

1. 一般式(Ⅰ)で表される化合物

まず、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物について説明する。

【0062】

一般式(Ⅰ)の R^{11} および R^{12} における「アルキル基」としては、直鎖、分枝鎖、環状のいずれでもよく、例えば、炭素数1～20の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基または環状のアルキル基があげられる。具体的な「アルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基などがあげられる。好ましい「アルキル基」は、炭素数1～12のアルキル基である。より好ましい「アルキル基」は、炭素数1～6のアルキル基である。特に好ましい「アルキル基」は、炭素数1～4のアルキル基である。

【0063】

R^{11} および R^{12} における置換されていてもよいアリール基における「アリール基」としては、例えば、炭素数6～18のアリール基があげられる。具体的な「アリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などがあげられる。好ましい「アリール基」は、炭素数6～12のアリール基である。さらに好ましい「アリール基」は、炭素数6～10のアリール基である。特に好ましい「アリール基」は、フェニル基である。

【0064】

R^{11} および R^{12} における「置換シリル基」としては、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などがあげられる。

【0065】

R^{11} および R^{12} における置換されていてもよい窒素含有複素環基における「複素環基」としては、例えば環構成原子として炭素原子以外に少なくとも1つの窒素原子を含み、それ以外として、酸素原子および硫黄原子から選ばれるヘテロ原子を含有してもよい複素環基などがあげられる。

【0066】

「複素環基」としては、例えば、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、インドリル基、イソインドリル基、1H-インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-ベンゾトリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、プリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェナジニル基、インドリジニル基などがあげられ、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、インドリル基、イソインドリル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、などが好

ましい。

【0067】

R¹³～R¹⁶ (R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 及び R¹⁶) における「アルキル基」としては、直鎖、分枝鎖、環状のいずれでもよく、例えば、炭素数1～20の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基または環状のアルキル基があげられる。具体的な「アルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基などがあげられる。好ましい「アルキル基」は、炭素数1～12のアルキル基である。さらに好ましい「アルキル基」は、炭素数1～6のアルキル基である。特に好ましい「アルキル基」は、炭素数1～4のアルキル基である。

【0068】

R¹³～R¹⁶ における置換されていてもよいアリール基における「アリール基」としては、例えば、炭素数6～18のアリール基があげられる。具体的な「アリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などがあげられる。好ましい「アリール基」は、炭素数6～12のアリール基である。さらに好ましい「アリール基」は、炭素数6～10のアリール基である。特に好ましい「アリール基」は、フェニル基である。

【0069】

R¹¹ および R¹² における「置換基」としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基、トリフルオロメチル基などのアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などのアリール基；メチルフェニル基、エチルフェニル基、s-ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、1-メチルナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基、1, 6-ジメチルナフチル基、4-t-ブチルナフチル基などのアルキルアリール基；ピリジル基、キナゾリニル基、キノリル基、ピリミジニル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、テトラゾリル基、フェナントロリニル基などのヘテロ環基；シアノ基などがあげられる。置換基の数は、例えば、最大置換可能な数であり、好ましくは1個である。

【0070】

R¹³～R¹⁶ における「置換基」としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基、トリフルオロメチル基などのアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などのアリール基；メチルフェニル基、エチルフェニル基、s-ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、1-メチルナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基、1, 6-ジメチルナフチル基、4-t-ブチルナフチル基などのアルキルアリール基などがあげられる。

【0071】

置換されていてもよいアリール基における好ましい「置換基」は、アルキル基およびアリール基である。さらに好ましい「置換基」は、炭素数1から12のアルキル基および炭素数6から10のアリール基である。特に好ましい「置換基」は、メチル基、t-ブチル基およびフェニル基である。

【0072】

好ましい R¹¹ および R¹² は、水素原子、アルキル基、アリール基である。さらに好ましい R¹¹ および R¹² は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10の置換されていてもよいアリール基である。特に好ましい R¹¹ および R¹² は、水素原子、メチル基、イソプロピル基および炭素数1～12のアルキル基もしくは炭素数6～12のアリール基で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基である。とりわけ好ま

しい R^{11} および R^{12} は、水素原子、メチル基およびイソプロピル基である。

【0073】

n は、それぞれ独立して0～3の整数であり、それぞれ独立して、0, 1, 2, 又は3の値をとり、好ましくは1である。特に、 n が1であることが好ましく、 n が1のときには、ホウ素が結合する位置を基準として、2つのオルト位及びパラ位に置換基を有することが好ましい。

【0074】

Xにおける「アリーレン基」としては、例えば、炭素数6～70のアリーレン基があげられる。具体的な「アリーレン基」としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基、トリフェニレニレン基などがあげられる。好ましい「アリーレン基」は、炭素数6～44のアリーレン基である。さらに好ましい「アリーレン基」は、炭素数6～20のアリーレン基である。

【0075】

また、Xにおける「アリーレン基」としては、複素環基が挙げられる。

【0076】

「複素環基」としては、例えば環構成原子として炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子および窒素原子から選ばれるヘテロ原子を1ないし5個含有する芳香族複素環基などがあげられる。

【0077】

「芳香族複素環基」としては、例えば、フリレン基、チエニレン基、ピロリレン基、オキサゾリレン基、イソオキサゾリレン基、チアゾリレン基、イソチアゾリレン基、イミダゾリレン基、ピラゾリレン基、オキサジアゾリレン基、フラザニレン基、チアジアゾリレン基、トリアゾリレン基、テトラゾリレン基、ピリジレン基、ピリミジニレン基、ピリダジニレン基、ピラジニレン基、トリアジニレン基、ベンゾフラニレン基、イソベンゾフラニレン基、ベンゾ[b]チエニレン基、インドリレン基、イソインドリレン基、1H-インダゾリレン基、ベンズイミダゾリレン基、ベンゾオキサゾリレン基、ベンゾチアゾリレン基、1H-ベンゾトリアゾリレン基、キノリレン基、イソキノリレン基、シンノリレン基、キナゾリレン基、キノキサリニレン基、フタラジニレン基、ナフチリジニレン基、プリニレン基、プテリジニレン基、カルバゾリレン基、アクリジニレン基、フェノキサジニレン基、フェノチアジニレン基、フェナジニレン基、フェノキサチイニレン基、チアントレニレン基、インドリジニレン基などがあげられる。

【0078】

Xにおける「置換基」としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい複素環基、またはシアノ基などがあげられる。

【0079】

置換されていてもよいアルキル基における「アルキル基」としては、直鎖、分枝鎖、環状のいずれでもよく、例えば、炭素数1～20の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基または環状のアルキル基があげられる。具体的な「アルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基などがあげられる。好ましい「アルキル基」は、炭素数1～12のアルキル基である。さらに好ましい「アルキル基」は、炭素数1～6のアルキル基である。特に好ましい「アルキル基」は、炭素数1～4のアルキル基である。

【0080】

置換されていてもよいアリール基における「アリール基」としては、例えば、炭素数6～18のアリール基があげられる。具体的な「アリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などがあげられる。好ましい「アリール基」は、炭素数6～12のアリール基である。さらに好ましい「アリール基」は、炭素数6

～10のアリール基である。特に好ましい「アリール基」は、フェニル基である。

【0081】

「置換シリル基」としては、例えば、トリメチルシリル基、トープチルジメチルシリル基、トープチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などがあげられる。

【0082】

置換されていてもよい複素環基における「複素環基」としては、芳香族複素環基があげられる。

【0083】

「芳香族複素環基」としては、例えば環構成原子として炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子および窒素原子から選ばれるヘテロ原子を1ないし5個含有する芳香族複素環基などがあげられる。

【0084】

「芳香族複素環基」としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾ[b]チエニル基、インドリル基、イソインドリル基、1H-インダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-ベンゾトリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリニル基、フトラジニル基、ナフチリジニル基、プリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェナジニル基、フェノキサチイニル基、チアントレニル基、インドリジニル基などがあげられる。

【0085】

置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換シリル基、および置換されていてもよい複素環基における「置換基」としては、 R^{11} および R^{12} における「置換基」と同様のものがあげられる。

【0086】

Xにおける好ましい「置換基」は、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、およびシアノ基である。さらに好ましい「置換基」は、炭素数6～12の置換されていてもよいアリール基である。特に、置換基がない状態が最も好ましい。

【0087】

Yにおける置換されていてもよいアリール基の「アリール基」としては、例えば、炭素数6～16のアリール基があげられる。具体的な「アリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などがあげられる。好ましい「アリール基」は、炭素数6～10のアリール基である。

【0088】

Yにおける置換されていてもよいアリール基の「置換基」としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい複素環基、またはシアノ基などがあげられる。

【0089】

置換されていてもよいアルキル基における「アルキル基」としては、直鎖、分枝鎖、環状のいずれでもよく、例えば、炭素数1～20の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基または環状のアルキル基があげられる。具体的な「アルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基などがあげられる。好ましい「アルキル基」は、炭素数1～12のアルキル基である。さらに好ましい「アルキル基」は、炭素数1～6のアルキル基である。特に好ましい「アルキル基」は、炭素数1～4のアルキル基である。

【0090】

置換されていてもよいアリール基における「アリール基」としては、例えば、炭素数6～18のアリール基があげられる。具体的な「アリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などがあげられる。好ましい「アリール基」は、炭素数6～12のアリール基である。さらに好ましい「アリール基」は、炭素数6～10のアリール基である。特に好ましい「アリール基」は、フェニル基である。

【0091】

「置換シリル基」としては、例えば、トリメチルシリル基、トープチルジメチルシリル基、トープチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などがあげられる。

【0092】

置換されていてもよい複素環基における「複素環基」としては、芳香族複素環基があげられる。

【0093】

「芳香族複素環基」としては、例えば環構成原子として炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子および窒素原子から選ばれるヘテロ原子を1ないし5個含有する芳香族複素環基などがあげられる。

【0094】

「芳香族複素環基」としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾ[b]チエニル基、インドリル基、イソインドリル基、1H-インダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-ベンゾトリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、プリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェナジニル基、フェノキサチイニル基、チアントレニル基、インドリジニル基などがあげられる。

【0095】

置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換シリル基、および置換されていてもよい複素環基における「置換基」としては、R¹⁻¹およびR¹⁻²における「置換基」と同様のものがあげられる。

【0096】

Yにおける好ましい「置換基」は、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、およびシアノ基である。さらに好ましい「置換基」は、炭素数6～12の置換されていてもよいアリール基である。特に、置換基がない状態が最も好ましい。

【0097】

Yにおける置換ボリル基の「置換基」としては、例えば、オルトジ置換フェニル基があげられる。具体的な「置換基」としては、キシリル基、メシチル基、ジイソプロピルフェニル基、トリイソプロピルフェニル基、ターフェニル基などがあげられる。好ましい「置換基」は、キシリル基、メシチル基、ターフェニル基である。

【0098】

Yにおける置換されていてもよいカルバゾリル基の「カルバゾリル基」としては、例えば、9-カルバゾリル基およびN-フェニルカルバゾリル基があげられる。具体的な「カルバゾリル基」としては、9-カルバゾリル基、N-フェニル-2-カルバゾリル基などがあげられる。好ましい「カルバゾリル基」は、9-カルバゾリル基である。

【0099】

Yにおける置換されていてもよいカルバゾリル基の「置換基」としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換シリル基、置換されていてもよい複素環基、またはシアノ基などがあげられる。

【0100】

置換されていてもよいアルキル基における「アルキル基」としては、直鎖、分枝鎖、環状のいずれでもよく、例えば、炭素数1～20の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基または環状のアルキル基があげられる。具体的な「アルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基などがあげられる。好ましい「アルキル基」は、炭素数1～12のアルキル基である。さらに好ましい「アルキル基」は、炭素数1～6のアルキル基である。特に好ましい「アルキル基」は、炭素数1～4のアルキル基である。

【0101】

置換されていてもよいアリール基における「アリール基」としては、例えば、炭素数6～18のアリール基があげられる。具体的な「アリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などがあげられる。好ましい「アリール基」は、炭素数6～12のアリール基である。さらに好ましい「アリール基」は、炭素数6～10のアリール基である。特に好ましい「アリール基」は、フェニル基である。

【0102】

「置換シリル基」としては、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などがあげられる。

【0103】

置換されていてもよい複素環基における「複素環基」としては、芳香族複素環基があげられる。

【0104】

「芳香族複素環基」としては、例えば環構成原子として炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子および窒素原子から選ばれるヘテロ原子を1ないし5個含有する芳香族複素環基などがあげられる。

【0105】

「芳香族複素環基」としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾ[b]チエニル基、インドリル基、イソインドリル基、1H-インダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-ベンゾトリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、プリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェナジニル基、フェノキサチイニル基、チアントレニル基、インドリジニル基などがあげられる。

【0106】

置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換シリル基、および置換されていてもよい複素環基における「置換基」としては、 R^{11} および R^{12} における「置換基」と同様のものがあげられる。

【0107】

Yにおける好ましい「置換基」は、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、およびシアノ基である。さらに好ましい「置換基」は、炭素数6～12の置換されていてもよいアリール基である。特に、置換基がない状態が最も好ましい。

【0108】

一般式(I)で表される化合物の具体例としては、例えば、上記式(II)～(IV)で表される化合物をあげることができる。式中、 R^{11} ～ R^{16} (R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 及び R^{16}) としては、前記一般式(I)について例示した R^{11} ～ R^{16}

⁶と同様のものがあげられ、同様のものが好ましい。また、 R^{21} 及び R^{22} としては、前記一般式(I)について例示した $R^{11} \sim R^{16}$ と同様のものがあげられる。

【0109】

上記式(II)～(IV)中、 n は、上記一般式(I)について例示した n と同様のものが好ましい。また、 m は、それぞれ独立して0～4の整数であり、それぞれ独立して、0、1、2、3又は4の値をとり、好ましくは0～2である。特に、 m が0であることが好ましい。

【0110】

上記式(II)～(IV)中、 X^1 で表される、置換されていてもよいアリーレン基のうち、アリーレン部位は、なかでも、上記式(X-1)～(X-9)で表されるアリーレン部位が好ましく、特に、上記式(X-1)～(X-4)で表されるアリーレン部位が好ましい。式中、 R^a としては、アルキル基もしくは置換されていてもよいアリール基があげられ、メチル基、ヘキシル基およびフェニル基が好ましい。また、 Y^1 で表される、置換されていてもよいアリール基のうち、アリール部位は、上記式(Y-1)～(Y-3)で表されるアリール部位が好ましい。

【0111】

一般式(I)で表される化合物の、更なる具体例としては、例えば、上記式(II-1)～(I-4)、(III-1)、および(IV-1)～(IV-2)で表される化合物をあげることができる。式中、 $R^{31} \sim R^{36}$ (R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} 及び R^{36})としては、前記一般式(I)について例示した $R^{11} \sim R^{16}$ と同様のものがあげられ、同様のものが好ましい。特に好ましくは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基又はフェニル基のいずれかである。

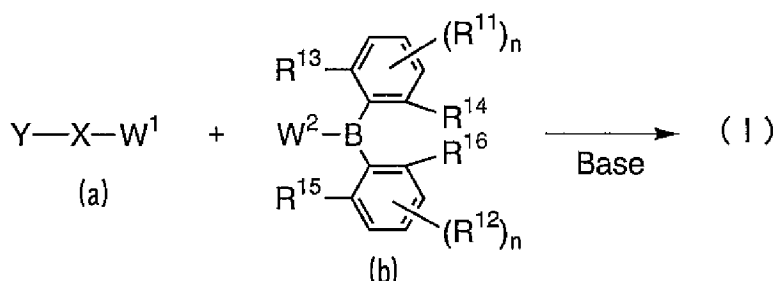
【0112】

2. 一般式(I)で表される化合物の製造方法

一般式(I)で表される化合物は、公知の化合物を用いて、公知の合成法により製造することができる。例えば、下記一般式(a)で表される、ハロゲン化アリールに塩基を作用させた後、一般式(b)で表されるボラン誘導体を反応させることにより合成することができる。式(a)及び式(b)で表す化合物は、それぞれ公知の化合物を用いるか、又は公知の化合物を用いて公知の合成法により製造することができる。

【0113】

【化83】



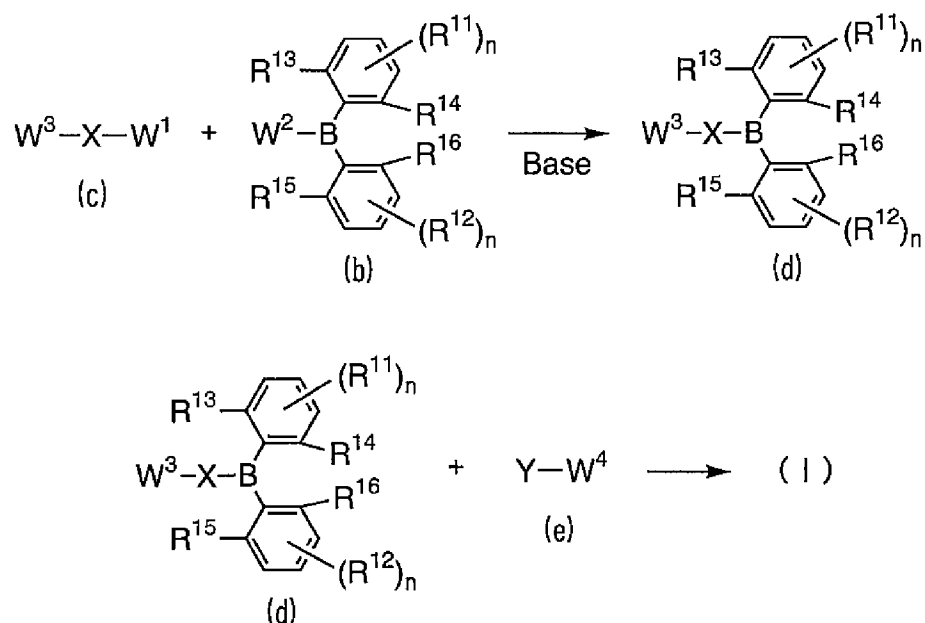
式中、 X 、 Y は前記と同じ意味を表わし、 W^1 はハロゲン原子、 W^2 は塩素、フッ素、メトキシ基、イソプロポキシ基を表わす。また、この製造法において用いられる塩基とは、 n -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム試薬、マグネシウム、マグネシウムプロマイドなどのマグネシウム試薬等である。

【0114】

更に、 Y が置換されていてもよい炭素数16以下のアリール基の場合は、下記一般式(c)で表されるハロゲン化アリールに塩基を作用させた後、一般式(b)のボラン誘導体を反応させて一般式(d)の化合物を得、続いて、この一般式(d)の化合物に下記一般式(e)の化合物を反応させることによって合成することができる。式(c)及び式

【0115】

【化84】



式中、X、Yは前記と同じ意味を表わし、W¹はハロゲン原子を表わす。W³はハロゲン原子または、ハロゲン原子、トリフラート、ボロン酸およびボロン酸エステルを表わす。また、W⁴は、ハロゲン原子、トリフラート、ボロン酸およびボロン酸エステル等である。なお、一般式(d)と一般式(e)との反応には、鈴木カップリング反応や根岸カップリング反応が利用できるが、特にこの合成法に制限されない。

【0116】

また、一般式(I)の化合物に結合する種々の置換基については、式(a)、式(b)、式(c)及び式(e)の化合物のように最初に置換基を結合させた状態で上記反応を行ってもよいし、上記反応を行った後にこれらの置換基を結合させてもよい。

【0117】

反応温度及び反応時間については、ハロゲンと塩基とを反応させる場合には、反応温度は例えば-120℃～0℃、好ましくは-90～-50℃であり、反応時間は10分～1時間程度であり、反応速度に応じて反応時間を調整することができる。また、鈴木カップリング反応や根岸カップリング反応の場合、反応温度は例えば還流温度であり、例えば、150℃～0℃、好ましくは100～40℃であり、反応時間は30分～2時間程度であり、反応速度に応じて反応時間を調整することができる。

【0118】

これらの反応に用いられる溶媒としては、塩基に不活性な溶媒であれば特に制限はなく、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル系、ベンゼン、トルエンなどの芳香族系、ヘキサンなどの炭化水素系、またはDMFやNMPがあげられ、適宜用いることができる。

【0119】

一般式(II)～(IV)で表される化合物は、一般式(I)の合成法における、X、Yを適宜、公知の化合物又は公知の化合物を用いて公知の合成法により製造した化合物に置き換えることで、合成することができる。

【0120】

3. 有機電界発光素子

【0121】

＜有機電界発光素子の構造＞

図1に示された有機電界発光素子100は、基板101と、基板101上に設けられた陽極102と、陽極102の上に設けられた正孔注入層103と、正孔注入層103の上に設けられた正孔輸送層104と、正孔輸送層104の上に設けられた発光層105と、発光層105の上に設けられたバッファ層106と、バッファ層106の上に設けられた電子輸送層107と、電子輸送層107の上に設けられた陰極108とを有する。

【0122】

なお、正孔注入層103および正孔輸送層104は、いずれか一つ以上を設けるのが好ましく、さらに二つとも設けるのが好ましい。また、有機電界発光素子100には、陰極108と発光層105との間、陰極108とバッファ層106との間、または陰極108と電子輸送層107との間に、さらに電子注入層が設けられてもよい。また、上記各層は、それぞれ単一層からなってもよいし、複数層からなってもよい。

【0123】

なお、有機電界発光素子100は、作製順序を逆にして、例えば、基板101と、基板101上に設けられた陰極108と、陰極108の上に設けられた電子輸送層107と、電子輸送層107の上に設けられたバッファ層106と、バッファ層106の上に設けられた発光層105と、発光層105の上に設けられた正孔輸送層104と、正孔輸送層104の上に設けられた正孔注入層103と、正孔注入層103の上に設けられた陽極102とを有する構成としてもよい。この場合も、正孔注入層103および正孔輸送層104は、いずれか一つ以上を設けるのが好ましく、さらに二つとも設けるのが好ましい。また、有機電界発光素子100には、陰極108と発光層105との間、陰極108とバッファ層106との間、または陰極108と電子輸送層107との間に、さらに電子注入層が設けられてもよい。また、上記各層は、それぞれ単一層からなってもよいし、複数層からなってもよい。

【0124】

有機電界発光素子を構成する層の態様としては、上述する「基板／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／バッファ層／電子輸送層／陰極」の構成態様の他に、「基板／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／バッファ層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／発光層／バッファ層／電子輸送層／陰極」、「基板／陽極／正孔輸送層／発光層／バッファ層／電子輸送層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／発光層／バッファ層／陰極」又は「基板／陽極／正孔輸送層／発光層／バッファ層／陰極」の構成態様であってもよい。

【0125】

＜有機電界発光素子における基板＞

基板101は、有機電界発光素子100の支持体となるものであり、通常、石英、ガラス、金属、プラスチックなどが用いられる。基板101は、目的に応じて板状、フィルム状、またはシート状に形成され、例えば、ガラス板、金属板、金属箔、プラスチックフィルム、プラスチックシートなどが用いられる。なかでも、ガラス板、および、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂製の板が好ましい。ガラス基板であれば、ソーダライムガラスや無アルカリガラスなどが用いられ、また、厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、例えば、0.2mm以上あればよい。厚さの上限値としては、例えば、2mm以下、好ましくは1mm以下である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、 SiO_2 などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することができる。また、基板101には、ガスバリア性を高めるために、少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜などのガスバリア膜を設けてもよく、特にガスバリア性が低い合成樹脂製の板、フィルムまたはシートを基板101として用いる場合にはガスバリア膜を設けるのが好ましい。

【0126】

<有機電界発光素子における陽極>

陽極102は、発光層105へ正孔を注入する役割を果たすものである。なお、陽極102と発光層105との間に正孔注入層103および/または正孔輸送層104が設けられている場合には、これらを介して発光層105へ正孔を注入することになる。

【0127】

陽極102を形成する材料としては、無機化合物および有機化合物があげられる。無機化合物としては、例えば、金属（アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、クロムなど）、金属酸化物（インジウムの酸化物、スズの酸化物、インジウムスズ酸化物（ITO）など）、ハロゲン化金属（ヨウ化銅など）、硫化銅、カーボンブラック、ITOガラスやネサガラスなどがあげられる。有機化合物としては、例えば、ポリ（3-メチルチオフェン）などのポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなどがあげられる。その他、有機電界発光素子の陽極として用いられている物質の中から適宜選択して用いることができる。

【0128】

透明電極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、発光素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、 $300\Omega/\text{cm}^2$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\text{cm}^2$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、例えば $100\sim 5\Omega/\text{cm}^2$ 、好ましくは $50\sim 5\Omega/\text{cm}^2$ の低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100\sim 300\text{nm}$ の間で用いられることが多い。

【0129】

<有機電界発光素子における正孔注入層、正孔輸送層>

正孔注入層103は、陽極102から移動してくる正孔を、効率よく発光層105内または正孔輸送層104内に注入する役割を果たすものである。正孔輸送層104は、陽極102から注入された正孔または陽極102から正孔注入層103を介して注入された正孔を、効率よく発光層105に輸送する役割を果たすものである。正孔注入層103および正孔輸送層104は、それぞれ、正孔注入・輸送材料の一種または二種以上を積層、混合するか、正孔注入・輸送材料と高分子結着剤の混合物により形成される。また、正孔注入・輸送材料に塩化鉄(III)のような無機塩を添加して層を形成してもよい。

【0130】

正孔注入・輸送性物質としては電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率よく注入・輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率よく輸送することが望ましい。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。

【0131】

正孔注入層103および正孔輸送層104を形成する材料としては、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されている化合物、p型半導体、有機電界発光素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。それらの具体例は、カルバゾール誘導体（N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾール等）、ビス（N-アリルカルバゾール）またはビス（N-アルキルカルバゾール）などのビスカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体（芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1,1'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、4,4',4"-トリス（3-メチルフェニル（フェニル）アミノ）ト

リフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、スターバーストアミン誘導体等、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体（無金属、銅フタロシアニン等）、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリシラン等である。ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましいが、発光素子の作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0132】

また、有機半導体の導電性は、そのドーピングにより、強い影響を受けることも知られている。このような有機半導体マトリックス物質は、電子供与性の良好な化合物、または、電子受容性の良好な化合物から構成されている。電子供与物質のドーピングのために、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）または2, 3, 5, 6-テトラフルオロテトラシアノー1, 4-ベンゾキノジメタン（F4TCNQ）などの強い電子受容体が知られている（例えば、文献「M.Pfeiffer, A.Beyer, T.Fritz, K.Leo, Appl.Phys.Lett., 73(22), 3202-3204(1998)」及び文献「J.Blochwitz, M.Pheiffer, T.Fritz, K.Leo, Appl.Phys.Lett., 73(6), 729-731(1998)」を参照）。M.Pfeiffer, A.Beyer, T.Fritz, K.Leo, Appl.Phys.Lett., 73(22), 3202-3204(1998). およびJ.Blochwitz, M.Pheiffer, T.Fritz, K.Leo, Appl.Phys.Lett., 73(6), 729-731(1998)。これらは、電子供与型ベース物質（正孔輸送物質）における電子移動プロセスによって、いわゆる正孔を生成する。正孔の数および移動度によって、ベース物質の伝導性が、かなり大きく変化する。正孔輸送特性を有するマトリックス物質としては、例えばベンジジン誘導体（TPDなど）またはスターバーストアミン誘導体（TDATAなど）、あるいは、特定の金属フタロシアニン（特に、亜鉛フタロシアニンZnPcなど）が知られている（特開2005-167175号公報）。

【0133】

<有機電界発光素子における発光層>

発光層105は、電界を与えられた電極間において、陽極102から注入された正孔と、陰極108から注入された電子とを再結合させることにより発光するものである。発光層105を形成する材料としては、正孔と電子との再結合によって励起されて発光する化合物（発光性化合物）であればよく、安定な薄膜形状を形成することができ、かつ、固体状態で強い発光効率を示す化合物であるのが好ましい。

【0134】

発光層は単一層でも複数層からなってもどちらでもよく、それぞれ発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すなわち、発光層の各層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して10～1重量%で用いることが好ましく、さらに好ましくは5～2重量%以下である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

【0135】

好ましい青色系発光としては、ピーク波長が400～500nmにあればよく、好ましくは400～480nm、より好ましくは420～480nm、更に好ましくは430～480nmである。発光波長が400～500nmにピークを有する蛍光性発光材料としては、少なくとも1つの置換アミノ基を分子構造中に含む材料、少なくとも1つのペリレン環を分子構造中に含む材料又は少なくとも1つのクマリン骨格を分子構造中に含む材料などがあげられる。また、これらの材料を用いる場合、発光層には、少なくとも1つのアントラセン環を分子構造中に含む材料又は少なくとも1つのピレン環を分子構造中に含む

材料を含ませることが好ましい。なお、蛍光発光とは、スピン多重度が同じ状態間の遷移による発光を指し、燐光発光とはスピン多重度の異なる状態間の遷移による発光を指す。例えば、一重項励起状態から基底状態（一般に、有機化合物の基底状態は一重項である）への遷移に伴う発光は蛍光発光であり、三重項励起状態から基底状態への遷移に伴う発光は燐光発光である。

【0136】

ドーパント材料としては、特に限定されるものではなく、既知の化合物を用いることができ、所望の発光色に応じて様々な材料の中から選択することができる。具体的には、例えば、フェナンスレン、アントラセン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン、ナフトピレン、ジベンゾピレンおよびルブレネなどの縮合環誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体（特開平1-245087号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、ジアザインダセン誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、フェニルイソベンゾフラン、ジメチルイソベンゾフラン、ジ（2-メチルフェニル）イソベンゾフラン、ジ（2-トリフルオロメチルフェニル）イソベンゾフラン、フェニルイソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、7-ジアルキルアミノクマリン誘導体、7-ピペリジノクマリン誘導体、7-ヒドロキシクマリン誘導体、7-メトキシクマリン誘導体、7-アセトキシクマリン誘導体、3-ベンズチアゾリルクマリン誘導体、3-ベンズイミダゾリルクマリン誘導体、3-ベンズオキサゾリルクマリン誘導体などのクマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンズアンスラセン誘導体、キサントゲン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ビリリウム誘導体、カルボスチリル誘導体、アクリジン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、フロピリジン誘導体、1, 2, 5-チアジアゾロピレン誘導体、ピロメテン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、スクアリリウム誘導体、ピオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体およびジアザフラビン誘導体などが挙げられる。

【0137】

発光色ごとに例示すると、青～青緑色ドーパント材料としては、ナフトレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどの芳香族炭化水素化合物やその誘導体、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9, 9'-スビロビシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサントゲンなどの芳香族複素環化合物やその誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（3-メチルフェニル）-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などが挙げられる。

【0138】

また、緑～黄色ドーパント材料としては、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフトイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体およびルブレネなどのナフトセン誘導体などが挙げられ、さらに上記青～青緑色ドーパント材料として例示した化合物に、アリール基、ヘテロアリール基、アリールビニル基、アミノ基、シアノ基など長波長化を可能とする置

換基を導入した化合物も好適な例として挙げられる。

【0139】

さらに、橙～赤色ドーパント材料としては、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタリイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピランやその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、フェノキサジン誘導体、オキサジン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、スクアリリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、フェノキサゾン誘導体およびチアジアゾロピレン誘導体など挙げられ、さらに上記青～青緑色および緑～黄色ドーパント材料として例示した化合物に、アリール基、ヘテロアリール基、アリールビニル基、アミノ基、シアノ基など長波長化を可能とする置換基を導入した化合物も好適な例として挙げられる。

【0140】

その他、ドーパントとしては、化学工業2004年6月号13頁、および、それにあげられた参考文献などに記載された化合物などの中から適宜選択して用いることができる。

【0141】

また、ホスト材料としては、特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムをはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ピロロピロール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体が好適に用いられる。

【0142】

その他、ホスト材料としては、化学工業2004年6月号13頁、および、それにあげられた参考文献などに記載された化合物などの中から適宜選択して用いることができる。

【0143】

<有機電界発光素子におけるバッファ層>

バッファ層106は、下記述べる種々の機能を有し得る層である。例えば、バッファ層106は、発光層105内での正孔及び電子などから形成されるエネルギー状態を発光層内に閉じ込めておく、エネルギーブロッキング効果を有する層である。また、バッファ層106は、正孔と電子とを発光層105内に閉じ込めて、発光効率を向上させる役割を果たす、正孔を阻止する機能を有していてもよい。また、バッファ層106は、特開平2005-93425に開示されているような、第1電子輸送層からの電子を効率よく発光層に伝達する役割を有する「第2電子輸送層」の機能を有していてもよい。

【0144】

本実施形態におけるバッファ層106は、一般式（I）、一般式（II）、一般式（III）又は一般式（IV）で表される化合物を含み、さらに、他の物質を含んでもよい。一般式（I）、一般式（II）、一般式（III）又は一般式（IV）で表される化合物と共にバッファ層106を形成する材料としては、例えば、金属錯体（混合配位子錯体、二核金属錯体など）、スチリル化合物（ジスチリルビフェニル誘導体など）、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などがあげられる。正孔を阻止する機能を有する場合には、バッファ層106は、陽極102から移動してくる正孔が陰極108に到達するのを阻止し、陰極108から注入された電子を効率よく発光層105の方向に輸送することができる物質を用いてもよい。

【0145】

バッファ層106における一般式（I）、一般式（II）、一般式（III）又は一般式

(IV) で表される化合物の含有量は、1～100重量%、さらに10～100重量%、特に50～100重量%、とりわけ80～100重量%が好ましい。

【0146】

<有機電界発光素子における電子注入層、電子輸送層>

電子輸送層107は、陰極108から注入された電子を、効率よく発光層105またはバッファ層106に輸送する役割を果たすものである。電子注入層は、陰極108から移動してくる電子を、効率よく発光層105内、バッファ層106内または電子輸送層107内に注入する役割を果たすものである。

【0147】

電子注入・輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本実施形態における電子注入・輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる層の機能も含まれてもよい。

【0148】

電子輸送層および電子注入層を形成する材料としては、光導電材料において電子伝達化合物として従来から慣用されている化合物、有機電界発光素子の電子注入層および電子輸送層に使用されている公知の化合物の中から任意に選択して用いることができる。

【0149】

電子輸送層および電子注入層に用いられる材料としては、炭素、水素、酸素、硫黄、ケイ素およびリンの中から選ばれる一種以上の原子で構成される芳香環もしくは複素芳香環からなる化合物、ピロール誘導体およびその縮合環誘導体および電子受容性窒素を有する金属錯体の中から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。具体的には、ナフタレン、アントラセンなどの縮合環系芳香環誘導体、4, 4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体などが挙げられる。電子受容性窒素を有する金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムなどのキノリノール錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体およびベンゾキノリン金属錯体などが挙げられる。これらの材料は単独でも用いられるが、異なる材料と混合して使用しても構わない。中でも、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムなどのキノリノール錯体、9, 10-ビス(2-ナフチル)アントラセンなどのアントラセン誘導体、4, 4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルなどのスチリル系芳香環誘導体、4, 4'-ビス(N-カルバゾリル)ビフェニル、1, 3, 5-トリス(N-カルバゾリル)ベンゼンなどのカルバゾール誘導体が、耐久性の観点から好ましく用いられる。

【0150】

また、他の電子伝達化合物の具体例として、ビリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、トリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、オキシシン誘導体の金属錯体、キノリノール系金属錯体、キノキサリン誘導体、キノキサリン誘導体のポリマー、ベンザゾール類化合物、ガリウム錯体、ピラゾール誘導体、パーフルオロ化フェニレン誘導体、トリアジン誘導体、ピラジン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、ボラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、キノリン誘導体、ビビリジンやタービリジンなどのオリゴビリジン誘導体、ナフチリジン誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体などが挙げられる。

【0151】

中でもビリジン誘導体(例えば、2,5-ビス(6'-(2',2''-ビビリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール(以下、PyPySPyPyと略記する)、9,10-ジ(2',2''-ビビリジル)アントラセン、2,5-ジ(2',2''-ビビリジル)チオフエン、2,5-ジ(3',2''-ビビリジル)チオフエン、6'6''-ジ(2-ビリジル)2,2':4',3':2'',2''-クアテルビリジン等)、フェナントロリン誘導体(例えば、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、9,10-ジ(1,10-フェナントロリン-2-イル)アントラセン、2,6-ジ(1,10-フェナントロリン-5-イル)ビリジン、1,3,5-トリ(1,10-フェナントロリン-5-イル)ベンゼン、9,9'-ジフルオール-ビス(1,10-フェナントロリン-5-イル)、バソクプロインや1,3-ビス(2-フェニル-1,10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼン等)、キノリノール系金属錯体(例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、Alq3と略記する。)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン)ベリリウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリン)-(4-フェニルフェノール)アルミニウム等)、トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾール]フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N-ナフチル-2,5-ジフェニル-1,3,4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、2,2'-ビス(ベンゾ[h]キノリン-2-イル)-9,9'-スビロビフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、1,3-ビス(4'-(2,2':6'2''-タービリジニル))ベンゼンなどのタービリジン誘導体、ビス(1-ナフチル)-4-(1,8-ナフチリジン-2-イル)フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が好適である。

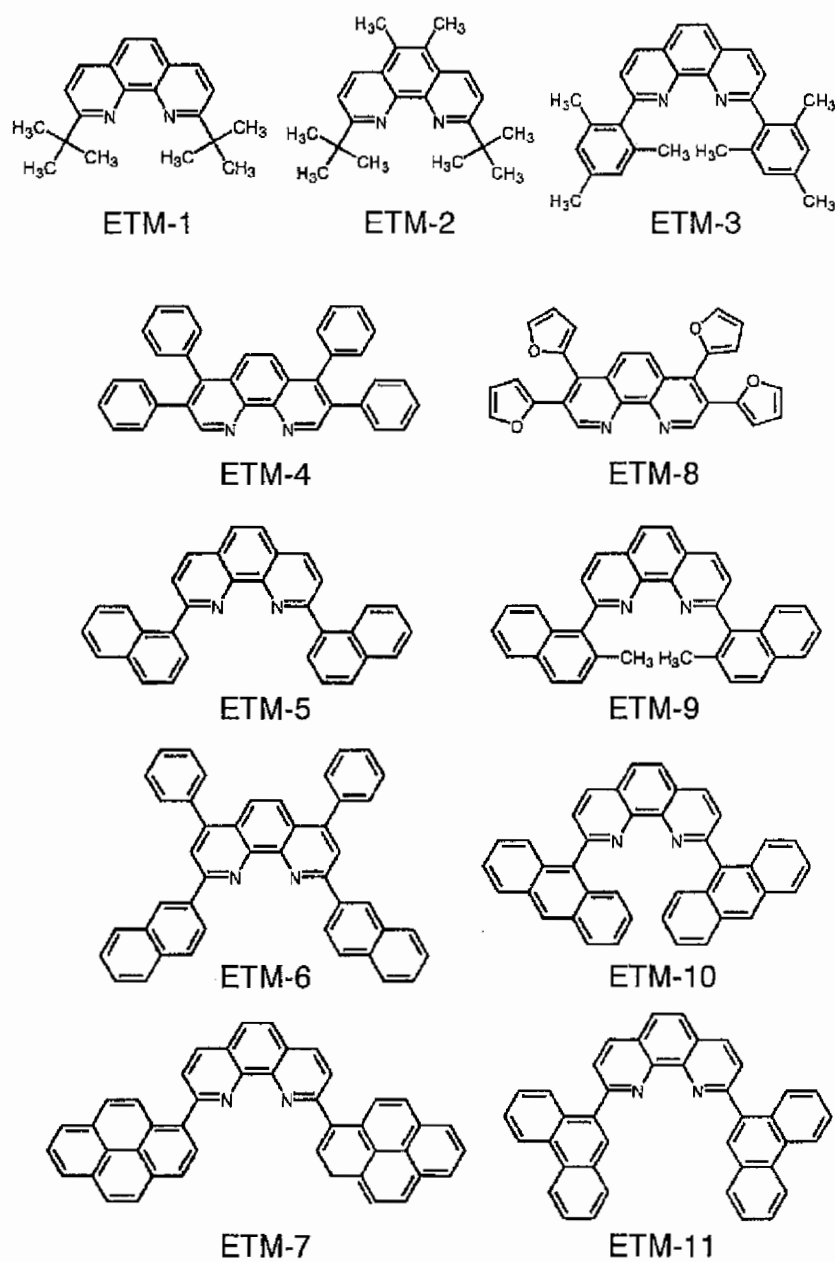
特にビリジン誘導体、フェナントロリン誘導体を電子輸送層または電子注入層に用いると、低電圧、高効率を実現できる。

【0152】

また、フェナントロリン骨格を有する有機蛍光体を電子輸送層に用いた場合について説明する。長時間にわたって安定な発光を得るには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、フェナントロリン骨格を有する有機蛍光体の中でも、置換基自身が三次元的立体構造を有するか、フェナントロリン骨格とのあるいは隣接置換基との立体反発により三次元的立体構造を有するもの、あるいは複数のフェナントロリン骨格を連結したものが好ましい。さらに、複数のフェナントロリン骨格を連結する場合、連結ユニット中に共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香複素環を含んでいる化合物がより好ましい。上記のフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体の具体例としては下記式(ETM-1)~(ETM-31)のような構造があげられるが、これに限定されるものではない。

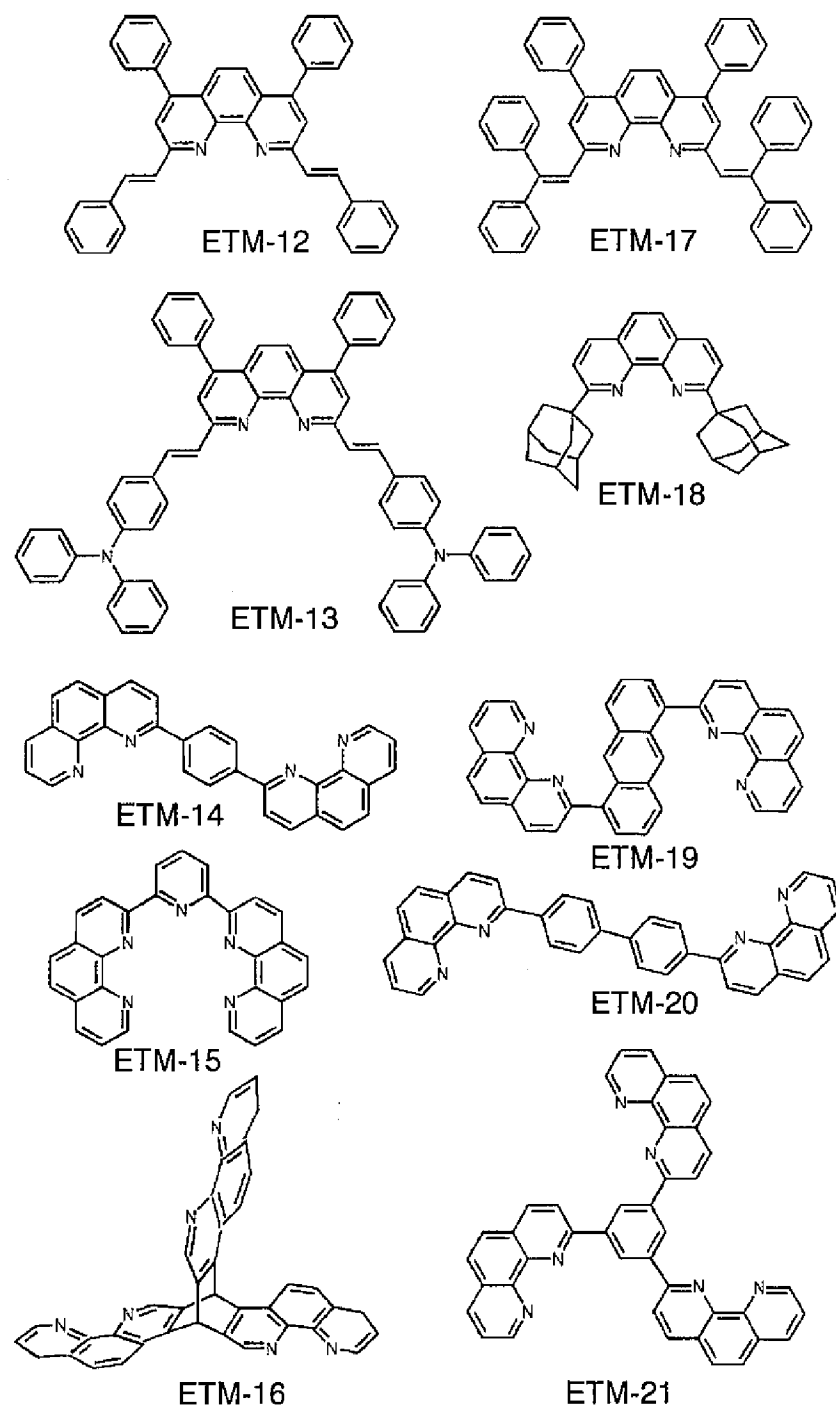
【0153】

【化85】



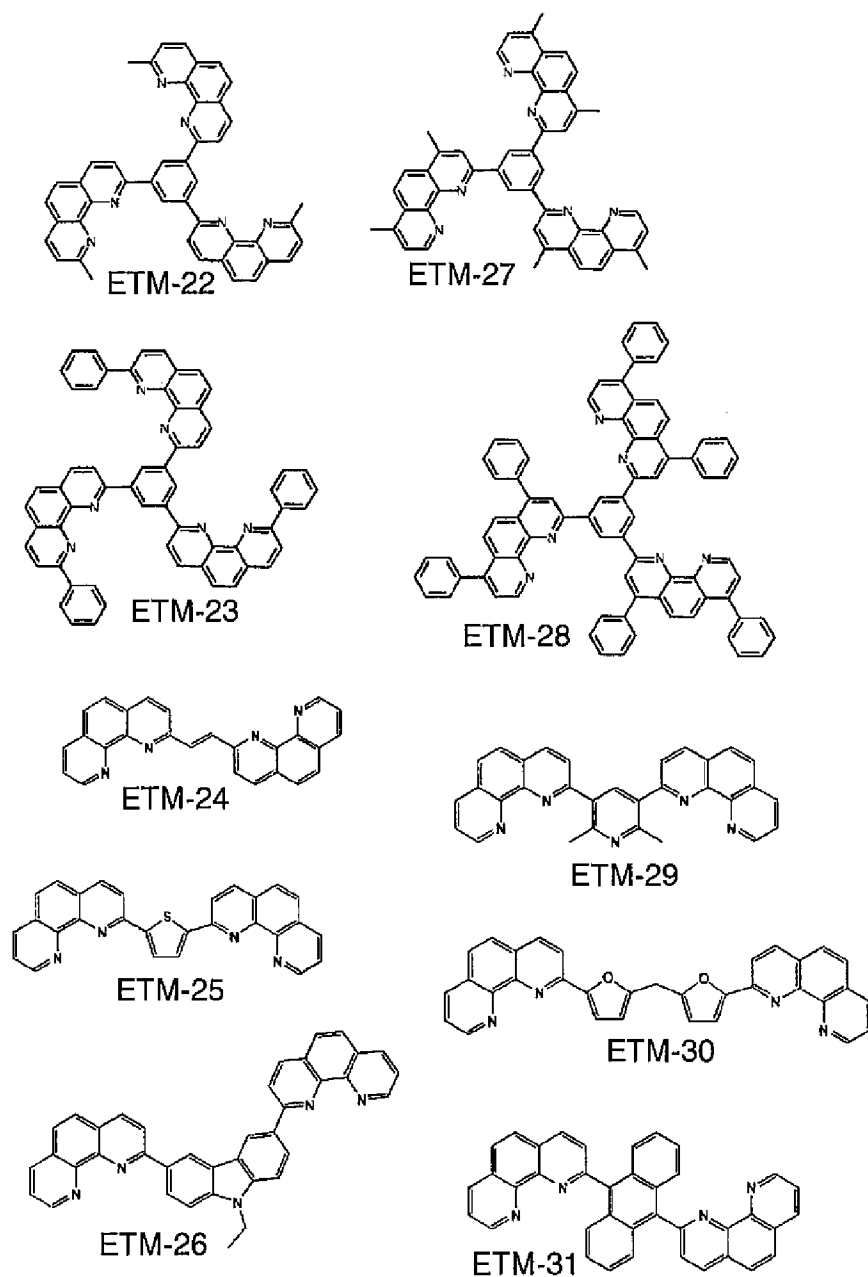
【0154】

【化86】



【0155】

【化87】



【0156】

＜有機電界発光素子における陰極＞

陰極108は、電子輸送層107およびバッファ層106を介して、発光層105に電子を注入する役割を果たすものである。なお、電子注入層が設けられる場合には、この層も介して発光層105に電子を注入することになる。

【0157】

陰極108を形成する材料としては、電子を有機層に効率よく注入できる物質であれば特に限定されないが、陽極102を形成する材料と同様のものを用いることができる。なかでも、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金、鉄、錫、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムおよびマグネシウムなどの金属またはそれらの合金（マグネシウム－銀合金、マグネシウム－

）などが好ましい。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかしながら、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウム、セシウムやマグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1 nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウム、フッ化セシウム、酸化リチウムおよび酸化セシウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。

【0158】

更に、電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などを積層することが、好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど、導通を取ることができれば特に制限されない。

【0159】

<各層で用いてもよい結着剤>

以上の正孔注入層、正孔輸送層、発光層、バッファ層および電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0160】

<有機電界発光素子の作製方法>

有機電界発光素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、印刷法、スピンコート法またはキャスト法、コーティング法等の方法で薄膜とすることにより、形成することができる。このようにして形成された各層の膜厚については特に限定はなく、材料の性質に応じて適宜設定することができるが、通常2 nm～5000 nmの範囲である。膜厚は通常、水晶発振式膜厚測定装置などで測定できる。蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、材料の種類、膜の目的とする結晶構造および会合構造等により異なる。蒸着条件は一般的に、ボート加熱温度50～400℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-150～+300℃、膜厚2 nm～5 μmの範囲で適宜設定することが好ましい。

【0161】

次に、有機電界発光素子を作製する方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光ホスト材料とドーパントからなる発光層／バッファ層／電子輸送層／陰極からなる有機電界発光素子の作製法について説明する。適当な基板上に、陽極材料の薄膜を蒸着法等により形成させて陽極を作製した後、この陽極上に正孔注入層および正孔輸送層の薄膜を形成させる。この上に発光ホスト材料とドーパントを共蒸着し薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上にバッファ層、電子輸送層を形成させ、さらに陰極用物質からなる薄膜を蒸着法等により形成させて陰極とすることにより、目的の有機電界発光素子が得られる。なお、上述の有機電界発光素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、バッファ層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。更に、電子注入層を設ける場合には、電子注入層の下層を形成した後、その上に電子注入層を蒸着法等により形成させればよい。

【0162】

このようにして得られた有機電界発光素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として印加すればよく、電圧2～40V程度を印加すると、透明または半透明の電極側（陽極または陰極、および両方）より発光が観測できる。また、この有機電界発光素子は、パルス電流や交流電流を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0163】

<有機電界発光素子の応用例>

また、本発明は、有機電界発光素子を備えた表示装置または有機電界発光素子を備えた照明装置などにも関する。

有機電界発光素子を備えた表示装置または照明装置は、本実施形態にかかる有機電界発光素子と公知の駆動装置とを接続するなど公知の方法によって製造することができ、直流駆動、パルス駆動、交流駆動など公知の駆動方法を適宜用いて駆動することができる。

【0164】

表示装置としては、例えば、カラーフラットパネルディスプレイなどのパネルディスプレイ、フレキシブルカラー有機電界発光（EL）ディスプレイなどのフレキシブルディスプレイなどがあげられる（例えば、特開平10-335066号公報、特開2003-321546号公報、特開2004-281086号公報など参照）。また、ディスプレイの表示方式としては、例えば、マトリクスおよび／またはセグメント方式などが挙げられる。なお、マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0165】

マトリクスとは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分ける必要がある。

【0166】

セグメント方式（タイプ）とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。

【0167】

照明装置としては、例えば、室内照明などの照明装置、液晶表示装置のバックライトなどがあげられる（例えば、特開2003-257621号公報、特開2003-277741号公報、特開2004-119211号公報など参照）。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本実施形態に係る発光素子を用いたバックライトは薄型で軽量が特徴になる。

【実施例】

【0168】

実施例1～4に係る電界発光素子及び比較例1～5に係る電界発光素子を作製し、それぞれ、10mA/cm²の電流が流れる際の印加電圧（V）、輝度（cd/m²）、発光

効率 (L_m/W) 及び輝度半減時間 (時間) の性能評価及び発光波長の測定を行った。以下、各実施例及び比較例について詳細に説明する。

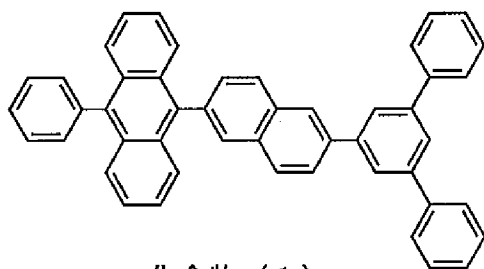
【0169】

〔実施例1〕

ガラス基板上にITOを150nmの厚さに蒸着したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置の基板ホルダーに固定し、銅フタロシアニン (以下、記号CuPcで表記する) を入れたモリブデン製蒸着用ボート、N, N'-ジ (1-ナフチル) -N, N'-ジフェニルペンジジン (以下、記号NPDで表記する) を入れたモリブデン製蒸着用ボート、下記化合物 (1) 9-フェニル-10-[6-([1, 1'; 3, 1']-ターフェニル-5'-イル) ナフタレン-2-イル] アントラセン (以下、記号BH1で表記する) を入れたモリブデン製蒸着用ボート、下記化合物 (2) で示すスチリルアミン誘導体であるN,N,N',N'-テトラ (4-ビフェニル) -4, 4'-ジアミノスチルベン (以下、記号BD1で表記する) を入れたモリブデン製蒸着用ボート、下記化合物 (4) 9-[4-(4-ジメシチルボリルナフタレン-1-イル) フェニル] カルバゾール (以下、記号buffer1で表記する) を入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物 (6) 2, 5-ビス (6'-(2', 2''-ビビリジル)-1, 1-ジメチル-3, 4-ジメシチルシロール (以下記号ETM1で表記する) を入れたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムを入れたモリブデン製蒸着用ボート、およびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ボートを装着した。

【0170】

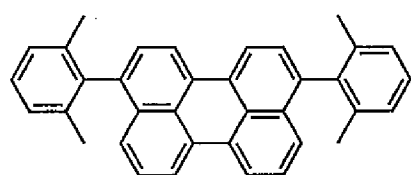
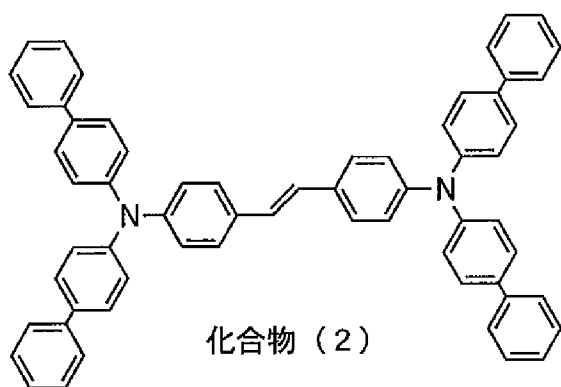
【化88】



化合物 (1)

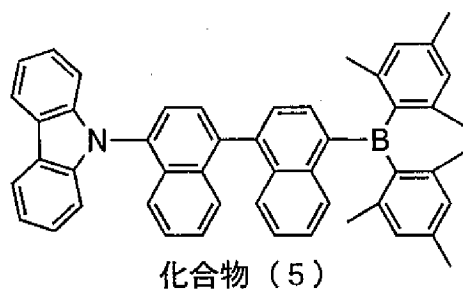
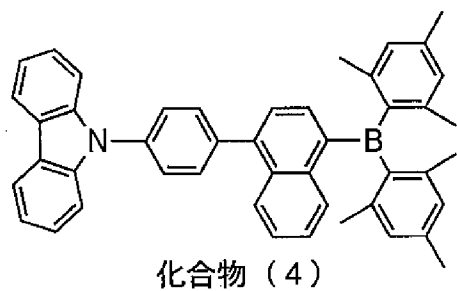
【0171】

【化89】



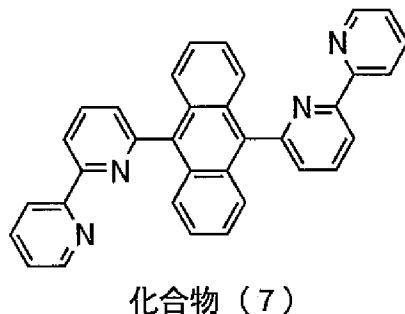
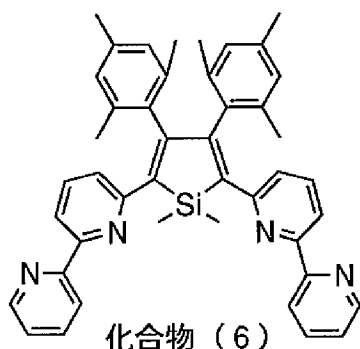
【0172】

【化90】



【0173】

【化91】



【0174】

透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 1×10^{-3} Paまで減圧し、まず、CuPcが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚20 nmになるように蒸着して正孔注入層を形成し、ついで、NPDが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚30 nmになるように蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、BH1が入った蒸着用ボートとBD1の入った蒸着用ボートを同時に加熱して膜厚20 nmになるように蒸着して発光層を形成した。BH1とBD1の重量比がおおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、buffer1の入った蒸着用ボートを加熱して膜厚10 nmになるように蒸着してバッファ層を得た。その後、ETM1を入れた蒸着用ボートを加熱して膜厚15 nmになるように加熱して電子輸送層を形成した。各層の蒸着速度は0.001～3.0 nm/秒であった。

【0175】

その後、弗化リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して膜厚0.5 nmになるように0.003～0.01 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、次いで、アルミニウム入りの蒸着用ボートを加熱して膜厚100 nmになるように0.1～1 nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより、陰極を形成し、電界発光素子を得た。

【0176】

ITO電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、4.29 Vの直流電圧を印加すると、 10 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度は 800 cd/m^2 、発光効率は 5.95 Lm/W で、波長455 nmをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また 11 mA/cm^2 の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約 1000 cd/m^2 で、輝度半減時間は1000時間以上であった。

【0177】

[比較例1]

実施例1で用いたバッファ層を形成するbuffer1の代わりに、ビス-(2-メチル-8-キノリノラト)-4-(フェニル-フェノラト)-アルミニウム(以下、記号BA1qで表記する)を用いた以外は、実施例1と全く同様に電界発光素子を得た。

【0178】

ITO電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、4.31 Vの直流電圧を印加すると、 10 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度は 625 cd/m^2 、発光効率は 4.55 Lm/W で、波長455 nmをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また 16 mA/cm^2 の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約 1000 cd/m^2 で、輝度半減時間は約150時間であった。

【0179】

[比較例2]

実施例1におけるバッファ層をなくし、発光層を20 nmから30 nmに変更した。

外は、実施例1と全く同様にして電界発光素子を得た。

【0180】

I T O電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、3. 8 Vの直流電圧を印加すると、1 0 m A / c m² の電流が流れ、輝度は5 6 0 c d / m² 、発光効率は4. 6 4 L m / Wで、波長4 5 5 n mをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また1 7 m A / c m² の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約1 0 0 0 c d / m² で、輝度半減時間は約1 0 0時間であった。

【0181】

[実施例2]

実施例1で用いた電子輸送層を形成するE T M 1の代わりに、上記化合物(7) 9, 1 0 - ジ (2' , 2' ' - ビピリジル) アントラセン (以下、記号E T M 2で表記する) を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電界発光素子を得た。

【0182】

I T O電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、4. 1 8 Vの直流電圧を印加すると、1 0 m A / c m² の電流が流れ、輝度は7 0 9 c d / m² 、発光効率は5. 3 3 L m / Wで、波長4 5 5 n mをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また1 3 m A / c m² の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約1 0 0 0 c d / m² で、輝度半減時間は1 0 0 0時間以上であった。

【0183】

[比較例3]

実施例2におけるバッファ層をなくし、発光層を2 0 n mから3 0 n mへ変更した以外は、実施例2と全く同様にして電界発光素子を得た。

【0184】

I T O電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、3. 5 2 Vの直流電圧を印加すると、1 0 m A / c m² の電流が流れ、輝度は3 8 3 c d / m² 、発光効率は3. 4 2 L m / Wで、波長4 5 5 n mをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また2 3 m A / c m² の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約1 0 0 0 c d / m² で、輝度半減時間は約1 5 0時間であった。

【0185】

[実施例3]

実施例1で用いたバッファ層を形成するb u f f e r 1の代わりに、上記化合物(5) 9 - [4 - (4 - ジメシチルポリルナフタレン - 1 - イル) ナフタレン - 1 - イル] カルバゾール (以下、記号b u f f e r 2で表記する) を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電界発光素子を得た。

【0186】

I T O電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、4. 1 7 Vの直流電圧を印加すると、1 0 m A / c m² の電流が流れ、輝度は6 5 0 c d / m² 、発光効率は4. 8 9 L m / Wで、波長4 5 5 n mをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また1 6 m A / c m² の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約1 0 0 0 c d / m² で、輝度半減時間は約3 0 0時間であった。

【0187】

[比較例4]

実施例3で用いたバッファ層を形成するb u f f e r 2の代わりに、1 0 - (ジメシチルポリル) アントラセン (以下、記号M B Aで表記する) を用いた以外は、実施例3と全く同様にして電界発光素子を得た。

【0188】

I T O電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、3. 7 4 Vの直流電圧を印加すると、1 0 m A / c m² の電流が流れ、輝度は5 4 4 c d / m² 、発光効率は4. 5 6 L m / Wで、波長4 5 5 n mをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また1 8 m A / c m² の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約1 0 0 0 c d / m

²で、輝度半減時間は約150時間であった。

【0189】

[実施例4]

実施例1で用いたドーパントを構成するBD1の代わりに、上記化合物(3)3,10-ビス(2,6-ジメチルフェニル)ペリレン(以下、記号BD2で表記する)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電界発光素子を得た。

【0190】

ITO電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、4.22Vの直流電圧を印加すると、10mA/cm²の電流が流れ、輝度は600cd/m²、発光効率 は4.46lm/Wで、波長468nmをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また17mA/cm²の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約1000cd/m²で、輝度半減時間は約600時間であった。

【0191】

[比較例5]

実施例4におけるバッファ層をなくし、発光層を20nmから30nmへ変更した以外は、実施例4と全く同様にして電界発光素子を得た。

【0192】

ITO電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、4.19Vの直流電圧を印加すると、10mA/cm²の電流が流れ、輝度は580cd/m²、発光効率 は4.34lm/Wで、波長468nmをピークとするスペクトルを有する青色発光を得た。また18mA/cm²の電流密度で連続駆動すると、初期輝度は約1000cd/m²で、輝度半減時間は約290時間であった。

【0193】

下記表1は、上述した実施例1～4に係る電界発光素子及び比較例1～5に係る電界発光素子の性能評価及び測定した発光波長をまとめたものである。

【表1】

	ホスト	ドーパント	バッファ層	電子輸送層	10mA/cm ² 時 V	輝 度 cd/m ²	発光効率 lm/W	初期1000cd/m ² 寿 命(時間)	駆動電流密度 10mA/cm ²	発光波長 nm
実施例1	BH1	BD1	buffer1	ETM1	4.29	800	5.95	1000以上	11	455
比較例1	BH1	BD1	BAlq	ETM1	4.31	625	4.55	150	16	455
比較例2	BH1	BD1	なし	ETM1	3.8	560	4.64	100	17	455
実施例2	BH1	BD1	buffer1	ETM2	4.18	709	5.33	1000以上	13	455
比較例3	BH1	BD1	なし	ETM2	3.52	383	3.42	150	23	455
実施例3	BH1	BD1	buffer2	ETM1	4.17	650	4.89	300	16	455
比較例4	BH1	BD1	MBA	ETM1	3.74	544	4.56	150	18	455
実施例4	BH1	BD2	buffer1	ETM1	4.22	600	4.46	600	17	468
比較例5	BH1	BD2	なし	ETM1	4.19	580	4.34	290	18	468

【参考例】

【0194】

なお、実施形態に係るバッファ層に用いることができる化合物のいくつかについて、製造例を説明する。

(A) 9-[4-(4-ジメチルボリルナフタレン-1-イル)フェニル]カルバゾール(一般式(II-1)で表される化合物系)の製造方法

窒素ガス気流化、1-ブロモ-4-ジメチルボリルナフタレン2.5gを含むテトラヒドロフラン溶液50mLを、-78℃に冷却し、これにn-ブチルリチウム1.6mol/Lのヘキサン溶液5mLを加えた。この溶液を-78℃で30分間攪拌した後、塩化亜鉛テトラメチルエチレンジアミン2.1gを加え、室温で15分間攪拌した。次に、PdCl₂(PPh₃)₂を116mgと9-(4-ヨードフェニル)-カルバゾール3gを加えた後、還流温度で1時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターで濃縮したものを、カラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、目的物1gを得た。

【0196】

なお、1-ブロモ-4-ジメチルボリルナフタレンの製造方法については以下のとおりである。

1, 4-ジブロモナフタレン15gを含む、t-ブチルメチルエーテル350mL溶液を、-50℃に冷却し、この溶液にn-ブチルリチウム1.6mol/Lのヘキサン溶液36mLを加えた。この溶液を-70℃で30分間攪拌した後、ジメチルボランフルオリド20gを加えた。次に、室温で16時間攪拌した後、純水を加え、有機層を抽出した。この有機層をエバポレータにより濃縮したものを、カラムクロマトグラフィーにより精製して、目的物を18g得た。

【0197】

(B) 9-[4-(4-ジメチルボリルナフタレン-1-イル)ナフタレン-1-イル]カルバゾール(一般式(II-2)で表される化合物系)の製造方法

1-ジメチルボリル-4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3-ジオキサボラン-2-イル)ナフタレン2g、9-(4-ブロモナフタレン-1-イル)-カルバゾール1.5g、酢酸パラジウム54mg、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル198mg、及びリン酸カリウム3.4gを含む、トルエン40mL、エタノール10mL及び純水10mLの混合溶液を、還流温度で16時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、純水を加え、有機層を抽出した。この有機層をエバポレーターにより濃縮したものを、カラムクロマトグラフィー、再結晶により精製し、目的物を1.4g得た。

【0198】

なお、1-ジメチルボリル-4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3-ジオキサボラン-2-イル)ナフタレンの製造方法については以下のとおりである。

1-ブロモ-4-ジメチルボリルナフタレン14g、ビス(ピナコラート)ジボロン9.5g、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド760mg、及び酢酸カリウム9.1gを含む、ジメチルスルホキシド175mL溶液を、80℃で加熱し、2時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、純水を加え、有機層を抽出した。有機層をエバポレーターにより濃縮したものを、カラムクロマトグラフィーにより精製して、目的物を13g得た。

【0199】

また、9-(4-ブロモナフタレン-1-イル)-カルバゾールの製造方法については以下のとおりである。

窒素ガス気流化、カルバゾール3.1g、1-ブロモ-4-フルオロナフタレン5g、及び炭酸セシウム7.2gを含む、ジメチルスルホキシド100mL溶液を、150℃に加熱し、3時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、析出してきた沈殿物を濾別し、濾液をエバポレーターで濃縮した。次に、カラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、目的物を5.8g得た。

【0200】

(C) 9-(4-ジメチルボリルナフタレン-1-イル)-カルバゾール(一般式(I-1-3)で表される化合物系)の製造方法

上記製造方法(A)において、「9-(4-ブロモナフタレン-1-イル)-カルバゾール」と「ジメシチルボランフルオリド」との反応によって製造することができる。

【0201】

(D) 4,4'-ビスジメシチルボリルナフタレン-1,1'-ビナフチル(一般式(III)にアリーレン部位(X-2)を適用した化合物系)の製造方法

1-ブロモ-4-ジメシチルボリルナフタレン0.91gを含む、テトラヒドロフラン溶液を、-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム1.6mol/Lのヘキサン溶液1.25mLを加えた。この溶液を-78℃で30分間攪拌した後、塩化亜鉛テトラメチルエチレンジアミン0.5gを加え、室温で25分間攪拌した。次に、PdCl₂(PPh₃)₂を28mg及び1-ブロモ-4-ジメシチルボリルナフタレン0.91gを加えた後、還流温度で2時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、純水を加え、有機層を抽出した。この有機層をエバポレーターで濃縮したものを、カラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、目的物475mgを得た。

【0202】

(E) 1,4-ビスジメシチルボリルナフタレン(一般式(III)にアリーレン部位(X-3)を適用した化合物系)の製造方法

1-ブロモ-4-ジメシチルボリルナフタレン5gを含む、n-ブチルメチルエーテル120mL溶液を、-78℃に冷却し、これにn-ブチルリチウム1.6mol/Lのヘキサン溶液8.3mLを加えた。この溶液を-78℃で40分間攪拌した後、ジメシチルボランフルオリド5.9gを加えた。次に、室温で17時間攪拌した後、純水を加え、有機層を抽出した。この有機層をエバポレータにより濃縮したものを、カラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製して、目的物を2.1g得た。

【0203】

(F) 9-(4-ジメシチルボリルナフタレン-1-イル)-アントラセン(一般式(IV)にアリール部位(Y-2)を適用した化合物系)の製造方法

1-ブロモ-4-ジメシチルボリルナフタレン1.37g、9-アントラセンボロン酸0.73g、及びPd(PPh₃)₄を含む、トルエン20mL及びエタノール5mLの混合溶液に、純水5mLに炭酸ナトリウム0.64gを溶解させた溶液を加えた。次に、還流温度で3時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、純水を加え、有機層を抽出したものを、再結晶により精製し、目的物550mgを得た。

【0204】

(G) 9-(4-ジメシチルボリルナフタレン-1-イル)-10-フェニルアントラセン(一般式(IV)にアリール部位(Y-3)を適用した化合物系)の製造方法

上記製造方法(F)において、「9-アントラセンボロン酸」を「9-(10-フェニル)アントラセンボロン酸」に置き換えることにより製造した。

【産業上の利用可能性】

【0205】

本発明の好ましい態様によれば、例えば、発光効率が高く、長寿命を有する有機電界発光素子(特に、蛍光発光素子)、それを備えた表示装置およびそれを備えた照明装置などを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0206】

【図1】本実施形態に係る有機電界発光素子を示す概略断面図である。

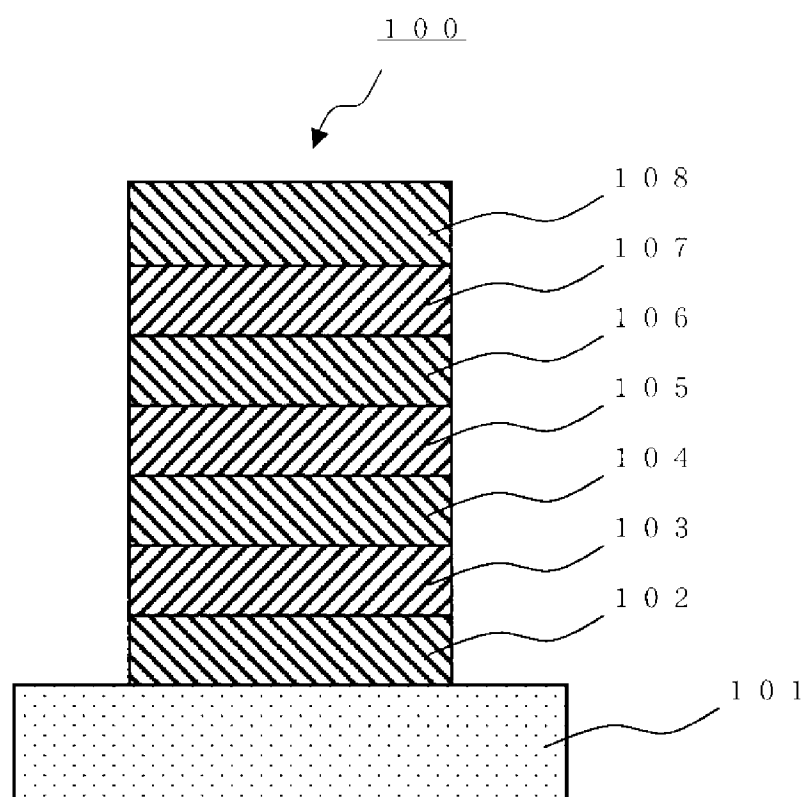
【符号の説明】

【0207】

- 100 有機電界発光素子
- 101 基板
- 102 陽極
- 103 正孔注入層
- 104 正孔輸送層

- 105 発光層
- 106 バッファ層
- 107 電子輸送層
- 108 陰極

【図1】



(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 7 D 213/38

C O 9 K 11/06 6 3 5

(72)発明者 小池 俊弘

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

(72)発明者 内田 学

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

(72)発明者 小野 洋平

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB12 DB03 EA02

4C055 AA01 BA03 BA30 BB10 CA01 DA01 EA03

No documents available for this priority number.



Espacenet

Bibliographic data: JP2007526640 (A) — 2007-09-13

USE OF A METAL COMPLEX AS N-DOPANT FOR AN ORGANIC SEMICONDUCTING MATRIX MATERIAL, ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL AND ELECTRONIC COMPONENT, AS WELL AS DOPANT AND LIGAND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification: - international: **C07F11/00; C07F5/02; C09K11/06; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/30; H01L51/40; H01L51/50; C07D213/38**
 - cooperative: **C09K11/06; H01L51/002; H01L51/0077; H01L51/008; H01L51/0084; H01L51/5092; C09K2211/1029; C09K2211/1037; C09K2211/1044; C09K2211/1059; C09K2211/1092; C09K2211/186; C09K2211/188; H01L51/0062; H01L51/0067; H01L51/0071; H01L51/0081; Y02E10/50**

Application number: JP20070501110 20050303

Priority number(s): DE20041010954 20040303 ; WO2005DE00372 20050303

Also published as: JP4847947 (B2) WO2005086251 (A2) WO2005086251 (A3) US2009212280 (A1) US8258501 (B2) more

Abstract not available for JP2007526640 (A)

Abstract of corresponding document: WO2005086251 (A2)

The invention relates to the use of a metal complex as n-dopant for doping an organic semiconducting matrix material for modifying the electrical properties of the same, wherein the compound represents an n-dopant with regard to the matrix material. The aim of the invention is to provide n-doped organic semiconductors for matrix materials that have little reduction potential while achieving high conductivities. According to the invention, a neutral electron-rich metal complex having a central atom as the preferably neutral or charged transition metal atom having a valence electron number of at least 16 is used as the dopant compound. The complex can especially be multinuclear and comprises at least one metal-metal bond.; At least one ligand can form a Pi complex with the central atom, or can be a bridging ligand, especially hpp, a borate, carborane or triazacycloalkane or comprise at least one carbanion carbon atom or a bivalent atom selected from the group including C (carbene), Si (silylene), Ge (germylene), Sn, Pb. The invention also relates to novel n-dopants and methods for producing them.

Last updated: 13.03.2013 Worldwide Database 5.8.6.7; 93p

(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2007-526640

(P2007-526640A)

(43) 公表日 平成19年9月13日 (2007.9.13)

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

H O 1 L 51/30 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 2 O A

4 C O 5 5

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/28 1 O O A

4 H O 5 O

H O 1 L 51/40 (2006.01)

H O 1 L 29/28 3 1 O A

C O 7 F 11/00 (2006.01)

C O 7 F 11/00 C S P C

C O 7 D 213/38 (2006.01)

C O 7 F 11/00 B

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 79 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-501110 (P2007-501110)

(86) (22) 出願日 平成17年3月3日 (2005.3.3)

(85) 翻訳文提出日 平成18年4月24日 (2006.4.24)

(86) 国際出願番号 PCT/DE2005/000372

(87) 国際公開番号 W02005/086251

(87) 国際公開日 平成17年9月15日 (2005.9.15)

(31) 優先権主張番号 102004010954.0

(32) 優先日 平成16年3月3日 (2004.3.3)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 504432747

ノバレット、アクチェンゲゼルシャフト
NOVALED AG
ドイツ連邦共和国ドレスデン、タツベルク
、49

(74) 代理人 100075812

弁理士 吉武 賢次

(74) 代理人 100091487

弁理士 中村 行孝

(74) 代理人 100094640

弁理士 紺野 昭男

(74) 代理人 100107342

弁理士 横田 修孝

(74) 代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体マトリックス材料、有機半導体および電子部品用のn - ドーパントとしての金属錯体の使用、並びにドーパントおよびリガンドとそれらの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、電気特性を変えるために有機半導体マトリックス材料にドーブするためのn - ドーパントとしての金属錯体の使用に関し、該化合物はマトリックス材料へのn - ドーパントとなる。高い導電率を達成しながら低い還元電位を有するマトリックス材料であっても、n - ドープ有機半導体を提供するために、少なくとも16の価電子数の、好ましくは中性のまたは荷電した遷移金属原子として、中心原子を有する、中性で電子に富む金属錯体を、ドーパント化合物として用いることが提案される。該錯体は特に多核であり、少なくとも1つの金属 - 金属結合を有している。少なくとも1つのリガンドは中心原子と π 錯体を形成してもよい；それは架橋リガンド、特にh p p、ボレート、カルボランまたはトリアザシクロアルカンでもよく、または少なくとも1つのカルバニオン - 炭素原子またはグループC (カルベン)、Si (シリレン)、Ge (ゲルミレン)、Sn、Pbから選択される二価原子を含有してもよい。本発明は、更に、新規のn - ドーパントおよびそれらの製造方法に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

金属錯体が有機半導体マトリックス材料への n -ドーパントとなる、電気特性を変えるために有機半導体マトリックス材料にドーパするためのドーパントとしての金属錯体の使用、または電気機能的に有効な部分が金属錯体を含有した電子機器を製造するための金属錯体の使用であって、

金属錯体が中性で電子に富む金属錯体であることを特徴とする使用。

【請求項2】

中心原子が中性または荷電遷移金属原子である、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

錯体の少なくとも1つの中心原子が16以上の価電子の形式数を有し、および/または錯体が多核で、錯体の2金属中心原子間で少なくとも1つの金属-金属結合を有している、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】

中心原子に結合するリガンドの少なくとも1つのドナー原子が、六員環の成分としての芳香族窒素原子とは異なる、請求項1～3のいずれか一項に記載の使用。

【請求項5】

中心原子に結合するドナー原子のうち少なくとも1つ、それ以上または全部が、B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、S、Se、Teからなる群より選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項6】

少なくとも1つのリガンドが中心原子と π 錯体を形成している、請求項1～5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項7】

金属錯体が多核金属錯体であり、そこでは、リガンドの少なくとも1つ、それ以上または全部が、各場合において、少なくとも2つの金属中心原子に配位している、請求項1～6のいずれか一項に記載の使用。

【請求項8】

錯体のリガンドの少なくとも1つまたは全部が、ハライド類、カルボキシレート類、ホルムアミジネート類、ピリミド-ピリミジン類、hppおよびグアニジネート類の群から選択される、請求項1～7のいずれか一項に記載の使用。

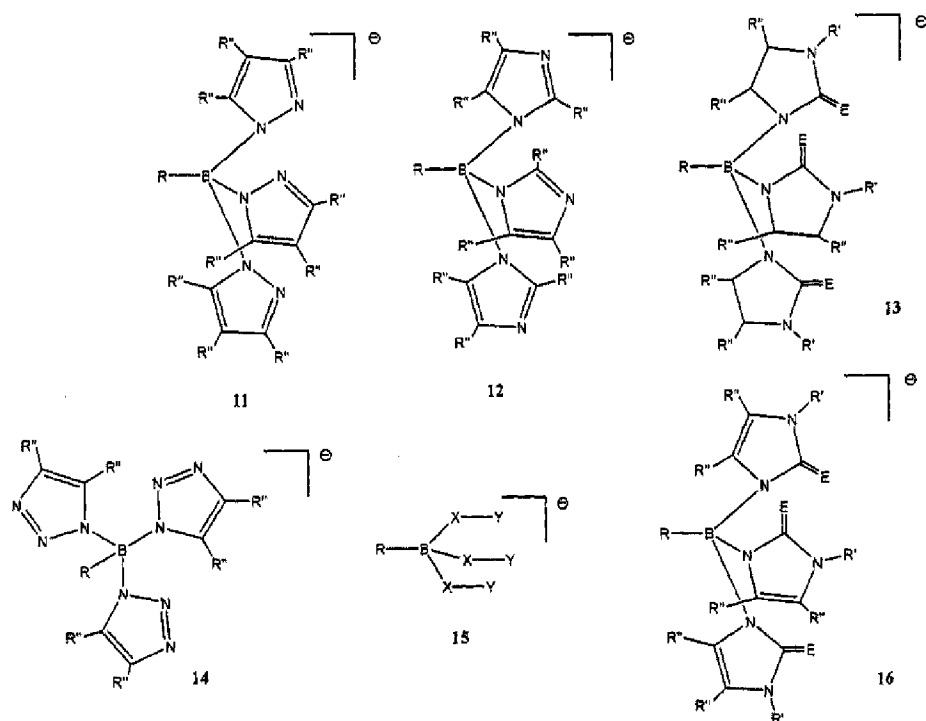
【請求項9】

少なくとも1つのリガンドが、ボレート類、カルボラン類、トリアザシクロアルカン類、トリアザシクロアルケン類、ピロール類、チオフェン類、ピラゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、オキサゾール類またはフラレン類の化合物の群に属する、請求項1～8のいずれか一項に記載の使用。

【請求項10】

少なくとも1つのボレートリガンドが下記化合物11、12、13、14、16のうち1つであり、ここでR、R' およびR'' が、互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、R、R' およびR'' が各場合において同一でもまたは異なってもよく、Eが少なくとも二価の原子または原子団である：

【化1】



請求項9に記載の使用。

【請求項11】

少なくとも1つの金属中心原子に結合している少なくとも1つのドナー原子が、カルバニオン-炭素原子、またはリガンドに関しては、C（カルベン）、Si（シリレン）、Ge（ゲルミレン）、Sn、Pbの群から選択される形式上二価の原子である、請求項1～10のいずれか一項に記載の使用。

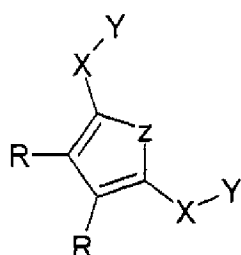
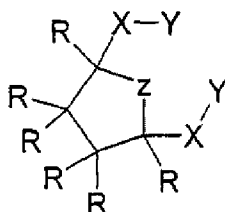
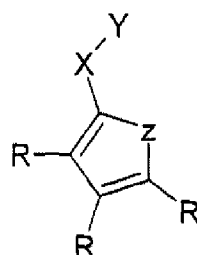
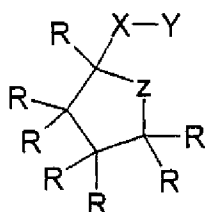
【請求項12】

各場合に芳香または非芳香環の成分であり、ドナー原子を有する環がN、P、As、S、SeまたはTeである別のヘテロ原子を有した、カルバニオン-炭素原子として、またはリガンドに関しては、C（カルベン）、Si（シリレン）、Ge（ゲルミレン）の群から選択される形式上二価の原子として、少なくとも1つの金属中心原子に結合した少なくとも1または2つのドナー原子を、リガンドが有している、請求項11に記載の使用。

【請求項13】

少なくとも1つのリガンドが、式27、27a、28、28a、45、45a、46または46aの化合物である：

【化2】

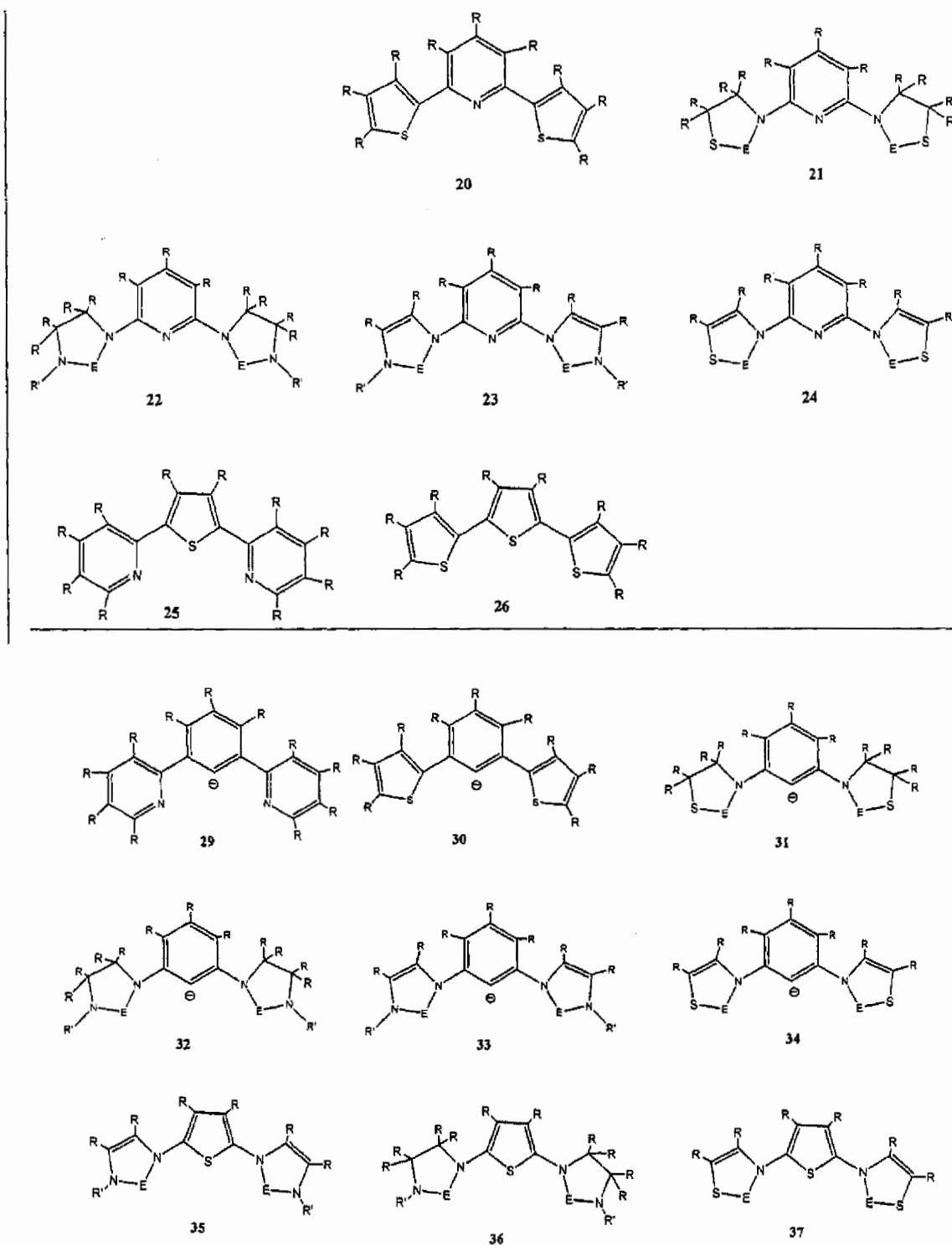
**27a****28a****45a****46a**

上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、Xは少なくとも二価の原子または原子団であり、ここで1または2つのXは所望により欠いてもよく、ZおよびYは各場合にドナーとして作用しうる炭素またはヘテロ原子であり、ここでZおよびYと2つのY原子は各場合において互いに同一でもまたは互いに異なってもよい、請求項1～12のいずれか一項に記載の使用。

【請求項14】

少なくとも1つのリガンドが、下記化合物20～26、29～37のうち1つである：

【化3】

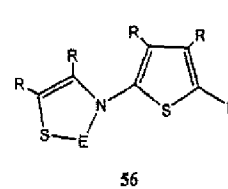
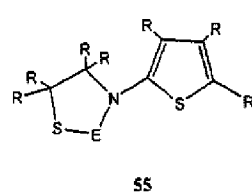
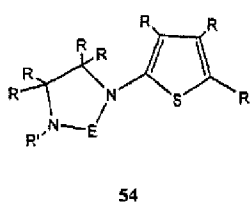
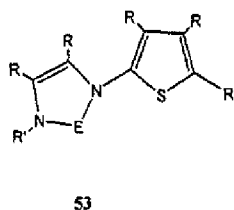
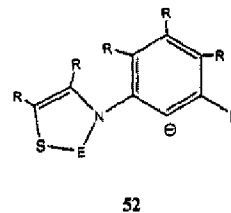
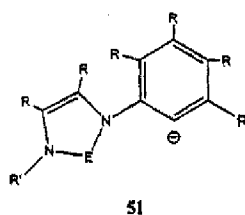
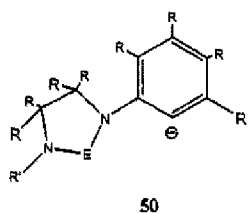
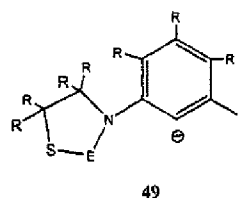
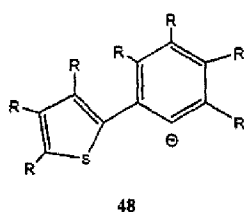
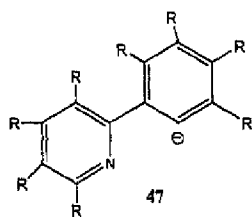
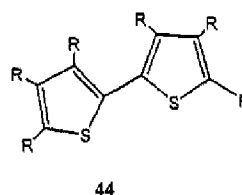
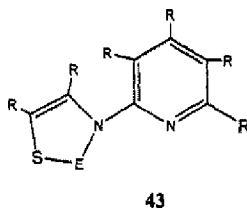
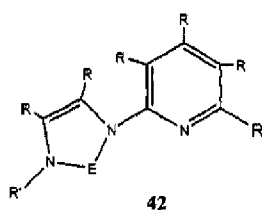
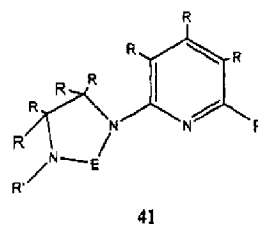
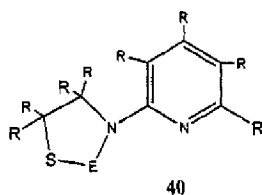
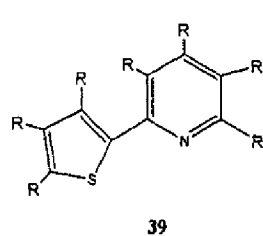


上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、EはグループC、Si、Ge、Sn、Pbから選択される原子であり、各場合にP、AsまたはSbが、互いに独立して、Nの代わりに存在してもよく、SeまたはTeが、各場合に互いに独立して、Sの代わりに存在してもよい、請求項1～13のいずれか一項に記載の使用。

【請求項15】

少なくとも1つのリガンドが、下記化合物39～44、47～56のうち1つである：

【化4】



上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、RおよびR'は同一でもまたは異なってもよく、EはC、Si、Ge、Sn、Pbの群から選択される原子であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、各場合に互いに独立して、P、AsまたはSbがNの代わりに存在してもよく、SeまたはTeが、各場合に互いに独立して、Sの代わりに存在してもよい、請求項1～14のいずれか一項に記載の使用。

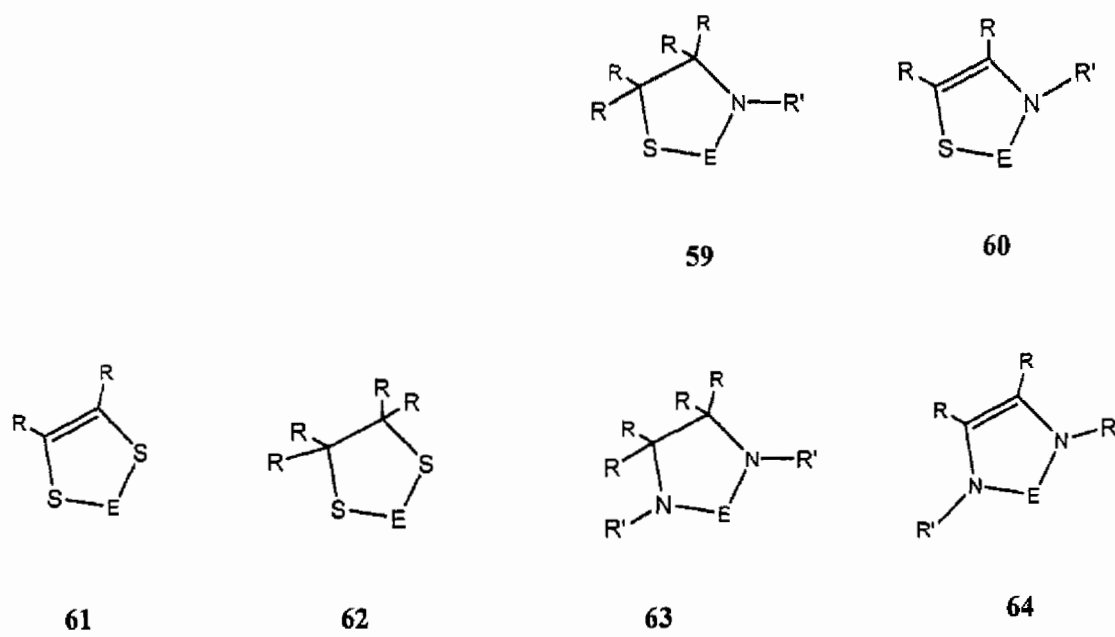
【請求項16】

EがC（カルベン）、Si（シリレン）、Ge（ゲルミレン）の群から選択される、請求項14または15に記載の使用。

【請求項17】

少なくとも1つのリガンドが、下記化合物59～64のうち1つである：

【化5】



上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、EはC、Si、Ge、Sn、Pbの群から選択される原子であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、各場合にP、AsまたはSbが、各場合に互いに独立して、Nの代わりに存在してもよく、SeまたはTeが、各場合に互いに独立して、Sの代わりに存在してもよい、請求項1～16のいずれか一項に記載の使用。

【請求項18】

少なくとも1つのリガンドが化合物19、38、57または58のうち1つであり、ここでRは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、各場合にP、AsまたはSbが、各場合に互いに独立して、Nの代わりに用いられてもよい、請求項1～17のいずれか一項に記載の使用。

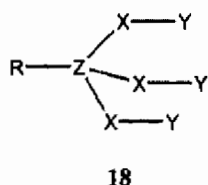
【請求項19】

ドナー原子を有する環のうち少なくとも1つ、それ以上または全部が、 C_{2-20} の置換または非置換アルキル置換基を少なくとも1以上有している、請求項1～18のいずれか一項に記載の使用。

【請求項20】

少なくとも1つのリガンドが、下記一般構造を有する三脚型リガンドである：

【化6】



上記において、RはHを含むいずれかの置換基であり、ここでRは構造配列 - X - Yと同一でもよく、Xはヘテロ原子含有または非含有の少なくとも二価の原子または原子団を表わし、ここでXは各場合に同一でもまたは異なってもよく、Yはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、ここでYは同一でもまたは異なってもよく、環の一部でもよく、ここでZは、三脚型リガンドの中心原子として、金属原子を含むいずれかの原子である、請求項1～19のいずれか一項に記載の使用。

載の使用。

【請求項22】

錯体が：MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2HPP_4 ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWであり、互いに同一であるかまたは互いに異なる、C1～C10のアルキルを各場合に有する、 M_2 （アルキルCOO） $_4$ F；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （グアニジネート） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （ホルムアミジネート） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （カルボキシレート） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （ハライド） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）M；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、ベンゼン-M-（ η^5 -シクロペンタジエニル）であり、所望によりリガンドの水素原子のうち1以上が、アルキル残基を含めた他の残基で置き換えうる、請求項1～21のいずれか一項に記載の使用。

【請求項23】

金属錯体が気相中で6 eV未満のイオン化電位を有するか、または金属錯体が ≤ -0.09 Vのフェロセン／フェロセニウム（Fe／Fe⁺）に対する酸化電位（E_{1/2}）_{ox}を有している、請求項1～22のいずれか一項に記載の使用。

【請求項24】

基板に配置された電気接触層または電線路の形をとる、請求項1～23に記載された金属錯体を用いて製造された半導体。

【請求項25】

請求項1～23のいずれか一項に記載された1種以上の中性金属錯体が、n-ドーパントとして用いられることで特徴付けられる、少なくとも1種の有機マトリックス化合物およびn-ドーパントを含有した有機半導体。

【請求項26】

ドーパント対マトリックス分子のモルドーピング比またはドーパント対ポリマーマトリックス分子のモノマー単位のドーピング比が、1：1～1：100,000である、請求項25に記載の有機半導体。

【請求項27】

請求項1～23のいずれか一項に記載された少なくとも1種以上の中性金属錯体が、n-ドーパントとして用いられることで特徴付けられる、有機マトリックス分子およびn-ドーパントを含有した有機半導体の製造方法。

【請求項28】

電氣的に有効な部分が、請求項1～23のいずれか一項に記載された中性金属錯体のうち少なくとも1種以上を用いて製造されることで特徴付けられる、電気機能的に有効な部分を有する電子機器。

【請求項29】

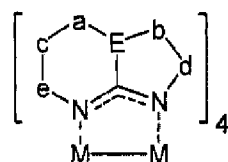
電氣的に有効な部分が、請求項1～23のいずれか一項に記載された中性金属錯体のうち少なくとも1種以上を用いて、半導体マトリックス材料の電気特性を変えるために、少なくとも1種のn-ドーパントでドーパされた有機半導体マトリックス材料を有していることで特徴付けられる、請求項28に記載の電子機器。

【請求項30】

請求項1～23のいずれか一項に記載された少なくとも1種以上の中性金属錯体でドーパされた半導体有機材料が、電子機器の電氣的有効部分を構成している、有機発光ダイオード（OLED）、光電池、有機太陽電池、有機ダイオードまたは有機電界効果トランジスターの形をとる、請求項29または30に記載の電子機器。

【請求項31】

【化7】



タイプ65a

上記において

- 構造要素a～eは：a = -CR₁R₂ -, b = -CR₃R₄ -, c = -CR₅R₆ -, d = -CR₇R₈ - および e = -CR₉R₁₀ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- 所望により、a または b または e または d は NR でもよい；R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- c において、C は Si で置き換えられる、

- 式中、結合 b - d および c - e または b - d および a - c は、同時にまたは互いに独立して、不飽和でもよい、

- 式中、結合 b - d、a - c および c - e は、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 式中、結合 b - d、a - c および c - e は、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、

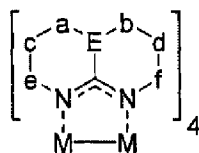
- 式中、原子 E は、好ましくはグループ N、P、As、Sb から選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属 M は遷移金属、好ましくは W または Mo である；

【化8】



タイプ65b

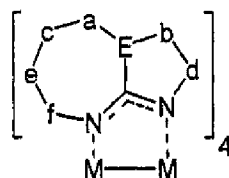
上記において

- 構造要素a～fは：a = -CR₁R₂ -, b = -CR₃R₄ -, c = -CR₅R₆ -, d = -CR₇R₈ -, e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、水素、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁

および $R_{12} = H$ の構造65bはこれから除外される、または

- 構造要素cおよび/またはdにおいて、CはSiで置き換える、または
- 所望により、aまたはbまたはeまたはfはNRでもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または
- 所望により、aおよびfまたはbおよびeはNRでもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、
- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、但し同時にa - cおよびc - e、同時にb - dおよびd - fであることはないが、不飽和でもよい、
- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または
- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、
- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、
- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または
- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、
- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【化9】

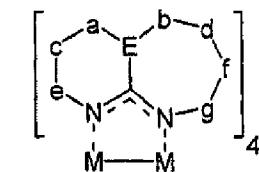


タイプ65c

上記において

- 構造要素a～fは: a = -CR₁R₂ -, b = -CR₃R₄ -, c = -CR₅R₆ -, d = -CR₇R₈ -, e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、同時にまたは互いに独立して、H、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または
- c または e において、C は Si で置き換える、または
- 所望により、a または b または d または f は NR でもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または
- 所望により、a および d または b および f は NR でもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、
- 式中、結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、但し同時に a - c、c - e および e - f、同時に a - c および c - e、同時に c - e および e - f であることはないが、

- P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または
- 結合a - c、c - e、e - fおよびb - dは、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、
 - 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、
 - 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または
 - 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、
 - 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；または
- 【化10】



タイプ65d

上記において

- 構造要素a～gは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ -、f = -CR₁₁R₁₂ - および g = -CR₁₃R₁₄ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ および R₁₄ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁、R₁₃ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂、R₁₄ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- c、d および f において、但し同時に d および f であることはないが、C は Si で置き換えうる、または

- 所望により、a または b または e または g は NR でもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および g または b および e は NR でもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、但し同時に a - c および c - e、同時に b - d、d - f および f - g、同時に b - d および d - f、同時に d - f および f - g であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、

- 式中、原子 E は、好ましくはグループ N、P、As、Sb から選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；
の群から選択される構造を有している、有機半導体マトリックス材料にドーピングするためのドーパント。

【請求項32】

(a) 有機溶媒中、還元剤の存在下で、中心原子Mの無機金属塩を請求項38に記載されたリガンドの遊離塩基と反応させ、加熱還流し；

(b) 反応および乾燥後に得られたドーパント生成物を単離する；
ステップからなる、請求項31に記載されたドーパントの製造方法。

【請求項33】

溶媒が、エーテル、芳香族溶媒またはそれらの混合液である、請求項32に記載の方法。

【請求項34】

エーテルが、ジアルキルエーテル、環状エーテル、環状および／または開鎖ポリエーテルである、請求項33に記載の方法。

【請求項35】

還元剤が塩基金属である、請求項32～34のいずれか一項に記載の方法。

【請求項36】

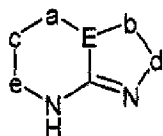
塩基金属がナトリウム、カリウムおよび／またはセシウムである、請求項35に記載の方法。

【請求項37】

単離が、結晶化、沈殿および／または昇華により行われる、請求項32～36のいずれか一項に記載の方法。

【請求項38】

【化11】



タイプ65a'

上記において

- 構造要素a～eは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ - および e = -CR₉R₁₀ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ およびR₁₀ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -ORである；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR；ここでR₁～R₁₀ = Hの構造65a' はこれから除外され、R₁ およびR₂ = アリールの構造65a' はこれから除外され、ここで構造65a' においてR₁ およびR₁₀ はいつもHである、' または

- 所望により、aまたはbまたはeまたはdはNRでもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、aおよびdまたはbおよびeはNRでもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

立して、不飽和でもよく、結合b - d、a - cおよびc - eは、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよいが、c - e=シクロヘキシルおよびシクロヘキセニルのリガンドはこれから除外される、または

- 式中、結合b - d、a - cおよびc - eは、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、b - d、a - cおよびc - eがベンゼンの成分であるリガンドはこれから除外される、

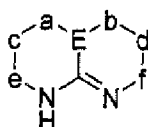
- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【化12】



タイプ65b'

上記において

- 構造要素a～fは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、水素、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR；R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ = H の構造65b はこれから除外され、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ = フェニル、メチル、アリル、RSC₂H₅ - および ROC₂H₅ - のリガンドはこれから除外され、R₉ = フェニル、R₁₀ = H、R₁₁ = フェニル、R₁₂ = H のリガンドはこれから除外され、R₁ = フェニルのリガンドはこれから除外され、R₅、R₆、R₇、R₈ = フェノキシのリガンドはこれから除外される、または

- 構造要素c および/またはdにおいて、CはSiで置き換える、または

- 所望により、aまたはbまたはeまたはfはNRでもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、aおよびfまたはbおよびeはNRでもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合a - c、b - d、c - e および d - f は、同時にa - c および c - e、同時にb - d および d - f であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合a - c、b - d、c - e および d - f は、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 式中、結合a - c、b - d、c - e および d - f は、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、a - c、b - d、c - e および d - f がベンゼンの成分であるリガンドはこれから除外される、

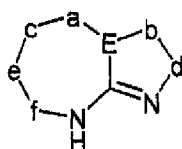
の元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよいが、a - E - b = シクロペンチルおよびピラニルの成分で $R_9 \sim R_{12}$ = アルキルのリガンドはこれから除外される、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【化13】



タイプ65c'

上記において

- 構造要素a～fは：a = -CR₁R₂-、b = -CR₃R₄-、c = -CR₅R₆-、d = -CR₇R₈-、e = -CR₉R₁₀- および f = -CR₁₁R₁₂- を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR；R₁～R₁₂ = H のリガンドはこれから除外される、または

- c または e において、C は Si で置き換えうる、または

- 所望により、a または b または d または f は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および d または b および f は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、但し同時に a - c、c - e および e - f、同時に a - c および c - e、同時に c - e および e - f であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

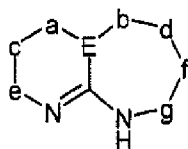
- 結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、ヘテロ元素O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、E = N で同時に e - f および/または b - d = ベンゼンまたはナフタレンの一部であるリガンドはこれから除外され、E = N で同時に R₇ = R₈ = フェニルのリガンドはこれから除外され、E = N で R₉ = フェニル、ベンジルのリガンドはこれから除外される、

- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されず、E = N で同時に不飽和結合が1より多い七員環を有するリガンドはこれから除外される、

- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N も含有しうる芳香

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；または
【化14】



タイプ65d'

上記において

- 構造要素a～gは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ -、f = -CR₁₁R₁₂ - および g = -CR₁₃R₁₄ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ および R₁₄ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁、R₁₃ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂、R₁₄ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- c、d および f において、但し同時に d および f であることはないが、C は Si で置き換える、または

- 所望により、a または b または e または g は NR でもよい；R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および g または b および e は NR でもよい；R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、但し同時に a - c および c - e、同時に b - d、d - f および f - g、同時に b - d および d - f、同時に d - f および f - g であることはないが、不飽和でもよく、但し b - d および f - g が同時に不飽和であるリガンドはこれから除外される、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有する飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有する芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、c - e および f - g が同時にベンゼン環の一部であるリガンドはこれから除外される、

- 式中、原子 E は、好ましくはグループ B、C、N、O、Si、P、S、As、Se、Sb、Te から選択される、特に好ましくはグループ S、Se、N、P から選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有する飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有する芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属 M は遷移金属、好ましくは W または Mo である；
からなる群より選択される、金属錯体用のリガンド。

【請求項39】

請求項32～37に記載されたドーパントの製造方法における、請求項38に記載されたリガンドの使用。

【発明の分野】

【0001】

本発明は、電気特性を変えるために有機半導体マトリックス材料にドーピングするためのドーパントとしての金属錯体の使用に関し、該化合物はマトリックス材料へのn - ドーパントとなる；それは、有機マトリックス材料およびn - ドーパントとしての金属錯体を含む有機半導体、並びにn - ドーパントとして金属錯体でドーピングされた有機半導体を装備した電子機器にも関する。本発明は更に、n - ドーパントおよびリガンドとそれらの製造方法に関する。

【発明の背景】

【0002】

無機半導体、例えばシリコン半導体の場合のように、ドーピングすることで、電気特性、特に導電性に関して有機半導体を変えることが知られている。そのプロセスでは、最初にかなり低い導電率を増すように、および、用いられるドーパントの性質に応じて、半導体のフェルミ準位に変化を生じさせるように、電荷キャリアがマトリックス材料で生み出される。こうした関係から、ドーピングは電荷輸送層の導電率を増すことで、オーム損を減少させ、接点および有機層間における電荷キャリアの通過性に改善をもたらす。有機マトリックス材料においては、無機ドーパントはその高い拡散係数のために通常不利であるが、それはそれらが電子機器の機能および安定性を損なうからである。加えて、ドーパントを供給するように、半導体マトリックス材料で化学反応によりドーパントを放出することが知られている。しかしながら、こうして放出されたドーパントの酸化電位は、様々な用途、例えば特に有機発光ダイオード（OLED）で、不十分であることが多い。更に、ドーパントが放出されると、他の化合物および／または原子、例えば水素原子が生み出され、その結果としてドーピング層または対応電子機器の特性が損なわれてしまう。

【0003】

更には、ドーパントとして用いられる有機化合物は、問題の用途で十分に低い酸化電位を有していないことが多いのである。

【発明の具体的説明】

【0004】

このように、本発明は、マトリックス材料にいかなる妨害影響もおよぼすことなく、有機発光ダイオード（OLED）用の電子輸送材料を製造する上で十分に低い酸化電位を特に有し、更にはマトリックス材料で電荷キャリアの数に有効な増加をもたらす、好ましくは比較的取り扱いやすい、有機半導体マトリックス材料にドーピングするための、特に電子機器を製造するための、n - ドーパントとして金属錯体を提供する問題に基づいている。加えて、ドーパントを製造するために適したリガンドおよび方法を提供することが、本発明の目的である。

【0005】

これらの目的は、独立請求項の特徴により、特に中性で電子に富む金属錯体の使用により達成される。加えて、該問題は、n - ドーパントとしてこの種の中性で電子に富む金属錯体の化合物による有機半導体の提供で解決される。好ましい態様は従属請求項から知ることができる。

【0006】

電子に富む金属錯体は有機半導体マトリックス材料用のn - ドーパントとして中性形で用いられるという事実の結果として、これまでに知られていた有機ドナー化合物の場合より著しく強いドナーが得られる。更に、有機化合物の形をとる他のn - ドーパントと比較して、中性で電子に富む金属錯体の提供により、適切な中心原子を選択することで、化合物のドナー特性を変え、ひいてはその酸化電位を変えることが可能となる。こうして、好ましいことに、本発明のn - ドーパントは非常に低い酸化電位を有している。該錯体は好ましくは少なくとも1つの有機リガンドを有しているが、それに限定されることはない。特に、本発明のn - ドーパントの使用は電荷輸送層の導電率を実質的に増加させ、および／または接点および有機層間における電荷キャリアの通過性が電子機器としての利用上著

しく改善されうる。

【0007】

本発明に従い用いられる金属錯体は、好ましくは単独分子であり、そのため好ましくは、互いの化学結合および／またはマトリックスおよび／または他の成分への結合により固定されていない単独分子として、関係する半導層に存在している。そこで、金属中心原子の価電子は、金属原子と直接結合していない錯体の価電子を除いて、好ましくは、錯体のリガンドと錯体の金属原子から実質的にまたは完全にもたらされ、好ましくは少なくとも実質的に閉じられた、リガンドにより形成される配位圏内に、これらは配置されている。好ましくは、錯体の全金属原子または金属錯体の外側圏の全金属原子は、非金属リガンド、好ましくは有機リガンドへ配位されている。言うまでもなく、所望により金属錯体を固定するために、個々の金属錯体が各場合で互いにまたは他の成分、例えばマトリックス材料と結合されていてもよい。この目的のためには、リガンドは、例えば、互いに直線または分岐状に反応してオリゴマーまたはポリマーを形成する、不飽和基のような、連結される適切な官能基を有してもよい。

【0008】

錯化中心原子は16以上、例えば18、19、20、21またはそれ以上の価電子の価電子VEの形式数を有する。中心原子は、この場合に、特に第一遷移金属周期の金属原子、第二遷移金属周期の金属原子または第三遷移金属周期の金属原子である。それとは独立してまたはそれと組み合わせて、本発明の錯体は、中心原子間で少なくとも1つの金属-金属結合を有する、少なくとも二核の錯体でもよく、その結果として、金属錯体の中心原子で高い電子密度を有した、特に電子に富む金属錯体が、各場合に提供されうる。

【0009】

電子に富む金属錯体の中心原子として中性または荷電遷移金属原子を有することが、特に好ましい。中心原子は、例えば、第一遷移金属周期のグループの金属原子（スカンジウム～亜鉛）、または第二遷移金属周期の金属（イットリウム～カドミウム）、例えばロジウム、パラジウム、銀およびカドミウム、または第三遷移金属周期の金属、例えばランタニドおよびアクチニド系列である。中心原子は特に第7～第10族からの金属である。少なくとも1つの中心原子の遷移金属は、各場合において下記元素：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nd、Ta、Mo、W、Rh、Ir、Pd、Ptのうち1つでよい。遷移金属原子は、特に好ましくは、グループMn、Fe、Co、Ni、Cu、Znから選択され、例えばグループFe、Co、Niから選択される。加えて、遷移金属原子はグループCr、Mo、Wから選択してもよい。遷移金属原子は、グループV、Nb、TaまたはグループIr、Pt、Au、Hgからも選択しうる。しかしながら、様々な用途向けには、錯体の金属中心原子で価電子の少ない形式数または金属中心原子で低い電子密度を有する金属錯体も用いてよい。

【0010】

本発明に従い用いられる中性金属錯体において、遷移金属原子は中性原子としてまたは荷電遷移金属原子として、好ましくは0～3の形式電荷、例えば0、1または2の形式電荷を有して存在し、中心原子が第一遷移金属周期からの原子であることは特に可能である。第一、第二または第三遷移金属周期からの原子である、中心原子の電荷は、0以外でもよい。

【0011】

中心原子と結合している少なくとも1、2以上、または全部のリガンド原子（ドナー原子）は、芳香族六員環の一部である芳香族窒素原子以外でもよく、その場合の窒素原子とは隣接原子、特に炭素原子と二重結合を有するものをいう。錯体化学では、ピリジン、ピリミジン、ピリダジンまたはピラジンがこのようなリガンドとしてよく用いられている。中心原子と結合している少なくとも1、2以上、または全部のリガンド原子は、所望により、例えばピロールまたはイミダゾール環のような五員環の芳香族窒素原子以外でもよい。しかしながら、これらの場合に、置換基の芳香環は配位窒素原子またはN原子含有の置換基を有しなくてよい。特に、ピリジン、2，2'；6'，2"-ターピリジンまたは2

、2'-ビピリジンの窒素原子とは異なる、特に4, 4', 5, 5'-テトラメチル-2, 2'-ビピリジンとは異なる、少なくとも1つの中心原子と結合している少なくとも1つのリガンド原子が存在してもよい。上記の事項は、各場合において、置換または非置換リガンドに当てはまる。特に、上記の事項は、CrまたはRu錯体に当てはまる。しかしながら、言うまでもなく、この種のリガンドは本発明から通常除外されない；所望により、ドナー原子のうち1、2以上、または全部が上記の特徴を有してもよい。

【0012】

特に、少なくとも1つのリガンドは少なくとも二座または三座でもよく、中心原子と結合しているリガンドのドナー原子のうち少なくとも1、2またはそれ以上は窒素以外でもよい。

【0013】

少なくとも1つのリガンドの少なくとも1、2またはそれ以上のドナー原子、または錯体のドナー原子のうち1、2、3または4以上、または全部は、例えば、 sp^3 -配置窒素原子、例えば上記のものに包含されない置換または非置換アルキルアミン部分の窒素原子である。中性金属錯体の少なくとも1つの中心原子と結合しているリガンド原子のうち1、2以上、例えば3、4または全部は、所望により、芳香族窒素原子とは異なり、または一般の窒素とは異なる。これとは独立してまたは同時に、錯体の少なくとも1つまたは全部の中心原子のドナー原子のうち1、2、3、4以上、または全部は、酸素以外でもよいが、これは必須ではない。

【0014】

好ましくは、中心原子と結合している少なくとも1つのリガンド原子は、B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、S、Se、Teおよび所望によりOからなる群より選択され、中心原子と結合しているリガンド原子のうち2、3、4以上、または全部はその群から選択しうる。好ましくは、ドナー原子のうち少なくとも1、2、3、4以上、または全部は、B、C、Si、Ge、Sn、S、P、Se、As、Sb、Te（所望によりNを含む）からなる群より選択され、特にグループB、C、S、P、Se（所望によりNを含む）から選択される。言うまでもなく、加えて、リガンド原子のうち少なくとも1つは、各場合において、グループSi、Ge、Sn、As、Sb、Teから選択してもよい。

【0015】

中心原子と結合しているリガンド原子のうち少なくとも1、2、3または4以上、特に全部は、窒素より低い電気陰性度を有してもよい（Nに関するAllred-Rochowの電気陰性度：3.07）。

【0016】

言うまでもなく、中心原子と結合しているリガンド原子（ドナー原子）に関する上記の内容は、単核金属錯体のみならず、例えば多核錯体の場合で、中心原子と結合しているリガンド原子が1つの中心原子だけでもよいが、2または3つの中心原子と結合している多核金属錯体にも当てはまる。この場合に、関与するリガンドは単座リガンドでも、または二座、三座もしくは多座リガンドでもよく、その場合に、異なるリガンド原子が本発明の金属錯体の異なる金属原子と結合して、その際に、例えば架橋リガンドを形成してもよい。言うまでもなく、各場合において好ましくは遷移金属原子である、中性であるかまたは荷電している、好ましくは2の、しかし3以上でもよい、中心原子を有した多核金属錯体の場合には、金属-金属結合が2以上の中心原子間で存在しうる。価電子に関するかぎり、これらの金属-金属結合は形式上単結合に相当するが、所望により金属-金属多重結合にも相当し、金属原子間の電子密度が金属-金属単結合の場合より低いときはいつでも、金属-金属結合が存在しうる。言うまでもなく、多核金属錯体の他の金属原子は本発明の目的からリガンド原子として理解すべきでない。

【0017】

金属錯体のドナー原子のうち少なくとも1、所望により2、3または4以上、または全部は、ヘテロ環式不飽和環の成分でもよく、該ヘテロ原子は、好ましくは、金属錯体の中

心原子と結合している原子である。ヘテロ原子は特にN、S、PまたはSe原子であり、所望によりO原子でもよいが、それに限定されない。ヘテロ環式不飽和環は所望により別のヘテロ原子を含有してもよく、それは第一ヘテロ原子以外でもよい。金属錯体は、リガンド原子のうち1、2、3、4以上、または全部を、このようなヘテロ環式不飽和環の成分として有することができる。ヘテロ環式不飽和環は5、6または7環原子を有してよいが、それに限定されない。

【0018】

好ましくは、錯体のドナー原子のうち1、2、3、4以上、または全部は、リガンドの芳香環または共役 - 例えばメソメリー - 系の成分であり、そこでは例えば1または2の多重結合原子と、ドナー原子が結合しうる。

【0019】

以下では、化合物のいくつか有利な種類が更に詳細に記載されている：

π 錯体

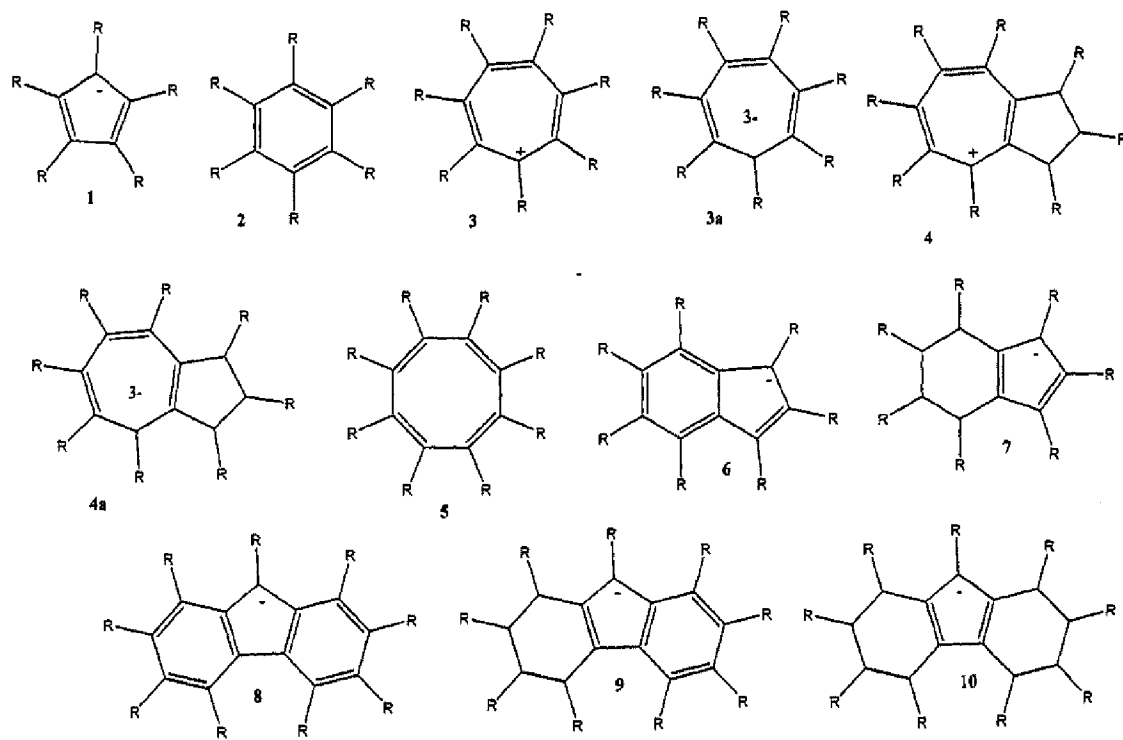
1つの有利な態様によると、中性金属錯体の少なくとも1つのリガンドが中心原子と π 錯体を形成している。 π 錯体のリガンドは多重結合、即ち二重結合または三重結合で中心原子と配位でき、ここで多重結合とは例えばC-C、C-O、C-N、S-O、N-Oであるが、それに限定されない。 π 錯体を形成するリガンドは、中心金属原子と π 錯体を形成するメソメリーまたは芳香系を有してもよい。 π 錯体は、例えば、二重または三重結合のような2-電子ドナー、アリル基または η^3 -1-3-シクロヘキシニル基のような3-電子ドナー、ブタジエンまたはシクロブタジエン基のような4-電子ドナー、 η^5 -1-5-シクロヘキサジエニル基のような5-電子ドナー、または特にベンゼン核、シクロペンタジエニルアニオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、シクロヘプタトリエニルトリアニオン、シクロオクタジエニルジアニオン等のような6-電子ドナー基を含有してもよい。言うまでもなく、錯体は、中心原子と π 錯体を形成する、2以上のリガンドも有してよい。特に、錯体は、特に直線的に、中心原子と配位しうる、中心原子と π 錯体を形成する2つのリガンドを含んでもよい。言うまでもなく、 π 錯体は、 π 電子系で中心原子と配位していない、別のリガンドも含んでよい。この種のリガンドは、例えば、カルボニル、ホスフィン類などであるが、これらに限定されない。更に言うまでもなく、 π 錯体は、 π 結合系で中心原子と配位する、2または所望によりそれ以上のリガンドも有してよく、特に π 電子系では電子の数に関しておよび／または配位原子の数、特に芳香族 π 錯体の場合では環原子の数に関して、これらのリガンドは互いに異なっている。中心原子は、例えば、 π ベンゼンリガンドおよび／または π シクロペンタジエニルリガンドにより、または、異なって置換されている2つの π シクロペンタジエニルリガンドもしくは2つの π ベンゼンリガンド、例えばジベンゼン鉄、あるいは一方でシクロペンタジエニルまたはベンズリガンド、および他方で二重または三重結合が所望によりヘテロ原子も有した二重または三重結合で錯化するリガンドにより配位されている。 π 錯体として、ビスシクロペンタジエニル錯体は η^5 錯体でもよいが、それに限定されない。

【0020】

一般的に、錯体のリガンドのうち1、2以上または全部は、グループ1～10から選択しうる（特に一または二価アニオンまたはカチオンとしての化合物5）。親化合物1～10において、C、CR、CR₂、C⁻、CR⁻、CR₂⁻基のうち1、2以上または可能であれば全部が、適切な同一または異なるヘテロ原子で等電子的または非等電的に置換されうる。特に、基CRまたはC⁻のうち1または2以上はPで置き換えうる。同時にまたは一方で、基CR₂またはCR⁻のうち1または2以上はSで置き換えうる。次の元素がヘテロ原子として用いうる：B、Al、Ga、In、N、P、As、Sb、Bi、Si、Ge、Sn、Pb、O、S、Se、Te、所望によりOを除く。特に、ヘテロ原子はグループB、Al、Gaから選択される。更に、ヘテロ原子は特にグループN、P、As、Biから、好ましくはN、P、Asから選択してもよい。加えて、ヘテロ原子はグループSi、Ge、Sn、Pbから、特にグループSi、Geから選択してもよい。しかも、ヘテロ原子はグループO、S、Se、Teから、特にグループO、S、Seから選択しても

よい。特に、挙げられたグループからのヘテロ原子は、各場合において、第三主族周期（特に13～16の原子番号）または第四主族周期（特に31～34の原子番号）の原子でもよい。

【化1】



【0021】

親化合物1～10の基Rは、同一または異なる、開鎖または環もしくは環系の成分であり、好ましくはシクロアルキルを含むアルキル、アリール、または上記のヘテロ原子から選択される。アルキルまたはアリール基は、同一でもまたは異なってもよい、上記リストからの1以上のヘテロ原子で、完全にまたは部分的に置換されうる。言うまでもなく、上記の基Rのみならず、本発明の全般にわたる基も、不飽和または芳香環で+I効果および/または+M効果（またはNの代わりにP）を有するものでよい。一般的に言う、本発明による化合物のR基は、例えばC=C、C=N結合などを含む、不飽和基も有してよい。

【0022】

錯体の中心原子は、各場合において、グループMn、Fe、Co、Ni、Cu、ZnまたはグループCr、Mo、Wから選択され、特に好ましくはグループFe、Co、Niから選択されるもの、例えばFeまたはCoを有する錯体である。中心原子は、族6または7～10の異なる金属原子でもよい。

【0023】

特に、リガンドのうち1、2または全部は各場合においてシクロペンタジエニルまたはベンゼンであるか、あるいは化合物3、4および5の群からまたは化合物6、8および9の群、特に化合物8から選択され、または化合物7、10の群から選択され、ここでリガンドは各場合において置換されているかまたは非置換である。

【0024】

一般的な外輪型錯体および多核錯体

1つの有利な態様によると、本発明の金属錯体は多核金属錯体である。特に、金属錯体は、少なくとも2つの金属中心原子と結合する、少なくとも1、2、3または4または所

、2またはそれ以上の金属-金属結合も有してよく、これは各場合において金属-金属単結合または金属-金属多重結合である。多核錯体は2、3または更には4以上の金属中心原子を有してよい。該錯体は、好ましくは、20を超える、あるいは10以下の金属原子、または6もしくは4以下、特に3以下の金属原子を含有しない。金属錯体は、各場合において、好ましくは単独分子である。多核錯体は、特にカルボニルまたはシクロペンタジエニル錯体である。

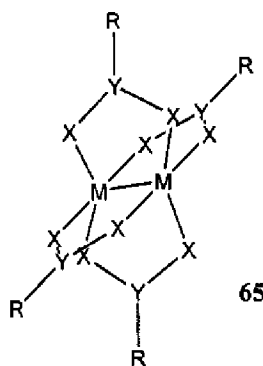
【0025】

多核金属錯体の金属原子は、好ましくは、特に第6または第7～第10族からの、例えばグループCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Wから選択される、主としてまたは全体として遷移金属原子である。

【0026】

この種の金属錯体は例えばいわゆる外輪型錯体65であり、各場合において1つのリガンド原子を両金属中心原子に結合させる1、2、3、4またはそれ以上の二座リガンドで、2つの金属中心原子、特に遷移金属中心原子が架橋されている。金属原子はこの場合に通常4重、所望により5重またはそれ以上で配位されている：

【化2】



一方または双方の金属中心原子Mは、特にM-M結合へ軸周辺（末端）で配置される、カルボニル、ホスフィンまたはその他のような少なくとも1つの別なりガンドで、各場合で互いに独立して、所望により錯化されている。

【0027】

特に、多核金属錯体は、グループMn、Fe、Co、Ni、Cu、Znからの少なくとも1つの原子、特にグループFe、Co、Niからの原子、またはグループCr、Mo、Wから選択される少なくとも1つの原子、特にMo、Wを有し、好ましくは中性金属錯体の全中心原子が同一である。一般的に、Mはいかなる金属原子でもよいが、特に遷移金属原子、例えば第一、第二または第三遷移金属周期からの遷移金属原子または第6もしくは第7～第10遷移金属族からの原子である。この関係において、両金属原子Mは、各場合で、互いに同一でもまたは異なってもよい。

【0028】

2つの金属中心原子を一緒に架橋する二座リガンドR₂YX₂の代わりに、架橋リガンドのうち1以上が、単座リガンド、例えばカルボニル、RCN、置換もしくは非置換ホスフィン類またはその他で置き換えられることも可能であり、ここで置換基Rは水素を含むいかなる有機残基でもよく、特に炭化水素残基または置換もしくは非置換アルキル残基、特にC1またはC10アルキル残基、特にC1～C4またはC6である。

【0029】

金属原子に結合するリガンド原子Xのうち少なくとも1つ、それ以上または全部は、グループF、Cl、Br、I、O、S、Se、N、P、例えばハロゲンから選択され、好ましくはグループO、S、Se、N、Pから選択され、特に好ましくはグループS、Se、N、Pから選択され、ここでリガンド原子のうち少なくとも1、2、3または4、または全部がN以外でもよい。しかしながら、Xは異なる適切な原子でもよい。金属原子に結合

ることを意味している。原子Yは、好ましくは主族からの元素、特に主族からの二、三または四価元素である。原子Yは好ましくはグループB、C、N、O、Si、P、S、As、Se、Sb、Teから選択され、特に好ましくはグループO、S、Se、N、P、Cから選択され、特にグループS、Se、N、P（所望によりO）から選択されるが、これらに限定されない。

【0030】

好ましくは、少なくとも1つのリガンド、リガンドのうち2つ、それ以上または全部は、ハライド類、カルボキシレート類、ホルムアミジネート類、アニオン類を含めたピリミド-ピリミジン類、特に置換または非置換ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジンまたはそれらのアニオン類、特にhpp（hpp: 1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジンのアニオン）、およびグアニジネート類、所望によりジケトネート類の群から選択される。この関係において、リガンドは各場合で互いに同一でもまたは異なってもよい。特に、少なくとも1つのリガンドは、カルボキシレート、ホルムアミジネート、ピリミド-ピリミジン、特にhpp、またはグアニジンである。特に、錯体の全リガンドが各場合においてカルボキシレート、ホルムアミジネート、ピリミド-ピリミジン、特にhpp、またはグアニジンであり、錯体の全リガンドが好ましくは同一である。リガンドは、特に好ましくは、カルボキシレート類、ホルムアミジネート類、ピリミド-ピリミジン類およびグアニジネート類の群から選択される。YおよびX基、特にカルボキシレート類、ホルムアミジネート類、ピリミド-ピリミジン類およびグアニジネート類、所望によりジケトネート類は各々置換されているかまたは非置換である；それらは、例えば、例えば各場合にC1~C10またはそれ以上、特にC1~C6またはC2~C4の、置換または非置換アルキル残基または炭化水素残基、または他の置換基を有してもよい。

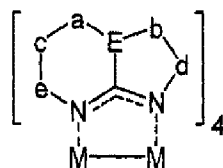
【0031】

しかしながら、この点において、および一般的に本発明の関係において、“アルキル残基”という用語はシクロアルキル残基、特にシクロヘプチル、シクロヘキシルまたはシクロペンチル残基も含む。

【0032】

上記リストの中では、構造タイプ65a、65b、65cおよび65dが好ましく、これらは以下で更に詳細に記載されている：

【化3】



タイプ65a

上記において

- 構造要素a~eは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ - および e = -CR₉R₁₀ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ およびR₁₀ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁-C₂₀アルキル、C₁-C₂₀シクロアルキル、C₁-C₂₀アルケニル、C₁-C₂₀アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂または-ORである；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉ = HおよびR₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀ = C₁-C₂₀アルキル、C₁-C₂₀シクロアルキル、C₁-C₂₀アルケニル、C₁-C₂₀アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂または-OR、または

- 所望により、aまたはbまたはeまたはdはNRでもよい：R = C₁-C₂₀アルキル、C₁-C₂₀シクロアルキル、C₁-C₂₀アルケニル、C₁-C₂₀アルキニル、

ル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- cにおいて、CはSiで置き換えられる、

- 式中、結合b - dおよびc - eまたはb - dおよびa - cは、同時にまたは互いに独立して、不飽和でもよい、

- 式中、結合b - d、a - cおよびc - eは、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 式中、結合b - d、a - cおよびc - eは、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、

- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

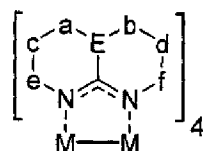
- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【0033】

【化4】



タイプ65b

上記において

- 構造要素a～fは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR；R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ = H の構造65bはこれから除外される、または

- 構造要素cおよび/またはdにおいて、CはSiで置き換える、または

- 所望により、aまたはbまたはeまたはfはNRでもよい：R = $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、aおよびfまたはbおよびeはNRでもよい：R = $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、但し同時にa - cおよびc - e、同時にb - dおよびd - fであることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、ヘテロ元素O、S、Se、Nも

の元素であるが、これらに限定されない、

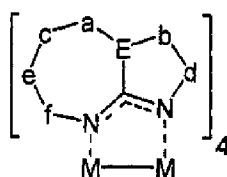
- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【0034】

【化5】



タイプ65c

上記において

- 構造要素a～fは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- c または e において、C は Si で置き換える、または

- 所望により、a または b または d または f は NR でもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および d または b および f は NR でもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、但し同時に a - c、c - e および e - f、同時に a - c および c - e、同時に c - e および e - f であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、ヘテロ元素O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、

- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

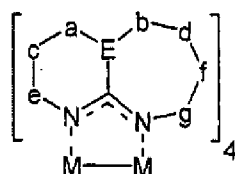
- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N も含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；または

【0035】

【化6】



タイプ65d

上記において

- 構造要素a～gは：a = -CR₁R₂ -, b = -CR₃R₄ -, c = -CR₅R₆ -, d = -CR₇R₈ -, e = -CR₉R₁₀ -, f = -CR₁₁R₁₂ - および g = -CR₁₃R₁₄ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ および R₁₄ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁、R₁₃ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂、R₁₄ = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- c、d および f において、但し同時に d および f であることはないが、C は Si で置き換えうる、または

- 所望により、a または b または e または g は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および g または b および e は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、但し同時に a - c および c - e、同時に b - d、d - f および f - g、同時に b - d および d - f、同時に d - f および f - g であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、

- 式中、原子 E は、好ましくはグループ N、P、As、Sb から選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属 M は遷移金属、好ましくは W または Mo である。

【0036】

構造 65a～65d の残基 R に関して、上記のように、構造 65 の定義が用いうる。構造 65a～65d を製造するために用いられるリガンドも、本発明に従う。

【0037】

別の錯体リガンド

好ましくは、リガンドのうち少なくとも 1、2 以上、または全部は、ボレート類、カルボラン類、トリアザシクロアルカン類、トリアザシクロアルケン類、ピロール類、チオフェン類、ピラゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、オキサゾール類、ピリジン類、

なくとも1、2以上、または全部は、ボレート類、カルボラン類の群から選択される。リガンドのうち少なくとも1つ、それ以上、または全部は、トリアザシクロアルカン類、トリアザシクロアルケン類、所望により他のアミン類の群から選択してもよい。リガンドのうち少なくとも1、2以上、または全部は、ピロール類、チオフェン類、ピラゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、および所望によりオキサゾール類の群から選択してよい。リガンドのうち少なくとも1、2以上、または全部は、ピリジン類、ピリダジン類、ピリミジン類、ピラジン類の群から選択してよい。リガンドは各場合において同一でもまたは異なってもよく、各場合において上記グループのうち1つからまたは上記グループのうち2以上から選択してもよい。特に、一リガンドがボレート類およびカルボラン類の群から選択される場合はいつでも、他のリガンドは、例えば置換または非置換シクロペンタジエニル、ベンゼン、シクロヘプタトリエニルイオンのような、アレーンまたはアレーニル π -リガンドでもよい。

【0038】

各錯体の中心原子は、各場合において、グループMn、Fe、Co、Ni、Cu、Znから選択しても、またはグループCr、Mo、Wから選択してもよく、特に好ましくはグループFe、Co、Niから選択され、例えばFeまたはCoを有する錯体がある。中心原子は、族6または7～10の金属原子でもよい。

【0039】

カルボラン類

好ましいカルボラン類は、タイプ $[R_2C_2B_4]^-$ 、 $[R_2C_2B_9H_9]^{2-}$ 、 $[R_2C_2B_{10}H_{10}]^{2-}$ のものであり、ここでRはいかなる置換基でもよく、特にアルキル置換基、特に $C_1 - C_6$ の低級アルキル置換基である。置換基Rは、各場合において、同一でもまたは異なってもよい。

【0040】

ボレート類

リガンドがボレートアニオンであれば、ボレートは好ましくは一般構造15(表2)を有し、ここでRはいかなる置換基でもよく、好ましくはH、アルキル、特に $C_1 - C_6$ の低級アルキル、またはアリール、特にベンジル、または一般的に炭化水素残基である。言うまでもなく、置換基Rはヘテロ原子、特にN、Oまたはハロゲンも有してよい。R'はいかなる置換基でもよく、好ましくはアルキル、特に $C_1 - C_6$ の低級アルキル、またはアリールであり、ここでR'は特にN、O、ハロゲンのようなヘテロ原子を有してもよい。R'は純粋な炭化水素でもよい。R'の場合は、Rに関する説明が当てはまる。様々な置換基R、R'またはR''は、各場合において、同一でもまたは異なってもよい。2つの置換基R''は、環系の一部、特に同一環系の一部、好ましくは骨格、即ち親構造に縮合された環系の一部でもよい。環系は飽和、不飽和の、特に芳香族でもよい。Eは少なくとも二価の原子であり、グループO、S、Se、Teから選択され、所望によりグループO、S、Seから選択され、またはグループS、SeおよびTeから選択される。様々な環系の基Eは、各場合において、同一でもまたは異なってもよい。Xは“スパーザー”であり、ここで所望によりX基のうち1、2または3つは化合物15で欠けてもよい。Xは、ヘテロ原子置換基含有または非含有の分岐または非分岐アルキル鎖、特に1～6、とりわけ $C_1 - C_4$ または $C_1 - C_2$ のアルキル鎖、ヘテロ置換アリール置換基を含めたアリール置換基、ヘテロ原子含有または非含有の縮合アリール置換基、ヘテロ原子含有または非含有のアルキルアリール置換基、またはヘテロ原子である。ヘテロ原子は、各場合において、好ましくはグループN、P、S、Se、Ge、Snから選択されるが、それに限定されない。化合物15における様々な基Xは、各場合において、同一でもまたは異なってもよい。Xは、好ましくはアルキル鎖、特に好ましくは $C_1 - C_6$ の低級アルキル鎖である。Yはドナーとして作用するヘテロ原子または炭素原子であり、好ましくはグループN、P、S、Se、Ge、Snから選択され、所望によりグループN、P、S、Seから選択されるか、またはグループP、S、Se、Ge、Snから選択される。化合物15において、様々なドナー原子Yは、各場合において、同一でもまたは異なってもよい。Yは、環

または環系、特に不飽和環または環系、例えば芳香族またはヘテロ芳香族環系の一部である。ドナーとして作用しうるヘテロまたは炭素原子Yを有した環は、好ましくは5〜7、例えば5または6の環原子を含んでいる。ドナー原子Yを含む環は、各場合に、同一のまたは異なる、2または3のような、より多くのヘテロ原子を有してもよい。ヘテロ原子は、各場合に、例えばN原子でもよく、または少なくとも1つのN原子を有してもよい。

【0041】

特に、ボレートは、3より少ない、2または1、または0の酸素ドナー原子を有してもよい。

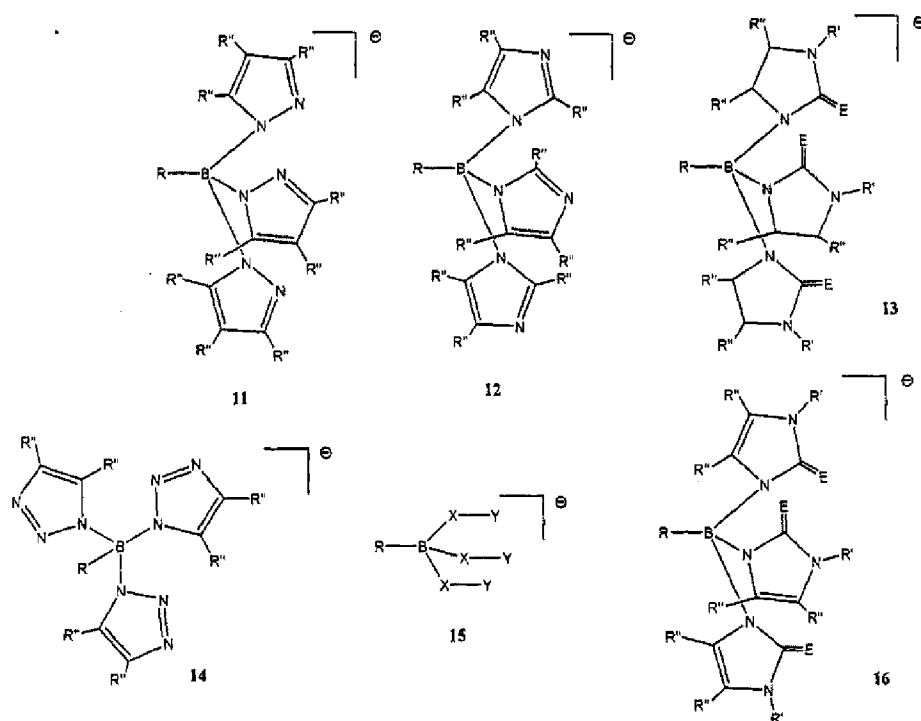
【0042】

特に、ボレートは化合物11、12、13、14または16のうち1つであり、ここで金属錯体は異なるボレートリガンド、特に化合物11、12、13、14、16の群からの異なるボレートリガンドを有してもよい。

【0043】

この関係において、Y原子は、一般的にボレート類、特に化合物15のボレート類のように、各場合において、ピロール、インドール、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、チアゾールまたはオキサゾール環の成分でもよい。Y原子のうち1以上は、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キノキサリン、プテリジンまたはプリン環の成分でもよく、ここで中心原子に結合しているドナー原子Yは五または六員環の成分でもよい。一般的に、Yは(ヘテロ)芳香環の成分でもよい。上記の環は、各場合において、一部または完全に飽和してもよい。一般的に、Yは三〜八員、特に三、三〜六員、特に五または六員環の成分である。Yは、特に環として、ヘテロ原子O、N、P、S、Se、Ge、Sn、特にヘテロ原子O、N、P、Sを有してよい。Cはこの関係でカルバニオンを形成しうる；C、GeおよびSiはカルベン類(C(II))、ゲルミレン類(Ge(II))およびシリレン類(Si(II))を形成しうる。環は好ましくは、ドナー原子Yと共役した、1または2の多重結合を有している。

【化7】



【0044】

【0045】

化合物15あるいは化合物11、12、13、14または16のうち1つに関して、ボレートは所望により二座のみでもまたは単座リガンドのみでもよく、X-Y基のうち1または2つは、互いに独立して、Hを含む置換基Rで各場合に置き換えられ、2つの置換基Rが飽和または不飽和環を形成してもよい。そのプロセスで、三座ボレートリガンドが、特に外観上、中心原子へ配位してもよい。

【0046】

化合物15において、B原子は所望によりAlまたはGa原子でも置き換えられる。

【0047】

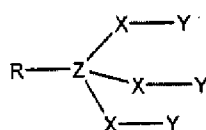
カルボランまたはボレート-金属錯体、特に化合物11、12、13、14、16の中心原子は、好ましくはグループCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、特にグループFe、Co、Niから選択しうる；金属原子はグループCr、Mo、Wからも選択しうる；それは例えばCr、MoまたはW、または遷移金属族7～10の金属でもよい。

【0048】

三脚型リガンド

別の有利な態様によると、中性金属錯体のリガンドのうち少なくとも1、2または全部は下記の三脚型リガンド18でもよい：

【化8】



18

このように、それは、関与する錯体の少なくとも1つの中心金属原子と結合し、スペーサーの機能を有する別の原子または基を介して中心原子と結合した、3つのリガンド原子を有している。式15による化合物はこの種の三脚型リガンドである。しかしながら、言うまでもなく、化合物15の中心B原子は、例えば、C、Si、PまたはAs原子で置き換えられるが、それに限定されない。一般的に、式18による三脚型リガンドは適切な中心原子Zを有し、これは主族の元素でも、遷移金属原子でもよい。それとは独立して、Zは金属原子、特に主族の金属原子でもよい。Zは少なくとも三価の原子である。Zは好ましくは炭素であるが、それは特にBまたはPでもよい。その他については、ボレート類に関して上記されたことが、基R、XおよびYに当てはまる。特に、基-X-Yは化合物11、12、13、14および/または16のように形成されうる。

【0049】

特に、三脚型リガンドにおいて、Yは通常ドナーとして作用しうる原子でもあり、これはヘテロ原子でもまたは炭素原子でもよい。三脚型リガンドのヘテロ原子のうち少なくとも1つ、それ以上または全部は、好ましくはグループN、P、S、Se、Ge、Sn、所望によりSiから選択されるが、それに限定されない。ドナー原子は各場合において電荷、特に負電荷を有してよい；それは例えばカルバニオン炭素である。ドナー原子はその最大原子価より低い原子価でもよい；それは例えばカルベン-炭素原子、ゲルミレン-ゲルマニウム原子、シリレン-ケイ素原子、Sn(II)またはPb(II)原子でもよい。好ましくは、リガンドの少なくとも1つのドナー原子は、カルバニオン-炭素原子またはその最大原子価より低い原子、特にC、Ge、Siである；これは、特に好ましくは、リガンドの全ドナー原子に当てはまる。Yは所望により環または環系の成分でもよい。三脚型リガンドのドナー原子は好ましくは互いに同一でもよいが、それらは互いに異なってもよい。

【0050】

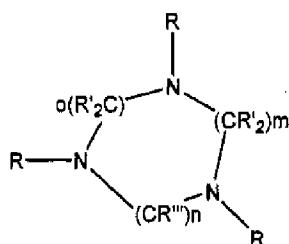
リガンドは、好ましくは、少なくとも1つの金属中心原子と結合したカルバニオン-炭素原子である。好ましくは、少なくとも1つの金属中心原子と結合したカルバニオン-炭素原子は、好ましくは、少なくとも1つの金属中心原子と結合したカルバニオン-炭素原子である。

くは不飽和環の成分である、グループC（カルベン）、Si（シリレン）、Ge（ゲルミレン）、所望によりSnまたはPbから選択される形式上二価の原子を有している。ドナー原子を有する環は、好ましくはグループN、P、As、S、SeまたはTe、特にN、S、Seから選択される、少なくとも1または2つの別なヘテロ原子を好ましくは有し、これらは各場合において同一でもまたは異なってもよい。

【0051】

トリアザシクロアルカン類

【化9】



17

本発明の金属錯体のリガンドのうち1、2、それ以上または全部は、トリアザシクロアルカン類、特に一般式17のものでもよく、ここでm、n、oは整数、好ましくは各場合に互いに独立して0～6、好ましくは0～4、特に好ましくは各場合に互いに独立して1または2である。m、nおよびoは、各場合に互いに同一でもまたは異なってもよい。置換基Rはいかなる残基でもよく、好ましくはアルキル残基、特にC₁ - C₆の低級アルキル残基、またはアリール残基であり、水素も含む。アルキルまたはアリール残基は置換されてもまたは非置換でもよい。残基は互いに同一でもまたは異なってもよい。置換基Rの全部またはいくつかは自由電子対でもよく、その結果としてリガンドは形式上1以上の負電荷を有している。残基R'はいかなる置換基でもよく、好ましくは水素、アルキルまたはアリールである；この関係の詳細に関しては、残基Rに関する説明が必要な変更を加えた上で当てはまる。様々なR'は同一でもまたは異なってもよい。言うまでもなく、トリアザシクロアルカン類のN原子のうち1以上は、グループP、As、Sbから選択される原子で置き換える。トリホスファシクロアルカン類がここでは好ましい。

【0052】

言うまでもなく、m、nおよび/またはoが2以上の整数である場合には、環式リガンドのヘテロ原子間の上記基は不飽和でもよく、例えばトリアザ（ヘテロ）シクロアルケン類、ジアルケン類、トリアルケン類などを形成している。置換基Rおよび/またはR'のアルキルまたはアリール残基は、各場合にヘテロ原子も有してよい。

【0053】

フラーレン類

加えて、リガンドのうち少なくとも1、2または全部が、錯体の中心原子と結合したBuckminsterフラーレン類である、錯体が好ましい。Buckminsterフラーレン類は、特にC₆₀および/またはC₇₀フラーレン類である。これらフラーレン類の誘導体、特に置換フラーレン類も、ここに包含される。この関係において、フラーレン類は最終的に置換シクロペンタジエニルリガンドを形成するが、それは後者がシクロペンタジエニル環で中心金属原子を錯化するからである。

【0054】

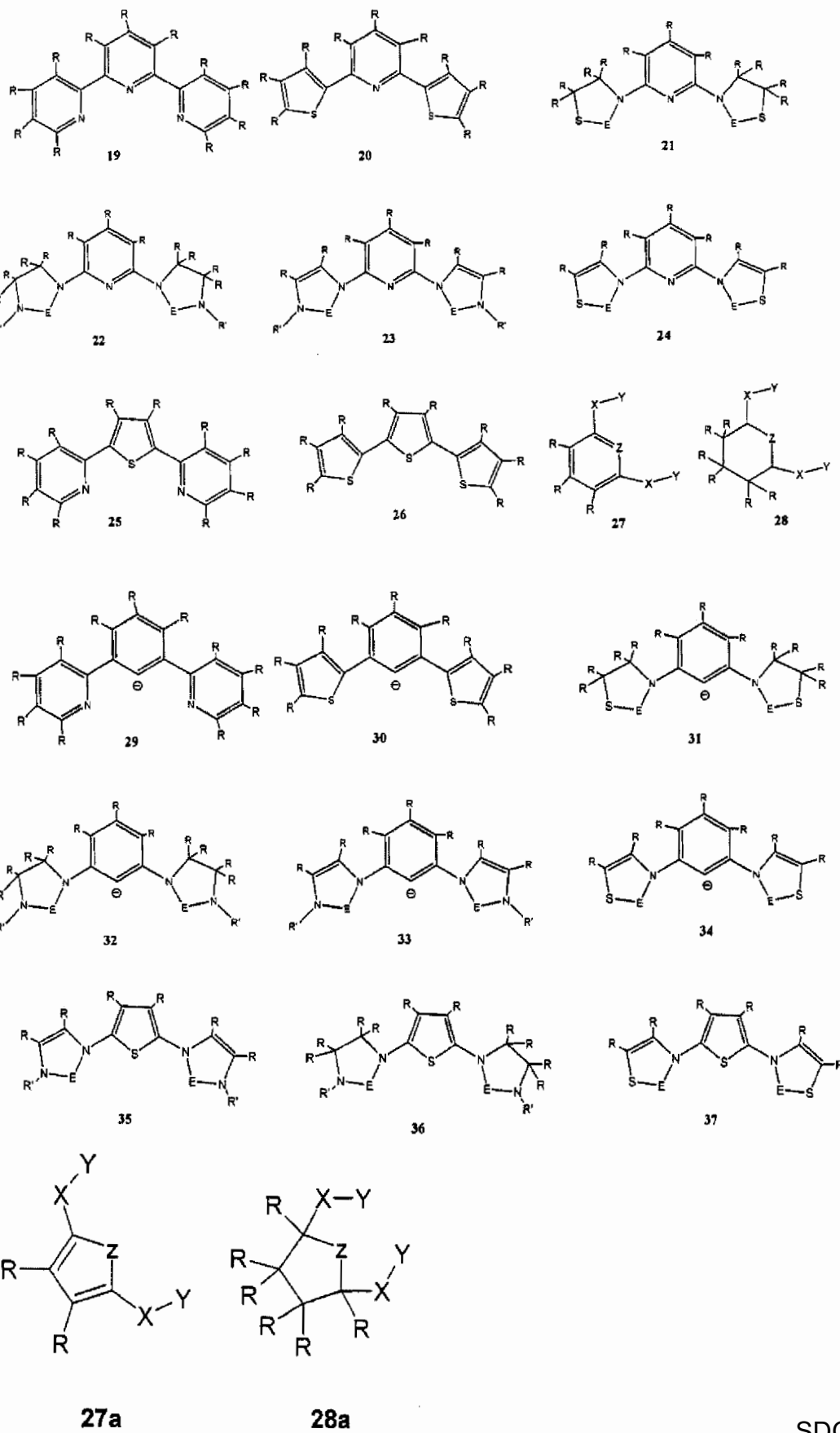
ハサミ型リガンド

加えて、錯体の中心金属原子に対し三座リガンドとして作用する、いわゆるハサミ型リガンドが、特に好ましい。特に、このようなハサミ型リガンドは、中心原子と子午線的に結合しうる。ハサミ型リガンドは、特に6-電子ドナーである。（形式上非錯化の）ハサミ型リガンドは中性でも、または荷電、好ましくは負荷電でもよい。

【0055】

7、27a、28または28aを有している；錯体のハサミ型リガンドのうち1、2または全部は、例えば、構造27もしくは28、または27aもしくは28aのうち一方を有している。特に、錯体の全リガンドが構造27、27a、28または28aを有してもよい。言うまでもなく、錯体のハサミ型リガンドは同一でもまたは異なってもよい。このように、ハサミ型リガンドは、ヘテロ原子ZまたはC=原子（カルバニオン）が中心金属原子と結合した中心環と、ヘテロ原子Zを有する環へ架橋原子または架橋原子団Xを介して結合された、2つの別なりガンド原子Yを有している。所望により、化合物27、27a、28または28aのリガンドにおける基Xのうち1以上は欠けてもよい。リガンド27、27a、28または28a内の基Xおよび／またはYは、各場合において同一でもまたは異なってもよい。特に、ハサミ型リガンドの中間リガンド原子を有した環は五員または六員環であり、これは所望により1以上のヘテロ原子を有するが、そのうち1つはドナー原子でもよい。この場合にX-Y基のうち一方または双方は、同様に、各場合でY原子に加えて別のヘテロ原子を有しうる、環または環系の成分、特に五または六員環の成分でもよい。Y原子は、各場合に、炭素原子でもよい。ハサミ型リガンドのうち少なくとも1、2または3つのドナー原子Y、Y' およびZ、あるいは少なくとも2つのハサミ型リガンドを有する錯体のドナー原子のうち1、2または3以上は、窒素以外でもよい。ハサミ型リガンドは、各場合に6以外の環原子数を有する、1つのリガンド原子を含有した少なくとも1または2以上の環、特に五員環を有してもよい。その環は中間リガンド原子Zを有した環でもよく、またはそれはX-Y基の一方を形成してもよい。すべてのドナー原子は五員環の成分でもよく、これは各場合に不飽和または芳香族でもよい。

【化10】



場合において、芳香環または共役不飽和系の成分でもよい。これは、特に、ドナー原子S、C(II)(カルベン)、C(カルバニオン)、Si(II)および/またはGe(II)に当てはまる。低価ドナー原子、例えばカルベン、ゲルミレン、シリレンのような二価ドナー原子の場合に、ドナー原子は、特に、好ましくは空のまたは最大に占有されていないドナー原子の軌道と共役している、N、P、As、Ab、S、Se、Teのような、自由電子対を有する1または2つのヘテロ原子と隣接してもよい。これは、ハサミ型リガンドと、下記の単座または二座リガンドとの双方に当てはまる。

【0057】

化合物27、27a、28、28aにおいて、Yは、好ましくはグループN、P、O、S、Se、Te、C、Si、Ge、Sn、Pbから選択される、例えばグループC、N、P、O、S、Seから選択される、ドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であるが、それに限定されない。Y原子はN以外でもよい。2つのY原子は同一でもまたは異なってもよい。Yは環または環系の一部でもよい。特に、Yは炭素原子、例えばカルバニオンまたはカルベン炭素原子、またはGe原子、特にゲルミレン(Ge(II))、またはSi原子、特にシリレン(Si(II))、またはイオウ原子である。

【0058】

Zは、好ましくはグループC、N、P、O、Sから選択される、ドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子である。Y原子のうち少なくとも1つがN原子であるならば、ZはN以外でもよい。特に、Zは炭素原子、例えばカルバニオンまたはカルベン炭素原子、またはGe原子、特にゲルミレン(Ge(II))、またはSi原子、特にシリレン(Si(II))、またはイオウ原子である。

【0059】

Xは“スパーザー”であり、いかなる少なくとも二価の原子または原子団でもよい。特に、Xは、分岐または非分岐アルキル鎖、特にC₁-C₆、好ましくはC₁-C₄または1もしくは2つの原子を有する低級アルキル鎖であり、ここでXはヘテロ原子を有しなくても、または1以上のヘテロ原子を有してもよい。ヘテロ原子は架橋の成分でもよい。Xはアリール置換基、例えばヘテロ原子含有または非含有の縮合アリール置換基、例えばヘテロ原子含有または非含有のアルキル-アリール置換基でもよい。Xは単一のヘテロ原子、例えばO、S、N、P等でもよい。Rはいかなる置換基でもよく、好ましくはH、アルキル、特にC₁-C₆の低級アルキル、またはアリールである。アルキルまたはアリール残基は置換または非置換であり、所望により1以上のヘテロ原子を有している。個々の置換基Rは同一でもまたは異なってもよい。2つの置換基Rは、芳香族を含めた、飽和、不飽和である環の一部でもよく、好ましくは骨格と縮合した環系の一部でもよい。Rに関する説明はR'にも当てはまり、R'は特に水素以外の原子または原子団である。置換基R'は、各場合において、互いに同一でもまたは異なってもよい。

【0060】

Eは、各場合において、グループC、Si、Ge、Sn、Pbから選択される、好ましくはグループC、Si、Geから選択される原子、例えば各場合で酸化状態(II)の、特にCまたはGeでもよい。ドナー原子Eはカルベン、ゲルミレンまたはシリレンリガンドを形成してもよい；好ましくは、2つのドナー原子Eは各場合においてビス-カルベン、ビス-ゲルミレンまたはビス-シリレンリガンド、またはこれらドナー原子との混合リガンドを形成している。E原子を有するハサミ型リガンドの環は、好ましくは、所望によりEとは別に、好ましくは各場合に環、好ましくは不飽和または芳香環の成分である、少なくとも1または2つの別なヘテロ原子を有している。別なヘテロ原子は、所望により二重結合のような不飽和系を介して、好ましくはE原子と結合している。ヘテロ原子は特にNまたはSである。ドナー原子Eを(特にカルベンC(II)、Ge(II)、Si(II)として)有する環は、2つの追加N原子、2つのS原子、または1つのNおよび1つのS原子を有してよい。

【0061】

少なくとも1、2以上のまたは排他的にハサミ型リガンドを有する錯体は、好ましくは

、グループCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znから選択される、好ましくはグループMn、Fe、Co、Niから選択される、特に好ましくはグループFe、Co、Niから、所望によりMnを含めて選択される、少なくとも1つの中心原子を有している。少なくとも1つの中心原子はグループCr、Mo、Wから選択され、例えばMoまたはW、所望によりCrである。中心原子は通常第7～第10遷移金属族の原子でもよい；この関係において、それはCrまたはRu以外でもよいが、これは必須ではない。

【0062】

特に、化合物20～26および29～37は、所望によりCrまたはRu以外である、上記の中心原子を有してもよい。しかしながら、化合物20～26および29～37は、第一、第二または第三遷移金属周期のグループから選択される異なる中心原子も有してよい。

【0063】

リガンドは化合物20～24の群から選択してもよく、末端五員環の原子SまたはNのうち1以上は各場合にSe、Teまたは所望によりO、またはP、AsまたはSbで置き換えうる。化合物20～24の五員環の二重結合のうち1以上は、所望により飽和してもよい。Eは、各場合において、特にカルベン炭素C(II)、Ge(II)(ゲルミレン)またはSi(II)(シリレン)、所望によりOである。

【0064】

ハサミ型リガンドは更に化合物25または26の群から選択してもよく、化合物26の中間五員環のS原子または末端五員環のS原子のうち一方もしくは双方はSeまたはTe原子、所望によりOでもよい。該系の二重結合のうち1以上は飽和してもよい。それは、各場合において、特にカルベン炭素C(II)、Ge(II)またはSi(II)である。

【0065】

例えば、リガンドは化合物29、30、31の群から選択してもよいが、ここでS原子のうち1以上はSeまたはTe、所望によりOで置き換えてもよく、N原子のうち1以上はP、AsまたはSbで置き換えてもよい。Eは、各場合において、特にカルベン炭素C(II)、Ge(II)またはSi(II)である。

【0066】

ハサミ型リガンドは化合物32～34の群から選択してもよく、ここでEは特に二価C(カルベン)、Si(シリレン)またはGe(ゲルミレン)原子である。N原子のうち1以上はP、AsまたはSbで置き換えてもよい。S原子のうち1以上はSeまたはTe、または所望によりOで置き換えてもよい。

【0067】

ハサミ型リガンドは更に化合物35、36または37の群から選択してもよく、ここでEは好ましくは二価炭素原子(カルベン)、Si(II)またはGe(II)である。N原子のうち少なくとも1つはP、AsまたはSbで置き換えてもよい。S原子のうち少なくとも1つはSeまたはTe、または所望によりOで置き換えてもよい。

【0068】

化合物19～26および29～37、特に化合物20～26および29～37の群からのリガンドが、グループC、Si、Ge、Sn、Pbから選択される、特にグループC、Si、Geから選択される二価リガンド原子Eを有しているならば、錯体の中心原子は好ましくはコバルト、特にCo(II)またはRu、特にRu(0)である。

【0069】

加えて、リガンドは一般構造45、45a、46、46aの二座リガンドでもよい。X-Y基は特にヘテロドナー原子としてYを有するヘテロ環式環を形成してもよく、該環は好ましくは五または六員環である。Z、XおよびYの原子または原子団と置換基RおよびR'に関するかぎり、ハサミ型リガンドに関する上記コメントが参照しうる。

【0070】

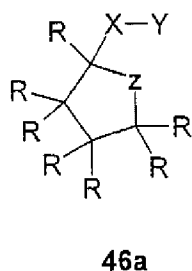
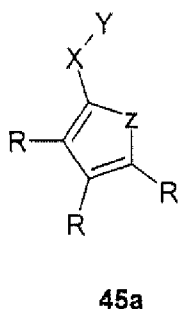
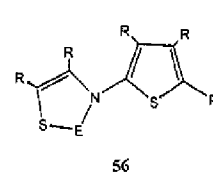
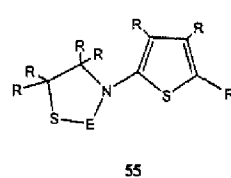
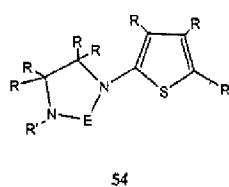
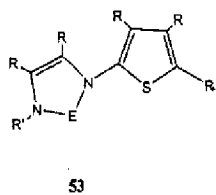
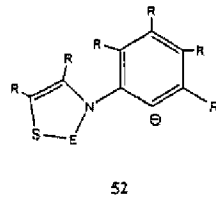
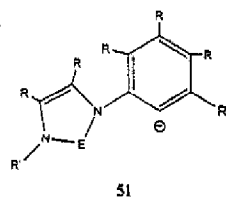
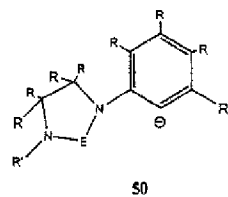
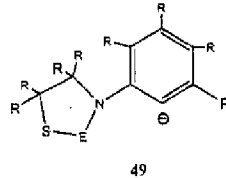
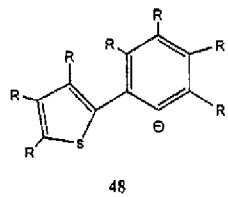
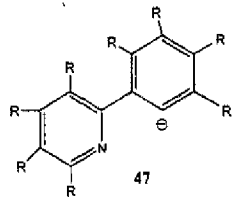
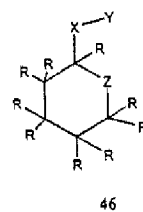
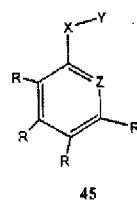
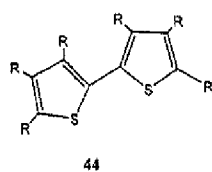
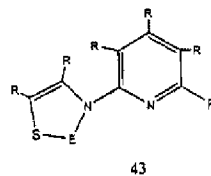
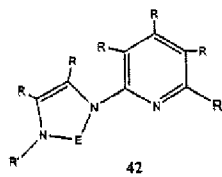
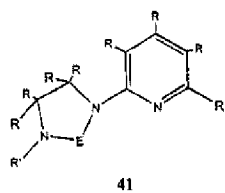
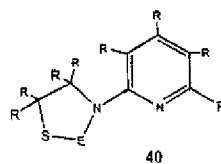
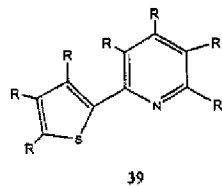
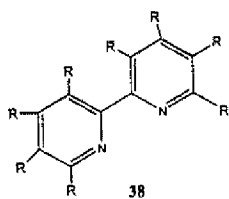
特に、錯体のリガンドのうち1、2または全部は化合物45、45a、46、46aの群から選択してもよく、例えば化合物45または45aまたは46または46aであり、

ここでハサミ型リガンドに関する上記の説明が基Z、X、Yに当てはまる。

【0071】

特に、錯体のリガンドのうち1、2または全部は化合物38～44および47～56の群から、特に化合物39～44および47～56の群から選択してもよく、ハサミ型リガンドに関する上記の説明が必要な変更を加えた上で基RおよびEに当てはまる。特に、ここでも、リガンドは二価ドナー原子S、C、Si、Ge、Sn、Pb、特にドナー原子C、Si、Ge含有の環を有してもよく、結果的に対応するカルバニオン類、カルベン類、シリレン類またはゲルミレン類が存在する。

【化11】



特に、一般構造27、27a、28、28a、45、45a、46、46aのうち1つのリガンドは、 C^- （カルバニオン）または $C(II)$ （カルベン）としてZ原子を有してもよい。特に、リガンド原子Yの一方または双方は、グループC、Si、Ge、Sn、Pbから選択され、特にC、Si、Geから選択されるE原子でもよく、Eは（リガンド内で）二価である。

【0073】

化合物27、27a、28、28a、45、45a、46、46aのうち1つのドナー原子Yはチオフェン環のイオウ原子でもよく、これは所望によりSeまたはTe、または所望によりOで置き換える。

【0074】

加えて、リガンドは化合物40、41、42、43の群から選択され、各場合においてNはP、AsまたはSbで置き換えてもよく、Sは各場合においてSe、Te、所望によりOで置き換えてもよい。

【0075】

加えて、リガンドは化合物47、48、49、50、51、52の群から、特に化合物49、50、51、52の群から選択され、各場合においてSはSeまたはTe、所望によりOで置き換えてもよく、NはP、As、Sbで置き換えてもよい。

【0076】

リガンドは化合物53、54、55および56の群から選択してもよく、ここでSはSe、Te、または所望によりOで置き換えてもよく、NはP、AsまたはSbで置き換えてもよく、Eは好ましくは $C(II)$ （カルベン）、 $Si(II)$ （シリレン）または $Ge(II)$ （ゲルミレン）である。

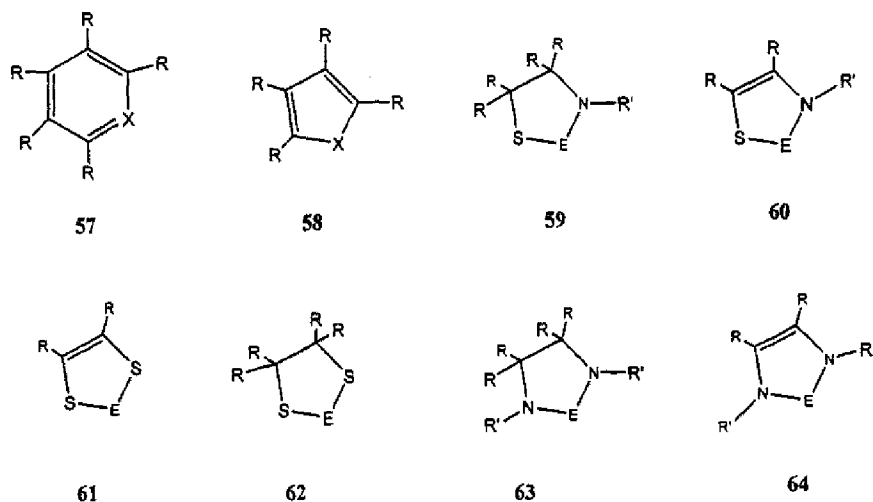
【0077】

加えて、リガンドのうち少なくとも1つ、それ以上または全部は、化合物57～64の群から選択され、特に化合物59～64の群から選択され、ハサミ型リガンドに関する説明が必要な変更を加えた上でE、R、R'に当てはまる。ハサミ型リガンドに関するYまたはZについての説明は、炭素またはヘテロドナー原子としてXに当てはまる。特に、化合物58は、所望により置換された、シクロペンタジエニルアニオン、チオフェン、ピロール、セレノフェン、ホスフェンまたはフランでもよい。Eは、好ましくは、 C （カルベン）、 Si （シリレン）、 Ge （ゲルミレン）、 Sn 、 Pb の群からの、好ましくはグループC、Si、Geから選択される二価原子である。Eは特に C^- （カルバニオン）でもよい。所望により、化合物57～64のうち1以上の二重結合は飽和してもよい。

【0078】

タイプ27、27aおよび28、28aの化合物、特に化合物19～26および29～37、特に20～26および29～37、および化合物45、45a、46、46a、特に化合物38～44および47～56、39～44および47～56、および化合物57～64、特に化合物59～64において、好ましくはドナー原子を有する環のうち少なくとも1、それ以上または全部は、各場合において、1、2または3以上、好ましくは4以上の炭素原子含有の炭化水素基、好ましくは非置換アルキル基または置換アルキル基を有している。該基中におけるC原子の数は、好ましくは4～20または4～10であり、各場合において、例えば4～6を含む。好ましくは、環のうち少なくとも1、2または全部は、水素またはメチル基と比べて強い+I効果およびまたは+M効果を示す、少なくとも1つの置換基で置換されている。好ましくは、ドナー原子のうち少なくとも1、2または全部は、それと共役した+M置換基を有している。好ましくは、環のうち1、2以上または全部は、少なくとも1つのアルキル基、または同様のもしくは更に強い+I効果を有した基で置換されている。言うまでもなく、環のうち1つ、それ以上または全部は、N-アルキルまたはN-ジアルキル置換基（またはNの代わりにP）のような+M置換基を有してもよく、上記されたことがアルキルに当てはまる。

【化12】



【0079】

言うまでもなく、中心原子のうち少なくとも1つまたは全部が2以上の置換基を有している場合に、該置換基のうち2つまたは全部は各場合において同一の置換基タイプに属するか、または同一である。

【0080】

イオン化電位／酸化電位

本発明の金属錯体は、好ましくは、気相中で $\leq 6.4 \text{ eV}$ 、好ましくは $\leq 6 \text{ eV}$ 、特に $\leq 5.5 \text{ eV}$ のイオン化電位を有している。特に、気相中における錯体のイオン化電位は $\leq 5.0 \text{ eV}$ または $\leq 4.5 \text{ eV}$ である。

【0081】

本発明に従い用いられる化合物の気相イオン化電位 I_{pg} はテトラチアフルバレン (TTF) と比較して定められ、例えば、それは $I_{pg} = 6.4 \text{ eV}$ である (R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan, J. P. Ferraris, J. Electr. Spec. Rel. Phenom., 2, 207 (1973) 参照)。

【0082】

TTFの酸化電位は F_e / F_e^+ (フェロセン／フェロセニウム) に対して $E_{1/2}(\text{ox}) = -0.09 \text{ V}$ である (M. Iyoda, T. Takano, N. Otani, K. Ugawa, M. Yoshida, H. Matsuyama, Y. Kuwatani, Chem. Lett., 1310 (2001))。対照のその値に加えて、フェロセン／フェロセニウムに対する本発明の n -ドーパントのレドックス電位は $\leq -0.09 \text{ V}$ 、好ましくは $\leq -0.6 \text{ V}$ 、特に好ましくは $\leq -1.1 \text{ V}$ 、例えば $\leq -1.6 \text{ V}$ または $\leq -2.1 \text{ V}$ であるが、それに限定されることはない。

【0083】

フェロセン／フェロセニウムに対する酸化電位は、例えば、シクロボルタンメトリー法で定められる。この場合の電位は用いられる電解質系とは主に無関係であり、IUPAC 勧告に従い定められる (Gritzner, G; Kuta, J. Pure Appl. Chem., 1984, 56, 461-466)。電解質系は十分に大きな電気化学窓を有していなければならず、ドナー化合物は十分に可溶性でなければならない。適切な電解質系の例はアセトロニトリル／ 1 M LiClO_4 / Pt 電極であるが、他の適切な電解質系も用いうる。

【0084】

蒸気圧

本発明に従い用いられる錯体の蒸気圧は、特に 30°C で $< 10^{-3} \text{ Pa}$ 、例えば $\leq 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ または $\leq 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ である。

【0085】

各場合に用いられる本発明の n -ドーパントおよび／または各場合に用いられる錯体は空气中で安定なこともある；所望により、各場合に用いられる本発明の n -ドーパントおよび／または錯体は空气中で不安定なこともある。

【0086】

本発明のn - ドーバント錯体およびそれらリガンドの合成一般論

本発明のn - ドーバント金属錯体は、例えば、該化合物を直接合成するかまたは塩を還元することにより合成され、その際に得られた中性金属錯体はカチオンとして塩中に存在している。アニオンはいかなる適切なアニオンでもよく、例えばハロゲン、ペルクロレート、サルフェートなどである。還元は例えば電気化学的または化学的に行われるが、それに限定されない。還元は例えば電気結晶化で行ってもよく、こうして得られた生成物は、作用電極で回収しうるが、後で精製できる。しかしながら、本発明の錯体は特にこのような電気結晶化ステップを用いることなく製造してもよい。

【0087】

合成プロセス

本発明の錯体は公知のプロセスを用いて合成しうる；一部の場合、それらは市販されている。本発明の錯体のリガンドおよび錯体自体の合成は、例えば文献の下記部分で記載され、その各々が参考のため全体で本出願に組み込まれる。言うまでもなく、文献の引用部分は例示にすぎず、リガンドおよび錯体はほとんどの場合で他の適切なプロセスによっても合成しうる。

【0088】

外輪型錯体

外輪型錯体は、他の外輪型錯体からリガンド置換 (F.A.Cotton, J.G.Norman Jr., J. Coord. Chem., 1(1970)161-72 ; F.A.Cotton, D.J.Timmons, Polyhedron, 17(1998)179-84)、金属ハライドおよびアニオン性リガンドからの塩複分解 (F.A.Cotton, D.J.Timmons, Polyhedron, 17(1998)179-84)、カチオン性外輪型錯体の還元 (F.A.Cotton, P.Huang, C.A.Murillo, X.Wang, Inorg.Chem.Comm., 6(2003)121-6) により、または金属化合物およびリガンドのレドックス反応 (T.A.Stephenson, E.Bannister, G.Wilkinson, J. Chem. Soc. (1964) 2538-41) で単離しうる。

【0089】

加えて、新規プロセスが開発され、それによるとタイプ65a - dの外輪型錯体が一段階合成プロセスで効率的に単離しうる。この目的のためには、65a - dで示されたりガンドの遊離塩基との対応無機金属塩および適切な強い還元剤が、反応が完全に生じるまで、適切な有機溶媒中で加熱還流される。用いられる適切な溶媒は、好ましくは、形成された錯体が十分な安定性を示すもの、好ましくはジアルキルエーテル、環状エーテル、環状および開鎖ポリエーテル、例えば1, 4 - ジオキサン、ジメトキシエタンなど、芳香族化合物およびそれらの混合物である。適切な還元剤は、例えば、塩基金属、好ましくはナトリウム、カリウムおよびセシウムのようなアルカリ金属である。無機副産物の分離後、錯体が結晶化、沈殿または昇華により単離される。

【0090】

新規の一段階合成法によれば、タイプ W_2L_4 の錯体へ至る時間および資源節約アクセス法を切り開けるのである。

【0091】

一部の実施態様が以下で示されている：

【0092】

リガンドおよびそれらの前駆体の合成例1：1. イミダゾ〔1, 2 - a〕ピリミジンヒドロペルクロレート

製造プロセスは文献で記載された方法に従った (M.Kunstlinger, E.Breitmaier, Synthesis, 1983(2), 161-162)。公知方法とは異なり、過塩素酸を加えることにより、生成物をイミダゾ〔1, 2 - a〕ピリミジンヒドロペルクロレートとして単離した。

Fp. 195℃

^1H -NMR (500MHz, CD_3CN) [ppm]：

8.99-8.96 (m, 2H); 7.98 (d, 1H); 7.93 (d, 1H); 7.58 (dd, 1H)

MS: m/z = 119 [M] +

【0093】

2, 5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-イミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジン

イミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロペルクロレート4.2gを、H₂の供給下、パラジウム活性炭入り酢酸溶液中で8時間加熱した。次の濾過、溶媒の除去およびジエチルエーテルの添加により、無色結晶の形で5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-イミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロアセテートを得、これをエタノールから再結晶化した。

収量: 3.21g

Fp. 65°C

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

6.97 (d, 1H); 6.91 (d, 1H); 3.90 (t, 2H); 3.25 (t, 2H); 1.98 (quint., 2H)

5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-イミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジンをアルカリ性エタノール溶液中で放出させた。

収量: 3.08g

Fp. 110°C

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

6.51 (d, 1H); 6.36 (d, 1H); 6.09 (s, 1H); 3.80 (t, 2H); 3.16 (t, 2H); 1.90 (quint., 2H)

MS: m/z = 123 [M] +

【0094】

例2:

1, 2-アミノ-4, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン

2-アミノ-4, 6-ジメチルピリミジン1gを、H₂の供給下、触媒としてパラジウム活性炭入り塩酸環境(2M HCl)中で14時間加熱した。次の濾過、溶媒の除去およびジエチルエーテルの添加により、2-アミノ-4, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン塩酸塩を得、これをi-プロパノール/ジエチルエーテルから再結晶化し、真空中で乾燥させた。

収量: 1.03g

Fp. 129°C

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

8.14 (s, 2H); 6.81 (s, 2H); 3.48 (m, 2H); 1.98 (d, 1H); 1.14 (d, 6H); 1.10 (d, 1H)

2-アミノ-4, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジンをアルカリ性エタノール溶液中で放出させた。

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

3.46 (m, 2H); 1.98 (m, 1H); 1.13 (d, 6H); 1.10 (d, 1H)

【0095】

2, 2, 4-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロペルクロレート

2-アミノ-4, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン0.66gを、等モル量の1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパンと共に過塩素酸を加えて、メタノール溶液中で沸点まで還流した。溶媒を除去し、ジエチルエーテルの層で残渣を覆うことにより、2, 4-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロペルクロレートを得、それを濾取し、真空中で乾燥させた。

収量: 0.46g

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

9.86 (s, 1H); 8.75 (dd, 1H); 8.55 (dd, 1H); 6.99 (dd, 1H); 4.43 (m, 1H); 3.76 (m, 1H); 2.29 (m, 1H); 1.69 (quar, 1H); 1.57 (d, 3H); 1.27 (d, 3H)

【0096】

3, 4-ジメチル-1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジン

2, 4-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロペルクロレート0.5gを、 H_2 の供給下、パラジウム活性炭入り酢酸溶液中で8時間加熱した。次の濾過、溶媒の除去およびジエチルエーテルの添加により、無色結晶の形で2, 4-ジメチル-1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロアセテートを得、これをエタノールから再結晶化した。

収量: 0.37g

Fp. 101°C

^1H -NMR (500MHz, DMSO- d_6) [ppm]:

7.47 (s, 1H); 7.09 (s, 1H); 3.50-3.55 (m, 1H); 3.43-3.39 (m, 1H); 3.35-3.21 (m, 3H); 3.05-3.03 (m, 1H); 2.11 (m, 1H); 1.95-1.91 (m, 1H); 1.78-1.71 (m, 1H); 1.37-1.30 (quar, 1H); 1.24 (d, 3H); 1.14 (d, 3H)

2, 4-ジメチル-1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド〔1, 2-a〕ピリミジンをアルカリ性エタノール溶液中で放出させた。

収量: 0.1g

Fp. 133°C

^1H -NMR (500MHz, DMSO- d_6) [ppm]:

3.24-3.16 (m, 3H); 3.16-3.14 (m, 1H); 3.09-2.93 (m, 1H); 2.86-2.83 (m, 1H); 1.89-1.85 (m, 1H); 1.77-1.73 (m, 1H); 1.65-1.58 (m, 1H); 1.17-1.10 (m, 4H); 0.97 (d, 3H)

MS: m/z=167 [M]⁺

【0097】

例3:

1. ベンゾイミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロペルクロレート

製造プロセスは文献で記載された方法に従った (M.Kunstlinger, E.Breitmaier, Synthesis, 1983(2), 161-162)。これとは異なり、過塩素酸を加えることにより、生成物をベンゾイミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロペルクロレートとして単離した。

Fp. 245°C

^1H -NMR (500MHz, DMSO- d_6) [ppm]:

9.98 (dd, 1H); 9.26 (dd, 1H); 8.60 (d, 1H); 7.95 (d, 1H); 7.86-7.81 (m, 2H); 7.73 (t, 1H)

【0098】

2. 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-ベンゾイミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジン

ベンゾイミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジンヒドロペルクロレート0.602gを、 H_2 の供給下、パラジウム活性炭入り塩酸溶液 (2M HCl) 中で9時間加熱した。次の濾過、溶媒の除去およびジエチルエーテルの添加により、無色結晶の形で1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-ベンゾイミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジン塩酸塩を得、これをエタノールから再結晶化した。

収量: 0.18g

Fp. 212°C

^1H -NMR (500MHz, DMSO- d_6) [ppm]:

12.62 (s, 1H); 9.18 (s, 1H); 7.47 (m, 1H); 7.38 (m

, 1H); 7.27 (m, 1H); 4.08 (t, 2H); 3.48 (m, 2H); 2.14 (quint., 2H)

MS: m/z = 174 [M]⁺

【0099】

1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - ベンゾイミダゾ〔1, 2 - a〕ピリミジンをアルカリ性エタノール溶液中で放出させた。

Fp. 190℃

¹H - NMR (500MHz, DMSO - d₆) [ppm]:

7.13 - 7.07 (m, 3H); 6.92 (m, 1H); 6.85 (m, 1H); 3.96 (t, 2H); 3.31 (t, 2H); 2.03 (quint., 2H)

MS: m/z = 173 [M]⁺

【0100】

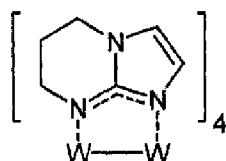
タイプM₂L₄の錯体の一般合成

MC1₄ (WC1₄, 1.00g, 3.07mmol)、少なくとも2当量の各リガンド (9.21mmol) および過剰のカリウム (約1g) をTHF50ml中で還流する。次いで、それを冷却させ、母液を濾過する。濾液を乾燥するまで濃縮し、トルエンで抽出する。生成物をヘキサンで褐色固体物として沈殿させ、濾過により単離し、高真空下で乾燥させる。収率約30%

【0101】

例4:

テトラキス〔テトラヒドロ - イミダゾ〔1, 2 - a〕ピリミジナト〕ニタングステン - II
【化13】



リガンド5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - イミダゾ〔1, 2 - a〕ピリミジン1.13gで上記のような合成

¹H - NMR (500MHz, C₆D₆) [ppm]:

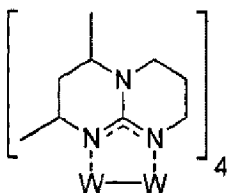
6.7 - 6.2 (br, 2H); 3.8 - 3.3 (br, 4H); 1.9 - 1.3 (br, 2H)

【0102】

例5:

テトラキス〔ジメチル - 1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2H - ピリミド〔1, 2 - a〕ピリミジナト〕ニタングステン - II

【化14】



リガンド2, 4 - ジメチル - 1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2H - ピリミド〔1, 2 - a〕ピリミジン1.54gで上記のような合成

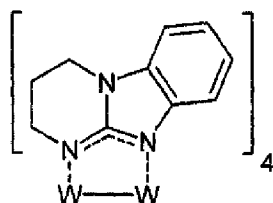
¹H - NMR (500MHz, C₆D₆) [ppm]:

3.5 - 2.6 (br, 4H); 2.0 - 1.3 (br, 4H); 1.3 - 0.9 (br, 6H)

ESI - MS: m/z = 184 [M⁺ + 3OH]⁺

テトラキス〔テトラヒドロ-ベンゾ〔4,5〕イミダゾ〔1,2-a〕ピリミジナト〕ニ
タングステン-II

【化15】



リガンド1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-ベンゾイミダゾ〔1,2-a〕ピリミジン1.
54gで上記のような合成
一般合成法の修正により、この生成物をヘキサンで母液から沈殿させる。単離された固体
物はトルエンに不溶性である。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, THF- d_8) [ppm]:

6.60 (m, br, 1H); 6.55 (m, br, 1H); 6.40 (m, br, 1H)
); 6.34 (m, br, 1H); 3.72 (br, 2H); 3.42 (br, 2H);
1.77 (br, 2H)

【0104】

カルベン類

N-ヘテロ環式カルベン類NHCを合成するための多くの標準法、即ちイミダゾールプ
ロセス、チオケトンプロセスおよび酸化銀プロセス（金属移動プロセス）が、文献で知ら
れている。この事項に関しては、W.A.Herrmann, Angew.Chem., Int.Ed.Engl.41(2002)1290-
1309; W.A.Herrmann, C.Kocher, Angew.Chem., Int.Ed.Engl.36(1997)2162-87; A.H.Cowley,
J.Organomet.Chem., 617-8(2001)105-9; T.Westkamp, V.P.W.Bohm, W.A.Herrmann, J.Organom
et.Chem., 600(2000)12-22参照。

【0105】

チオケトンプロセスは、シリレン類およびゲルミレン類にも用いうる原理に実質上基
いている。しかしながら、 GeCl_2 または SiCl_4 の代わりに、チオホスゲンが用い
られ、次いでカリウム、ナトリウムアマルガムまたは KC_8 で還元する (N.Kuhn, T.Kratz
, Synthesis(1993)561; F.E.Hahn, L.Wittenbecher, R.Boese, D.Blaser, Chem.Eur.J., 5(1999
)1931-5)。イミダゾールプロセスでは、N-置換イミダゾール親物質が最初に単離され
る。次いで第二窒素原子が通常アルキルハライドで四級化され、最終ステップでイミダゾ
リウム塩が適切な塩基 (KO^tBu 、 Cs_2CO_3 、 BuLi など) でカルベンへ反応さ
せられる (例えば: A.J.Arduengo III, R.L.Harlow, M.Kline, J.Am.Chem.Soc., 113(1991)36
1-3; M.R.Grimmet, Adv.Heterocyclic Chemistry, 12(1970)105 and 134参照)。

【0106】

酸化銀プロセスはイミダゾールプロセスの変法である。この場合には、酸化銀が塩基と
して用いられる。カルベン形の銀錯体。これはカルベンを他の金属へ移動させる (金属
移動) (Q.-X.Liu, F.-B.Xu, Q.-S.Li, X.-S.Zeng, X.-B.Leng, Y.L.Chou, Z.-Z.Zhang, Organom
etallics, 22(2003)309-14; T.Rammlal, C.D.Abernethy, M.D.Spicer, I.D.McKenzie, I.D.Gay
, J.A.C.Clyburne, Inorg.Chem., 42(2003)1391-3)。

【0107】

シリレン類

N-ヘテロ環式シリレン類の合成は、対応ゲルミレン類の場合と類似している。しかし
ながら、塩化ケイ素(IV)が用いられ、これは次に還元ステップもなければならぬことを
意味している (例えば、M.Denk, R.Lennon, R.Hayshi, R.West, A.V.Belyakov, H.P.Verne, A.H
aaland, M.Wagner, N.Metzler, J.Am.Chem.Soc., 116(1994)2691-2; B.Gehrhuis, M.F.Lappert,
J.Organomet.Chem., 617-8(2001)209-23参照)。

【0108】

ヘテロ環式ゲルミレン類 (N, S) は、通常、公知方法に従い、対応ジイミン類、ジアミン類、アミノチオール類またはジチオール類を金属化し、次いでそれらを塩化ゲルマニウム(II)と反応させることにより単離しうる (J. Pfeiffer, M. Noltemeyer, A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., 572(1989)145-50; A. Meller, C.-P. Grabe, Chem. Ber., 118(1985)2020-9; J. Pfeiffer, W. Maringele, M. Noltemeyer, A. Meller, Chem. Ber., 122(1989)245-52; O. Kuhl, P. Lonnecke, J. Heinicke, Polyhedron, 20(2001)2215-22)。

【0109】

金属錯体の合成は、例えば：O. Kuhl, P. Lonnecke, J. Heinicke, Inorg. Chem., 42(2003)2836-8; W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31(1992)1485で記載されている。

【0110】

π 周辺部

π 周辺部リガンドおよびそれらの金属化合物には、多数の化合物と、ひいてはそれらを合成する多くの異なる方法が存在している。以下は例として挙げられている：

シクロペンタジエニル：C. Janiak, H. Schumann, Adv. Organomet. Chem., 33(1991)331; J. Okuda, Top. Curr. Chem., 160(1991)99; N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, Coord. Chem. Rev., 116(1992)1; R. L. Halterman, Chem. Rev., 92(1992)965; M. L. Hays, T. P. Hanusa, Adv. Organomet. Chem., 40(1996)117; S. Brydges, L. E. Harrington, M. J. McGlinchey, Coord. Chem. Rev., 233-4(2002)75; T. Cuenca, P. Royo, Coord. Chem. Rev., 193-5(1999)447-98

【0111】

アレーン類：A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev., 233-4(2002)177; A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev., 203(2000)219; R. D. Pike, D. A. Sweigart, Coord. Chem. Rev., 187(1999)183

【0112】

シクロヘプタトリエニル：M. L. H. Green, D. P. K. Ng, Chem. Rev., 95(1995)439; M. Tamm, B. Dressel, R. Frohlich, J. Org. Chem., 65(2000)6795; M. Tamm, T. Bannenberg, R. Dressel, R. Frohlich, D. Kunz, Organometallics, 20(2001)900; M. Tamm, T. Bannenberg, R. Frohlich, S. Grimme, M. Gerenkamp, Dalton Trans. (2004)482-91; M. Tamm, B. Dressel, T. Lugger, R. Frohlich, S. Grimme, Eur. J. Inorg. Chem. (2003)1088

【0113】

シクロオクタテトラエンジイル：F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, Chem. Rev., 102(2002)1851; P. W. Roesky, Eur. J. Inorg. Chem. (2001)1653

【0114】

アレーン FeCp ：これらは、フェロセンから、アレーン置換、次いで還元により、または $\text{Cp}^R\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ をアレーンと反応させ、次いで還元により構築される：J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, J. Am. Chem. Soc., 103(1981)758-66。他のアレーン遷移金属-金属 Cp 錯体、例えば金属原子 Mn、Co、Ni、Cu、Zn または更には Cr、Mo、W を有するものも、同様に単離しうる。

【0115】

ボレート類

特に、化合物 11～14 および 16 によるボレート類は下記合成法により製造しうるが、例えば他の適切な合成法も各場合に可能である。言うまでもなく、他の三脚型リガンドも所望により類似合成法により得られる：

【0116】

ピラゾールの構築：

合成は、通常、 β -ジケトンとヒドラジンと反応させて行われる：M. B. Smith, J. March, March's Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 5th edition, 1193

【0117】

キレートリガンドの構築：

第一変法によると、合成は、例えば S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 89(1967)3170 で記載されているように、ピラゾールを KBH_4 と反応させることにより行われる。

【0118】

一方、キレートリガンドは、ホウ酸トリメチルエステルおよびグリニャール化合物をイソボロニン酸へ反応させ、次いでそれをピラゾールおよびピラゾレートと反応させることにより、多段階合成プロセスで得られる：F.R.Bean, J.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 54(1932)4415；E.Khotinsky, M. Melamed, Chem. Ber., 42(1909)3090；H.R. Snyder, J. A. Kuck, J.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 60(1938)105；D.L. Reger, M. E. Tarquini, Inorg. Chem., 21(1982)840

【0119】

本発明に従い用いられる金属錯体の構築は、例えば：S.Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 88(1966)1842；C.A. Kilner, E. J. L. McInnes, M. A. Leech, G. S. Beddard, J. A. K. Howard, F. E. Mabbis, D. Collison, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow, Dalton Trans. (2004)236-43；S.Trofimenko: S corpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands, Imperial College Press, London 1999；S.Trofimenko, Chem. Rev., 93(1993)943；S.Trofimenko, Chem. Rev., 72(1972)497；S.Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 89(1967)3170；S.Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 89(1967)6288；A. Paulo, J. D. G. Correia, M. P. C. Campello, I. Santos, Polyhedron, 23(2004)331-60；S.Trofimenko, Polyhedron, 23(2004)197-203で記載されている。

【0120】

ホウ素の代わりに炭素架橋原子を有する対応リガンドは、C.Pettinari, A. Cingolani, G. Lobbia, F. Marchetti, D. Martini, M. Pellei, R. Pettinari, C. Santini, Polyhedron, 23(2004)451-69に従い得られる。

【0121】

2-イミダゾリジンチオンをベースにしたリガンドおよび錯体は、J.K.Voo, C.D. Incarvito, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, C.G. Riordan, Polyhedron, 23(2004)405-12；H.M. Alvarez, J.M. Tanski, D. Rabinovich, Polyhedron, 23(2004)395-403；C.A. Dodds, M. Jagoda, J. Reglinski, M.D. Spicer, Polyhedron, 23(2004)445-50に従い得られる。

【0122】

カルボラン類

カルボラン系の構築には特別な条件を通常要する。一部の例は市販されている。

【0123】

対応合成法は、例えば、R.A. Wiersboeck, M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86(1964)1642-3；J.A. Dupont, M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86(1964)1643；L.J. Todd, A.R. Burke, A.R. Garber, H.T. Silverstein, B.N. Storhoff, Inorg. Chem., 9(1970)2175-9で記載されている。

【0124】

対応金属錯体の合成は、例えば、J. Bould, John D. Kennedy, G. Ferguson, F.T. Deeney, G.M. O' Riordan, T.R. Spalding, Dalton Trans. (2003)4557-64で記載されていた。

【0125】

トリアザシクロアルカン類

窒素原子の置換基は、親物質のトリスアンモニウムブロミドから、アルキル化またはアリール化により単離しうる。次いで、それらは金属前駆体と反応させられる。例えば：R. Zhou, C. Wang, Y. Hu, T.C. Flood, Organometallics, 16(1997)434；L. Wang, C. Wang, R. Bau, T.C. Flood, Organometallics, 15(1996)491；L. Wang, J.R. Sowa Jr., C. Wang, R.S. Lu, P.G. Gasman, T.C. Flood, Organometallics, 15(1996)4240；S.M. Yang, M.C.W. Chan, K.K. Cheung, C.M. Che, S.M. Peng, Organometallics, 16(1997)2819；S.M. Yang, W.C. Cheng, S.M. Peng, K.K. Cheung, C.M. Che, Dalton Trans. (1995)2955；A.L. Gott, P.C. McGowan, T.J. Podesta, C.W. Tate, Inorg. Chim. Acta, 357(2004)689-98参照。

【0126】

三脚型リガンド

三脚型リガンドクラスの化合物もその広い多様性で特徴付けられる。本発明に従い用いられる化合物に関する一部の合成法が、以下で記載されていた：

【0127】

特にカルベンドナー原子を有する、カルベンベースリガンド：H. Nakai, Y. Tang, P. Gantz

el, K. Meyer, *Chem. Comm.* (2003) 24-5; X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(2003)12237-45; U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35(1996)310-2

【0128】

特にNドナー原子を有する、窒素ベースリガンド：T. Ruther, N. Braussaud, K. J. Cavell, *Organometallics*, 20(2001)1247-50; L. Peters, N. Burzlaff, *Polyhedron*, 23(2004)245-51; V. V. Karambelkar, R. C. di Targiani, C. D. Incarvito, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, C. L. Stern, D. P. Goldberg, *Polyhedron*, 23(2004)471-80; D. L. Reger, J. R. Gardiner, M. D. Smith, *Polyhedron*, 23(2004)291-9; M. Scarpellini, J. C. Toledo Jr., A. Neves, J. Ellena, E. E. Castellano, D. W. Franco, *Inorg. Chim. Acta*, 357(2004)707-15

【0129】

特にPドナー原子を有する、リンベースリガンド：H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Rev.*, 94(1994)1239; B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 127(1994)501; H. Heide1, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 127(1994)501; H. Heide1, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 128(1995)293; S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 129(1996)745; J. C. Thomas, J. C. Peters, *Polyhedron*, 23(2004)489-97

【0130】

特にSドナー原子を有する、イオウベースリガンド：H. M. Alvarez, J. M. Tanski, D. Rabinovich, *Polyhedron*, 23(2004)395-403

【0131】

本発明に従い用いるメタロトリホスリガンドの製造は：O. Kuhl, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron*, 20(2001)2171-7; G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. C. Zonneville, *Organometallics*, 7(1988)1967; S. M. Baxter, G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(1988)4231で記載されていた。

【0132】

フラーレン類

一般的に、シクロペンタジエニルリガンドと同様に行えるが、それに限定されない。この目的のため、金属化種が金属前駆体と反応させる。例えば：L. A. Rivera-Rivera, G. Crespo-Roman, D. Acevedo-Acevedo, Y. Ocasio-Delgado, J. E. Cortes-Figueroa, *Inorg. Chim. Acta*, 357(2004)881-7参照。

【0133】

ハサミ型リガンド

本発明の金属錯体で用いるハサミ型リガンドの合成に関しては、例えば：A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, 617-8(2001)546-60参照。

【0134】

カルベンベースハサミ型リガンド：該リガンド系は2, 6-ジプロモピリジンおよびN-置換イミダゾールから高温合成により合成しうる：R. S. Simons, P. Custer, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics*, 22(2003)1979-82; J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, 21(2002)700; M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics*, 22(2003)1110-4; A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *Dalton Trans.* (2000)4499; A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* (2003)1009-15

【0135】

特にPドナー原子を有する、リンベースハサミ型リガンドは、例えばW. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. (A)* (1971)2184; L. Barloy, S. Y. Ku, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fisher, *Polyhedron*, 16(1997)291; B. D. Steffey, A. Miedamer, M. L. Maciejewski-Farmer, P. R. Bernatis, A. M. Herring, V. S. Allured, V. Caperos, D. L. DuBois, *Organometallics*, 13(1994)4844; C. Hahn, A. Vitagliano, F. Giordano, R. Taube, *Organometallics*, 17(1998)2060; G. Vasapollo, C.

F.Nobile, A.Sacco, J.Organomet.Chem., 296(1985)435-41 ; G.Jin, H.M.Lee, I.D.William, J.Organomet.Chem., 534(1997)173 ; G.Jin, H.M.Lee, H.P.Xin, I.D.William, Organometallics, 15(1996)5453 ; T.Karlen, P.Dani, D.M.Grove, P.Steenwinkel, G.Van Koten, Organometallics, 15(1996)5687に従い、二級ホスファニドとの塩複分解により、 α , α' -キシレン-またはルチジンジハライドから単離しうる。

【0136】

二座リガンド

本発明に従い用いうる、カルベンドナー原子を有したビスカルベン類は、M.Poyatos, M.Sanau, E.Peris, Inorg.Chem., 42(2003)2572-6に従い製造しうる。合成は既に上記された文献の引用どおりである。

【0137】

単座リガンド

合成は既に上記された文献の引用どおりである。この種のリガンドは、一部の場合で、市販されている。

【0138】

マトリックス材料

本発明において、電子輸送材料のような有機半導体用に適したn-ドーパント、例えば、OLED、電界効果トランジスターまたは有機太陽電池のような光電子機器を含めた電子機器で通常用いられるものが記載されている。半導体は、好ましくは、本質的に電子伝導性である。

【0139】

マトリックス材料は、部分的に(>10または>25重量%)または実質的に(>50重量%または>75重量%)または完全に金属フタロシアニン錯体、Buckminsterフラーレン、所望によりボルフィリン錯体、特に金属ボルフィリン錯体、オリゴチオフェン、オリゴフェニル、オリゴフェニレン、ビニレンまたはオリゴフルオレン化合物からなり、オリゴマーは、好ましくは、2~500またはそれ以上、好ましくは2~100または2~50または2~10のモノマー単位を含んでなる。オリゴマーは、>4、>6または>10またはそれ以上のモノマー単位、特に上記範囲で、即ち、例えば4または6~10のモノマー単位、6または10~100のモノマー単位または10~500のモノマー単位も含んでよい。モノマーまたはオリゴマーは置換されてもまたは非置換でもよく、上記オリゴマーからのブロックまたは混合ポリマーも存在してよい。マトリックスは、標準ポリマー層の場合のように、様々な鎖長のオリゴマーの混合物でもよい。

【0140】

マトリックス材料は、トリアリールアミン単位の化合物でも、またはスピロビフルオレン化合物でもよい。上記のマトリックス材料は、互いに組み合わせて、所望により他のマトリックス材料と組み合わせて存在してもよい。マトリックス材料は、減少したイオン化エネルギーを有する、またはマトリックス材料のイオン化エネルギーを減少させる、アルキルまたはアルコキシ残基のような電子押出置換基を有してもよい。

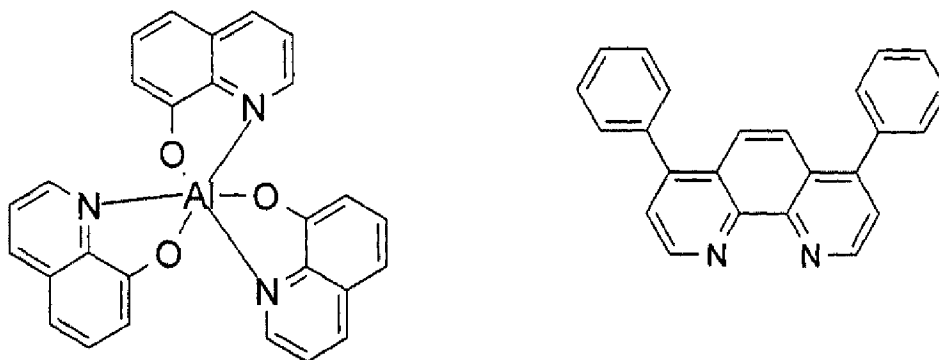
【0141】

マトリックス材料として用いられる金属フタロシアニン錯体またはボルフィリン錯体は、主族またはB族からの金属原子を有しうる。金属原子Meは各場合において4、5または6重に配位し、例えばオキソ(Me=O)、ジオキソ(O=Me=O)、イミン、ジイミン、ヒドロキソ、ジヒドロキソ、アミノまたはジアミノ錯体の形で存在しうるが、それらに限定されない。フタロシアニン錯体またはボルフィリン錯体は各場合において部分的に水素添加されてもよいが、メソメリー環系であれば、好ましいことに該プロセスで妨害されることはない。中心原子として、フタロシアニン錯体は、例えばマグネシウム、亜鉛、鉄、ニッケル、コバルト、マグネシウム、銅またはバナジウム酸化物(=VO)を含有しうる。同一または他の金属原子、またはオキソ金属原子が、ボルフィリン錯体の場合に存在してもよい。

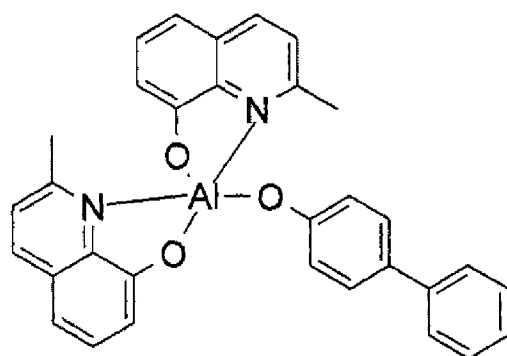
【0142】

以下のものも、n - ドープ可能なマトリックス材料として用いる：キノリナト錯体、例えばアルミニウムまたは主族からの他の金属のもの；キノリナトリガンドが置換されていることも可能である。特に、マトリックス材料はトリス（8 - ヒドロキシキノリナト）アルミニウムである。O および／またはNドナー原子を有する他のアルミニウム錯体も、所望により用いる。

【化16】



【化17】



ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラト） - 4 - （フェニルフェノラト）アルミニウム(III)

【0143】

キノリナト錯体は例えば1、2または3つのキノリナトリガンドを含有してもよく、例えば上記A1錯体のように、他のリガンドは好ましくはOおよび／またはNドナー原子で中心原子へ錯化している。

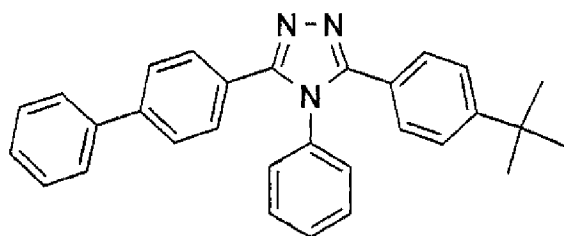
【0144】

フェナントロリン類も、置換されてまたは非置換で、特にアリール置換、例えばフェニルまたはナフチル置換されて、マトリックス材料として用いる。特に、Bphenがマトリックス材料として用いる。

【0145】

ヘテロ芳香族化合物、例えば、特にトリアゾール類、所望によりピロール類、イミダゾール類、トリアゾール類、ピリジン類、ピリミジン類、ピリダジン類なども、マトリックス材料として用いる。ヘテロ芳香族化合物は、好ましくは置換され、特にアリール置換、例えばフェニルまたはナフチル置換されている。特に、下記のトリアゾールがマトリックス材料として用いる。

【化18】



3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-tert-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール

$C_{30}H_{27}N_3$

【0146】

用いられるマトリックス材料は、好ましくは、金属フタロシアニン錯体、特にZnPc、ポルフィリン錯体またはBuckminsterフラーレン、特にフラーレンC₆₀から完全になる。

【0147】

言うまでもなく、上記のマトリックス材料は、本発明の関係で、互いにまたは他の材料と混合して用いてもよい。言うまでもなく、他の適切な有機マトリックス材料も、それらが半導性を有していれば用いる。

【0148】

ドーピング濃度

本発明は更に、n-ドーパントとして本発明の金属錯体を含む有機半導体に関する。ドーパントは、好ましくは、マトリックス分子またはポリマーマトリックス分子のモノマー単位に対して $\leq 1:1$ のドーピング濃度で、好ましくは1:2以下、特に好ましくは1:5以下または1:10以下のドーピング濃度で存在している。ドーピング濃度は、1:1~1:100,000以下の範囲内、特に1:5~10,000または1:10~1,000の範囲内、例えば1:10~1:100または1:25~1:50の範囲内であるが、それに限定されない。

【0149】

ドーピングの実施

本発明に従い用いられるn-ドーパントでの各マトリックス材料のドーピングは、下記プロセスの1つまたは組合せにより行える：

- マトリックス材料用の原料およびドーパント用の原料で真空中混合蒸発させる
- 基板へマトリックス材料およびn-ドーパントを連続付着させ、次いで、特に熱処理により、ドーパントを内部拡散させる
- n-ドーパントの溶液を用いてマトリックス層にドーピングし、次いで、特に熱処理により、溶媒を蒸発させる
- 表面へ塗布されたドーパントの層によりマトリックス材料の層に表面ドーピングする
- マトリックス分子およびドーパントの溶液を調製し、次いで溶媒の蒸発または脱水のような常法によりこの溶液の層を作製する

【0150】

ドーピングは、所望により、前駆化合物からドーパントを蒸発させる形をとってもよく、これはドーパントが加熱および/または照射されたときに放出される。前駆化合物として、ドーパントが放出されたときにCO、窒素などを開裂するカルボニル化合物、二窒素化合物などを用いることが各場合に可能であるが、塩、例えばハライドなどのような他の適切な前駆体も用いる。照射は、各場合に電磁線、特に可視光、UV光またはIR光、例えばレーザー光により、または他のタイプの光線により行える。照射は蒸発に必要な熱を実質的にすべて発することができ、例えば、励起状態へ移すことで、錯体の解離により化合物の蒸発を促すために、化合物、前駆体または化合物錯体、例えば電荷移動錯体の特定帯域へ選択的照射することも可能である。しかしながら、解離せずに所定条件下で蒸発

なく、ドーピングを行うために適した他のプロセスも用いる。

【0151】

様々な用途に適した、本発明による有機半導体のn-ドーパ層は、こうして作製しうる。

【0152】

半導層

本発明に従い用いられる金属錯体で、所望により形状が直線的でもよい半導層、例えば導電路、接点などが作製しうる。金属錯体は、この場合に、マトリックス材料として作用しうる他の化合物と一緒に、n-ドーパントとして用いられ、ドーピング比は1:1以下である。本発明に従い用いられる金属錯体は、各場合に他の化合物または成分と共に、但し高割合で、金属錯体:化合物の比率が $>1:1$ の比率、例えば $\geq 2:1$ 、 $\geq 5:1$ 、 $\geq 10:1$ または $\geq 20:1$ またはそれ以上の比率となるように存在しうる。他の成分は、各場合において、ドーパ層を作製する際にマトリックス材料として用いうる種類の一つでもよいが、これに限定されない。本発明に従い用いられる金属錯体は、所望により、実質的に純粋な形で、例えば純粋層の形で存在してもよい。

【0153】

本発明の金属錯体を含有したまたは該金属錯体から実質的もしくは完全になる部分は、特に、有機半導体および/または無機半導体と導電的に接触してよい;例えば、この種の基板上にそれが配置しうる。

【0154】

本発明によると、上記の金属錯体は、例えば $\leq 1:1$ または $\leq 1:2$ の比率で、または先に説明されたように、好ましくはn-ドーパントとして用いられる。本発明に従いn-ドーパントとして金属錯体を用いられると、例えば、フラーレン C_{60} がマトリックスとして用いられる場合には、室温で $10^{-5} S/cm$ 以上、例えば $10^{-3} S/cm$ 以上の範囲内、例えば $10^{-1} S/cm$ の導電率を有する半導層を得ることが可能である。フタロシアニン亜鉛がマトリックスとして用いられた場合には、 $10^{-8} S/cm$ より高い導電率、例えば $10^{-6} S/cm$ が得られる。これまでは、有機ドナーでこのマトリックスにドーパすることは不可能であったが、それはマトリックスの還元電位が低すぎたからである。他方、未ドーパフタロシアニン亜鉛の導電率は最大で $10^{-10} S/cm$ である。

【0155】

言うまでもなく、本発明の金属錯体による層または構造は、各場合において、この種の1種以上の異なる錯体を含有してもよい。

【0156】

電子機器

特に層または電線路の形で配置しうる、n-ドーパ有機半導体を製造する上で、本発明の有機化合物を用いると、それらを含有した様々な電子機器がn-ドーパ有機半導体層で製造されうするため、これも本発明に包含される。本発明の目的のため、“電子機器”という用語は光電子機器も含んでいる。本発明の化合物によると、機器の電気機能的に有効な面の電気特性、例えばその導電性、発光特性などが、有利に変更させうる。n-ドーパントとして本発明の金属錯体を用いると、例えば、ドーパ層の導電性および/またはドーパ層への接点の荷電キャリアの注入を改善することが可能である。

【0157】

本発明には、特に有機発光ダイオード(OLED)、有機太陽電池、有機ダイオード、とりわけ高い整流比、例えば $10^3 \sim 10^7$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^7$ または $10^5 \sim 10^7$ を有するもの、および本発明の中性金属錯体を用いて製造される有機電界効果トランジスターを包含する。

【0158】

電子機器では、有機マトリックス材料をベースにした、本発明によるn-ドーパ層が、以下の層構造で存在しうるが、例えば、個別層の基材またはマトリックス材料は好ましくは各場合において有機である:

M - i - n : M層が金属ベース接点を形成し、例えばITO、Au、Ag、Alなどである、金属 - アイソレーター - n - ドープ半導体。トップ接点はn - ドープ層とオーム接点を形成し、例えばAlからなる。“i”層は未ドープ層を表わす。

【0159】

n - i - M : M - i - n構造に関して記載されたことが当てはまる；しかしながら、後者との差異は、オーム接点が基板上に設けられていることである。

【0160】

p - i - n : p - ドープ半導体 - アイソレーター - n - ドープ半導体；

n - i - p : n - ドープ半導体 - アイソレーター - p - ドープ半導体；“i”も同じく未ドープ層であり、“p”はp - ドープ層である。接点材料はここではホール注入性である - この場合には、ITOまたはAuの層または接点が、例えばp側に設けられる - または電子注入性である - この場合には、ITO、AlまたはAgの層または接点がn側に設けられる。

【0161】

上記の構造において、i層は必要であれば省略してもよく、その結果としてp - nまたはn - p転移の層連続が得られる。

【0162】

しかしながら、本発明のドーパントの使用は上記の態様に限定されない；特に、層構造は追加の適切な層を導入することにより補充または修正しうる。特に、この種の層連続のOLEDは、各場合において、本発明のn - ドーパントを用いて、特にp - i - n構造またはそれと逆のもので構築されうる。

【0163】

本発明のn - ドーパントの助けで、特に金属 - アイソレーター - n - ドープ半導体タイプ(m - i - n) - または所望によりp - i - nタイプ - の有機ダイオードが、例えばフタロシアニン亜鉛をベースとして、製造しうる。これらのダイオードは 10^5 以上の整流比を示す。加えて、本発明のドーパントを用いると、p - n転移の電子機器が製造され、その際に各場合においてn - ドープ側と同様の半導体がpで用いられ(ホモ - p - n転移)、本発明による金属錯体がn - ドープ半導体に用いられる。この種の部品も本発明に包含される。

【0164】

金属錯体は電子機器で本発明に従い用いられるが、層、導電路、ポイント接点などでも、後者が他の部品に勝るならば、例えば純粋または実質的に純粋な形で注入層として用いられる。

【0165】

実施態様

本発明による電子に富む中性金属錯体が提供されるが、ここで金属錯体は各場合において例えば以下である：

MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、M - (ターピリジン)；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 $M_2 h p p_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWであり、互いに同一であるかまたは互いに異なる、C1～C10のアルキルを各場合に有する、 M_2 (アルキルCOO) $_4$ F；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 (グアニジネート) $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 (ホルムアミジネート) $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 (カルボキシレート) $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 (ハライド) $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル) - M；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、ベンゼン - M - (η^5 -シクロペンタジエニル)；リガンドが化合物20～37のうち1つであり、E = - C -、- Ge - または - Si - で、少なくとも1つのR、2以上または

全部のRが好ましくは各場合に水素、メチルまたはエチルである、Fe(リガンド)₂。Feの代わりに、中心原子は特に各場合でCr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWでもよい。加えて、化合物21、22、23、24が特に用いられ、ここでRは水素またはメチルである。Eはこの場合で特に-C-または-Ge-であり、その結果として対応ビスカルベンリガンドまたはビスゲルミレンリガンドが存在する。言うまでもなく、所望によりリガンドの水素原子のうち1以上は、アルキル残基を含めた他の残基で置き換えてもよい。

【0166】

例えば、化合物11～14、16のうち1つによる金属錯体が製造されることも可能であり、ここでRおよびR'は各場合にメチルで、Eは各場合にSである。中心原子はFeである。一方、中心原子は各場合においてCr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである。

【0167】

製造されると、金属錯体はマトリックス材料と同時に蒸発される。本態様によると、マトリックス材料は各場合においてフタロシアニン亜鉛またはフラーレンC₆₀である。真空蒸発ユニットで基板へ付着される層が1:10のn-ドーパント対マトリックス材料のドーピング比を有するように、n-ドーパントおよびマトリックス材料が蒸発させられる。

【0168】

本発明のn-ドーパントで各場合にドーパされた有機半導体の層は、ガラス基板上に配置されたITO層(酸化インジウムスズ)へ適用される。本発明のn-ドーパ有機半導体層が適用された後、有機発光ダイオードを製造するために、例えば適切な金属の蒸着により、金属カソードが適用される。言うまでもなく、有機発光ダイオードはいわゆる逆転層構造を有してもよく、層の順序は：ガラス基板-金属カソード-n-ドーパ有機層-透明導電トップ層(例えばITO)である。言うまでもなく、具体的用途に応じて、別な層が上記の個別層の間に設けられてもよい。

【実施例】

【0169】

例1:

中性コバルト錯体 コバルト-ビス(フェニレン-1-イル-2,6-ジピリジル)(リガンド:化合物29)を常法で製造した。

【0170】

中性錯体を保護ガス下でアンフル中に密封した。次いで酸素を除去しながら、蒸発源をこの材料で満たした。ドーパント:マトリックス材料ドーピング比1:10のドーパ層を、マトリックス材料としてZnPcで、マトリックスおよびドーパントの混合蒸発により作製した。こうしてドーパされたZnPc層を有する薄膜電界効果トランジスターでは、正ゲート電圧でソースドレイン電流の増加がみられた。これは、ZnPc層で、主用電荷キャリアとして電子の存在を証明している。こうして、それが確かにn-ドーパ半導体であることが示された。

【0171】

同じことが、必要な変更を加えた上で、ルテニウム錯体 Ru-ビス(ピリジン-2,6-ジ(1H2H-N-イミダゾリル))(リガンド:E=-C-の化合物23)にも当てはまる。

【0172】

例2:

亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の層を金属錯体[Cr₂(hpp)₄]でドーパした。ドーパ層を高真空下でZnPcマトリックスおよびドーパントCr₂(hpp)₄の混合蒸発により作製した。マトリックス中ドーパントの濃度は1.9mol%であった。ドーパントの昇華温度は160℃であった。ドーパ層は4×10⁻⁶ S/cmの高導電率を示した。70℃で該層を硬化させることにより、導電率を6×10⁻⁵ S/cmに上げる

ことができた。その導電率の活性化エネルギーは0.27 eVであった。

【0173】

例3：

フラーレンC₆₀の層を金属錯体コバルトセンでドーピングした。まず最初に、フラーレンの純粋層を高真空中で昇華により作製した。その層は 1×10^{-7} S/cmの低導電率を有していた。次いで、ドーピング層を容器へ入れたが、そこにはコバルトセンで満たされた蒸発器が存在していた。容器を窒素で満たした。コバルトセンをその容器中で加熱して昇華させた。フラーレン層の表面上に付着したコバルトセンは、そこで薄い高ドーピング層の形成に至った。該層で測定されたクロス電流は、該プロセスで3桁の大きさに増加した。したがって、高ドーピング層の導電率は少なくとも 1×10^{-4} S/cmであった。次いで、こうしてドーピングされたフラーレン層を真空室へ戻した。そこでも、少なくとも 2×10^{-5} S/cmの高導電率が測定され続けた。こうして、観察された導電率の増加が確かにフラーレンのドーピングのせいであることが証明されたが、それは形成された純粋な中性コバルトセンの層が高真空中でそれらの蒸気圧のせいでは不安定なためである。

【手続補正書】

【提出日】平成18年9月28日(2006.9.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属錯体が有機半導体マトリックス材料へのn-ドーパントとなる、電気特性を変えるために有機半導体マトリックス材料にドーピングするためのドーパントとしての金属錯体の使用、または電気機能的に有効な部分が金属錯体を含有した電子機器を製造するための金属錯体の使用であって、

金属錯体が中性で電子に富む金属錯体であることを特徴とする使用。

【請求項2】

中心原子が中性または荷電遷移金属原子である、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

錯体の少なくとも1つの中心原子が16以上の価電子の形式数を有し、および/または錯体が多核で、錯体の2金属中心原子間で少なくとも1つの金属-金属結合を有している、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】

中心原子に結合するリガンドの少なくとも1つのドナー原子が、六員環の成分としての芳香族窒素原子とは異なる、請求項1～3のいずれか一項に記載の使用。

【請求項5】

中心原子に結合するドナー原子のうち少なくとも1つ、それ以上または全部が、B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、S、Se、Teからなる群より選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項6】

少なくとも1つのリガンドが中心原子と π 錯体を形成している、請求項1～5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項7】

金属錯体が多核金属錯体であり、そこでは、リガンドの少なくとも1つ、それ以上または全部が、各場合において、少なくとも2つの金属中心原子に配位している、請求項1～6のいずれか一項に記載の使用。

【請求項8】

錯体のリガンドの少なくとも1つまたは全部が、ハライド類、カルボキシレート類、ホルムアミジネート類、ピリミド・ピリミジン類、h p pおよびグアニジネート類の群から選択される、請求項1〜7のいずれか一項に記載の使用。

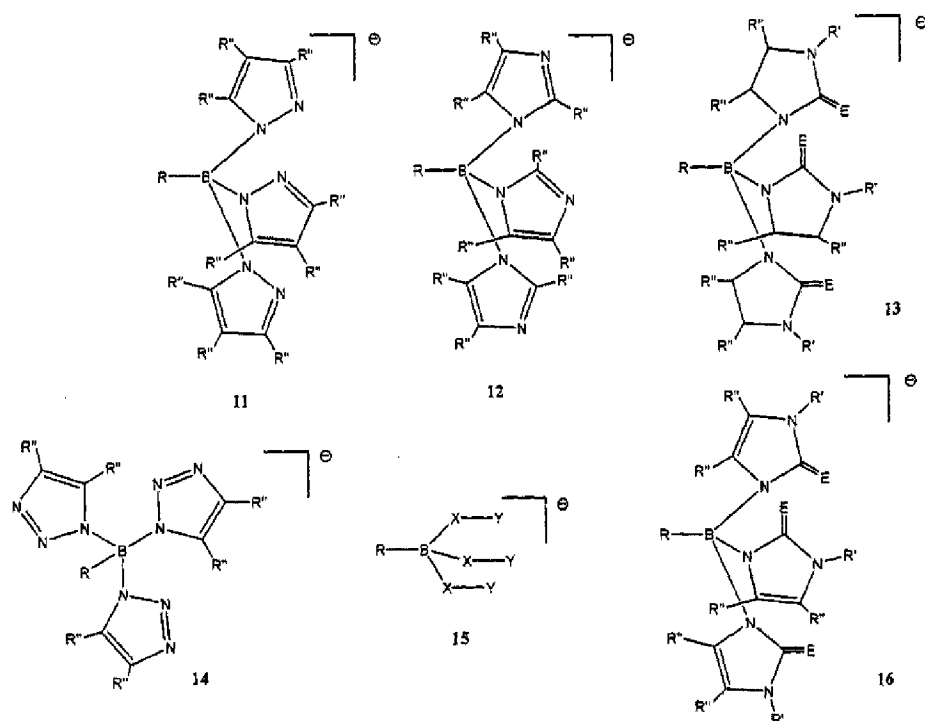
【請求項9】

少なくとも1つのリガンドが、ボレート類、カルボラン類、トリアザシクロアルカン類、トリアザシクロアルケン類、ピロール類、チオフェン類、ピラゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、オキサゾール類またはフラレン類の化合物の群に属する、請求項1〜8のいずれか一項に記載の使用。

【請求項10】

少なくとも1つのボレートリガンドが下記化合物11、12、13、14、16のうち1つであり、ここでR、R' およびR'' が、互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、R、R' およびR'' が各場合において同一でもまたは異なってもよく、Eが少なくとも二価の原子または原子団である：

【化1】



請求項9に記載の使用。

【請求項11】

少なくとも1つの金属中心原子に結合している少なくとも1つのドナー原子が、カルバニオン・炭素原子、またはリガンドに関しては、C（カルペン）、Si（シリレン）、Ge（ゲルミレン）、Sn、Pbの群から選択される形式上二価の原子である、請求項1〜10のいずれか一項に記載の使用。

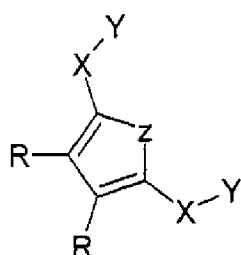
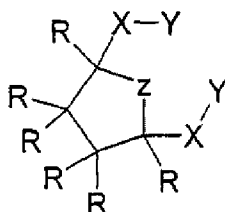
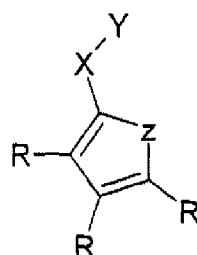
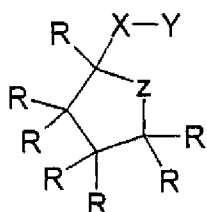
【請求項12】

各場合に芳香または非芳香環の成分であり、ドナー原子を有する環がN、P、As、S、SeまたはTeである別のヘテロ原子を有した、カルバニオン・炭素原子として、またはリガンドに関しては、C（カルペン）、Si（シリレン）、Ge（ゲルミレン）の群から選択される形式上二価の原子として、少なくとも1つの金属中心原子に結合した少なくとも1つまたは2つのドナー原子を、リガンドが有している、請求項11に記載の使用。

【請求項13】

少なくとも1つのリガンドが、式27、27a、28、28a、45、45a、46または46aの化合物である：

【化2】

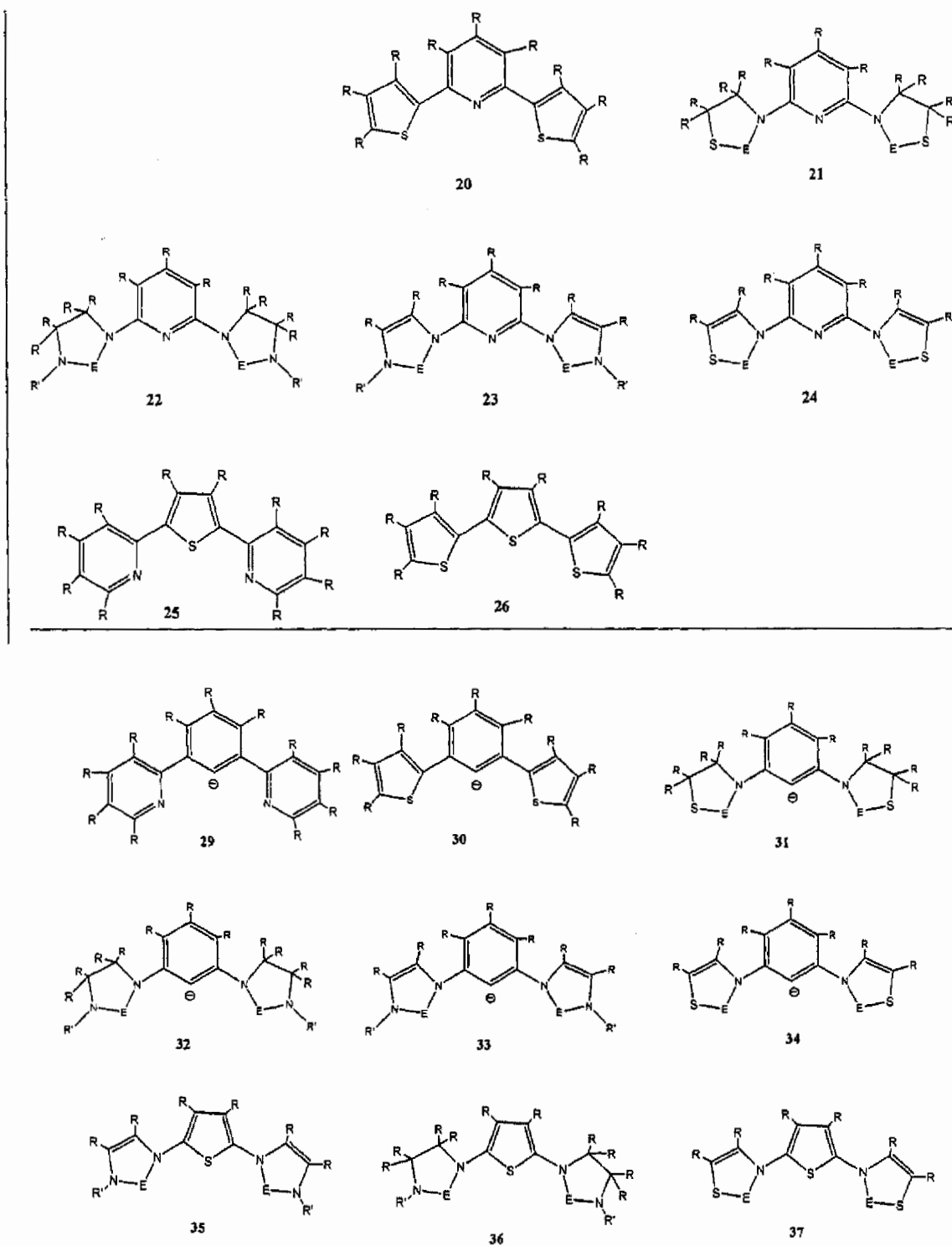
**27a****28a****45a****46a**

上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、Xは少なくとも二価の原子または原子団であり、ここで1または2つのXは所望により欠いてもよく、ZおよびYは各場合にドナーとして作用しうる炭素またはヘテロ原子であり、ここでZおよびYと2つのY原子は各場合において互いに同一でもまたは互いに異なってもよい、請求項1～12のいずれか一項に記載の使用。

【請求項14】

少なくとも1つのリガンドが、下記化合物20～26、29～37のうち1つである：

【化3】

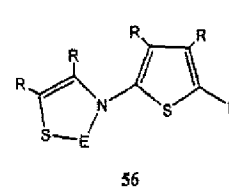
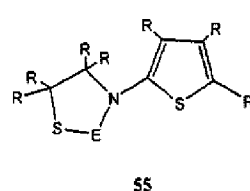
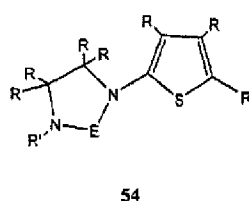
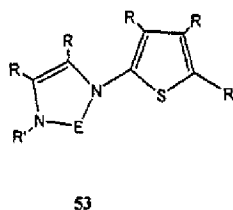
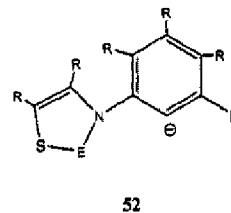
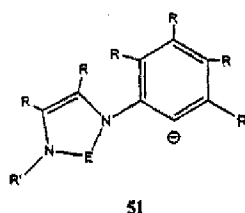
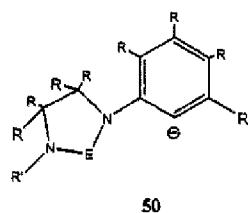
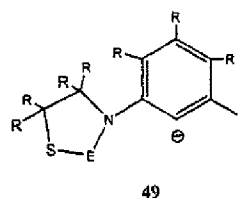
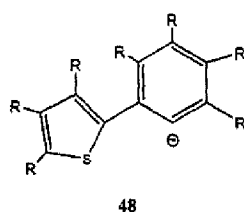
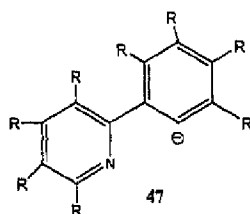
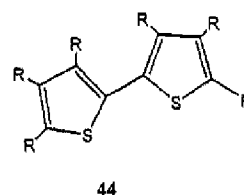
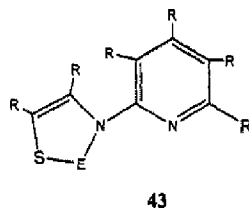
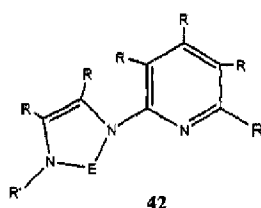
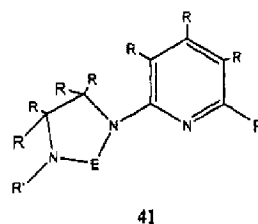
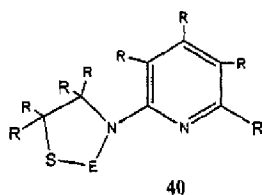
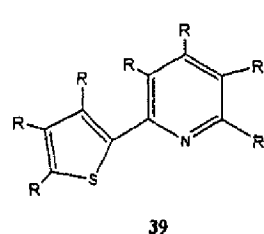


上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、EはグループC、Si、Ge、Sn、Pbから選択される原子であり、各場合にP、AsまたはSbが、互いに独立して、Nの代わりに存在してもよく、SeまたはTeが、各場合に互いに独立して、Sの代わりに存在してもよい、請求項1～13のいずれか一項に記載の使用。

【請求項15】

少なくとも1つのリガンドが、下記化合物39～44、47～56のうち1つである：

【化4】



上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、RおよびR'は同一でもまたは異なってもよく、EはC、Si、Ge、Sn、Pbの群から選択される原子であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、各場合に互いに独立して、P、AsまたはSbがNの代わりに存在してもよく、SeまたはTeが、各場合に互いに独立して、Sの代わりに存在してもよい、請求項1～14のいずれか一項に記載の使用。

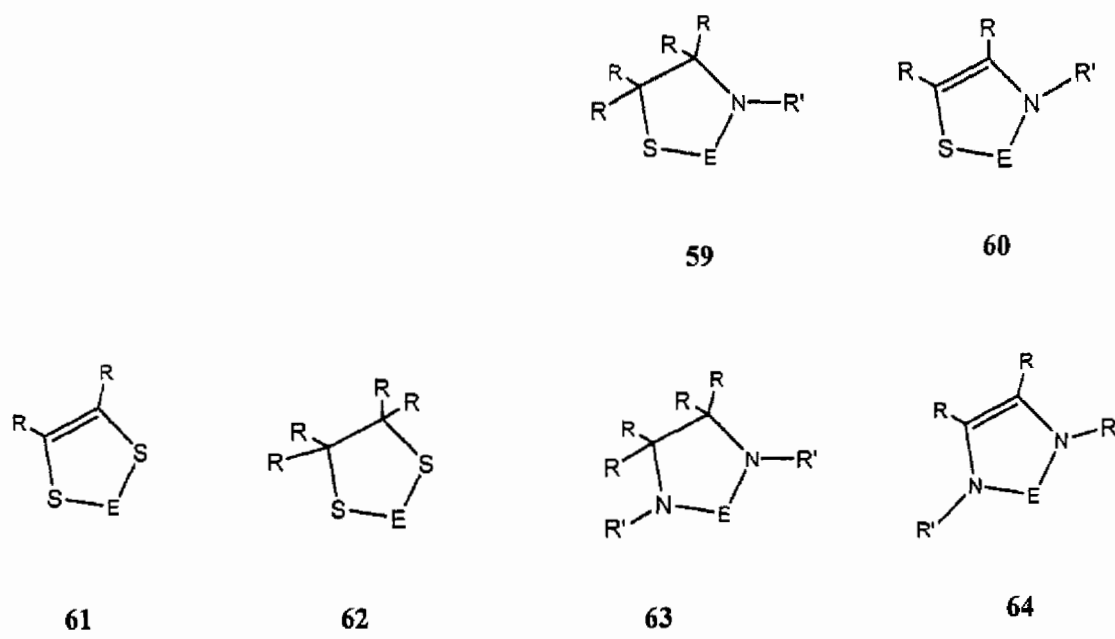
【請求項16】

EがC（カルベン）、Si（シリレン）、Ge（ゲルミレン）の群から選択される、請求項14または15に記載の使用。

【請求項17】

少なくとも1つのリガンドが、下記化合物59～64のうち1つである：

【化5】



上記において、Rは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、EはC、Si、Ge、Sn、Pbの群から選択される原子であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、各場合にP、AsまたはSbが、各場合に互いに独立して、Nの代わりに存在してもよく、SeまたはTeが、各場合に互いに独立して、Sの代わりに存在してもよい、請求項1～16のいずれか一項に記載の使用。

【請求項18】

少なくとも1つのリガンドが化合物19、38、57または58のうち1つであり、ここでRは、各場合に互いに独立して、水素を含むいずれかの置換基であり、Xはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、各場合にP、AsまたはSbが、各場合に互いに独立して、Nの代わりに用いられてもよい、請求項1～17のいずれか一項に記載の使用。

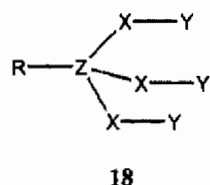
【請求項19】

ドナー原子を有する環のうち少なくとも1つ、それ以上または全部が、 C_{2-20} の置換または非置換アルキル置換基を少なくとも1以上有している、請求項1～18のいずれか一項に記載の使用。

【請求項20】

少なくとも1つのリガンドが、下記一般構造を有する三脚型リガンドである：

【化6】



上記において、RはHを含むいずれかの置換基であり、ここでRは構造配列 - X - Yと同一でもよく、Xはヘテロ原子含有または非含有の少なくとも二価の原子または原子団を表わし、ここでXは各場合に同一でもまたは異なってもよく、Yはドナーとして作用しうるヘテロ原子または炭素原子であり、ここでYは同一でもまたは異なってもよく、環の一部でもよく、ここでZは、三脚型リガンドの中心原子として、金属原子を含むいずれかの原子である、請求項1～19のいずれか一項に記載の使用。

載の使用。

【請求項22】

錯体が：MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 $M_2 h p p_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWであり、互いに同一であるかまたは互いに異なる、C1～C10のアルキルを各場合に有する、 M_2 （アルキルCOO） $_4$ F；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （グアニジネート） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （ホルムアミジネート） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （カルボキシレート） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、 M_2 （ハライド） $_4$ ；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）M；MがCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、MoまたはWである、ベンゼン-M-（ η^5 -シクロペンタジエニル）であり、所望によりリガンドの水素原子のうち1以上が、アルキル残基を含めた他の残基で置き換えうる、請求項1～21のいずれか一項に記載の使用。

【請求項23】

金属錯体が気相中で6 eV未満のイオン化電位を有するか、または金属錯体が ≤ -0.09 Vのフェロセン／フェロセニウム（Fe／Fe⁺）に対する酸化電位（E_{1/2}）_{ox}を有している、請求項1～22のいずれか一項に記載の使用。

【請求項24】

基板に配置された電気接触層または電線路の形をとる、請求項1～23に記載された金属錯体を用いて製造された半導体。

【請求項25】

請求項1～23のいずれか一項に記載された1種以上の中性金属錯体が、n-ドーパントとして用いられることで特徴付けられる、少なくとも1種の有機マトリックス化合物およびn-ドーパントを含有した有機半導体。

【請求項26】

ドーパント対マトリックス分子のモルドーピング比またはドーパント対ポリマーマトリックス分子のモノマー単位のドーピング比が、1：1～1：100、000である、請求項25に記載の有機半導体。

【請求項27】

請求項1～23のいずれか一項に記載された少なくとも1種以上の中性金属錯体が、n-ドーパントとして用いられることで特徴付けられる、有機マトリックス分子およびn-ドーパントを含有した有機半導体の製造方法。

【請求項28】

電氣的に有効な部分が、請求項1～23のいずれか一項に記載された中性金属錯体のうち少なくとも1種以上を用いて製造されることで特徴付けられる、電気機能的に有効な部分を有する電子機器。

【請求項29】

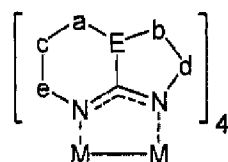
電氣的に有効な部分が、請求項1～23のいずれか一項に記載された中性金属錯体のうち少なくとも1種以上を用いて、半導体マトリックス材料の電気特性を変えるために、少なくとも1種のn-ドーパントでドーパされた有機半導体マトリックス材料を有していることで特徴付けられる、請求項28に記載の電子機器。

【請求項30】

請求項1～23のいずれか一項に記載された少なくとも1種以上の中性金属錯体でドーパされた半導体有機材料が、電子機器の電氣的有効部分を構成している、有機発光ダイオード（OLED）、光電池、有機太陽電池、有機ダイオードまたは有機電界効果トランジスターの形をとる、請求項29または30に記載の電子機器。

【請求項31】

【化7】



タイプ65a

上記において

- 構造要素a～eは：a = -CR₁R₂ -, b = -CR₃R₄ -, c = -CR₅R₆ -, d = -CR₇R₈ - および e = -CR₉R₁₀ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀ = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- 所望により、a または b または e または d は NR でもよい；R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- c において、C は Si で置き換えられる、

- 式中、結合 b - d および c - e または b - d および a - c は、同時にまたは互いに独立して、不飽和でもよい、

- 式中、結合 b - d、a - c および c - e は、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 式中、結合 b - d、a - c および c - e は、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、

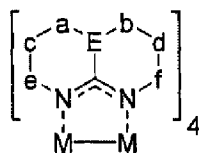
- 式中、原子 E は、好ましくはグループ N、P、As、Sb から選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属 M は遷移金属、好ましくは W または Mo である；

【化8】



タイプ65b

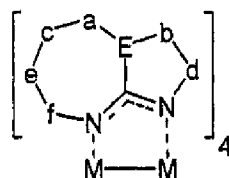
上記において

- 構造要素 a～f は：a = -CR₁R₂ -, b = -CR₃R₄ -, c = -CR₅R₆ -, d = -CR₇R₈ -, e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここで R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、水素、C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

および $R_{12} = H$ の構造65bはこれから除外される、または

- 構造要素cおよび/またはdにおいて、CはSiで置き換える、または
- 所望により、aまたはbまたはeまたはfはNRでもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または
- 所望により、aおよびfまたはbおよびeはNRでもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、
- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、但し同時にa - cおよびc - e、同時にb - dおよびd - fであることはないが、不飽和でもよい、
- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または
- 式中、結合a - c、b - d、c - eおよびd - fは、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、
- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、
- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または
- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、
- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【化9】

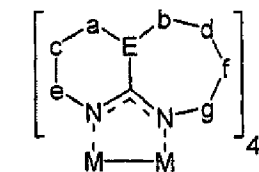


タイプ65c

上記において

- 構造要素a～fは: a = -CR₁R₂ -, b = -CR₃R₄ -, c = -CR₅R₆ -, d = -CR₇R₈ -, e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、同時にまたは互いに独立して、H、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または
- c または e において、CはSiで置き換える、または
- 所望により、a または b または d または f はNRでもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または
- 所望により、a および d または b および f はNRでもよい: $R = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルケニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、
- 式中、結合a - c、c - e、e - f および b - d は、但し同時にa - c、c - e および e - f、同時にa - c および c - e、同時にc - e および e - f であることはないが、

- P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または
- 結合a - c、c - e、e - fおよびb - dは、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、
 - 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、
 - 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または
 - 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、
 - 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；または
- 【化10】



タイプ65d

上記において

- 構造要素a～gは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ -、f = -CR₁₁R₁₂ - および g = -CR₁₃R₁₄ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ および R₁₄ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁、R₁₃ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂、R₁₄ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- c、d および f において、但し同時に d および f であることはないが、C は Si で置き換えうる、または

- 所望により、a または b または e または g は NR でもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および g または b および e は NR でもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、但し同時に a - c および c - e、同時に b - d、d - f および f - g、同時に b - d および d - f、同時に d - f および f - g であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよい、

- 式中、原子 E は、好ましくはグループ N、P、As、Sb から選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；
の群から選択される構造を有している、有機半導体マトリックス材料にドーピングするための化合物。

【請求項32】

(a) 有機溶媒中、還元剤の存在下で、中心原子Mの無機金属塩を請求項38に記載されたリガンドの遊離塩基と反応させ、加熱還流し；

(b) 反応および乾燥後に得られた化合物生成物を単離する；
ステップからなる、請求項31に記載された化合物の製造方法。

【請求項33】

溶媒が、エーテル、芳香族溶媒またはそれらの混合液である、請求項32に記載の方法。

【請求項34】

エーテルが、ジアルキルエーテル、環状エーテル、環状および／または開鎖ポリエーテルである、請求項33に記載の方法。

【請求項35】

還元剤が塩基金属である、請求項32～34のいずれか一項に記載の方法。

【請求項36】

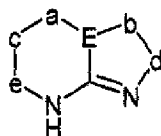
塩基金属がナトリウム、カリウムおよび／またはセシウムである、請求項35に記載の方法。

【請求項37】

単離が、結晶化、沈殿および／または昇華により行われる、請求項32～36のいずれか一項に記載の方法。

【請求項38】

【化11】



タイプ65a'

上記において

- 構造要素a～eは：a = -CR₁R₂-、b = -CR₃R₄-、c = -CR₅R₆-、d = -CR₇R₈- および e = -CR₉R₁₀- を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀ = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR；ここでR₁～R₁₀ = H の構造65a' はこれから除外され、R₁ および R₂ = アリールの構造65a' はこれから除外され、ここで構造65a' においてR₁ および R₁₀ はいつもHである、' または

- 所望により、a または b または e または d は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および d または b および e は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

立して、不飽和でもよく、結合b - d、a - cおよびc - eは、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよいが、c - e = シクロヘキシルおよびシクロヘキセニルのリガンドはこれから除外される、または

- 式中、結合b - d、a - cおよびc - eは、同時にまたは互いに独立して、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、b - d、a - cおよびc - eがベンゼンの成分であるリガンドはこれから除外される、

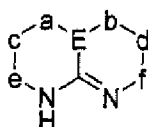
- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【化12】



タイプ65b'

上記において

- 構造要素a～fは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ - および f = -CR₁₁R₁₂ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、水素、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR；R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ = H の構造65b はこれから除外され、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ = フェニル、メチル、アリル、RSC₂H₅ - および ROC₂H₅ - のリガンドはこれから除外され、R₉ = フェニル、R₁₀ = H、R₁₁ = フェニル、R₁₂ = H のリガンドはこれから除外され、R₁ = フェニルのリガンドはこれから除外され、R₅、R₆、R₇、R₈ = フェノキシのリガンドはこれから除外される、または

- 構造要素c および/またはdにおいて、CはSiで置き換える、または

- 所望により、aまたはbまたはeまたはfはNRでもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、aおよびfまたはbおよびeはNRでもよい：R = C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ シクロアルキル、C₁ - C₂₀ アルケニル、C₁ - C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合a - c、b - d、c - e および d - f は、同時にa - c および c - e、同時にb - d および d - f であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合a - c、b - d、c - e および d - f は、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 式中、結合a - c、b - d、c - e および d - f は、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、a - c、b - d、c - e および d - f がベンゼンの成分であるリガンドはこれから除外される、

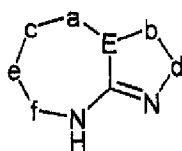
の元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Snも含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよいが、a - E - b = シクロペンチルおよびピラニルの成分で $R_9 \sim R_{12}$ = アルキルのリガンドはこれから除外される、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；

【化13】



タイプ65c'

上記において

- 構造要素a～fは：a = -CR₁R₂-、b = -CR₃R₄-、c = -CR₅R₆-、d = -CR₇R₈-、e = -CR₉R₁₀- および f = -CR₁₁R₁₂- を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂ = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR；R₁～R₁₂ = H のリガンドはこれから除外される、または

- c または e において、C は Si で置き換えうる、または

- 所望により、a または b または d または f は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および d または b および f は NR でもよい：R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、但し同時に a - c、c - e および e - f、同時に a - c および c - e、同時に c - e および e - f であることはないが、不飽和でもよい、

- 式中、結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 結合 a - c、c - e、e - f および b - d は、ヘテロ元素O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、E = N で同時に e - f および/または b - d = ベンゼンまたはナフタレンの一部であるリガンドはこれから除外され、E = N で同時に R₇ = R₈ = フェニルのリガンドはこれから除外され、E = N で R₉ = フェニル、ベンジルのリガンドはこれから除外される、

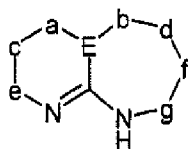
- 式中、原子Eは、好ましくはグループN、P、As、Sbから選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されず、E = N で同時に不飽和結合が1より多い七員環を有するリガンドはこれから除外される、

- 式中、構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素a - E - bは、所望により、ヘテロ元素O、S、Se、Nも含有しうる芳香

- 式中、金属Mは遷移金属、好ましくはWまたはMoである；または

【化14】



タイプ65d'

上記において

- 構造要素a～gは：a = -CR₁R₂ -、b = -CR₃R₄ -、c = -CR₅R₆ -、d = -CR₇R₈ -、e = -CR₉R₁₀ -、f = -CR₁₁R₁₂ - および g = -CR₁₃R₁₄ - を意味し、ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ および R₁₄ は、同時にまたは互いに独立して、H、C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR である；好ましくは、R₁、R₃、R₅、R₇、R₉、R₁₁、R₁₃ = H および R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₀、R₁₂、R₁₄ = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、-NR₂ または -OR、または

- c、d および f において、但し同時に d および f であることはないが、C は Si で置き換えうる、または

- 所望により、a または b または e または g は NR でもよい；R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、または

- 所望により、a および g または b および e は NR でもよい；R = C₁-C₂₀ アルキル、C₁-C₂₀ シクロアルキル、C₁-C₂₀ アルケニル、C₁-C₂₀ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、但し同時に a - c および c - e、同時に b - d、d - f および f - g、同時に b - d および d - f、同時に d - f および f - g であることはないが、不飽和でもよく、但し b - d および f - g が同時に不飽和であるリガンドはこれから除外される、

- 式中、結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の一部でもよい、または

- 結合 a - c、c - e、b - d、d - f および f - g は、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族または縮合芳香族環系の一部でもよいが、c - e および f - g が同時にベンゼン環の一部であるリガンドはこれから除外される、

- 式中、原子 E は、好ましくはグループ B、C、N、O、Si、P、S、As、Se、Sb、Te から選択される、特に好ましくはグループ S、Se、N、P から選択される、主族からの元素であるが、これらに限定されない、

- 式中、構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn も含有しうる飽和または不飽和環系の成分でもよい、または

- 構造要素 a - E - b は、所望により、ヘテロ元素 O、S、Se、N も含有しうる芳香族環系の成分でもよい、

- 式中、金属 M は遷移金属、好ましくは W または Mo である；

からなる群より選択される、金属錯体用のリガンド。

【請求項39】

請求項32～37に記載されたドーパントの製造方法における、請求項38に記載されたリガンドの使用。

請求項1～39に記載された金属錯体の注入層としての使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE2005/000372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L51/30 C07F11/00 C07F5/02		
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) IPC 7 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/088271 A (THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA; THOMPSON, MARK) 23 October 2003 (2003-10-23) the whole document	1-9,13, 19,22-30
X A	US 2002/142189 A1 (SEO SATOSHI) 3 October 2002 (2002-10-03) the whole document	1-3,7, 23,24,28 31-37
X	WO 2004/008554 A (ELAM-LIMITED; KATHIRGAMANATHAN, POOPATHY; ANTIPAN-LARA, JUAN; PARTHEEP) 22 January 2004 (2004-01-22) the whole document	1-12, 19-24,28
X A	US 2003/203168 A1 (KAGAN CHERIE R ET AL) 30 October 2003 (2003-10-30) the whole document	1-8,19, 23,24,28 31-37
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 October 2005		Date of mailing of the international search report 25. 10. 2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 840-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 840-3018		Authorized officer Wolfbauer, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE2005/000372

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BLOOM C J ET AL: "Low work function reduced metal complexes as cathodes in organic electroluminescent devices" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 107, no. 13, 3 April 2003 (2003-04-03), pages 2933-2938, XP002317496 ISSN: 1089-5647 the whole document	1-3,19, 23,24,28
X	WO 2004/010136 A (KEDDEM BIO-SCIENCE LTD; OFER, DROR) 29 January 2004 (2004-01-29) the whole document	38,39
X	US 2003/072965 A1 (KIMURA KEIZO) 17 April 2003 (2003-04-17) the whole document	1-5,8,9, 11-13, 15-17, 19,23-30
X	WO 2004/017043 A (THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 26 February 2004 (2004-02-26) the whole document	1-5, 9-12,15, 17-19, 23-30
X	WO 03/022008 A (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY; THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIF) 13 March 2003 (2003-03-13) the whole document	1-5, 9-13,15, 17-21, 23-30
X	US 2002/179885 A1 (CHE CHI-MING ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) the whole document	1-5,9, 11-19, 24-30
E	WO 2005/056717 A (EASTMAN KODAK COMPANY; HUO, SHOUQUAN; DEATON, JOSEPH CHARLES; SOWINSKI) 23 June 2005 (2005-06-23) the whole document	1-5,7,8, 11,12, 14-16, 19,23-30
P,X	HARADA K ET AL: "Realization of organic pn-homojunction using a novel n-type doping technique" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 5464, September 2004 (2004-09), pages 1-9, XP002317497 ISSN: 0277-786X page 1 - page 2	1-3,8, 19,23-30

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE2005/000372

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PFEIFFER M ET AL: "DOPED ORGANIC SEMICONDUCTORS: PHYSICS AND APPLICATION IN LIGHT EMITTING DIODES" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 4, no. 2/3, September 2003 (2003-09), pages 89-103, XP001177135 ISSN: 1566-1199 the whole document	1
A	U. RADIUS AND J. ATTNER: "Dinuclear Molybdenum(III) and Tungsten(III) Calix'4!arene Complexes - Metal-Metal Triple Bonds Supported by Bridging Calix'4!arene Ligands" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, no. 3, 7 December 1998 (1998-12-07), pages 299-303, XP002347767 the whole document	31-37
A	M. H. CHISHOLM ET AL: "Preparation and characterization of the kinetic and thermodynamic isomers of dinuclear molybdenum and tungsten complexes with metal-metal triple bonds supported by p-tert-butylcalix'4!arene anions" CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 3, 1998, pages 379-380, XP002347768 the whole document	31-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2005/000372**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2005/000372

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 1-8, 19, 22-30

Use of a metal complex as n-dopant for producing an electronic component wherein the complex has a central atom having a valence electron number of at least 16 or wherein the complex is multinuclear.

2. Claims: 1, 9, 10, 20, 21

Use of a metal complex as n-dopant for producing an electronic component wherein the complex has a borate ligand.

3. Claims: 1, 11-12

Use of a metal complex as n-dopant for producing an electronic component wherein the complex comprises at least one carbanion atom as donor atom.

4. Claims: 1, 13-18

Use of a metal complex as n-dopant for producing an electronic component wherein the complex comprises defined 5- or 6-membered heterocycles as ligands.

5. Claims: 31-39

Multinuclear complexes used as dopands, their preparation and their ligands.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE2005/000372

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03088271	A	23-10-2003	AU 2002323418 A1	27-10-2003
US 2002142189	A1	03-10-2002	NONE	
WO 2004008554	A	22-01-2004	AU 2003281003 A1	02-02-2004
US 2003203168	A1	30-10-2003	AU 2003224798 A1	27-10-2003
			CN 1643708 A	20-07-2005
			EP 1493194 A2	05-01-2005
			WO 03088372 A2	23-10-2003
WO 2004010136	A	29-01-2004	AU 2002321793 A1	09-02-2004
			CA 2493461 A1	29-01-2004
			EP 1540329 A1	15-06-2005
US 2003072965	A1	17-04-2003	JP 2002338579 A	27-11-2002
WO 2004017043	A	26-02-2004	AU 2003259917 A1	03-03-2004
			EP 1539773 A2	15-06-2005
WO 03022008	A	13-03-2003	CN 1628491 A	15-06-2005
			EP 1421828 A1	26-05-2004
			JP 2005502166 T	20-01-2005
US 2002179885	A1	05-12-2002	NONE	
WO 2005056717	A	23-06-2005	US 2005123788 A1	09-06-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000372

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 H01L51/30 C07F11/00 C07F5/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/088271 A (THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA; THOMPSON, MARK) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) das ganze Dokument	1-9, 13, 19, 22-30
X	US 2002/142189 A1 (SEO SATOSHI) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) das ganze Dokument	1-3, 7, 23, 24, 28 31-37
A		
X	WO 2004/008554 A (ELAM-LIMITED; KATHIRGAMANATHAN, POOPATHY; ANTIPAN-LARA, JUAN; PARTHEEP) 22. Januar 2004 (2004-01-22) das ganze Dokument	1-12, 19-24, 28
X	US 2003/203168 A1 (KAGAN CHERIE R ET AL) 30. Oktober 2003 (2003-10-30) das ganze Dokument	1-8, 19, 23, 24, 28 31-37
A		
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik darstellt, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetilgt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2005

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

25. 10. 2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter

Wolfbauer, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000372

C.(Fortsetzung) ALB WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BLOOM C J ET AL: "Low work function reduced metal complexes as cathodes in organic electroluminescent devices" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, Bd. 107, Nr. 13, 3. April 2003 (2003-04-03), Seiten 2933-2938, XP002317496 ISSN: 1089-5647 das ganze Dokument	1-3,19, 23,24,28
X	WO 2004/010136 A (KEDDEM BIO-SCIENCE LTD; OFER, DROR) 29. Januar 2004 (2004-01-29) das ganze Dokument	38,39
X	US 2003/072965 A1 (KIMURA KEIZO) 17. April 2003 (2003-04-17) das ganze Dokument	1-5,8,9, 11-13, 15-17, 19,23-30
X	WO 2004/017043 A (THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 26. Februar 2004 (2004-02-26) das ganze Dokument	1-5, 9-12,15, 17-19, 23-30
X	WO 03/022008 A (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY; THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIF) 13. März 2003 (2003-03-13) das ganze Dokument	1-5, 9-13,15, 17-21, 23-30
X	US 2002/179885 A1 (CHE CHI-MING ET AL) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) das ganze Dokument	1-5,9, 11-19, 24-30
E	WO 2005/056717 A (EASTMAN KODAK COMPANY; HUO, SHOUQUAN; DEATON, JOSEPH CHARLES; SOWINSKI) 23. Juni 2005 (2005-06-23) das ganze Dokument	1-5,7,8, 11,12, 14-16, 19,23-30
P,X	HARADA K ET AL: "Realization of organic pn-homojunction using a novel n-type doping technique" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 5464, September 2004 (2004-09), Seiten 1-9, XP002317497 ISSN: 0277-786X Seite 1 - Seite 2	1-3,8, 19,23-30

-/-

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000372

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PFEIFFER M ET AL: "DOPED ORGANIC SEMICONDUCTORS: PHYSICS AND APPLICATION IN LIGHT EMITTING DIODES" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 4, Nr. 2/3, September 2003 (2003-09), Seiten 89-103, XP001177135 ISSN: 1566-1199 das ganze Dokument	1
A	U. RADIUS AND J. ATTNER: "Dinuclear Molybdenum(III) and Tungsten(III) Calix'4arene Complexes - Metal-Metal Triple Bonds Supported by Bridging Calix'4arene Ligands" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, Nr. 3, 7. Dezember 1998 (1998-12-07), Seiten 299-303, XP002347767 das ganze Dokument	31-37
A	M. H. CHISHOLM ET AL: "Preparation and characterization of the kinetic and thermodynamic isomers of dinuclear molybdenum and tungsten complexes with metal-metal triple bonds supported by p-tert-butylcalix'4arene anions" CHEMICAL COMMUNICATIONS, Nr. 3, 1998, Seiten 379-380, XP002347768 das ganze Dokument	31-37

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2005/000372

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden könnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/DE2005 /000372

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-8,19,22-30

Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand zur Herstellung eines elektronischen Bauelements wobei der Komplex ein Zentralatom mit einer Valenzelektronenzahl von mindestens 16 aufweist oder der Komplex mehrkernig ist.

2. Ansprüche: 1,9,10,20,21

Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand zur Herstellung eines elektronischen Bauelements wobei der Komplex einen Borat-Ligand enthält.

3. Ansprüche: 1,11-12

Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand zur Herstellung eines elektronischen Bauelements wobei der Komplex mindestens ein Carbanionenatom als Donoratom aufweist.

4. Ansprüche: 1,13-18

Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand zur Herstellung eines elektronischen Bauelements wobei der Komplex definierte 5 oder 6 gliedrige Heterozyklen als Liganden aufweist.

5. Ansprüche: 31-39

Mehrkernige Komplexe die als Dotanden verwendet werden, deren Darstellung und deren Liganden.

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03088271 A	23-10-2003	AU 2002323418 A1	27-10-2003
US 2002142189 A1	03-10-2002	KEINE	
WO 2004008554 A	22-01-2004	AU 2003281003 A1	02-02-2004
US 2003203168 A1	30-10-2003	AU 2003224798 A1	27-10-2003
		CN 1643708 A	20-07-2005
		EP 1493194 A2	05-01-2005
		WO 03088372 A2	23-10-2003
WO 2004010136 A	29-01-2004	AU 2002321793 A1	09-02-2004
		CA 2493461 A1	29-01-2004
		EP 1540329 A1	15-06-2005
US 2003072965 A1	17-04-2003	JP 2002338579 A	27-11-2002
WO 2004017043 A	26-02-2004	AU 2003259917 A1	03-03-2004
		EP 1539773 A2	15-06-2005
WO 03022008 A	13-03-2003	CN 1628491 A	15-06-2005
		EP 1421828 A1	26-05-2004
		JP 2005502166 T	20-01-2005
US 2002179885 A1	05-12-2002	KEINE	
WO 2005056717 A	23-06-2005	US 2005123788 A1	09-06-2005

(51)Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 7 D 213/38

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 アンスガー、ベルナー

ドイツ連邦共和国ドレスデン、アルテンベルゲル、シュトラッセ、20

(72)発明者 オラフ、キュール

ドイツ連邦共和国マルククレーベルク、ミッテルシュトラッセ、10

(72)発明者 ジーモン、ゲスラー

ドイツ連邦共和国ハイデルベルク、ハウプトシュトラッセ、79

(72)発明者 ケンタロウ、ハラダ

ドイツ連邦共和国ドレスデン、ブルーメンシュトラッセ、90

(72)発明者 ホルスト、ハルトマン

ドイツ連邦共和国ドレスデン、ボルナーシュトラッセ、4

(72)発明者 アンドレ、グリュッシング

ドイツ連邦共和国ドレスデン、タツベルク、49、ケアオブ、ノバレット、ゲーエムベーハー

(72)発明者 ミヒャエル、リンメルト

ドイツ連邦共和国ドレスデン、ベルクギースヒューブラーシュトラッセ、9

(72)発明者 アンドレア、ルックス

ドイツ連邦共和国ドレスデン、ハイナートシュトラッセ、1

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA08 BA27 BB04 CA01 CB01 DA01 EA01 GA02

4H050 AA01 AA02 AA03 AB91 BB11 BB15 BB25 WB14 WB21

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Mai 2007 (18.05.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/054345 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/010816

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. November 2006 (10.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
05024515.8 10. November 2005 (10.11.2005) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **NOVALED AG** [DE/DE]; Tatzberg 49, 01307 Dres-
den (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LUX, Andrea**
[DE/DE]; Beilstrasse 28, 01277 Dresden (DE). **WERNER,**
Ansgar [DE/DE]; Altenberger Strasse 20, 01277 Dresden
(DE). **SALBECK, Josef** [DE/DE]; Welleröderstrasse 12,
34260 Kaufungen (DE).

(74) Anwälte: **BITTNER, Thomas, L.** usw.; Boehmert &
Boehmert, Hollerallee 32, 28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DOPED ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL.

(54) Bezeichnung: DOTIERTES ORGANISCHES HALBLEITERMATERIAL

(57) Abstract: The present invention relates to a doped organic semiconductor material comprising at least one organic matrix material doped with at least one dopant, the matrix material being selected from a group consisting of defined phenanthroline derivatives; and also to an organic light-emitting diode which comprises a semiconductor material of this kind.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein dotiertes organisches Halbleitermaterial umfassend mindestens ein organisches Matrixmaterial, das mit mindestens einem Dotanden dotiert ist, wobei das Matrixmaterial ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus bestimmten Phenanthrolin-Derivaten; sowie eine organische Leuchtdiode, die ein solches Halbleitermaterial umfaßt.

SDC EX. 1002 - 1336/1378



WO 2007/054345 A1

Dotiertes organisches Halbleitermaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein dotiertes organisches Halbleitermaterial sowie eine dieses Halbleitermaterial umfassende organische Leuchtdiode (OLED).

Seit der Demonstration von organischen Leuchtdioden und Solarzellen 1989 [C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)] sind aus organischen Dünnschichten aufgebaute Bauelemente Gegenstand intensiver Forschung. Derartige Schichten besitzen vorteilhafte Eigenschaften für die genannten Anwendungen, wie z.B. effiziente Elektrolumineszenz für organische Leuchtdioden, hohe Absorptionskoeffizienten im Bereich des sichtbaren Lichtes für organische Solarzellen, preisgünstige Herstellung der Materialien und Fertigung der Bauelemente für einfachste elektronische Schaltungen, u.a. Kommerzielle Bedeutung hat bereits der Einsatz organischer Leuchtdioden für Displayanwendungen.

Die Leistungsmerkmale (opto-)elektronischer mehrschichtiger Bauelemente werden unter anderem von der Fähigkeit der Schichten zum Transport der Ladungsträger bestimmt. Im Falle von Leuchtdioden hängen die ohmschen Verluste in den Ladungstransportschichten beim Betrieb mit der Leitfähigkeit zusammen, was einerseits direkten Einfluss auf die benötigte Betriebsspannung hat, andererseits aber auch die thermische Belastung des Bauelements bestimmt. Weiterhin kommt es in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration der organischen Schichten zu einer Bandverbiegung in der Nähe eines Metallkontakts, die die Injektion von Ladungsträgern erleichtert und damit den Kontaktwiderstand verringern kann. Ähnliche Überlegungen führen auch für organische Solarzellen zu dem Schluss, dass deren Effizienz auch durch die Transporteigenschaften für Ladungsträger bestimmt wird.

Durch Dotierung von Löchertransportschichten mit einem geeigneten Akzeptormaterial (p-Dotierung) bzw. von Elektronentransportschichten mit einem Donatormaterial (n-Dotierung) kann die Ladungsträgerdichte in organischen Festkörpern (und damit die Leitfähigkeit) beträchtlich erhöht werden. Darüber hinaus sind in Analogie zur Erfahrung mit anorganischen Halbleitern Anwendungen zu erwarten, die gerade auf Verwendung von p- und n-dotierten Schichten in einem Bauelement beruhen und anders nicht denkbar wären. In US 5,093,698 ist die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten (p-Dotierung der Löchertransportschicht durch Beimischung von akzeptorartigen Molekülen, n-Dotierung der Elektronentransportschicht durch Beimischung von donatorartigen Molekülen) in organischen Leuchtdioden beschrieben.

Folgende Ansätze sind bisher für die Verbesserung der Leitfähigkeit von organischen aufgedampften Schichten bekannt:

1. Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch
 - a) Verwendung von Elektronentransportschichten bestehend aus organischen Radikalen (US 5,811,833),
 - b) Erzeugung hoch geordneter Schichten, die eine optimale Überlappung der pi-Orbitale der Moleküle erlauben,
2. Erhöhung der Dichte der beweglichen Ladungsträger durch
 - a) Reinigung und schonende Behandlung der Materialien, um die Ausbildung von Ladungsträgerhaftstellen zu vermeiden,
 - b) Dotierung organischer Schichten mittels
 - aa) anorganischer Materialien (Alkalimetalle: J. Kido et al., US 6,013,384; J. Kido et al., Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998), Oxidationsmittel wie Iod, SbCl₅ etc.)
 - bb) organische Materialien (TNCQ: M. Maitrot et al., J. Appl. Phys., 60 (7), 2396-2400 (1986), F4TCNQ: M. Pfeiffer et al., Appl. Phys. Lett., 73 (22), 3202 (1998), BEDT-TTF: A. Nollau et al., J. Appl. Phys., 87 (9), 4340 (2000), Naphthalendicarbonsäureamide: M. Thomson et al., WO03088271, kationische Farbstoffe: A.G. Werner, Appl. Phys. Lett. 82, 4495 (2003)
 - cc) Organometallverbindungen (Metallocene: M. Thomson et al., WO03088271)
 - dd) Metallkomplexe (Ru⁰(terpy)₃: K. Harada et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 036601 (2005)

Während es für die p-Dotierung bereits ausreichend starke, organische Dotanden gibt (F4TCNQ), stehen für die n-Dotierung nur anorganische Materialien, zB Cäsium, zur Verfügung. Durch Einsatz dieser konnte auch bereits eine Verbesserung der Leistungsparameter von OLEDs erzielt werden. So erzielt man durch Dotierung der Löchertransportschicht mit dem Akzeptormaterial F4TCNQ eine drastische Reduzierung der Betriebsspannung der Leuchtdiode (X. Zhou et al., Appl. Phys. Lett., 78 (4), 410 (2001)). Ein ähnlicher Erfolg ist durch die Dotierung der elektronen-transportierenden Schicht mit Cs oder Li zu erzielen (J. Kido et al., Appl. Phys. Lett., 73 (20), 2866 (1998); J.-S. Huang et al., Appl. Phys. Lett., 80, 139 (2002)).

Ein großes Problem bei der n-Dotierung war lange Zeit, dass für diese nur anorganische Materialien zur Verfügung standen. Die Verwendung von anorganischen Materialien hat jedoch den Nachteil, dass die verwendeten Atome bzw. Moleküle aufgrund ihrer geringen Größe leicht im Bauelement diffundieren können und somit eine definierte Herstellung z.B. scharfer Übergänge von p- dotierten zu n-dotierten Gebieten erschweren

Die Diffusion sollte demgegenüber bei Verwendung großer Raum ausfüllender organischer Moleküle als Dotanden eine untergeordnete Rolle spielen, da Platzwechselvorgänge nur unter Überwindung höherer Energiebarrieren möglich sind.

Es ist seit vielen Jahren insbesondere bei organischen polymeren Halbleitermaterialien bekannt, daß ein wirksamer Elektronentransfer von einem Dotanden (beispielsweise Natrium) auf die organische Matrix (beispielsweise Polyacetylen) nur möglich ist, wenn die Differenz zwischen HOMO-Energieniveau (= Ionisationspotential) des Dotanden und dem LUMO-Energieniveau (= Elektronenaffinität) der Matrix möglichst gering ist.

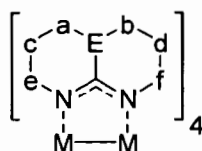
Zur Bestimmung des Ionisationspotentials ist Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) die bevorzugte Methode (z.B. R. Schlaf et al., J. Phys. Chem. B 103, 2984 (1999)). Eine verwandte Methode, inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES), wird zur Bestimmung von Elektronenaffinitäten herangezogen (z.B. W. Gao et. al, Appl. Phys. Lett. 82, 4815 (2003), ist jedoch weniger etabliert. Alternativ können die Festkörperpotentiale durch elektrochemische Messungen von Oxidationspotentialen E_{ox} bzw. Reduktionspotentialen E_{red} in der Lösung, z.B. durch Zyklovoltammetrie (engl. Cyclic Voltammetry, CV), abgeschätzt werden (z.B. J.D. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 120, 9646 (1998)). Mehrere Arbeiten geben empirische Formeln zur Umrechnung der elektrochemischen Spannungsskala (Oxidationspotentiale) in die physikalische (absolute) Energieskala (Ionisationspotentiale) an, z.B. B.W. Andrade et al., Org. Electron. 6, 11 (2005); T.B. Tang, J. Appl. Phys. 59, 5 (1986); V.D. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5656 (1974); L.L. Miller, J. Org. Chem. 37, 916 (1972), Y. Fu et al., J. Amer. Chem. Soc. 127, 7227 (2005). Zwischen Reduktionspotential und Elektronenaffinität ist keine Korrelation bekannt, da sich Elektronenaffinitäten nur schwer messen lassen. Deshalb werden vereinfacht die elektrochemische und die physikalische Energieskala über $IP=4.8\text{ eV} + e \cdot E_{ox}$ (vs. Ferrocen/Ferrocenium) bzw. $EA=4.8\text{ eV} + e \cdot E_{red}$ (vs. Ferrocen/Ferrocenium) ineinander umgerechnet wie in B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005) (siehe dort auch Ref. 25-28) beschrieben. Die Umrechnung von verschiedenen Standardpotentialen bzw. Redoxpaaren wird beispielsweise in A.J. Bard, L.R. Faulkner, „Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications“, Wiley, 2. Ausgabe 2000 beschrieben.

Aus der obigen Darstellung ergibt sich somit, daß die genaue Ermittlung sämtlicher Energiewerte gegenwärtig nicht möglich ist und die dargestellten Werte lediglich als Richtgrößen aufgefaßt werden können.

Beim n-Dotieren fungiert der Dotand als Elektronendonator und überträgt Elektronen auf eine Matrix, welche sich durch eine genügend hohe Elektronenaffinität auszeichnet. Das heißt die Matrix wird reduziert. Durch den Transfer von Elektronen vom n-Dotanden auf die Matrix wird die Ladungsträgerdichte der Schicht erhöht. Inwieweit ein n-Dotand in der Lage ist, Elektronen an eine geeignete, elektronenaffine Matrix abzugeben und dadurch die Ladungsträgerdichte und damit einhergehend die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, hängt wiederum von der relativen Lage des HOMOs des n-Dotanden und des LUMOs der Matrix relativ zueinander ab. Wenn das HOMO des n-Dotanden über dem LUMO der elektronenaffinen Matrix liegt, kann ein Elektronentransfer stattfinden. Wenn das HOMO des n-Dotanden unter dem LUMO der elektronenaffinen Matrix liegt, kann ebenfalls ein Elektronentransfer stattfinden, vorausgesetzt, dass die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen ausreichend niedrig ist, um eine gewisse thermische Population des höheren Energieorbitals zu ermöglichen. Je kleiner diese Energiedifferenz ist, desto höher sollte die Leitfähigkeit der resultierenden Schicht sein. Die höchste Leitfähigkeit ist jedoch zu erwarten für den Fall, dass das HOMO-Niveau des n-Dotanden über dem LUMO-Niveau der elektronenaffinen Matrix liegt. Die Leitfähigkeit ist praktisch messbar und ein Maß dafür, wie gut der Elektronenübertrag vom Donor auf den Akzeptor funktioniert, vorausgesetzt, dass die Ladungsträgermobilitäten verschiedener Matrizen vergleichbar sind.

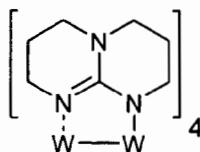
Die Leitfähigkeit einer Dünnschichtprobe wird mit der 2-Punkt-Methode gemessen. Dabei werden auf ein Substrat Kontakte aus einem leitfähigen Material aufgebracht, zB Gold oder Indium-Zinn-Oxid. Danach wird die zu untersuchende Dünnschicht großflächig auf das Substrat aufgebracht, so dass die Kontakte von der Dünnschicht überdeckt werden. Nach Anlegen einer Spannung an die Kontakte wird der dann fließende Strom gemessen. Aus der Geometrie der Kontakte und der Schichtdicke der Probe ergibt sich aus dem so bestimmten Widerstand die Leitfähigkeit des Dünnschichtmaterials. Die 2-Punkt-Methode ist zulässig, wenn der Widerstand der Dünnschicht wesentlich größer ist als der Widerstand der Zuleitungen oder der Kontaktwiderstand. Experimentell wird dies durch einen genügend hohen Kontaktabstand gewährleistet und durch kann die Linearität der Strom-Spannungskennlinie überprüft werden.

Untersuchungen der Erfinder haben gezeigt, daß Metallkomplexdotanden der Struktur IV



Struktur IV

vorteilhaft als Dotanden für ein organisches Matrixmaterial eingesetzt werden können, da ein solcher Dotand das oben beschriebene Diffusionsproblem löst. Aus diesem Grunde wurde ein Dotand mit der Struktur IVa



Struktur IVa = W(hpp)₄

als Dotand für herkömmliche Elektronentransportmaterialien, wie Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolinato)-aluminium) oder BPhen (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin), getestet.

Das Gasphasenionisationspotential des Dotanden mit der Struktur IVa beträgt 3,6 eV. Das entsprechende Ionisationspotential des Festkörpers kann nach Y. Fu et al. (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 7227-7234) abgeschätzt werden und beträgt etwa 2,5 eV.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: CV-Daten, empirisch ermittelte LUMO-Energien und gemessene Leitfähigkeiten verschiedener Elektronentransportmaterialien (BAIq₂ = *Bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-(phenylphenolato)aluminium-(III)*, BPhen = *Bathophenanthrolin*, Alq₃: *(Tris(8-hydroxyquinoline)-)aluminium*, Cl6-Alq = *Tris(5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline)-aluminium*)

Matrixmaterial	LUMO in eV (ermittelt über CV mit Fc/Fc ⁺ als internen Standard)	σ (Leitfähigkeit) in S/cm undotiert	σ (Leitfähigkeit) in S/cm bei einer Dotierkonzentration von 5mol%
Alq ₃	2,4	< 1E-10	9,2E-8
BPhen	2,42	< 1E-10	4E-9
BAIq ₂	2.39	< 1E-10	8e-8

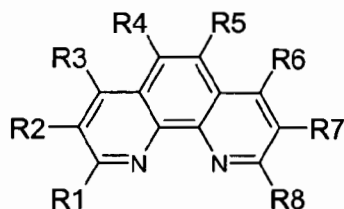
Wie aus der Tabelle 1 entnommen werden kann, sind die erzielten Leitfähigkeiten mit den bekannten Matrixmaterialien noch unzureichend und sehr gering.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein dotiertes organisches Halbleitermaterial bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik überwindet. Insbesondere soll ein Halbleitermaterial zur Verfügung gestellt werden, das eine erhöhte Ladungsträgerdichte und effektive Ladungsträgerbeweglichkeit sowie eine verbesserte

Leitfähigkeit aufweist. Auch soll das Halbleitermaterial eine hohe thermische Stabilität zeigen, die sich beispielsweise aus höheren Glasübergangspunkten, höheren Sublimationstemperaturen und höheren Zersetzungstemperaturen ergibt.

Auch soll eine organische Leuchtdiode bereitgestellt werden, für die das erfindungsgemäße Halbleitermaterial verwendet werden kann.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein dotiertes organisches Halbleitermaterial umfassend mindestens ein organisches Matrixmaterial, das mit mindestens einem Dotanden dotiert ist, wobei das Matrixmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenanthrolin-Derivaten der folgenden Strukturen I, II und III:

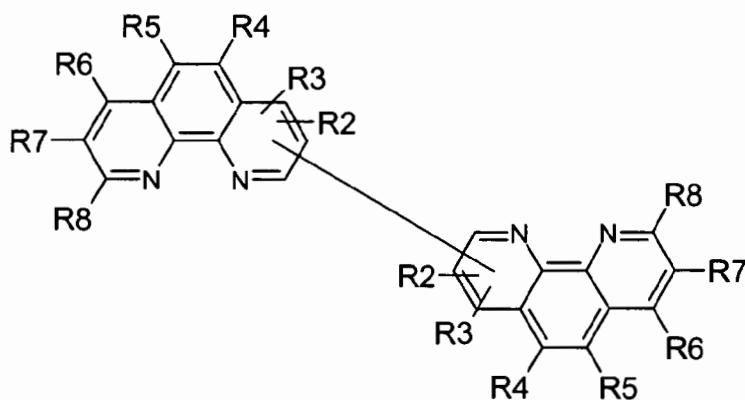


Struktur I

wobei:

R3 und R6 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist, Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben; R1, R2, R4, R5, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist, Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -

Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;



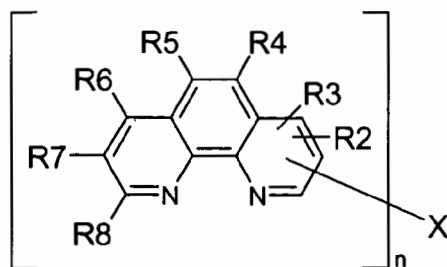
Struktur II

wobei Struktur II ein Dimer ist, bei dem zwei Phenanthrolin-Einheiten durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann,

wobei

die Substituenten R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ und R₈ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;



Struktur III

wobei X mit jeder Phenanthrolin-Einheit über eine Einfachbindung verknüpft ist, sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann, wobei X ein zentrales Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe B, C, Si, Ge, Sn, N, O, S, P, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Wertigkeit des ausgewählten zentralen Elements ist, oder wobei X eine zentrale Struktureinheit ist, die einfaches oder verbrücktes Cycloalkan, ein Aromat, ein Heteroaromat, ein spiroverknüpftes polycyclisches System sein kann, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Zahl von Phenanthrolin-Einheiten ist,

wobei

die Substituenten R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben.

Bezüglich der oben angegebenen Struktur II ist festzuhalten, daß die dort gezeigte Verknüpfung lediglich beispielhaft ist. Die Verknüpfung der zwei Phenanthrolin-Einheiten kann unabhängig voneinander über jede Position des jeweiligen Phenanthrolinrings, also die 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position, erfolgen. Die oben gezeigte Struktur II zeigt beispielhaft eine Verknüpfung zweier Phenanthrolin-Einheiten, bei denen eine Verknüpfung jeweils über ein äußeres Ringelement erfolgt und für die Verknüpfung jeweils der Rest R₁ (1. Struktur I) entfernt worden ist. Gleiches gilt ebenfalls für die oben

gezeigte Struktur III, bei der eine Verknüpfung zwischen X und der Phenanthrolin-Einheit über jede geeignete Position, also die 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position, der Phenanthrolin-Einheit möglich ist.

Entspricht n in Struktur III nicht der maximalen Wertigkeit, kann ein oder mehrere Reste R_0 für X aus R_1 - R_8 , wie oben definiert, ausgewählt werden.

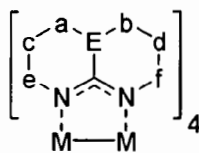
Als zentrale Struktureinheit X können beispielsweise Adamantan oder Spirobifluoren genannt werden.

Es ist bevorzugt, daß das Matrixmaterial reversibel reduzierbar ist.

Alternativ wird vorgeschlagen, daß das Matrixmaterial bei einer Reduktion in stabile, redox-inaktive Bestandteile zerfällt.

Der Dotand kann ein Metallkomplex sein.

Bevorzugt weist der Metallkomplex eine Struktur IV auf:



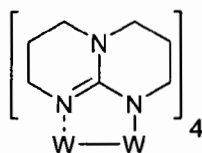
Struktur IV

wobei M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise Mo oder W; und wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$, b = $-\text{CR}_{11}\text{R}_{12}-$, c = $-\text{CR}_{13}\text{R}_{14}-$, d = $\text{R}_{15}\text{R}_{16}-$, e = $-\text{CR}_{17}\text{R}_{18}-$ und f = $-\text{CR}_{19}\text{R}_{20}-$ aufweisen können, wobei R_9 - R_{20} unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR sind, wobei R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl oder Heteroaryl ist, wobei vorzugsweise R_9 , R_{11} , R_{13} , R_{15} , R_{17} , R_{19} = H und R_{10} , R_{12} , R_{14} , R_{16} , R_{18} , R_{20} = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR ist, oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR ist, mit R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sind, mit R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl,

- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f, ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Se, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sind, welches auch die Heteroelemente O, S, Si, N enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, As, Sb
- wobei das Strukturelement a-e-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N enthalten kann.

Besonders bevorzugt ist, daß der Dotand die folgende Struktur IVa aufweist:



Struktur IVa = W(hpp)₄

Bevorzugt ist alternativ auch, daß der Dotand ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall ist, vorzugsweise Cäsium.

Auch wird vorgeschlagen, daß das Matrixmaterial ein Energieniveau für das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) aufweist, welches sich um 0 bis 0,5V gegenüber dem Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden, bevorzugt um 0 bis 0,3V, besonders bevorzugt um 0 bis 0,15V, unterscheidet.

Eine Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, daß das Matrixmaterial eine Elektronenaffinität (LUMO-Energieniveau) aufweist, welches tiefer liegt als das Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden. „Tiefer“ bedeutet in diesem Fall, dass das LUMO-Energieniveau einen größeren Zahlenwert aufweist als das HOMO-Energieniveau. Da beide Größen negativ vom Vakuumniveau aus gegeben werden, bedeutet dies, dass der absolute Betrag des HOMO-Energiewertes größer ist als der absolute Betrag des LUMO-Energiewertes.

Bevorzugt ist auch, daß die Konzentration des Dotanden 0,5 bis 25 Masseprozent, bevorzugt 1 bis 10 Masseprozent, besonders bevorzugt 2,5 bis 5 Masseprozent beträgt.

Ferner kann vorgesehen sein, daß die Glasübergangstemperatur T_g des Matrixmaterials höher ist als diejenige von 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin.

Bevorzugt weist das Matrixmaterial eine Verdampfungstemperatur von mindestens 200°C auf.

Erfindungsgemäß ist auch eine organische Leuchtdiode, welche ein erfindungsgemäßes Halbleitermaterial umfaßt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bestimmte Phenanthrolinderivate als Matrixmaterialien eingesetzt werden können, die erforderlich mit Metallkomplexdotanden dotiert werden können. Durch das Einbringen geeigneter Elektronen ziehender Substituenten an bestimmten Positionen im Phenanthrolingerüst lassen sich elektronische Eigenschaften des Halbleitermaterials gezielt einstellen, so daß das LUMO des Phenanthrolinderivats in einen Bereich kommt, der es mit Metallkomplexdotanden, insbesondere mit der Struktur IV, dotierbar macht.

Phenanthrolinderivate sind bislang beispielsweise als undotierte Elektronenleiter (EP 0 564 224 A2) oder Lochblocker (EP 1 097 981, EP 1 097 980) eingesetzt worden. Das Phenanthrolinderivat BPhen ist auch bereits als mit Cäsium dotierte Schicht in organischen Leuchtdioden zum Einsatz gekommen (US 6,013,384), jedoch mit dem eingangs genannten Nachteil der Diffusion des Metalls bei angelegter Spannung, welches zum vorzeitigen Ausfall der Leuchtdiode führt.

Die erfindungsgemäß für das Halbleitermaterial eingesetzten Matrixmaterialien zeigen ferner eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte thermische Stabilität, die insbesondere auf erhöhte Sublimations- und Zersetzungstemperaturen zurückzuführen ist. Auch die Leistungseffizienz einer erfindungsgemäßen OLED ist erhöht.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezug auf beigefügte Zeichnungen, in denen

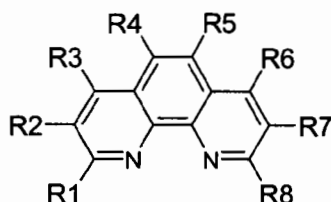
Figur 1 eine Grafik zeigt, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für ein nach Beispiel 2 hergestelltes Halbleitermaterial veranschaulicht;

Figur 2 eine Grafik zeigt, die die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für ein nach Vergleichsbeispiel 2 hergestelltes Halbleitermaterial zeigt; und

Figur 3 eine Grafik zeigt, die die Zeitabhängigkeit der Helligkeit von OLED mit verschiedenen Halbleitermaterialien gemäß der Erfindung und dem Stand der Technik zeigt.

Beispiel 1

Ausgewählte Phenanthrolinderivate, die in Tabelle 2 unten dargestellt sind, wurden als Matrixmaterial zur Dotierung mit $W_2(hpp)_4$ (Struktur IVa) eingesetzt und die Leitfähigkeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.



Struktur I

Tabelle 2:

	R	T _g (°C)	T _s (°C)	LUMO (eV)	Leitfähigkeit (S/cm)*
Ia	R2, R4, R5, R7 = H R1, R3, R6, R8 = phenyl	106	260	2,47	3E-4
Ib	R2, R4, R5, R7, R8 = H R3, R6 = phenyl R1 = 1-naphthyl	104	265	2,42	5E-6
Ic	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = phenyl R1, R8 = 1-naphthyl	119	280	2,5	2E-6
Id	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = phenyl R1, R8 = 1-(4,4'-biphenyl)	140	317	2,53	6E-5
Ie	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = phenyl	165	317	2,51	2E-6

	R1, R8 = 1-phenanthryl				
--	------------------------	--	--	--	--

* Konzentration IVa ($W_2(\text{hpp})_4$): 5mol%

Ein Vergleich mit den Leitfähigkeitswerten für die aus dem Stand der Technik bekannten Matrixmaterialien Alq_3 und BPhen (Tabelle 1) zeigen für die erfindungsgemäß eingesetzten Phenanthrolinderivate deutlich verbesserte Leitfähigkeitswerte.

Beispiel 2

Ein Glassubstrat wird mit Kontakten aus Indium-Zinn-Oxid versehen. Auf das Substrat wird danach eine Schicht aus Ie (Tabelle 2) dotiert mit einem Dotand der Struktur IVa hergestellt. Die Dotierkonzentration des Dotanden IVa beträgt 4mol%. Die Leitfähigkeit der Schicht beträgt $2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Probe einem Temperaturzyklus unterworfen. Der Temperaturzyklus besteht aus einzelnen Schritten. In jedem Schritt wird die Probe auf die Zieltemperatur geheizt, 20min bei der Zieltemperatur gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Aufeinanderfolgende Schritte unterscheiden sich dadurch, dass die Zieltemperatur jeweils um 10°C erhöht wird. Während des Temperaturzyklus wird die Leitfähigkeit der Schicht gemessen. Die Ergebnisse sind in Figur 1 gezeigt. Es wird festgestellt, dass die Leitfähigkeit der Mischschicht aus Ie und IVa bis 140°C temperaturstabil ist. Erst bei 150°C fällt die Leitfähigkeit während der 20-minütigen Haltezeit deutlich ab.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Vergleichsbeispiel 2 wurde analog zur Vorgehensweise nach Beispiel 2 durchgeführt, jedoch wurde anstelle des Matrixmaterials Ie BPhen verwendet. Die erhaltene Leitfähigkeit der Schicht beträgt $4 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$. Wie sich aus Figur 2 ergibt, ist ein solches Halbleitermaterial nur bis zu einer Temperatur von 70°C stabil.

Aus einem Vergleich der Figuren 1 und 2 ergibt sich, daß die Leitfähigkeit eines Halbleitermaterials aus IVa:BPhen zu gering für eine Anwendung für organische Leuchtdioden ist. Bei Verwendung des Matrixmaterials Ie ist die Leitfähigkeit um einen Faktor 5 erhöht, die Temperaturstabilität um 70°C höher.

Beispiel 3

Ein Substrat aus Glas wird mit Indium-Zinn-Oxid-Kontakten versehen. Darauf werden dann nacheinander die Schichten Spiro-TTB dotiert mit p-Dotand 2-(6-

Dicyanomethylene-1,3,4,5,7,8-hexafluoro-6H-naphthalen-2-yliden)-malononitril (50nm, 4mol%), 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N'-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren, N,N'-Di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenylbenzidin dotiert mit Emitterdotand Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat) (20nm, 10wt%), Id (10nm), Id dotiert mit IVa (60nm, 4mol%)/ Al (100nm) abgeschieden. Die so hergestellte organische Leuchtdiode emittiert orangerotes Licht.

Die organische Leuchtdiode (OLED) wird einem Stabilitätstest unterzogen. Dabei wird die OLED verkapselt und bei 80°C in einem Ofen betrieben. Die zeitliche Abnahme der Helligkeit bei konstant gehaltener Stromdichte wird gemessen.

Nach 10 Stunden weist die OLED eine Abnahme der Leuchtdichte von beispielsweise 5000 cd/m² auf 3300 cd/m² auf, wie sich aus den ausgefüllten Symbolen gemäß Figur 3 ergibt. Die Abnahme der Leuchtdichte von OLEDs gleicher Struktur bei geringeren Starthelligkeiten wird durch die drei weiteren Kurven mit ausgefüllten Symbolen in Fig. 3 angegeben. Die offenen Symbole stellen die Stabilität der OLED gemäß Vergleichsbeispiel 3 dar.

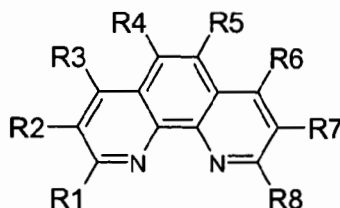
Vergleichsbeispiel 3

Eine OLED wurde wie in Beispiel 3 gefertigt, jedoch wurde anstelle von Id BPhen verwendet. Die Abnahme der Leuchtdichte für diese OLED bei kontinuierlichem Betrieb ist ebenfalls in Fig. 3 durch offene Symbole dargestellt. Nach weniger als einer Stunde ist die Helligkeit von 4800 cd/m² auf unter 1000 cd/m² abgesunken. Die Wahl von ähnlichen Starthelligkeiten für OLED nach der Struktur von Vergleichsbeispiel 3 bzw. Beispiel 3 erlaubt den direkten Vergleich der Stabilität beider Strukturen. Mithin ist die OLED mit Verwendung von Id als Matrixmaterial stabiler als mit dotiertem BPhen.

Die in der Beschreibung, den Ansprüchen und den beigefügten Zeichnungen offenbarten Merkmale können sowohl einzeln als auch in einer beliebigen Kombination zur Verwirklichung der Erfindung in ihren unterschiedlichen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche:

1. Dotiertes organisches Halbleitermaterial umfassend mindestens ein organisches Matrixmaterial, das mit mindestens einem Dotanden dotiert ist, wobei das Matrixmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenanthrolin-Derivaten der folgenden Strukturen I, II und III:



Struktur I

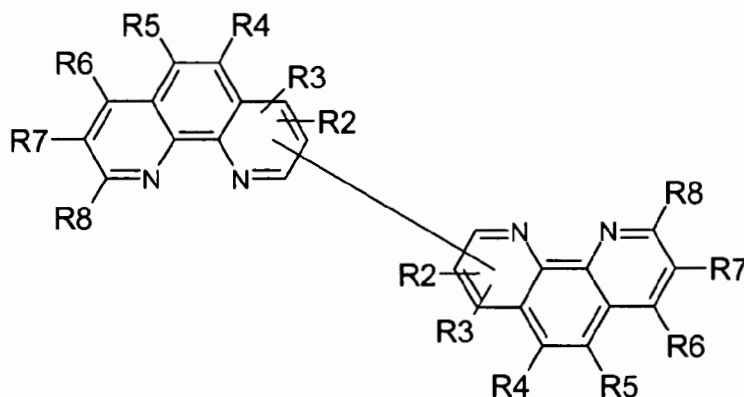
wobei:

R3 und R6 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;

R1, R2, R4, R5, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkinyll mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;

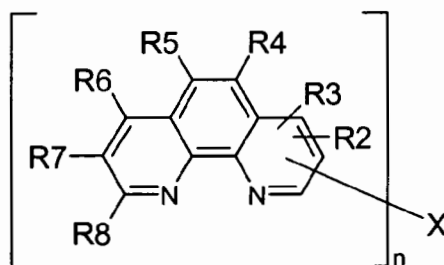


Struktur II

wobei Struktur II ein Dimer ist, bei dem zwei Phenanthrolin-Einheiten durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann,

wobei die Substituenten R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben;



Struktur III

wobei X mit jeder Phenanthrolin-Einheit über eine Einfachbindung verknüpft ist, und sich diese Verknüpfung an jeder Phenanthrolin-Einheit unabhängig an der 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Position des jeweiligen Phenanthrolinrings befinden kann, wobei X ein zentrales Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe B, C, Si, Ge, Sn, N, O, S, P, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Wertigkeit des ausgewählten zentralen Elements ist, oder wobei X eine zentrale Struktureinheit ist, die ein einfaches oder verbrücktes Cycloalkan, ein Aromat, ein Heteroaromat, ein spiroverknüpftes polycyclisches System sein kann, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und der maximalen Zahl von Phenanthrolin-Einheiten ist, wobei

die Substituenten R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ und R₈ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, jedoch ansonsten unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe: H, Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist,

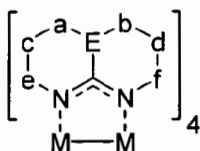
Aryl, Heteroaryl, Oligoaryl, Oligoheteroaryl und Oligoarylheteroaryl, wobei sämtliche sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, die nicht zur Ringverknüpfung dienen, unabhängig substituiert sein können mit H, Alkyl mit C₁₋₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀, Alkyloxy -OR_x, Dialkylamino -NR_xR_y, Alkylthio -SR_x, -NO₂, -CHO, -COOR_x, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NC, -SCN, -OCN, -SOR_x, -SO₂R_x, wobei R_x und R_y = Alkyl mit C₁ bis C₂₀, Alkenyl mit C₁ bis C₂₀, Alkynyl mit C₁ bis C₂₀ ist; oder Kombinationen derselben.

2. Halbleitermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial reversibel reduzierbar ist.

3. Halbleitermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial bei einer Reduktion in stabile, redox-inaktive Bestandteile zerfällt.

4. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet daß der Dotand ein Metallkomplex ist.

5. Halbleitermaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallkomplex eine Struktur IV aufweist:

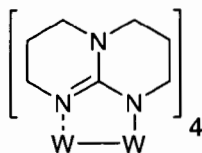


Struktur IV

wobei M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise Mo oder W; und wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$, b = $-\text{CR}_{11}\text{R}_{12}-$, c = $-\text{CR}_{13}\text{R}_{14}-$, d = $\text{R}_{15}\text{R}_{16}-$, e = $-\text{CR}_{17}\text{R}_{18}-$ und f = $-\text{CR}_{19}\text{R}_{20}-$ aufweisen können, wobei $\text{R}_9\text{-R}_{20}$ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR sind, wobei R = Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl oder Heteroaryl ist, wobei vorzugsweise R_9 , R_{11} , R_{13} , R_{15} , R_{17} , R_{19} = H und R_{10} , R_{12} , R_{14} , R_{16} , R_{18} , R_{20} = Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, -NRR oder -OR ist, oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR ist, mit R = Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sind, mit R = Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f, ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sind, welches auch die Heteroelemente O, S, Si, N enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, As, Sb,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N enthalten kann.

6. Halbleitermaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotand die folgende Struktur IVa aufweist:

Struktur IVa = $\text{W}(\text{hpp})_4$

7. Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotand ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall ist, vorzugsweise Cäsium.

8. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial ein Energieniveau für das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) aufweist, welches sich um 0-0,5V, gegenüber dem Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden, bevorzugt um 0-0,3V, besonders bevorzugt um 0-0,15V, unterscheidet.

9. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ein LUMO-Energieniveau aufweist, welches tiefer liegt als das Ionisationspotential (HOMO) des Dotanden.

10. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Dotanden 0,5 bis 25 Masseprozent, bevorzugt 1 bis 10 Masseprozent, besonders bevorzugt 2,5 bis 5 Masseprozent beträgt.

11. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur T_g des Matrixmaterials höher ist als diejenige von 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin.

12. Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial eine Verdampfungstemperatur von mindestens 200°C aufweist.

13. Organische Leuchtdiode, welche ein Halbleitermaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche umfaßt.

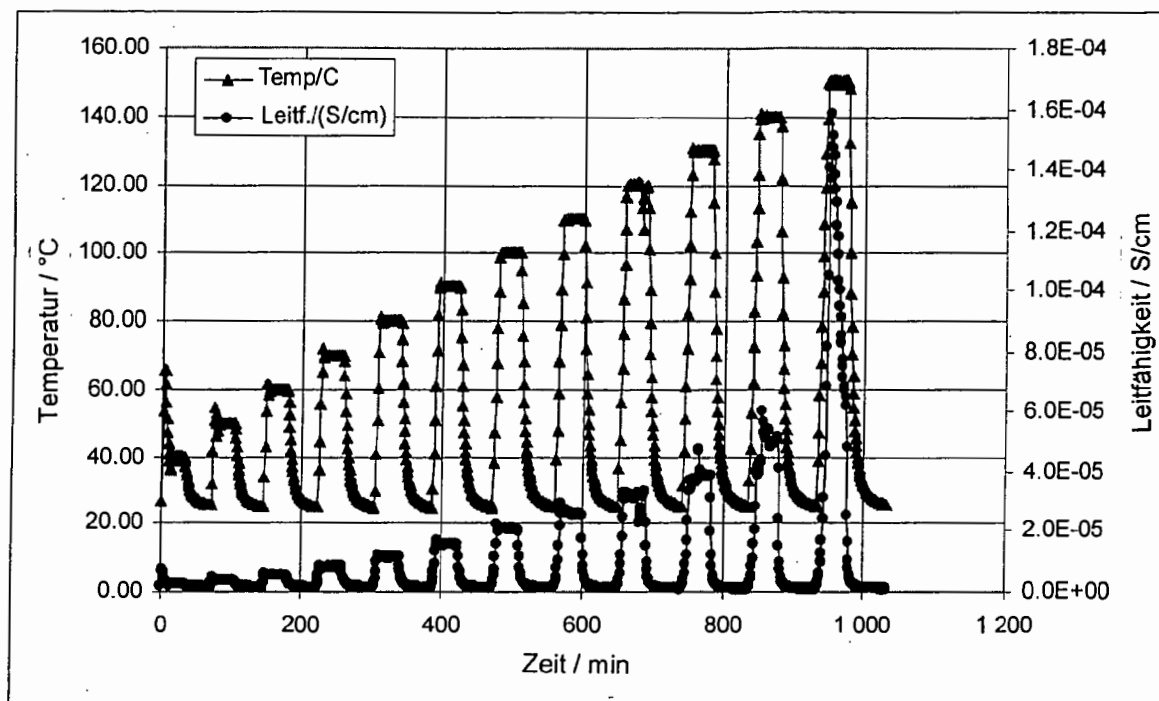


Fig. 1

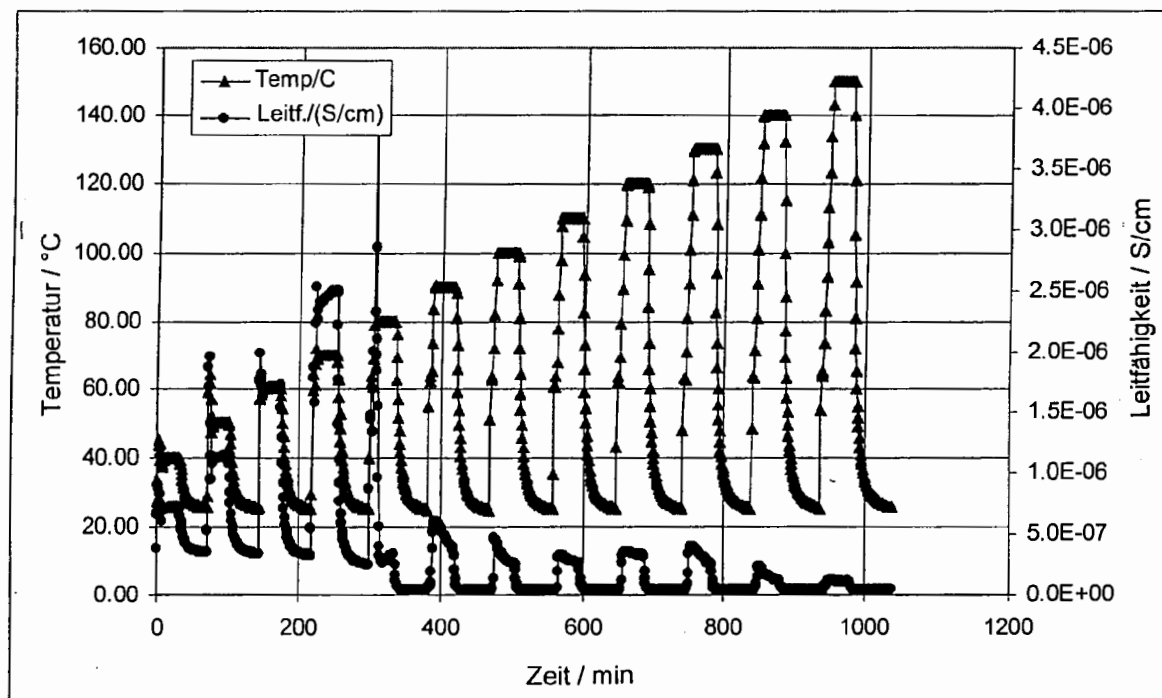


Fig. 2

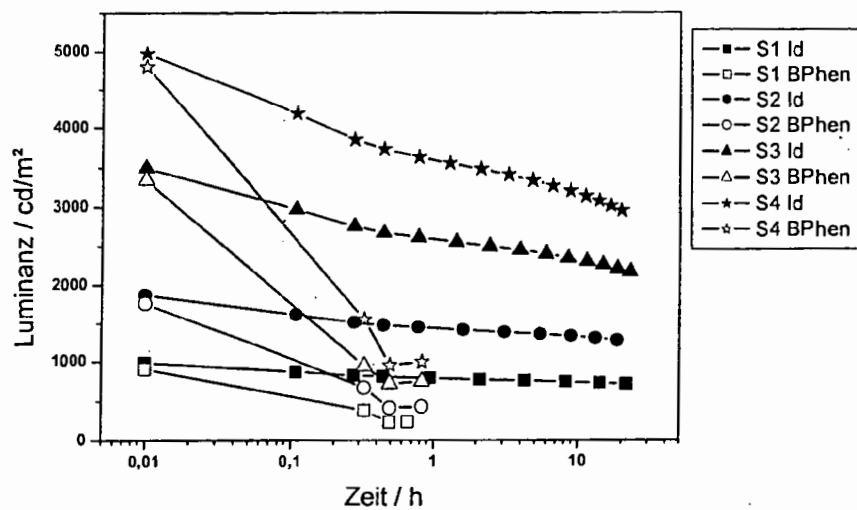


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/010816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50

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)
H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/086251 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; KUEHL, OLAF; GESSLER, SIMON; HARADA, KEN) 15 September 2005 (2005-09-15) page 58 - page 60	1-6, 10-13
Y	EP 1 097 980 A (SONY CORPORATION) 9 May 2001 (2001-05-09) cited in the application compounds 28,96,115	1-6, 10-13
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 2007

Date of mailing of the international search report

09/02/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

KOENIGSTEIN, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/010816

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GUFENG HE ET AL: "High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent OLEDs with double-doping emission layers" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 5464, no. 1, 2004, pages 26-31, XP002356312 ISSN: 0277-786X the whole document -----	1,2,7-9, 13
A	EP 1 511 094 A (NOVALED GMBH) 2 March 2005 (2005-03-02) paragraph [0028] - paragraph [0030] -----	1,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/010816

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005086251	A	15-09-2005	CA 2549309 A1	15-09-2005
			DE 102004010954 A1	06-10-2005
			EP 1721347 A2	15-11-2006
			KR 20060110269 A	24-10-2006
EP 1097980	A	09-05-2001	JP 2001131174 A	15-05-2001
			US 6972334 B1	06-12-2005
EP 1511094	A	02-03-2005	CN 1619854 A	25-05-2005
			DE 10339772 A1	14-04-2005
			JP 2005072012 A	17-03-2005
			KR 20050021919 A	07-03-2005
			US 2005110009 A1	26-05-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010816

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/086251 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; KUEHL, OLAF; GESSLER, SIMON; HARADA, KEN) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 58 - Seite 60	1-6, 10-13
Y	EP 1 097 980 A (SONY CORPORATION) 9. Mai 2001 (2001-05-09) in der Anmeldung erwähnt Verbindungen 28,96,115	1-6, 10-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

KOENIGSTEIN, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010816

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	GUFENG HE ET AL: "High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent OLEDs with double-doping emission layers" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 5464, Nr. 1, 2004, Seiten 26-31, XP002356312 ISSN: 0277-786X das ganze Dokument -----	1,2,7-9, 13
A	EP 1 511 094 A (NOVALED GMBH) 2. März 2005 (2005-03-02) Absatz [0028] - Absatz [0030] -----	1,4-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005086251 A	15-09-2005	CA 2549309 A1	15-09-2005
		DE 102004010954 A1	06-10-2005
		EP 1721347 A2	15-11-2006
		KR 20060110269 A	24-10-2006
EP 1097980 A	09-05-2001	JP 2001131174 A	15-05-2001
		US 6972334 B1	06-12-2005
EP 1511094 A	02-03-2005	CN 1619854 A	25-05-2005
		DE 10339772 A1	14-04-2005
		JP 2005072012 A	17-03-2005
		KR 20050021919 A	07-03-2005
		US 2005110009 A1	26-05-2005

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	13121090			
Filing Date:	08-Sep-2011			
Title of Invention:	ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF			
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid			
Filer:	Thomas Langer/Sheri Michals/ Alphonso A. Collins			
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000			
Filed as Large Entity				
U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees				
Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Miscellaneous:				
Submission- Information Disclosure Stmt	1806	1	180	180
Total in USD (\$)				180

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	16349069
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Thomas Langer/Sheri Michals/ Alphonso A. Collins
Filer Authorized By:	Thomas Langer
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	18-JUL-2013
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	10:38:16
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	\$180
RAM confirmation Number	9112
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
-----------------	----------------------	-----------	-------------------------------------	------------------	------------------

1	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	667pus_ids.pdf	36300	no	3
			595884ea1bd001b18e8bced3fb965942176300e1		
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied IDS fillable form					
2	Foreign Reference	JP_2005056757_with_abstract.pdf	2152541	no	22
			3e391c5ce65195c49f37d3aa3857b27c347fa041		
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	JP_2005072012_with_abstract.pdf	1132692	no	14
			c8a917196b04fad706fd743033ebce8b8d43e4d0		
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	JP_2007027587_with_abstract.pdf	4759380	no	72
			9143b8ce85bcb6ec2493d9fe16962c25c1b6c17		
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	JP_2007526640_with_abstract.pdf	6073463	no	81
			21bb9545f38bdbe2f2aa967245623cf4bccba56		
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	WO_07_054345.pdf	3319296	no	28
			ba2753f4b609314b3b3c27d76b62f11148b82da2		
Warnings:					
Information:					
7	Non Patent Literature	05_27_2013_JP_OA_.pdf.pdf	425614	no	5
			5d9b6e190451f58136f01549acfdc615f430131d		
Warnings:					
Information:					
8	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30494	no	2
			9424434ab6b09ef4eee00648720653ec08edfb21		
Warnings:					
Information:					
Total Files Size (in bytes):			17929780		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: **Mail** **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax **(571)-273-2885**

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

27799 7590 06/12/2013
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (571) 273-2885, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407

TITLE OF INVENTION: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	\$1780	\$300	\$0	\$2080	09/12/2013

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
SOWARD, IDA M	2822	257-040000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).
☐ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.
☐ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
 (1) the names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
 (2) the name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.
 1 **Cozen O'Connor**
 2 _____
 3 _____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE

(B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

OSRAM Opto Semiconductors GmbH

Regensburg, Germany

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent): ☐ Individual ☒ Corporation or other private group entity ☐ Government

4a. The following fee(s) are submitted:

- ☒ Issue Fee
☒ Publication Fee (No small entity discount permitted)
☐ Advance Order - # of Copies _____

4b. Payment of Fee(s): (Please first reapply any previously paid issue fee shown above)

- ☐ A check is enclosed.
☒ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.
☒ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment, to Deposit Account Number **503111** (enclose an extra copy of this form).

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

- ☐ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29
- ☐ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27
- ☐ Applicant changing to regular undiscounted fee status.

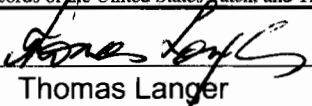
NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see form PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.

NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.

NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: The Issue Fee and Publication Fee (if required) will not be accepted from anyone other than the applicant; a registered attorney or agent; or the assignee or other party in interest as shown by the records of the United States Patent and Trademark Office.

Authorized Signature


Thomas Langer

Date 09/12/2013

Typed or printed name

Registration No. 27,264

This collection of information is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

Electronic Patent Application Fee Transmittal				
Application Number:		13121090		
Filing Date:		08-Sep-2011		
Title of Invention:		ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF		
First Named Inventor/Applicant Name:		Günter Schmid		
Filer:		Edward M. Weisz/Dawn Parker		
Attorney Docket Number:		5367-667PUS-299911.000		
Filed as Large Entity				
U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees				
Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Utility Appl Issue Fee	1501	1	1780	1780
Publ. Fee- Early, Voluntary, or Normal	1504	1	300	300

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
Total in USD (\$)				2080

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	16839958
Application Number:	13121090
International Application Number:	
Confirmation Number:	5407
Title of Invention:	ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF
First Named Inventor/Applicant Name:	Günter Schmid
Customer Number:	27799
Filer:	Edward M. Weisz/Dawn Parker
Filer Authorized By:	Edward M. Weisz
Attorney Docket Number:	5367-667PUS-299911.000
Receipt Date:	12-SEP-2013
Filing Date:	08-SEP-2011
Time Stamp:	16:56:03
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	\$2080
RAM confirmation Number	4241
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
-----------------	----------------------	-----------	-------------------------------------	------------------	------------------

1	Issue Fee Payment (PTO-85B)	5367-667issuefee.PDF	107824 0be56b23b200515c044955ea54ac6f9195709e3f	no	2
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	32434 9f80b29883042b2c29b8991708e56af86fccfcb4	no	2
Warnings:					
Information:					
Total Files Size (in bytes):			140258		
This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503. <u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u> If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application. <u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u> If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course. <u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u> If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.					

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

Substitute for Form 1449/PTO INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Use as many sheets as necessary)	<i>Complete if Known</i>	
	Application Number	13/121,090
	Filing Date	September 8, 2011
	First Named Inventor	Guenter SCHMID
	Art Unit	2822
	Examiner Name	SOWARD, Ida M.
	Attorney Docket	5367-667PUS - 299911.000
Sheet 1 of 1		

U.S. PATENT DOCUMENTS

[illegible]

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. ¹	Foreign Patent Document	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T ⁶
		Country Code ³ - Number ⁴ - Kind-Code ⁵ (if known)				
	BA	JP 2005-056757	03-03-2005	Takei		Abs.
	BB	JP 2005-072012	03-17-2005	Blochwitz-Nimoth et al.		Abs.
	BC	JP 2007-027587	02-01-2007	Koike et al.		Abs.
	BD	JP 2007-526640	09-13-2007	Werner et al.		Abs.
	BE	WO 2007/054345	05-18-2007	Lux et al.		Abs.

Examiner Signature	/s/ Ida Soward/	Date Considered	09/10/2013
-----------------------	-----------------	--------------------	------------

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. 1 Applicant's unique citation designation number (optional). 2 See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. 3 Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 4 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 5 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. 6 Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached. This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO:

Commissioner for Patents, Washington, DC 20231
LEGAL\16935682\

Department of Commerce, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO:
U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231.
ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /I.S./
821 SDC EX. 1002 - 1375/1378



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	09/08/2011	Günter Schmid	5367-667PUS-299911.000	5407
27799	7590	09/17/2013		
Cozen O'Connor 277 Park Avenue, 20th floor NEW YORK, NY 10172			EXAMINER SOWARD, IDA M	
			ART UNIT	PAPER NUMBER
			2822	
			NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
			09/17/2013	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

patentsecretary@cozen.com
patentdocket@cozen.com
patentsorter@cozen.com

Supplemental Notice of Allowability	Application No. 13/121,090	Applicant(s) SCHMID ET AL.	
	Examiner IDA M. SOWARD	Art Unit 2822	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to the 7/18/2013 IDS.
☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on ____.
2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on ____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.
3. ☒ The allowed claim(s) is/are 1-4 and 6-15. As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.
4. ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
Certified copies:
 a) ☒ All b) ☐ Some *c) ☐ None of the:
 1. ☒ Certified copies of the priority documents have been received.
 2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.
 3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).
 * Certified copies not received: _____.

Applicant has **THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE"** of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.
Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).
6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892) 2. ☒ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date <u>7/18/2013</u> 3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material 4. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____.	5. ☐ Examiner's Amendment/Comment 6. ☐ Examiner's Statement of Reasons for Allowance 7. ☐ Other _____.
---	---

/IDA M SOWARD/ Primary Examiner, Art Unit 2822	
---	--



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	ISSUE DATE	PATENT NO.	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/121,090	10/15/2013	8558223	5367-667PUS-299911.000	5407

27799 7590 09/25/2013
Cozen O'Connor
277 Park Avenue, 20th floor
NEW YORK, NY 10172

ISSUE NOTIFICATION

The projected patent number and issue date are specified above.

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b) (application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment is 0 day(s). Any patent to issue from the above-identified application will include an indication of the adjustment on the front page.

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (<http://pair.uspto.gov>).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Application Assistance Unit (AAU) of the Office of Data Management (ODM) at (571)-272-4200.

APPLICANT(s) (Please see PAIR WEB site <http://pair.uspto.gov> for additional applicants):

Günter Schmid, Hemhofen, GERMANY;
Ralf Krause, Erlangen, GERMANY;
Andreas Kanitz, Hoechststadt, GERMANY;
Jürgen Adler, Kleinseebach, GERMANY;
Stefan Seidel, Nittendorf, GERMANY;
Arvid Hunze, Erlangen, GERMANY;

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The USA offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to encourage and facilitate business investment. To learn more about why the USA is the best country in the world to develop technology, manufacture products, and grow your business, visit SelectUSA.gov.