

(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2004-515506  
(P2004-515506A)

(43) 公表日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C07F 5/06	C07F 5/06 F	3K007
C07F 15/00	C07F 15/00 E	4H048
C09K 11/06	C09K 11/06 660	4H050
H05B 33/14	C09K 11/06 680	
	C09K 11/06 690	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 58 頁) 最終頁に続く

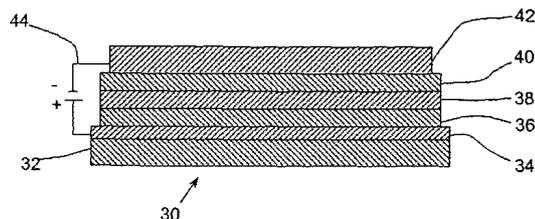
(21) 出願番号	特願2002-549032 (P2002-549032)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(86) (22) 出願日	平成13年12月6日 (2001.12.6)	(74) 代理人	100076428 弁理士 大塚 康德
(85) 翻訳文提出日	平成15年6月5日 (2003.6.5)	(74) 代理人	100112508 弁理士 高柳 司郎
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/046282	(74) 代理人	100115071 弁理士 大塚 康弘
(87) 国際公開番号	W02002/047440	(74) 代理人	100116894 弁理士 木村 秀二
(87) 国際公開日	平成14年6月13日 (2002.6.13)		
(31) 優先権主張番号	09/732, 511		
(32) 優先日	平成12年12月7日 (2000.12.7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

共役発色団からなる有機半導体であって、1個または複数の水素原子がジウテリウム化したものを開示する。そのような有機半導体の調製方法について述べる。有機半導体化合物は、著しく高い発光と良好な熱安定性を示す。これらの材料を、高性能で長寿命の発光デバイス(10)や(30)フォトダイオードなどの光電子デバイスに利用することを開示し、その材料は、発光性層(16)および(38)、電荷注入層(36)および(40)、またはエネルギー伝達(すなわち燐光ドーパント)物質として有機発光デバイス(10)および(30)で使用することができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

直線状共役有機化合物またはポリマーと、  
環と、  
縮合環と、  
複素環と、  
縮合複素環と、

式  $C_A M_B$  を有するキレートまたは有機金属材料であって、C が共役発色団を示し、M が Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Ti、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Si、N、P から選択された金属を示し、A および B が 1 から 10 までの数をそれぞれ示すキレートまたは有機金属材料と、

これらの組合せと

から選択された共役発色団を含み、

前記共役発色団が少なくとも 5 個の共役結合を有し、

前記共役結合に結び付いたプロトンが部分的または完全にジウテリウム化されていることを特徴とする有機半導体。

## 【請求項 2】

前記共役発色団が部分的にジウテリウム化されており、ジウテリウム化されていないサイトが、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、チオール、シリル、芳香環、または複素芳香環から選択された部分に化学的に結合していることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体。

## 【請求項 3】

前記有機半導体が発光性であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体。

## 【請求項 4】

前記有機半導体が電荷注入特性、正孔ブロッキング特性、または励起子ブロッキング特性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体。

## 【請求項 5】

前記有機半導体がエネルギー移動を促進することを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体。

## 【請求項 6】

前記有機半導体が発光のために 25% を超える一重項励起子を生成することを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体。

## 【請求項 7】

少なくとも 5 個の共役結合を有する直線状の共役有機化合物またはポリマーを有する共役発色団を含み、  
前記共役結合に結び付いたプロトンが部分的または完全にジウテリウム化されていることを特徴とする有機半導体。

## 【請求項 8】

前記共役発色団が部分的にジウテリウム化されており、ジウテリウム化されていないサイトが、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、チオール、シリル、芳香環、または複素芳香環から選択された部分に化学的に結合していることを特徴とする請求項 7 に記載の有機半導体。

## 【請求項 9】

前記有機半導体が発光性であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機半導体。

## 【請求項 10】

前記有機半導体が電荷注入特性、正孔ブロッキング特性、または励起子ブロッキング特性を有することを特徴とする請求項 7 に記載の有機半導体。

## 【請求項 11】

前記有機半導体がエネルギー移動を促進することを特徴とする請求項 7 に記載の有機半導

体。

【請求項 1 2】

前記有機半導体が発光のために 25% を超える一重項励起子を生成することを特徴とする請求項 7 に記載の有機半導体。

【請求項 1 3】

少なくとも 5 個の共役結合を有する共役有機化合物またはポリマーの形をした、環と、縮合環と、またはそれらの組合せとを有する共役発色団を含み、前記共役結合に結び付いたプロトンが部分的にまたは完全にジウテリウム化されていることを特徴とする有機半導体。

【請求項 1 4】

前記共役発色団が部分的にジウテリウム化されており、ジウテリウム化されていないサイトが、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、チオール、シリル、芳香環、または複素芳香環から選択された部分に化学的に結合していることを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機半導体。

10

【請求項 1 5】

前記有機半導体が発光性であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機半導体。

【請求項 1 6】

前記有機半導体が電荷注入特性、正孔ブロッキング特性、または励起子ブロッキング特性を有することを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機半導体。

【請求項 1 7】

前記有機半導体がエネルギー移動を促進することを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機半導体。

20

【請求項 1 8】

前記有機半導体が発光のために 25% を超える一重項励起子を生成することを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機半導体。

【請求項 1 9】

式  $C_A M_B$  であって、

C が共役発色団を示し、

共役結合に結び付いたプロトンが部分的にまたは完全にジウテリウム化されており、

M が Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Ti、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Si、N、および P から選択された金属を示し、

30

A および B が 1 から 10 までの数をそれぞれ示す

ことを特徴とする有機半導体。

【請求項 2 0】

前記 A および B がそれぞれ 1 から 4 までのある数を示すことを特徴とする請求項 1 9 に記載の有機半導体。

【請求項 2 1】

前記共役発色団が部分的にジウテリウム化されており、ジウテリウム化されていないサイトが、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、チオール、シリル、芳香環、または複素芳香環から選択された部分に化学的に結合していることを特徴とする請求項 1 9 に記載の有機半導体。

40

【請求項 2 2】

前記有機半導体が発光性であることを特徴とする請求項 1 9 に記載の有機半導体。

【請求項 2 3】

前記有機半導体が電荷注入特性、正孔ブロッキング特性、または励起子ブロッキング特性を有することを特徴とする請求項 1 9 に記載の有機半導体。

【請求項 2 4】

前記有機半導体がエネルギー移動を促進することを特徴とする請求項 1 9 に記載の有機半導体。

50

## 【請求項 25】

前記有機半導体が発光のために25%を超える一重項励起子を生成することを特徴とする請求項19に記載の有機半導体。

## 【請求項 26】

請求項1に記載の有機半導体を用いて製作されることを特徴とする有機発光デバイス。

## 【請求項 27】

請求項7に記載の有機半導体を用いて製作されることを特徴とする有機発光デバイス。

## 【請求項 28】

請求項13に記載の有機半導体を用いて製作されることを特徴とする有機発光デバイス。

## 【請求項 29】

請求項19に記載の有機半導体を用いて製作されることを特徴とする有機発光デバイス。

10

## 【請求項 30】

第1の電極面と、

請求項1に記載の有機半導体を含む共役発光ポリマーの第1の薄膜であって、前記共役発光ポリマーが前記第1の電極面に電氣的に結合されている第1の薄膜と、

前記共役発光ポリマーに電氣的に結合する第2の電極と

を含むことを特徴とする有機発光デバイス。

## 【請求項 31】

少なくとも5個の共役結合を有する発光発色団を含み、

前記共役結合に結び付いたプロトンが完全にまたは部分的にジューテリウム化されていることを特徴とする有機半導体。

20

## 【請求項 32】

第1の電極面と、

請求項7に記載の有機半導体を含む共役発光ポリマーの第1の薄膜であって、前記共役発光ポリマーが前記第1の電極面に電氣的に結合する第1の薄膜と、

前記共役発光ポリマーに電氣的に結合されている第2の電極と

を含むことを特徴とする有機発光デバイス。

## 【請求項 33】

第1の電極面と、

請求項13に記載の有機半導体を含む共役発光ポリマーの第1の薄膜であって、前記共役発光ポリマーが前記第1の電極面に電氣的に結合する第1の薄膜と、

前記共役発光ポリマーに電氣的に結合する第2の電極と

を含むことを特徴とする有機発光デバイス。

30

## 【請求項 34】

第1の電極面と、

請求項19に記載の有機半導体を含む共役発光ポリマーの第1の薄膜であって、前記発光ポリマーが前記第1の電極面に電氣的に結合する第1の薄膜と、

前記共役発光ポリマーに電氣的に結合する第2の電極と

を含むことを特徴とする有機発光デバイス。

## 【請求項 35】

第1の電極面と、

請求項31に記載の有機半導体を含む共役発光ポリマーの第1の薄膜であって、前記発光ポリマーが前記第1の電極面に電氣的に結合する第1の薄膜と、

前記共役発光ポリマーに電氣的に結合する第2の電極と

を含むことを特徴とする有機発光デバイス。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

(技術分野)

本発明は、完全にまたは部分的にジューテリウム化(deuterated)された共役骨格を含有する光電子デバイス用の新しい半導体有機化合物および/またはポリマーであ

50

って、材料の発光および熱安定性を増進させることができるものに関する。より詳細には、本発明は、1つまたは複数の水素原子をジウテリウム原子で置き換えることにより、水素原子を含む共役骨格を有する既知の発光物質の分子構造の有効な変形例に関する。得られるジウテリウム化された物質は著しく変更され、既知のルミネッセント発光物質よりも大幅に改善された性能を有する。

#### 【0002】

(発明の背景)

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

10

20

30

#### 【0003】

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

40

#### 【0004】

ここ2~3年で、様々な有機半導体材料が開発されてきた [Y. Sato, Semiconductors & Semimetals, 2000, 64, 209; A. Kraft; A. C. GrimsdaleおよびA. B. Holmes, Angew. Chem. - Int. Ed. In Engl. 1998, 37, 402; Li, X. - C., Moratti, S. C.; In Photonic Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications; Wise, D. L.; Wnek, G. E.; Trantolo, D. J.; Cooper, T. M.; Gresser, J. D.; Eds.: Marcel Dekker, Inc.: New York, Chapter 10, 1998, p. 335]。有機発光化合物 (小さい分子化合物またはポリマー) を使用した数多くのプロトタイプのOLEDディスプレ

50

イモジュールが実際に使用されている。しかし、技術的な集積化が難しく、発光性材料および電荷移動材料を含む現行の有機半導体材料の全体的な性能も原因となって、ごく限られたOLED商品しか市場に出ていない。したがって当技術分野では、高性能の発光、優れた安定性、および良好な寿命を兼ね備えた性質を示す新しい材料を開発することが求められている。

#### 【0005】

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

10

#### 【0006】

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

20

#### 【0007】

(発明の概要)

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

#### 【0008】

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

30

40

#### 【0009】

ジウテリウムが、水素に対する見掛けの電子供与誘導置換基として働くことも見いだされた。同位体効果は、電荷注入能力の高い新しい発光物質の設計に応用し得る。さらにC-D結合は、結合伸縮ポテンシャルが非調和性である結果として、C-H結合よりも短いことが知られている[M. L. AllingerおよびH. L. Flanagan、J. Computational Chem. 1983、4(3)、399]。これは、炭素

50

- ジュウテリウム化学結合が炭素-水素化学結合よりもより強く、より安定で、よりゆっくりと反応することを意味し、その結果ジュウテリウム化された有機系の熱安定性はより良好になり、光電子デバイスでの寿命がより長くなる。ジュウテリウム化された発光物質は、非発光性の三重項速度がより低い結果として、そのエレクトロルミネセンス量子収量がより高くなる可能性もある。

#### 【0010】

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

10

#### 【0011】

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

20

30

#### 【0012】

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

40

#### 【0013】

ジュウテリウム化された有機半導体材料は、ジュウテリウム化されていない物質に比べ、発光のためにより多くの一重項エネルギー状態を生成することが好ましい。ほとんどの有

50

機蛍光物質では、電気励起での最大一重項生成確率は約25%である。ジウテリウム化された物質はその三重項生成速度が遅いので、電場蛍光(electrofluorescence)の限界を超えることができる。したがってジウテリウム化された物質は、潜在的な一重項生成が25%を超える状態で、ジウテリウム化されていない物質よりも多くの一重項を効率的に生成することができる。

【0014】

(発明の詳細な説明)

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

10

【0015】

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

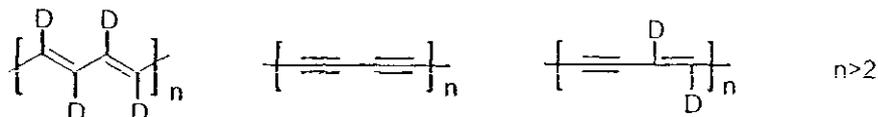
【0016】

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

20

【0017】

【化1】



スキーム1. 線状共役有機化合物およびポリマー

【0018】

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

30

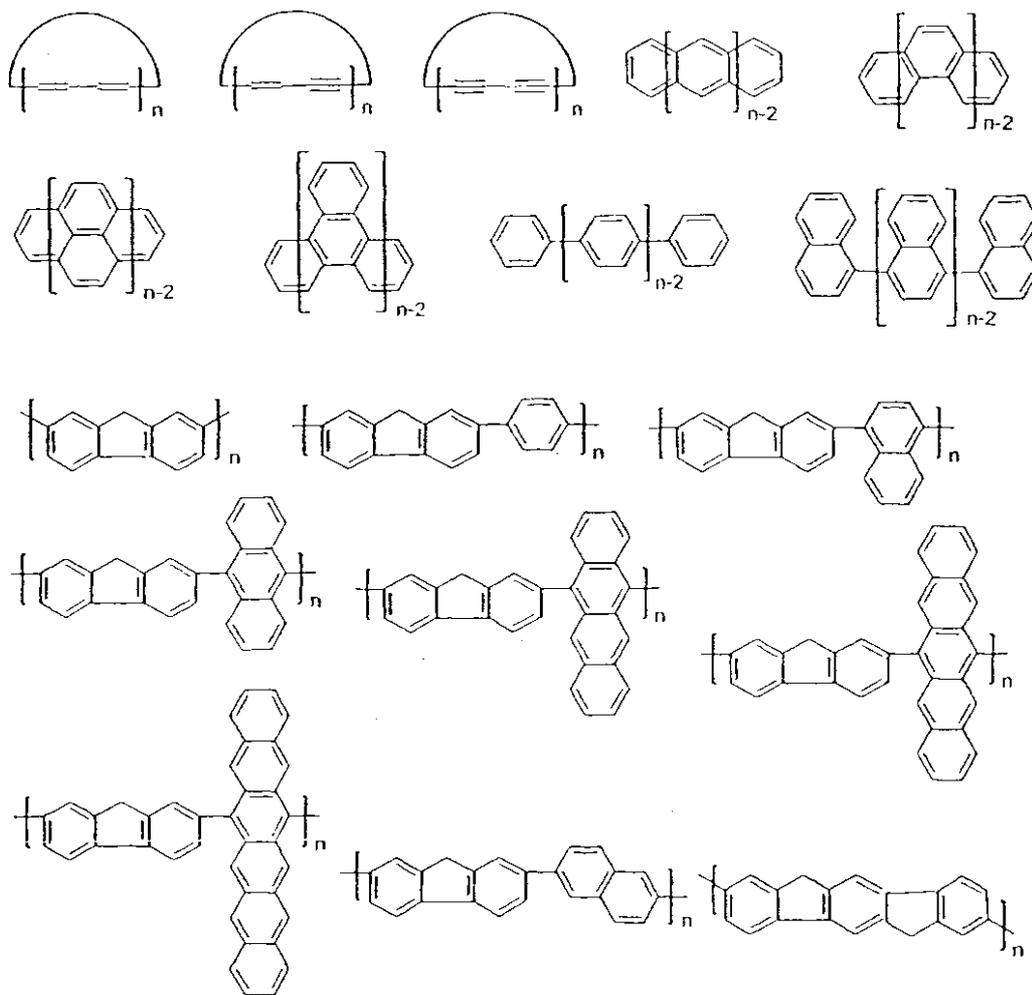
【0019】

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

40

【0020】

【化2】



10

20

スキーム2. 環および縮合環の組合せ

## 【0021】

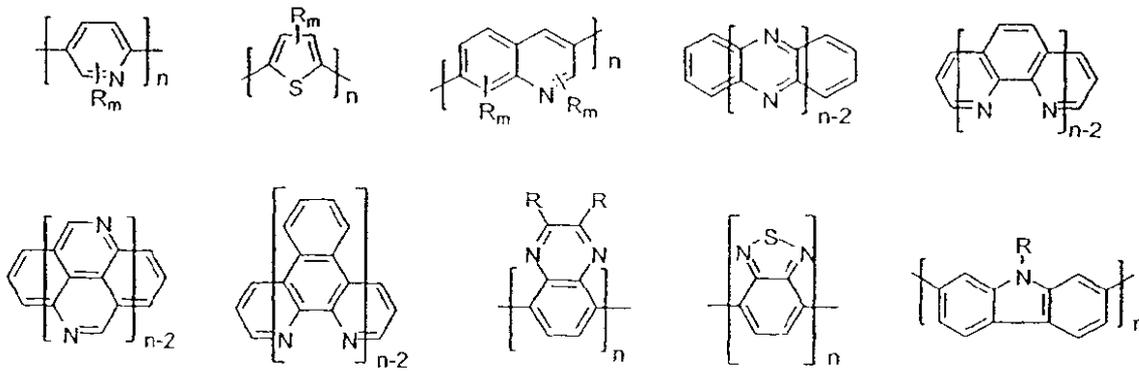
3. 本明細書で使用する共役発色団は、少なくとも5個の共役結合を有する共役有機化合物またはポリマーを形成する複素環、縮合複素環、およびこれらの組合せも含み、この共役結合に結合しているプロトンは、部分的にまたは完全にジウテリウム化される。このカテゴリーの共役有機化合物の典型的な骨格の例は、以下のスキーム3のように記述することができる。スキーム3の化合物の複素環に結合するプロトンは、部分的にまたは完全にジウテリウム化すべきである。部分的にジウテリウム化される場合、ジウテリウム化されていないサイトは、水素原子；F、Cl、Brなどのハロゲン；アルキル、アルコキシル、チオール、シリル；フェニルやナフタレ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

30

## 【0022】

## 【化3】

40



スキーム 3. 複素環／縮合環の、複素環式組合せ

10

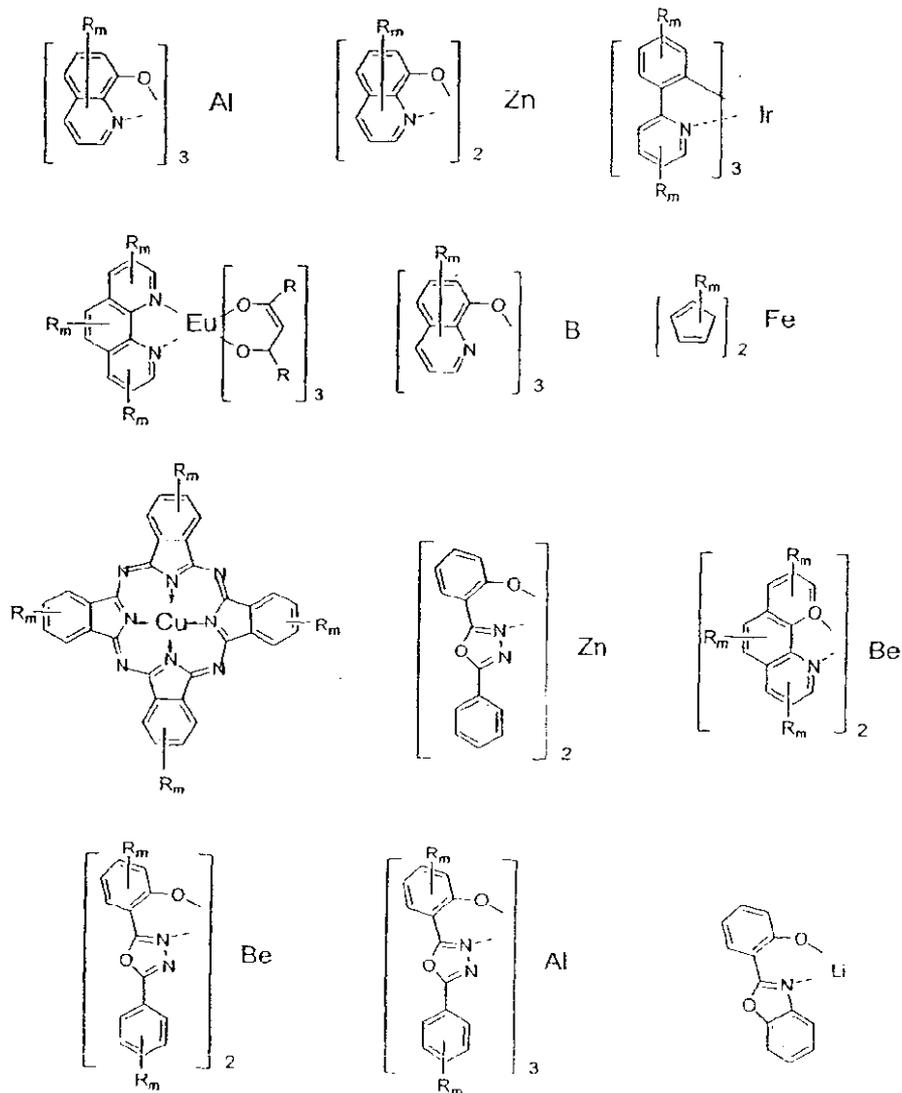
## 【 0 0 2 3 】

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

20

## 【 0 0 2 4 】

## 【 化 4 】



10

20

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

30

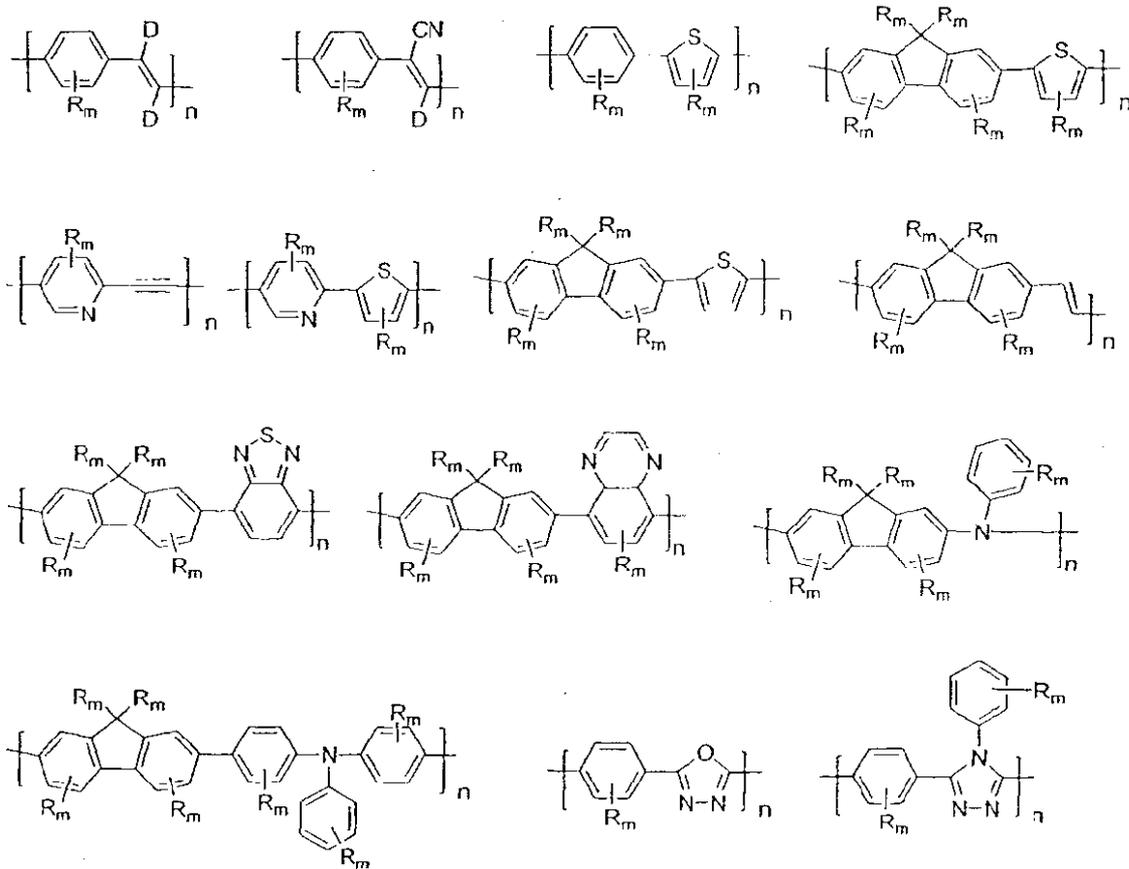
#### 【0025】

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

40

#### 【0026】

#### 【化5】



10

20

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

#### 【0027】

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

30

#### 【0028】

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

40

#### 【0029】

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

#### 【0030】

50

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

10

#### 【0031】

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

20

#### 【0032】

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

30

#### 【0033】

(実施例)

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

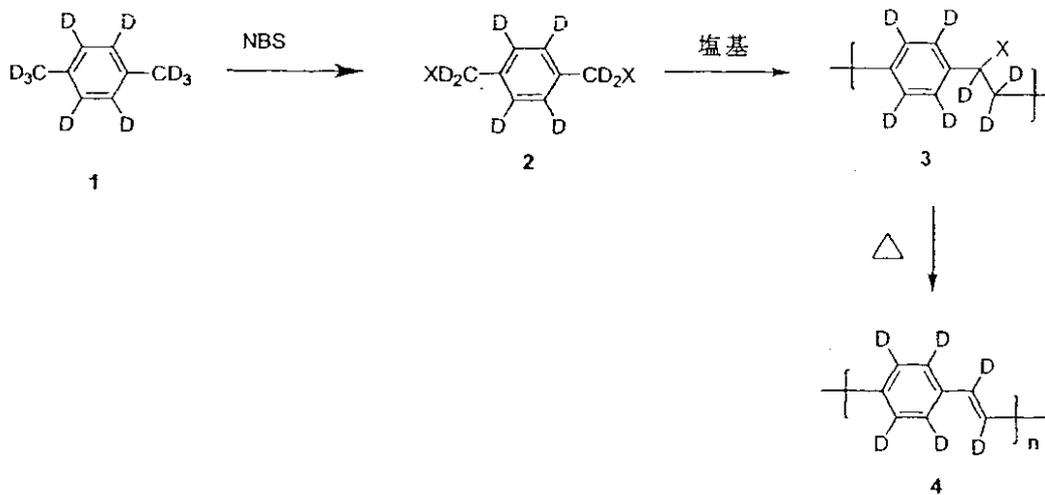
40

#### 【0034】

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

#### 【0035】

【化6】



10

20

30

40

ジウテリウム化された 1, 4 - ビスプロモメチル - ベンゼン 2 の合成 : ジウテリウム化されたキシレン - d 10 ( 1 . 6 4 4 g 、 1 4 . 1 4 m m o l ) と N - プロモスクシンイミド ( NBS ) ( 5 . 6 g 、 2 8 . 9 9 m m o l ) を、室温で四塩化炭素 ( 1 5 m L ) に溶解した。3 回脱気した後、混合物を I R ランプで加熱し、光の照射を使用して還流した。6 時間反応させて、室温まで下げた。濾過した後、固体をジクロロメタンで洗浄し ( 3 x 3 0 m L ) 、溶液部分を収集した。溶媒を蒸発させるとオイル生成物が得られ、これを、ヘキサンと、酢酸エチル / ヘキサンの混合物 ( 1 : 1 0 、 v / v ) を使用してエチルシリカフラッシュカラムによって精製した結果、白色固体 2 ( 1 . 8 7 g 、 4 9 % ) が得られた。R f = 0 . 4 6 ( E t O A / ヘキサン、1 : 3 、 v / v ) 。

【 0 0 3 6 】

プロモ前駆体ジウテリウム化された P P V 3 の合成 : ジウテリウム化された 1, 4 - ビスプロモメチル - ベンゼン 2 ( 0 . 8 g 、 2 . 9 4 1 m m o l ) を無水テトラヒドロフラン ( 7 m L ) に溶解し、脱気した。この溶液を、氷浴を使用して 0 °C まで下げた。この溶液に、カリウム tert - ブトキシド ( 2 . 9 4 m L 、 THF に溶かして 1 . 0 M 、 2 . 9 4 m m o l ) を 1 滴ずつ添加した。この添加を 2 0 分以内で終了し、淡黄色の溶液を 0 °C で 4 時間攪拌した。この溶液をメタノール ( 1 0 0 m L ) 中に注いだ結果、前駆体ポリマー沈殿が得られた ( 5 8 % ) 。

【 0 0 3 7 】

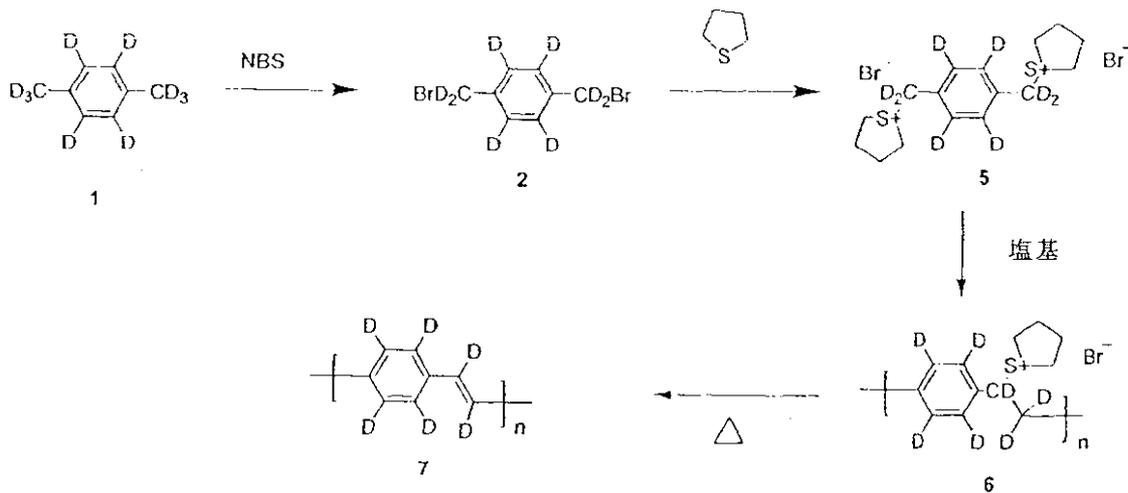
プロモ前駆体 3 を介したジウテリウム化された P P V 4 の発光薄膜 : 黄色ポリマー 3 は THF に溶かすことができ、3 の薄いポリマーフィルムはガラス基板上に流延することができる。緑色発光ポリマー 4 は、3 を窒素中または真空中で 4 時間、1 6 0 °C で熱処理することにより得ることができる。

【 0 0 3 8 】

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

【 0 0 3 9 】

【 化 7 】



10

20

30

40

50

スルホニウムモノマー 5 の合成：ジウテリウム化された 1,4 - ビスプロモメチル - ベンゼン 2 ( 1 . 0 g、3 . 6 7 6 m m o l ) とテトラヒドロチオフェン ( 1 . 6 2 g、1 8 . 5 m m o l ) を無水メタノール ( 1 2 m L ) に溶解し、その混合物を 5 0 に加熱した。窒素中で 1 6 時間反応させた。溶媒を真空中で蒸発させた結果、白色のスラリーが得られ、これを無水クロロホルムで洗浄した ( 1 × 8 m L )。ベージュの粉末を、真空中で 0 で乾燥した結果、スルホニウムモノマー 5 が得られた ( 1 . 2 g、6 8 % )。

【 0 0 4 0 】

スルホニウム前駆体ジウテリウム化された P P V 6 の合成：スルホニウムモノマー 5 ( 1 . 1 g、2 . 3 0 m m o l ) を、0 でメタノール ( 8 m L ) に溶解した。この混合物を脱気し、その後、水酸化ナトリウムを添加した ( 5 . 6 m L、水に溶かして 0 . 4 N、2 . 2 5 m m o l )。NaOH の添加は 1 5 分以内で終了した。0 で 2 時間反応させた後、透析チューブ ( L a n c a s t e r ) を使用して、無色の溶液を、脱気した水に対して透析し、それによってオリゴマーと無機化学種を除去した。透析プロセスをさらに 2 回繰り返し、最終の透析は、メタノールに対して行った。得られたポリマー 6 の収率は 6 0 % であり、ポリマー薄膜の調製が容易である。

【 0 0 4 1 】

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

【 0 0 4 2 】

ポリマー 6 を 7 に変換すると、その共役結合の長さが増大するが、これは UV - 可視領域分光法により示される。図 3 は、この変換による UV スペクトルの変化を示し、バンドギャップが 3 . 4 2 e V から 2 . 4 5 e V に変化したことが示されている。変換後、ポリマー 7 は図 4 に示すように、5 5 0 n m に位置する P L ピークで緑色の蛍光を発する。

【 0 0 4 3 】

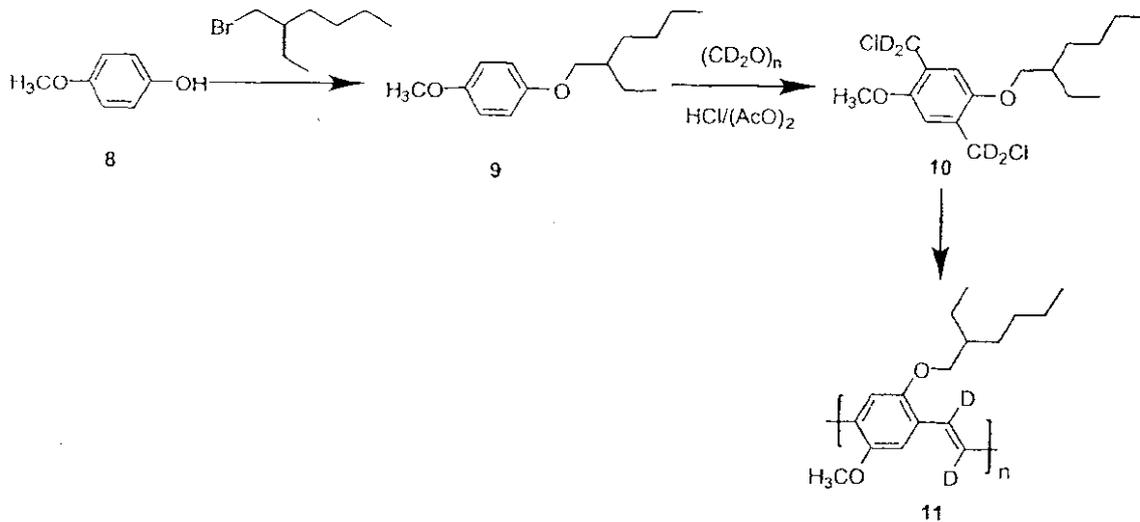
実施例 3：スルホニウム前駆体を介した通常の P P V ポリマー合成 ( 比較用 )  
 実施例 2 に示したものと同様の手順に従い、モノマーの重合によって ( A l d r i c h )、通常の P P V 前駆体を得た。通常の P P V ポリマーは、D - P P V に非常に類似した光学的性質および電子的性質を有する。フォトルミネセンス ( P L ) 量子効率の比較測定によれば、通常の P P V フィルムに関する絶対 P L 量子効率は 2 5 % であり、一方、D - P P V に関する絶対 P L 量子効率は 3 0 % であった。したがって、ジウテリウム化された P P V フォトルミネセンス量子効率と通常の P P V のフォトルミネセンス量子効率を比較すると、D P P V / P P V = 1 . 2 であったが、これはジウテリウム化された P P V の光ルミネッセンスが通常の P P V よりも明るいことを意味する。

## 【0044】

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

## 【0045】

## 【化8】



10

20

30

40

50

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

## 【0046】

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

## 【0047】

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

1,4-ビス-クロロメチル-d4-2-(2-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-ベンゼン10(0.62g、1.84mmol)を、100mLの二口フラスコに投入し、ポンプ吸引/窒素導入口によって脱気した(3回)。無水テトラヒドロフラン(60mL)を添加して、モノマーを溶解した。カリウムtert-ブトキシド溶液(11.0mL、THFに溶かして1.0M、11.0mmol)を1滴ずつ、攪拌中の溶液に20分以内で添加した。無色の溶液が赤色になり、粘性を帯びてきた。暗い状態で18時間、窒素中で反応させた。この粘性溶液をメタノール(300mL)中に注いだ結果、赤色沈殿が得られ、この沈殿を、クロロホルムをメタノールに溶かした溶液から繰り返し(さらに2回)沈殿することによって精製した。赤色ポリマーが、収率56%で得られた。

【0048】

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

【0049】

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

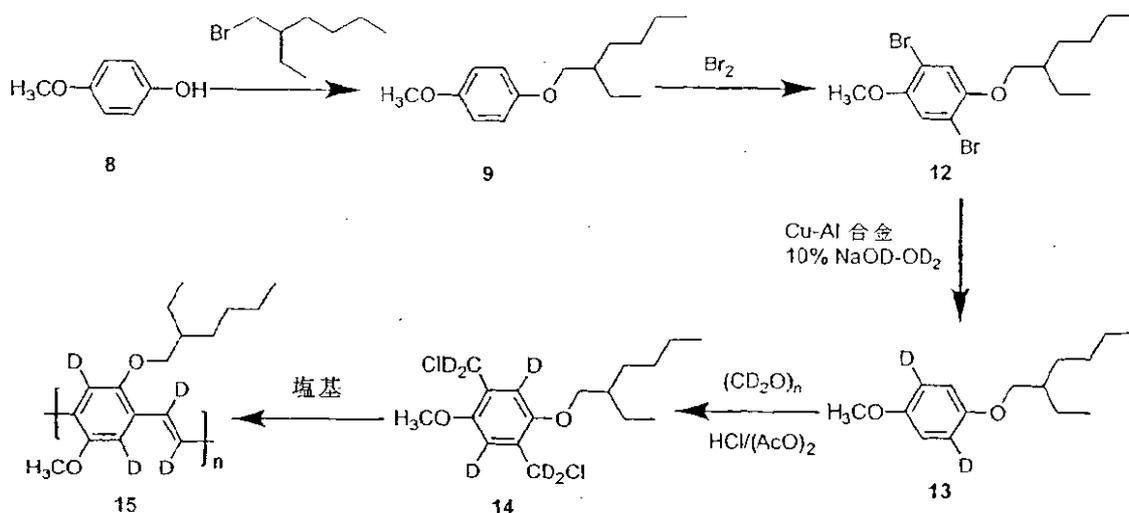
比較のため、部分ジウテリウム化されたMEH-PPV(実施例4の化合物11)と通常のMEH-PPVをLEDの発光性層中に作り込んだ。デバイスは、図1および2に関連して既に述べた2層構成になるよう製作し、ITO/PEDOT 50nm/MEH-PPV(120nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)を使用した。ここでPEDOTは、ポリ(エチルジオキシルチオフェン)(Raytrpn Ink(登録商標))正孔注入材料を示す。PEDOTおよび発光性ポリマー層は、スピンコーティング法によって成膜した。LiFおよびAl層は、熱真空蒸着法によって成膜した。発光性層としてD-MEH-PPV(11)を使用したデバ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

【0050】

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

【0051】

【化9】



上記合成スキームによれば、実施例4で述べたものと同様の化学的手順に従って、赤色発光ジウテリウム化されたMEH-PPV15が調製される。化合物13は、H. Tsuzuki他、J. Chem. Research、1994、1701~1716に記載されている化学手順によって調製する。

【0052】

10

20

30

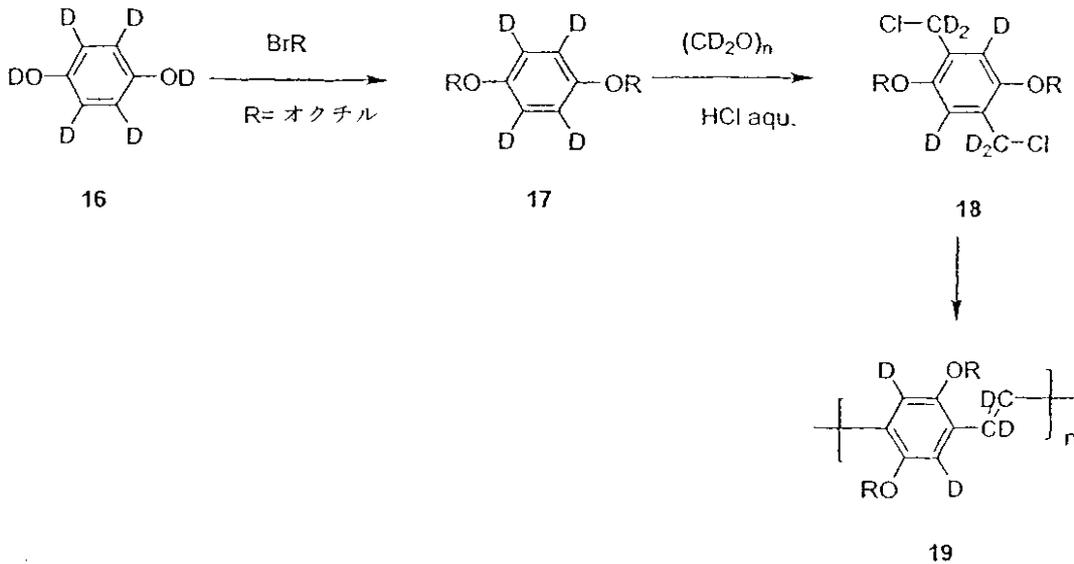
40

50

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

【0053】

【化10】



10

20

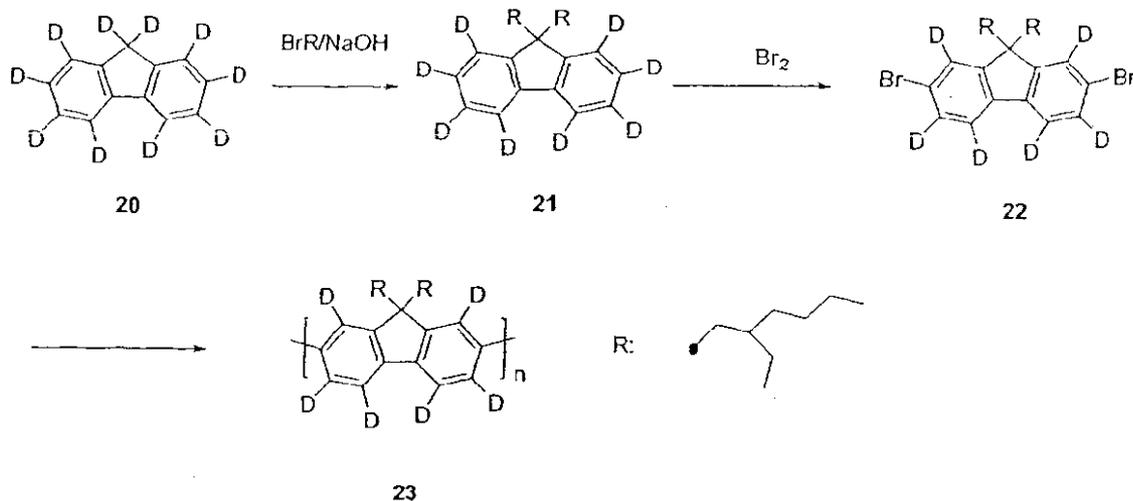
ジュウテリウム化された出発化合物 16 を使用することによって、実施例 4 で述べたものと同様の手順による上記スキームに従い、赤色発光ポリ(ジオクチルオシル-フェニレンビニレン) 19 を調製することができる。

【0054】

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

【0055】

【化11】



30

40

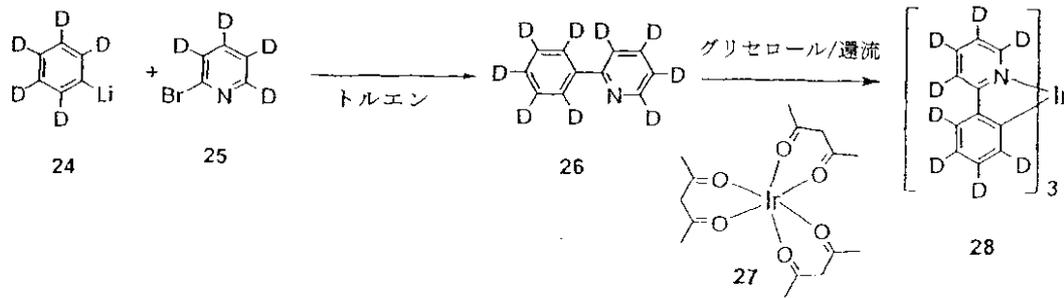
ジュウテリウム化されたフルオレン 20 を使用することによって、E. P. Woo 他のもの特許第 5,962,631 合に記載されているものと同様の手順による上記スキームに従い、青色発光ポリ(9,9'-ジアルキルフルオレン) 23 を調製することができる。

【0056】

実施例 8 : ジウテリウム原子を有する燐光ドーパント金属錯体

【0057】

【化12】



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

【0058】

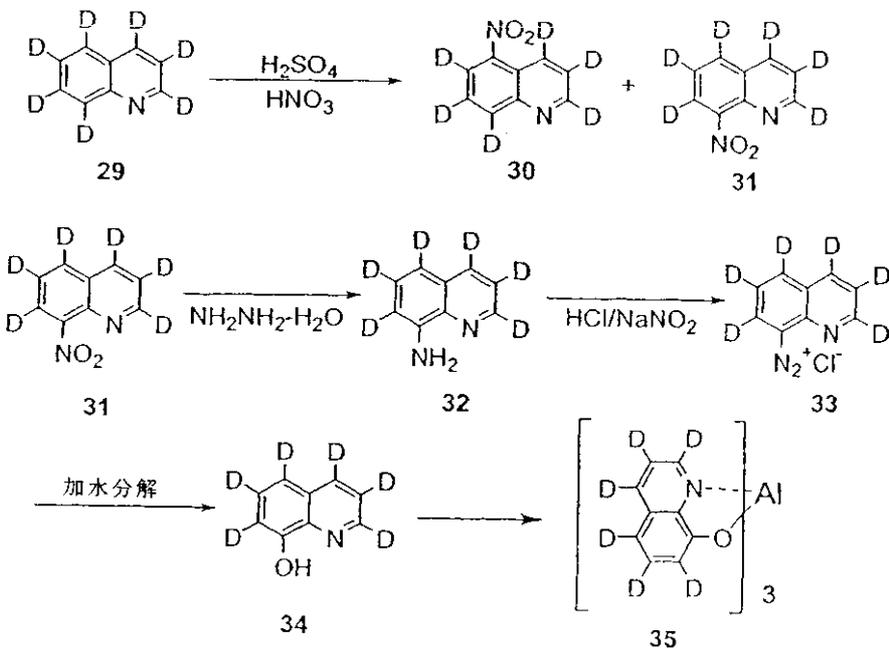
D-9-2-フェニルピリジン 26 は、Organic Syntheses Vol. 2、p. 517 により合成した。化合物の収率は 21% であった。D-24-Ir(ppy)<sub>3</sub> 28 は、Inorganic Chemistry、1991、30(8)、1685 により合成した。この化合物の収率は 19% であった。これらの化合物を 1H-NMR により確認したが、プロトンに起因するシグナルは見られなかった。D-9-2-フェニルピリジンの親ピーク、164 が MS スペクトル中に観察され、また D-24-Ir(ppy)<sub>3</sub> も親ピークとして 678.7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

【0059】

実施例 9：ジュウテリウム化された Alq<sub>3</sub>：緑色化合物の調製

【0060】

【化 13】



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

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

#### 【0061】

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

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

#### 【0062】

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

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

#### 【0063】

図8は、実施例10のデバイス(四角の記号)とジウテリウムIr(ppy)<sub>3</sub>-d8を使用した実施例11のデバイス(円の記号)に関する、量子効率(%、電子当たりの光子数)と電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)との関係を示す。図8によれば、実施例11のデバイスの量子効率は実施例10のデバイスよりも高い。

#### 【0064】

図9は、実施例10のデバイス(四角の記号)とジウテリウムIr(ppy)<sub>3</sub>-d8を使用した実施例11のデバイス(円の記号)に関する、輝度効率(lm/W)と電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)との関係を示す。図9によれば、実施例11のデバイスの輝度効率は実施例10のデバイスよりも高い。

#### 【0065】

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

#### 【0066】

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

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

典型的な単層発光デバイスを示す断面図である。

## 【図 2】

典型的な 3 層発光デバイスを示す断面図である。

## 【図 3】

スルホニウムポリマー前駆体および変換された共役ポリマージウテリウム化された P P V ( D - P P V ) の UV スペクトルであって、バンドギャップの変化が 3 . 4 2 e V から 2 . 4 5 e V まで変化する状態を示すグラフを示す図である。

## 【図 4】

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

## 【図 5 A】

半ジウテリウム化された M E H - P P V の、紫外線 ( UV ) スペクトルとフォトルミネセンススペクトル ( 4 0 0 n m の UV 光で励起された ) を示すグラフを示す図である。

## 【図 5 B】、

## 【図 5 C】

ジウテリウム化された M E H - P P V と通常 ( ジウテリウム化されていない ) の M E H - P P V に関する効率と輝度をそれぞれ比較したグラフを示す図である。

## 【図 6】

I T O / N P D 4 0 n m / C B P + 1 1 % I r ( p p y ) <sub>3</sub> 2 0 n m / B C P 1 0 n m / A l q 3 4 0 n m / L i F 0 . 7 5 n m / A l のデバイス構造における、I r ( p p y ) <sub>3</sub> のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフを示す図である。

## 【図 7】

I T O / N P D 4 0 n m / C B P + 1 1 % I r ( p p y ) <sub>3</sub> - d 8 2 0 n m / B C P 1 0 n m / A l q 3 4 0 n m / L i F 0 . 7 5 n m / A l のデバイス構造における、I r ( p p y ) <sub>3</sub> - d 8 のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフを示す図である。

## 【図 8】

実施例 1 0 のデバイス ( 四角 ) と実施例 1 1 のデバイス ( 円 ) に関する外部量子効率と電流密度との関係を比較したグラフを示す図である。

## 【図 9】

実施例 1 0 のデバイス ( 四角 ) と実施例 1 1 のデバイス ( 円 ) に関する輝度効率と電流密度との関係を比較したグラフを示す図である。

10

20

30

【 図 1 】

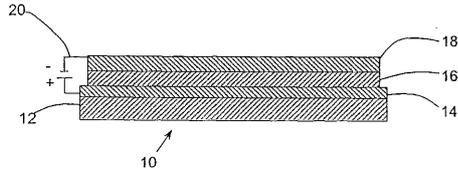


Fig. 1

【 図 2 】

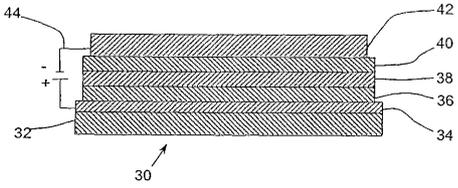


Fig. 2

【 図 3 】

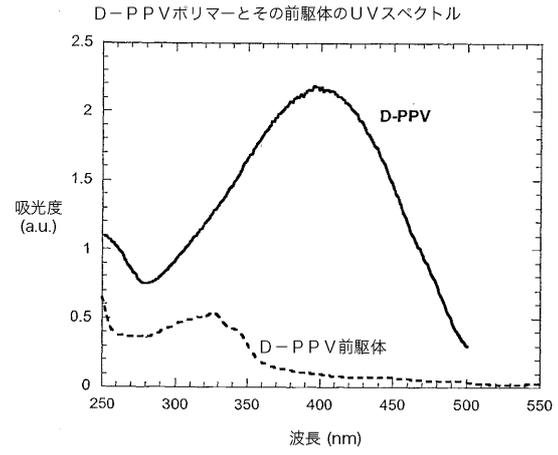


Fig. 3

【 図 4 】

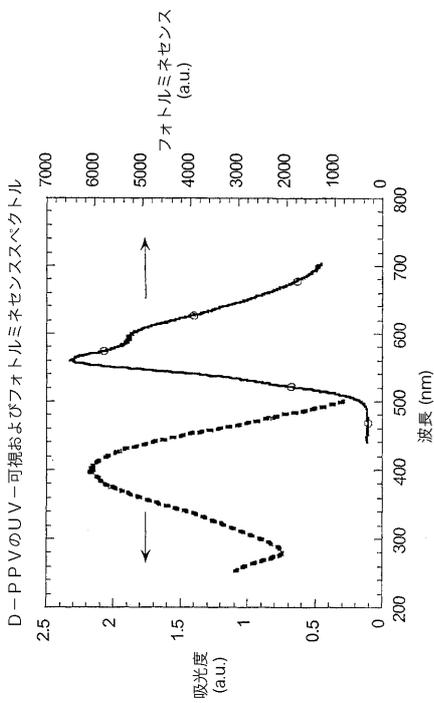


Fig. 4

【 図 5 A 】

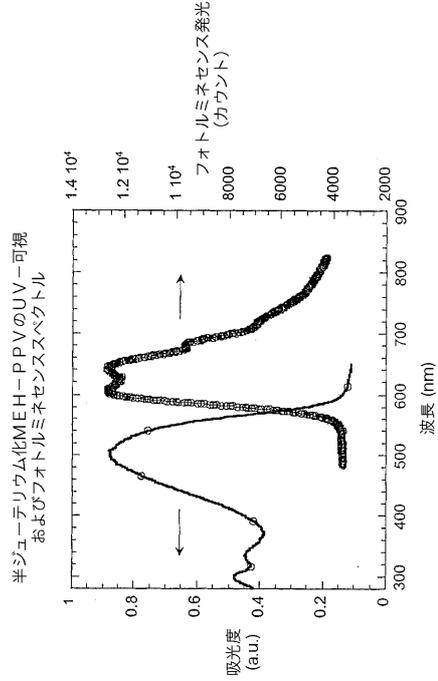


Fig. 5A

【 図 5 B 】

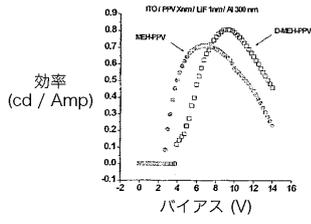


Fig. 5B

【 図 5 C 】

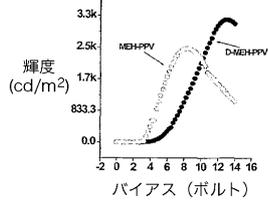


Fig. 5C

【 図 6 】

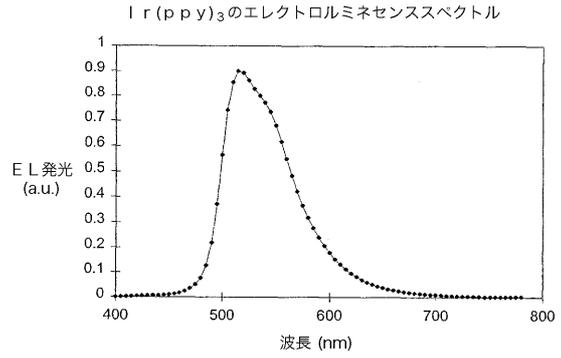


Fig. 6

【 図 7 】

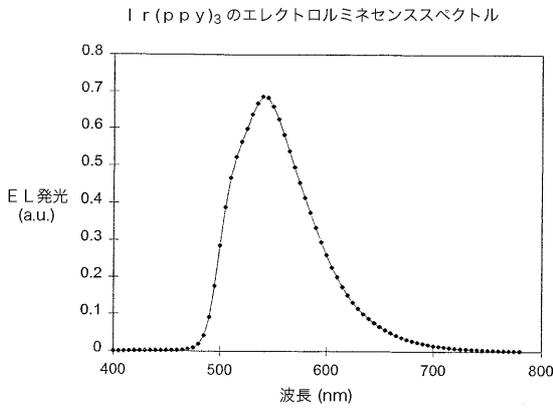


Fig. 7

【 図 9 】

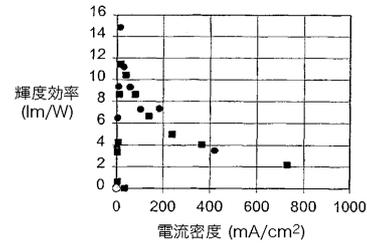


Fig. 9

【 図 8 】

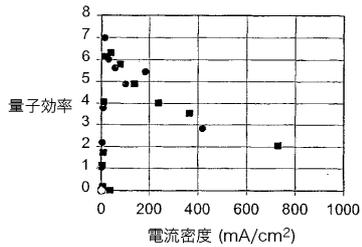


Fig. 8

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
13 June 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/47440 A1

- (51) International Patent Classification: H05B 33/14, H01L 35/24, 33/00
- (21) International Application Number: PCT/US01/46282
- (22) International Filing Date: 6 December 2001 (06.12.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/732,511 7 December 2000 (07.12.2000) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): CANON KABUSHIKI KAISHA (JP/JP); 30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo 146-8501 (JP).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BE, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- with amended claims

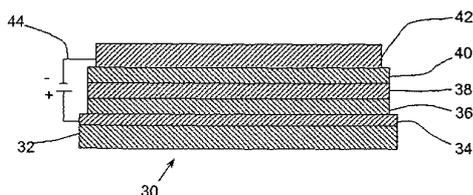
(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LI, Xiao-Chang, Charles (CN/US); 4820 Gina Way, Union City, CA 94587 (US); UENO, Kazunori (JP/JP); 5-3-1001, Choshi 3-chome, Elbina-City, Kanagawa 243-0432 (JP).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(74) Agents: O'NEILL, Michael, K. et al.; Fitzpatrick, Cella, Harper & Scinto, 30 Rockefeller Plaza, New York, NY 10112-3801 (US).

(54) Title: DEUTERATED SEMICONDUCTING ORGANIC COMPOUNDS USED FOR OPTO-ELECTRONIC DEVICES



(57) Abstract: Organic semiconductors and consisting of conjugated chromophores wherein one or more hydrogen atoms are deuterated are disclosed. Methods of preparing such organic semiconductors are described. The organic semiconducting compounds exhibit remarkably high luminescence and good thermal stability. Applications of these materials for optoelectronic devices, such as light-emitting devices (10) and (30) photodiodes, with enhanced performance and lifetime are disclosed materials can be used as emissive layer (16) an (38), charge-transferring layer (36) and (40), or energy transfer (i.e. phosphorescence dopant) material in organic light-emitting devices (10) and (30).



WO 02/47440 A1

WO 02/47440

PCT/US01/46282

DEUTERATED SEMICONDUCTING ORGANIC COMPOUNDS  
USED FOR OPTO-ELECTRONIC DEVICES

## TECHNICAL FIELD

5 The present invention relates to new semiconducting organic compounds and/or polymers for use in optoelectronic devices that contain completely or partially deuterated conjugated backbones, which can promote luminescence and thermal stability of the materials. More particularly, the present invention relates to the effective modification of the molecular structure of known luminescent materials with conjugated backbones containing hydrogen atoms by replacing one or more of the hydrogen atoms with deuterium atoms. The resulting deuterated material is significantly altered and has greatly improved performance over known luminescent light-emitting materials.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

15 Organic semiconductors have the benefit of low cost processing, easy control of properties by changing chemical structures, and attractive electronic properties. These materials are usually composed of conjugated chromophores linked by saturated or unsaturated linkage units. Many interesting applications have been explored in recent years, such as organic light-emitting devices [C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12), 913; J. H. Burroughes; D. D. C. Bradley; A. R. Brown; R. N. Marks; K. Mackay; R. H. Friend; P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature* 1990, 347, 539. R. H. Friend; R. W. Gymer; A. B. Holmes; J. H. Burroughes; R. N. Marks; C. Taliani; D. D. C. Bradley; D. A. Dossantos; J. L. Bredas; M. Logdlund and W. R. Salaneck, *Nature* 1999, 397, 121.], organic lasers [F. Hide; M. A. Diaz-Garcia; B. J. Schwartz and A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 430.], organic thin-film transistors [F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, 1994, 265, 1684], and organic photodiodes.

25 One application of organic semiconductors is as an active flat-panel display or organic light-emitting device (OLED). Such devices offer many unique features, including a low cost, full color, active display with the possibility of a thinner, lighter, larger and more flexible display module, with wider viewing angles ( $>160^\circ$ ), compared to conventional flat-panel display devices. All these features imply a strong competitive alternative to replace present LCD displays. Such devices consist of one or several semiconducting organic layer(s) sandwiched between two electrodes. When an electric field is applied, electrons are injected by the cathode into the lowest un-occupied

WO 02/47440

PCT/US01/46282

molecular orbital (LUMO) of the adjacent molecules, and holes are injected by the anode into the highest occupied molecular orbital (HOMO). As a result of recombination of electrons and holes, an excited state, called singlet exciton, is formed which returns back to the ground state upon emission of light corresponding to the energy band gap of the emissive material. The selection of emissive materials not only can influence the emission color, but also the light emission efficiency (photons per injected electron) and the light emission brightness and lifetime. In practical display applications, color purity, light-emission efficiency, brightness and lifetime are important parameters.

There have been various organic semiconductor materials developed in the past a few years [Y. Sato, *Semiconductors & Semimetals*, 2000, 64, 209; A. Kraft, A. C. Grimsdale and A. B. Holmes, *Angew. Chem. - Int. Ed. In Engl.* 1998, 37, 402; Li, X.-C., Moratti, S. C.; In *Photonic Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*; Wise, D. L.; Wnek, G. E.; Trantolo, D. J.; Cooper, T. M.; Gresser, J. D.; Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, Chapter 10, 1998, p. 335]. Many prototypes of OLED display modules have been demonstrated with the use of organic luminescent compounds (small molecular compounds or polymers). However, only limited commercial products of OLEDs have been launched, due both to the difficulty of technological integration and to the overall performance of the present organic semiconducting materials, which include emissive materials and charge transporting materials. Accordingly, there is a need in the art to develop new materials that exhibit combinatory high performance of luminescence, excellent stability, and good lifetime.

The search for new organic materials used for optoelectronic devices, such as organic light-emitting devices, has been a very active field in recent years. This includes research relating to organic semiconductors and organic polymeric materials that present strong luminescence and good processibility. Most researchers have focused on varying the structure of either the core chromophore and/or polymer backbone, and on modifying linkages for solubility, for charge injection ability, or for other processing functionality. These methods require innovative molecular design, coupled with skillful chemical synthesis, which are time consuming and expensive in order to screen off undesired products.

It is an object of the present invention to provide a unique and effective manner to chemically modify known and novel optoelectronic materials by replacing protons with deuterium atoms on the conjugated chromophores. It is another object of the invention to provide a method to design and synthesize new luminescent organic materials containing

WO 02/47440

PCT/US01/46282

deuterium atoms for their application in optoelectronic devices, such as light-emitting devices. It is further another object of the invention to improve OLED performance with brighter luminance and better thermal stability.

## 5 SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to deuterated semiconductor organic compounds used in optoelectronic devices and to processes of preparing such deuterated compounds. In one process within the scope of the present invention, known and novel organic semiconductor compounds are deuterated by replacing one or more hydrogen atoms

10 covalently bonded to carbon atoms with deuterium atoms.

Deuterium is a non-radiative isotope of hydrogen, which is sometimes called heavy hydrogen due to its doubled atomic mass. The difference between hydrogen and deuterium has fairly small chemical effects; however, there are important physical effects because of the mass difference between the isotopes. The heavier isotope, deuterium, lies

15 lower in the potential well, and hence has a lower zero-point energy and vibration frequency, and smaller vibration amplitude than hydrogen. Because of the asymmetry of the potential well, bond lengths and bond angles involving deuterium are different than those involving hydrogen. The observed smaller amplitude of the C-D stretching and bending motion, relative to C-H, should be best accounted for with a smaller van der

20 Waals radius for D than for H. The weak vibronic coupling in the deuterated system has been used to theoretically predict higher fluorescence quantum yield [A. L. Burin and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 6092]. Spectroscopic studies indicate that deuterated phenanthrene has a smaller non-radiative triplet rate constant than its aromatic molecule [S. M. Ramasamy, R. J. Hurtubise, *Appl. Spectroscopy*, 1996, 50(9), 1140].

25 Deuterium is also found to act as an apparent electron-donating inductive substituent relative to hydrogen. The isotope effects may be applied in the design of new luminescent materials with enhanced charge-injection ability. Additionally, it is known that the C-D bond is shorter than the C-H as a result of the anharmonicity of the bond stretching potential. [M. L. Allinger and H. L. Flanagan, *J. Computational Chem.* 1983, 4(3), 399]. This means the carbon-deuterium chemical bond is stronger, more stable, and reacts more slowly than the carbon-hydrogen chemical bond, so that the deuterated organic system has better thermal stability, and longer lifetime in optoelectronic devices. Deuterated luminescent material may also have a higher electroluminescent quantum

30 yield as a result of smaller non-radiative triplet rate.

WO 02/47440

PCT/US01/46282

In the prior art, deuterated hydrocarbon lubricants have better anti-oxidation and improved stability than normal hydrocarbon lubricants [U.S. Pat. No. 4,134,843]. A deuterated polymer has been used for optical fiber with low attenuation optical loss [U.S. Pat. No. RE031,868]. Deuterated pharmaceuticals or drugs can enhance drug's efficacy and activity. [U.S. Pat. No. 4,898,855 and U.S. Pat. No. 5,846,514]. Deuterium-treated semiconductor devices have been disclosed [U.S. Pat. No. 5,872,387], wherein degradation of inorganic semiconductor devices has been reduced by using deuterium passivation; deuterium incorporation at the SiO<sub>2</sub>/Si interface has been reported to improve the hot carrier reliability of CMOS transistors. [J. Lee, K. Cheng, et al, *IEEE Electron Device Letters*, 2000, 21(5), 221]. Compared with normal hydrogen treated device, the deuterium treated device has a significant lifetime improvement (90 times).

The deuterated organic semiconductor materials within the scope of the present invention are preferably luminescent. Luminescence here means either fluorescence (singlet emission) or phosphorescence (triplet emission). The deuterated organic semiconductor materials may possess charge injection (electron injection or hole injection), hole blocking, or exciton blocking properties. As used herein, hole blocking property means that the semiconductor material allows electrons to transport, but not holes. Whenever a material has a low mobility for hole transporting (less than 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/V·s), or a very high HOMO (highest occupied molecular orbital) level, the material normally possesses hole blocking properties. As used herein, exciton blocking property means that excitons are confined within an emissive layer by using another material layer which does not readily transport excitons (usually non-emissive layer).

The deuterated organic semiconducting material preferably possesses a strong energy transfer property. As used herein, energy transfer includes a Forster process where a higher energy singlet transfers to a lower energy singlet. An example is a blue emissive polymer (host) doped with red emissive material (guest) [like tetraphenylporphyrin doped polyfluorene reported by T. Virgili, et al., *Adv. Mater.*, 2000, 12(1), 58]. The doping level is usually from 0.1-15 %, but more than 90 % energy will transfer into the red emissive material, thus lead to red emission rather than blue emission. As used herein, energy transfer also includes an intersystem transfer where the singlet energy transfers to a triplet, and thus lead to phosphorescence. An example is a yellow emissive polymer doped with rare earth metal complexes to lead to electrophosphorescence [M. D. McGhee, et al., *Adv. Mater.*, 1999, 11(16), 1349; *Appl.*

WO 02/47440

PCT/US01/46282

*Phys. Lett.*, 1999, 75, 4]. This triplet-emission can potentially lead to very high quantum efficiency because the maximal probability of a triplet is 75%.

The deuterated organic semiconducting materials preferably produce more singlet energy states for light-emission, compared to non-deuterated materials. For most organic fluorescent materials, the maximum singlet production probability under electrical excitation is about 25%. Deuterated materials may exceed that limit for electrofluorescence because of their slow triplet production rate. Therefore, deuterated materials may efficiently produce more singlets than non-deuterated materials, with a potential singlet production exceeding 25%.

10

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a cross-section illustration of a typical single layer light emitting device.

Figure 2 is a cross-section illustration of a typical triple layer light emitting device.

15

Figure 3 is a graph of the UV spectrum of the sulfonium polymer precursor and the converted conjugated polymer deuterated PPV (D-PPV), showing the band gap changes from 3.42 eV to 2.45 eV.

Figure 4 is a graph of the ultraviolet (UV) and visible photoluminescent spectrum of the deuterated polymer D-PPV.

20

Figure 5A is a graph of the ultraviolet (UV) spectra and the photoluminescent spectrum (excited by 400 nm UV light) of semi-deuterated MEH-PPV.

Figures 5B and 5C are graphs comparing efficiency and luminance, respectively, for deuterated MEH-PPV and normal (non-deuterated) MEH-PPV.

25

Figure 6 is a graph of the electroluminescence spectrum of Ir(ppy)<sub>3</sub> in the device structure of ITO/NPD 40 nm/CBP+11% Ir(ppy)<sub>3</sub> 20 nm/BCP 10 nm/Alq<sub>3</sub> 40 nm/LiF 0.75 nm/Al.

Figure 7 is a graph of the electroluminescent spectrum of Ir(ppy)<sub>3</sub>-d8 in the device structure of ITO/NPD 40 nm/CBP+11% Ir(ppy)<sub>3</sub>-d8 20 nm/BCP 10 nm/Alq<sub>3</sub> 40 nm/LiF 0.75 nm/Al.

30

Figure 8 is a comparison graph of the relationship of external quantum efficiency vs. current density for the device in Example 10 (square) and for the device in Example 11 (circle).

WO 02/47440

PCT/US01/46282

Figure 9 is a comparison graph of the relationship of luminance efficiency vs. current density for the device in Example 10 (square) and for the device in Example 11 (circle).

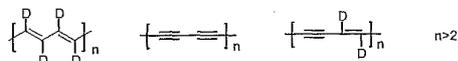
#### 5 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Virtually all organic luminescent materials now marketed contain hydrogen atoms, each of which has a molecular mass of one. According to the present invention one or more of the hydrogen atoms on a conjugated chromophore or a conjugated polymer are deuterated. The molecular mass becomes higher, and the optical and electronic properties of the conjugated luminescent material are altered and improved. The deuterated organic semiconductor has improved performance, for instance, higher fluorescence yield and more stability than its non-deuterated analogue.

There are several deuterated structures or structural combinations that may be used to form conjugated chromophores that are useful for opto-electronic applications, with particularly application in light-emitting devices.

1. A conjugated chromophore, as used herein, includes a linear conjugated organic compound or a polymer with at least 5 conjugated bonds, wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated. Examples of typical backbones of conjugated chromophore compounds for this category can be described as in Scheme

20 1:



Scheme 1. Linear conjugated organic compounds and polymers

If partially deuterated, the un-deuterated sites for the compounds or polymers in Scheme 1 may be linked with hydrogen atoms, halogens such as F, Cl, Br, etc; or alkyl, alkoxy, thiol, silyl; aromatic rings such as phenyl and naphthalene; or heteroaromatic rings, such as thiophene, pyridine, and quinoline.

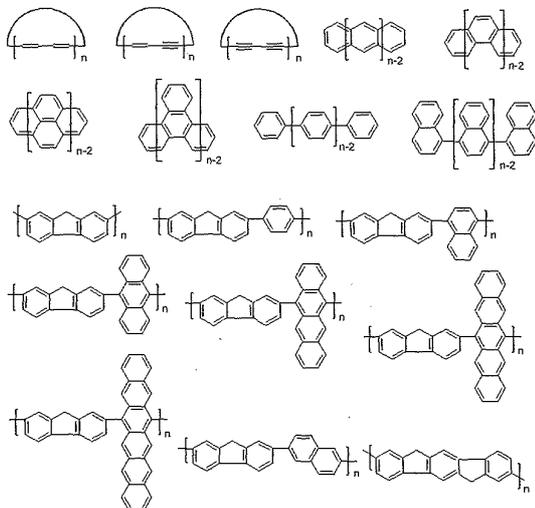
2. A conjugated chromophore, as used herein, also includes a cyclic ring, fused cyclic ring, and combinations thereof, that form a conjugated organic compound or a polymer with at least 5 conjugated bonds, wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated. Examples of typical backbones of conjugated organic compounds for this category can be described as in Scheme 2, below. The

WO 02/47440

PCT/US01/46282

protons linked with aromatic rings of the compounds in Scheme 2 should be partially or fully deuterated. If partially deuterated, the un-deuterated sites may be linked with hydrogen atoms, halogens such as F, Cl, Br, etc.; or alkyl, alkoxy, thiol, silyl; aromatic rings such as phenyl and naphthalene; or heteroaromatic rings, such as thiophene,

5 pyridine, and quinoline.



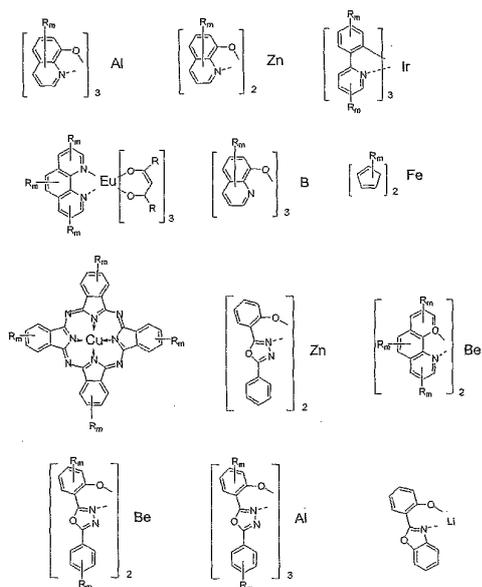
Scheme 2. Cyclic and fused ring combinations.

3. A conjugated chromophore, as used herein, also includes heterocyclic ring, fused heterocyclic ring, and combinations thereof, that form a conjugated organic  
 10 compound or a polymer with at least 5 conjugated bonds, wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated. Examples of typical backbones of conjugated organic compounds for this category can be described as in Scheme 3. The protons linked with the heterocyclic rings of the compounds in Scheme 3 should be  
 15 partially or fully deuterated. If partially deuterated, the un-deuterated sites may be linked with hydrogen atoms; halogens such as F, Cl, Br, etc.; alkyl, alkoxy, thiol, silyl; aromatic



WO 02/47440

PCT/US01/46282

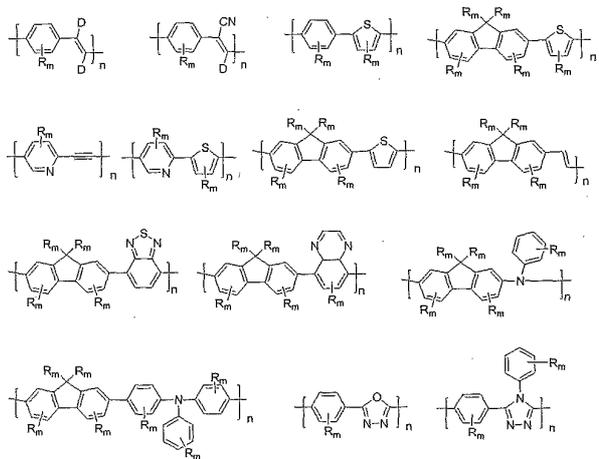


Scheme 4. Metal complexed organo-metallic compounds. (R: D, H, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> silyl, aryl, heteroaryl; m is 1-4).

5. A conjugated chromophore, as used herein, also includes a combination of the compounds disclosed in categories 1, 2, 3 and 4, above, to form a conjugated organic compound or a polymer with at least 5 conjugated bonds wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated. A few examples of compounds within this category compounds are presented in Scheme 5. If partially deuterated, the un-
- 10 deuterated sites may be linked with hydrogen atoms, halogens such as F, Cl, Br, etc.; alkyl, alkoxy, thiol, silyl; aromatic rings such as phenyl and naphthalene; or heteroaromatic rings, such as thiophene, pyridine, and quinoline.

WO 02/47440

PCT/US01/46282



Scheme 5. Organic semiconductor compounds and polymers with deuterium substituents.

- 5 (R: D, H, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkoxy, phenyl, thienyl, pyridyl, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> silyl, aryl, heteroaryl; m is from 1 to 4).

- 10 The present invention is also directed to organic electronic devices containing the foregoing deuterated conjugated semiconducting compounds and polymers. Such devices typically include at least one thin film of the deuterated conjugated compound or polymer coupled to a pair of electrodes. Additional thin films of conjugated semiconducting material can be used. In such cases, one thin film may be configured to promote electron
- 15 balanced electron and hole transport between the first and second electrodes. Typical organic electronic devices include, but are not limited to, a LED, a thin film transistor, a photovoltaic solar cell, an electrochemical luminescent display device, an electrochromic

WO 02/47440

PCT/US01/46282

display device, and an electroluminescent device for active flat-panel display applications.

Figure 1 shows the sectional structure of a typical single layer light-emitting device 10. The LED device 10 includes a clear substrate 12 having an anode coating 14. A single layer of deuterated semiconducting luminescent polymer 16 is deposited between the anode 14 and a cathode 18. An electrical potential 20 connects the anode 14 and cathode 18.

In many cases, a double or a multi-layer LED may be fabricated, in which one or two different charge-transporting layers are used. The charge-transporting layer may be an electron-transporting layer or a hole-transporting layer. Each individual layer may be a polymeric or organic film with a thickness less than 1500 nm, preferably less than 300 nm.

Figure 2 shows a section diagram of a typical three-layer LED 30. As shown in Figure 2, the anode substrate 34, preferably ITO on a clear substrate 32, may be pre-coated with a layer of a hole-transporting material 36 either by spin-coating, or by printing. A typical hole-transporting layer 36 can be selected from, but not limited to, polyaniline, poly(phenylenevinylene), poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) (PEDOT) (doped with polystyrene sulfonic acid), poly(N-vinyl carbazole) (PVK), or an aromatic amine organic compound or polymer. The thickness of the hole-transporting layer 36 is preferably between 0.5 nm to 500 nm, and more preferably less than 150 nm. A deuterated semiconducting luminescent polymer layer 38 is disposed on the hole-transporting material 36. The solvent used to fabricate the luminescent polymer layer 38 is selected to be compatible hole-transporting layer 36 such that it does not dissolve the hole-transporting layer 36. Depending on the luminescent polymer utilized, the luminescent layer 38 can emit various colors from red, yellow, green, to blue. The thickness of the luminescent layer 38 is preferably between 10 nm to 300 nm, preferably between 50 nm to 200 nm.

The device 30 may be further coated with a layer of an electron-transporting material 40 either by spin-coating or by printing. A typical electron-transporting layer 46 can be selected from, but is not limited to, poly(aromatic oxadiazole) [X.-C. Li, et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 2211, 1995], organic compounds containing aromatic oxadiazoles, triazoles, quinolines, such as 2-tert-butyl-phenyl-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazole (PBD), and Alq3. Evaporation or solution coating may be employed. For solution coating (spin-coating or printing), it is again important to select a suitable solvent

WO 02/47440

PCT/US01/46282

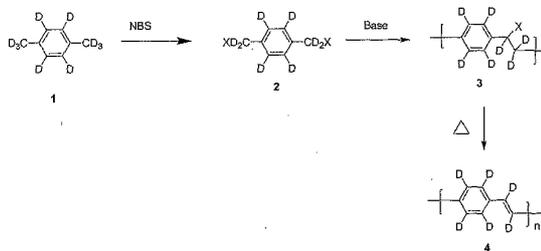
for the electron transporting solution or ink that does not corrode or dissolve the luminescent polymer layer 38, hole-transporting layer 44, or anode 42. Luminescent polymers formulated as luminescent ink with cross-linking ability may be used. In a preferred embodiment, the cross-linking process can be accomplished by UV irradiation or moderate thermal treatment (less than 300°C) of the inked anode substrate after printing.

The cathode metal 42 can be deposited either by thermal vacuum evaporation, or by sputtering. The presently preferred cathode metals are aluminum, calcium and magnesium. The thickness of the cathode layer 42 is preferably between 0.5 nm to 5000 nm, preferably thicker than 50 nm. An electrical potential 44 connects the anode 34 and cathode 42.

#### EXAMPLES

The following examples are given to illustrate various embodiments within the scope of the present invention. These are given by way of example only, and it is to be understood that the following examples are not comprehensive or exhaustive of the many types of embodiments of the present invention that can be prepared in accordance with the present invention.

20 Example 1: Green luminescent poly(phenylene vinylene) with deuterium via bromo-precursor route:



Synthesis of deuterated 1,4-bis(bromomethyl)benzene 2: Deuterated Xylene-d10 (1.644 g, 14.14 mmol) and N-bromosuccinimide (NBS) (5.6 g, 28.99 mmol) were dissolved in carbon tetrachloride (15 mL) at room temperature. After being degassed 3

WO 02/47440

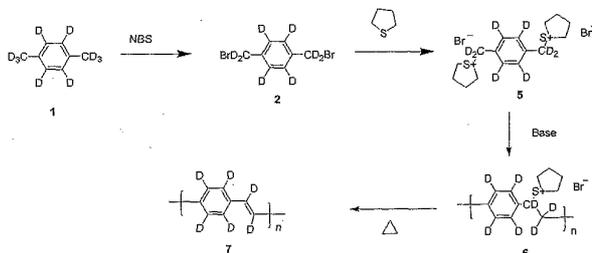
PCT/US01/46282

times, the mixture was heated by an IR lamp to reflux using light irradiation. The reaction was carried out for 6 hours, and cooled down to room temperature. After filtration, the solid was washed by dichloromethane (3x30 mL), and the solution portions were collected. Evaporation of the solvents gave oil product that was purified by silica  
 5 flash column using hexane and the mixture of ethyl acetate/hexane (1:10, v/v) to give white solid 2 (1.87 g, 49 %). Rf=0.46 (EtOAc/hexane, 1:3, v/v).

**Synthesis of bromo-precursor deuterated PPV 3:** Deuterated 1,4-bisbromomethylbenzene 2 (0.8 g, 2.941 mmol) was dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (7 mL) and degassed. The solution was cooled down to 0 °C using an ice bath. Potassium *tert*-  
 10 butoxide (2.94 mL, 1.0 M in THF, 2.94 mmol) was added into the solution dropwise. The addition was finished within 20 minutes, and the light yellow solution was stirred at 0 °C for 4 hours. The solution was poured into methanol (100 mL) to give the precursor polymer precipitate (58 %).

**Luminescent thin film of deuterated PPV 4 via bromo-precursor 3:** The yellow  
 15 polymer 3 can be soluble in THF, and a thin polymer film of 3 can be cast on a glass substrate. Green luminescent polymer 4 can be obtained by heat treatment of 3 at 160 °C for 4 hours under nitrogen or under vacuum.

Examples 2: Green luminescent poly(phenylene vinylene) with deuterium substituents via  
 20 sulfonium-precursor route:



**Synthesis of sulfonium monomer 5:** Deuterated 1,4-bisbromomethylbenzene 2  
 (1.0 g, 3.676 mmol) and tetrahydrothiophene (1.62 g, 18.5 mmol) were dissolved in  
 25 anhydrous methanol (12 mL), and the mixture was heated to 50 °C. The reaction was

WO 02/47440

PCT/US01/46282

carried out under nitrogen for 16 hours. The solvent was evaporated under vacuum to give white slurry that was washed by anhydrous chloroform (1x 8 mL). The beige powder was dried under vacuum at 0 °C to yield the sulfonium monomer 5 (1.2 g, 68 %).

Synthesis of sulfonium-precursor deuterated PPV 6: The sulfonium monomer 5 (1.1 g, 2.30 mmol) was dissolved in methanol (8 mL) at 0 °C. The mixture was degassed before the addition of sodium hydroxide (5.6 mL, 0.4 N in water, 2.25 mmol). The addition of NaOH was finished within 15 min. After reaction at 0 °C for 2 hours, the colorless solution was dialyzed against degassed water using a dialysis tube (Lancaster) to remove oligomers and inorganic species. The dialysis process was repeated for 2 more times, with final dialysis against methanol. The resulting polymer 6 has a yield of 60 %, and it is ready to prepare polymer thin films.

Luminescent thin film of deuterated PPV 7 via sulfonium-precursor 6: The sulfonium polymer 6 is soluble in water and methanol, and is stable at 0 °C. Polymer 6 is normally obtained in the mixture solvent of methanol and water with a concentration of 1 % which is ready to cast thin film on glass substrate. Green luminescent polymer 7 can be obtained by heat treatment of 6 at 160 °C for 4 hours under nitrogen or under vacuum.

When the polymer 6 is converted to 7, its conjugation length is increased which is shown in the UV-Visible spectroscopy. Figure 3 shows the UV spectral change of this conversion, showing the band gap changes from 3.42 eV to 2.45 eV. After conversion, the polymer 7 fluoresces green with the PL peak located at 550 nm, shown in Figure 4.

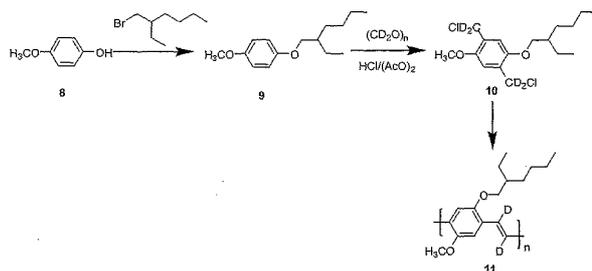
Example 3: Normal PPV polymer synthesis via sulfonium precursor (for comparison).

Normal PPV precursor polymer was obtained by polymerization of the monomer, (Aldrich) following the similar procedure as illustrated in example 2. The normal PPV polymer has very similar optical and electronic properties as D-PPV. Comparative photoluminescence (PL) quantum efficiency measurements showed an absolute PL quantum efficiency for normal PPV film at 25%, whereas the absolute PL quantum efficiency for D-PPV was 30%. Thus, the deuterated PPV photoluminescence quantum efficiency compared to that of normal PPV was: DPPV/PPV = 1.2, which means that the deuterated PPV has a brighter photoluminescence than normal PPV.

Example 4: Red luminescent partially deuterated poly(2-methoxy-5-ethylhexyloxy-phenylene vinylene) (partially deuterated MEH-PPV).

WO 02/47440

PCT/US01/46282



The synthesis of 1-(2-ethyl-hexyloxy)-4-methoxy-benzene 9: 4-methoxyphenol  
 5 (24.8 g, 200 mmol) and sodium hydroxide pellets (8.8 g, 220.0 mmol) were charged into a 500 mL two neck flask equipped with a condenser and a septum. The flask was degassed 3 times before adding anhydrous methanol (150 mL) via an annular tube. The solution became hot while stirring. It was heated to reflux for 20 min, and then cooled down to room temperature. 2-Ethyl-hexyl bromide (39 mL, 220 mmol) was then added  
 10 by a syringe at room temperature, dropwise (15 min.). The mixture was heated to reflux for 20 hour. The methanol was removed by distillation, and then 150 mL ether was added. Deionized water (100 mL) was added to dissolve inorganic salts. The aqueous phase was washed by ether (3x50 mL), and the combined portions of ether was washed by brine (2x50 mL), dried over sodium sulfate, and evaporated to remove ether. The  
 15 obtained oil was fraction distilled to remove the unreacted ethylhexyl bromide, and the final product was collected in the fraction of 130-135 °C (2 mm Hg) as a clear oil (35.8 g, 76 %).

Synthesis of 1,4-bis-chloromethyl- $d_4$ -2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-benzene 10:  
 1-(2-ethyl-hexyloxy)-4-methoxy-benzene 9 (5.9 g, 24.97 mmol) and paraformaldehyde- $d_2$   
 20 were charged into a 100 mL two neck flask, and degassed by pumping/nitrogen inlet (3 times). Hydrochloric acid (37 %, 11.2 mL, 500 mmol) was added by a syringe. While stirring at room temperature, acetic anhydride was added dropwise to control keep the reaction mixture from becoming too hot. The addition of the acetic anhydride was finished within 30 minutes. The mixture was then heated to 75 °C under nitrogen while  
 25 stirring. After reaction of 8 hours, the mixture was poured into water (200 mL), and the

WO 02/47440

PCT/US01/46282

aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3x80 mL). The combined organic phase was washed with brine (2x50 mL), dried over magnesium sulfate. Evaporation of the organic solvent yielded the crude slurry, which was purified by a silica flash column using hexane and ethyl acetate/hexane mixture (10 % to 20 %) to give the product (45 %).

5 Rf = 0.66 (EtOAc/hexane, 1/3, v/v).

Synthesis of poly(2-methoxy-5-ethylhexyloxy-phenylene vinylene) with deuterium substituent on vinyl (partially deuterated MEH-PPV) 11: 1,4-bis-chloromethyl-*d*<sub>4</sub>-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-benzene **10** (0.62 g, 1.84 mmol) was charged into a 100 mL two neck flask and degassed by pumping/nitrogen inlet (3 times). Anhydrous tetrahydrofuran (60 mL) was added to dissolve the monomer. Potassium tert-butoxide solution (11.0 mL, 1.0 M in THF, 11.0 mmol) was added dropwise into the stirring solution within 20 min. The colorless solution became red and viscous. The reaction was carried out under nitrogen for 18 hours under dark condition. The viscous solution was poured into methanol (300 mL) to give a red precipitate, which was purified by repeated precipitation (2 times more) from its solution of chloroform into methanol. A red polymer was obtained with a yield of 56 %.

10 The partially deuterated MEH-PPV had a  $\pi$ - $\pi^*$  band gap of 2.1 eV as illustrated in Figure 5. The polymer luminesces red in solution and in thin film states. Figure 5 shows the photoluminescent spectrum (excited by 400 nm UV light), showing a red luminescent color (located around 620 nm).

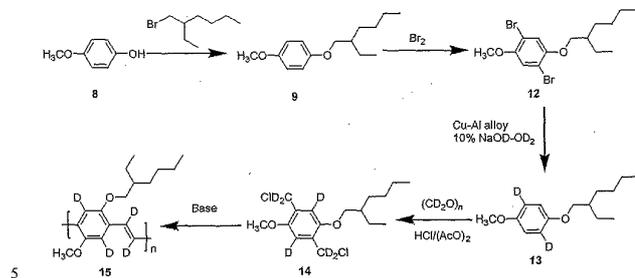
Example 4A: Normal MEH-PPV (for comparison with the partially deuterated MEH-PPV of Example 4):

25 Partially deuterated MEH-PPV (compound 11 of Example 4) and normal MEH-PPV were fabricated into the emissive layer of LEDs for comparison purposes. The devices were fabricated in the double layer configuration described above in connection with Figures 1 and 2, using ITO/PEDOT 50 nm/MEH-PPV (120 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm), where PEDOT denotes to poly(ethyldioxy) thiophene (Raytron Ink<sup>®</sup>) hole injection material. The PEDOT and the emissive polymer layer were deposited by the spin-coating method. LiF and Al layers were deposited by the thermal vacuum deposition method. The device using the D-MEH-PPV (11) as the emissive layer showed higher efficiency (Figure 5B) and brighter luminance (Figure 5C) than that of normal MEH-PPV.

WO 02/47440

PCT/US01/46282

Example 5: Red luminescent MEH-PPV with deuterium atom substituents on both vinyl and on phenyl:



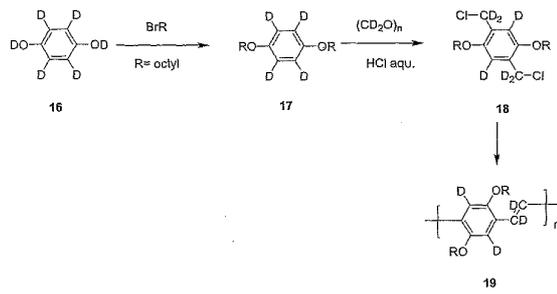
According to the above synthesis scheme, the red luminescent deuterated MEH-PPV 15 is prepared following the similar chemical procedure as described in Example 4. The compound 13 is prepared by the chemistry procedure described in: H. Tsuzuki, et al., *J. Chem. Research*, 1994, 1701-1716.

Example 6: Red luminescent poly(2,5-dioctyl-phenylene vinylene) with deuterium atom substituents on vinyl and on phenyl:

15

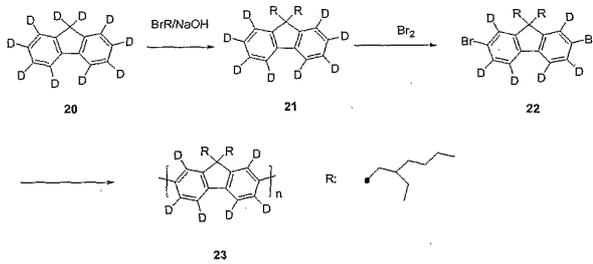
WO 02/47440

PCT/US01/46282



By using the deuterated starting compound 16, red luminescent poly(dioctyl-phenylene vinylene) 19 can be prepared according to the above scheme with the similar procedures as described in Example 4.

Example 7: Blue luminescent poly(9,9'-dioctyl-fluorene) with deuterium atom substituents.



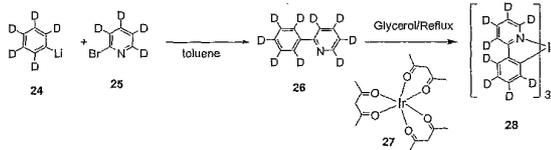
10

By using the deuterated fluorene 20, blue luminescent poly(9,9-dialkyl fluorene) 23 can be prepared according to the above scheme with the similar procedures as described in E. P. Woo et al., U.S. Patent No. 5,962,631.

15 Example 8: Phosphorescent dopant metal complex with deuterium atoms.

WO 02/47440

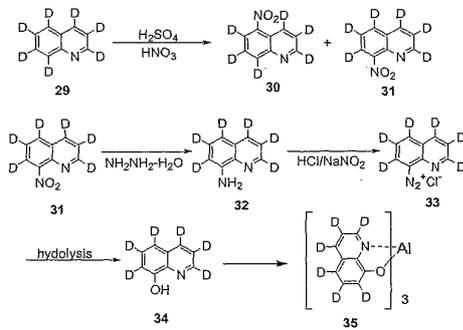
PCT/US01/46282



By using the deuterated compound 24, phosphorescent dopant metal complex 28, fac-tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)<sub>3</sub>), was prepared according to the above scheme with the similar procedures and application mechanism as described in [M. D. McGehee, et al., *Adv. Mater.* 1999, 11(16), 1349; *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 4].

D-9-2-Phenylpyridine 26 was synthesized according to *Organic Syntheses* Vol. 2, p. 517. The yield of the compound was 21 %. D-24-Ir(ppy)<sub>3</sub> 28 was synthesized according to *Inorganic Chemistry*, 1991, 30(8), 1685. The yield of this compound was 19 %. These compounds were confirmed by <sup>1</sup>H-NMR, which showed no signals due to protons. Parent peak, 164, of D-9-2-phenylpyridine was observed in MS spectrum, and also D-24-Ir(ppy)<sub>3</sub> showed 678.7 as the parent peak.

15 Example 9: Deuterated Alq<sub>3</sub>: Green luminescent compound preparation.



WO 02/47440

PCT/US01/46282

By using the deuterated quinoline 29, green luminescent metal complex 35, deuterated tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum, can be prepared according to the above scheme with the similar procedures and application mechanism as described in: [Kuznetsova, "Complex compounds of metals with some nitrogen containing ligands", *Zhurnal obshchey khimii*, vol. XLVI (CVIII), No. 3, Mar. 1976, pp. 670-675; Hamada et al., "Organic Electroluminescent Devices with 8-Hydroxyquinoline Derivative-Metal Complexes as an Emitter," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, Part 2, No. 4A, Apr. 1, 1993, pp. L514-L515; Tang et al., "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 51, No. 12, Sep. 21, 1987, pp. 913-915.]

10

Example 10: Electroluminescence of *fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium Ir(ppy)<sub>3</sub> (For comparison).

A device of ITO/NPD 40 nm/CBP+11% Ir(ppy)<sub>3</sub> 20 nm/BCP 10 nm/Alq3 40 nm/LiF 0.75 nm/Al, where NPD denotes to N,N'-bis(naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine, CBP denotes to carbazole biphenyl, was fabricated following a similar procedure as described in: *Appl. Phys. Lett.*, 75, 4 (1999). Each layer was formed and controlled by vacuum thermal evaporation. The NPD was used as a hole transporting layer; the CBP was used as the host with the phosphorescent dopant, Ir(ppy)<sub>3</sub>, as the emissive layer; BCP was used as the exciton blocking layer; Alq3 as electron transporting layer; LiF was used as cathode modification layer; Al was used as the cathode metal. Bright green luminescence (electrophosphorescence) was observed at a voltage of 5 V. The electroluminescence spectrum was shown in Figure 6.

Example 11: Electroluminescence of *fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium-d8 Ir(ppy)<sub>3</sub>-d8.

A device of ITO/NPD/CBP+11% Ir(ppy)<sub>3</sub>-d8 20 nm/BCP 10 nm/Alq3 40 nm/LiF 0.75 nm/Al, was fabricated following a similar procedure as described in Example 10. Bright green luminescence (electrophosphorescence) was observed at a voltage of 5 V. The electroluminescence spectrum was shown in Figure 7.

Figure 8 shows the relationship of quantum efficiency (% photons per electron) vs. current density (mA/cm<sup>2</sup>) for the device in Example 10 (square symbols) with the device of Example 11 using deuterium Ir(ppy)<sub>3</sub>-d8 (circle symbols). From Figure 8, the device of Example 11 has higher quantum efficiency than the device of Example 10.

Figure 9 shows the relationship of luminance efficiency (lm/W) vs. current density (mA/cm<sup>2</sup>) for the device in Example 10 (square symbols) with the device of Example 11

WO 02/47440

PCT/US01/46282

using deuterium Ir(ppy)<sub>3</sub>-d<sub>8</sub> (circle symbols). From Figure 9, the device of Example 11 has higher luminance efficiency than the device of Example 10.

It will be appreciated that the present invention provides new organic  
5 semiconductor materials that exhibit high luminescence, excellent stability, and good  
lifetime. This is achieved by chemically modifying known and novel optoelectronic  
materials by replacing protons with deuterium atoms on the conjugated chromophores.  
New luminescent organic materials are designed and synthesized containing deuterium  
atoms for their application in optoelectronic devices, including light-emitting devices.  
10 Such OLEDs prepared with deuterated organic semiconductor materials have brighter  
luminance and better thermal stability compared to non-deuterated organic semiconductor  
materials.

The present invention may be embodied in other specific forms without departing  
from its essential characteristics. The described embodiments are to be considered in all  
15 respects only as illustrative and not restrictive. The scope of the invention is, therefore,  
indicated by the appended claims rather than by the foregoing description.

WO 02/47440

PCT/US01/46282

## CLAIMS:

1. An organic semiconductor comprising a conjugated chromophore selected from a linear conjugated organic compound or a polymer, a cyclic ring, a fused cyclic ring, a heterocyclic ring, a fused heterocyclic ring, a chelate or organometallic material  
5 having the formula  $C_A M_B$ , where C denotes a conjugated chromophore, M denotes a metal selected from, Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, N, P, and A and B denote a number from 1 to 10, respectively, and combinations thereof, said chromophore having with at least 5  
10 conjugated bonds wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated.
2. An organic semiconductor according to claim 1, wherein the conjugated chromophore is partially deuterated, and wherein un-deuterated sites are chemically  
15 bound to a moiety selected from hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl, alkoxy, thiol, silyl, aromatic rings, or heteroaromatic rings.
3. An organic semiconductor according to claim 1, wherein the organic semiconductor is luminescent.
- 20 4. An organic semiconductor according to claim 1, wherein the organic semiconductor possesses charge injection, hole blocking, or exciton blocking properties.
5. An organic semiconductor according to claim 1, wherein the organic semiconductor promotes energy transfer.
- 25 6. An organic semiconductor according to claim 1, wherein the organic semiconductor produces greater than 25% singlet excitons for light emission.
7. An organic semiconductor comprising a conjugated chromophore with a  
30 linear conjugated organic compound or a polymer with at least 5 conjugated bonds, wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated.
8. An organic semiconductor according to claim 7, wherein the conjugated chromophore is partially deuterated, and wherein un-deuterated sites are chemically

WO 02/47440

PCT/US01/46282

bound to a moiety selected from hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl, alkoxy, thiol, silyl, aromatic rings, or heteroaromatic rings.

9. An organic semiconductor according to claim 7, wherein the organic semiconductor is luminescent.
10. An organic semiconductor according to claim 7, wherein the organic semiconductor possesses charge injection, hole blocking, or exciton blocking properties.
11. An organic semiconductor according to claim 7, wherein the organic semiconductor promotes energy transfer.
12. An organic semiconductor according to claim 7, wherein the organic semiconductor produces greater than 25% singlet excitons for light emission.
13. An organic semiconductor comprising a conjugated chromophore with a cyclic ring, a fused cyclic ring, or a combination thereof, in the form of a conjugated organic compound or a polymer with at least 5 conjugated bonds, wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated.
14. An organic semiconductor according to claim 13, wherein the conjugated chromophore is partially deuterated, and wherein un-deuterated sites are chemically bound to a moiety selected from hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl, alkoxy, thiol, silyl, aromatic rings, or heteroaromatic rings.
15. An organic semiconductor according to claim 13, wherein the organic semiconductor is luminescent.
16. An organic semiconductor according to claim 13, wherein the organic semiconductor possesses charge injection, hole blocking, or exciton blocking properties.
17. An organic semiconductor according to claim 13, wherein the organic semiconductor promotes energy transfer.

WO 02/47440

PCT/US01/46282

18. An organic semiconductor according to claim 13, wherein the organic semiconductor produces greater than 25% singlet excitons for light emission.
19. An organic semiconductor of the formula  $C_nM_m$ , where C denotes a conjugated chromophore, wherein protons linked to the conjugated bonds are partially or fully deuterated; M denotes a metal selected from, Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, N, and P; A and B denote a number from 1 to 10, respectively.
20. An organic semiconductor according to claim 19, wherein A and B denote a number from 1 to 4, respectively.
21. An organic semiconductor according to claim 19, wherein the conjugated chromophore is partially deuterated, and wherein un-deuterated sites are chemically bound to a moiety selected from hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl, alkoxy, thiol, silyl, aromatic rings, or heteroaromatic rings.
22. An organic semiconductor according to claim 19, wherein the organic semiconductor is luminescent.
23. An organic semiconductor according to claim 19, wherein the organic semiconductor possesses charge injection, hole blocking, or exciton blocking properties.
24. An organic semiconductor according to claim 19, wherein the organic semiconductor promotes energy transfer.
25. An organic semiconductor according to claim 19, wherein the organic semiconductor produces greater than 25% singlet excitons for light emission.
26. An organic semiconductor according to claim 1, fabricated as an organic luminescent device.
27. An organic semiconductor according to claim 7, fabricated as an organic luminescent device.

WO 02/47440

PCT/US01/46282

28. An organic semiconductor according to claim 13, fabricated as an organic luminescent device.
- 5 29. An organic semiconductor according to claim 19, fabricated as an organic luminescent device.
30. An organic luminescent device comprising:  
a first electrode surface;  
10 a first thin film of conjugated luminescent polymer comprising an organic semiconductor according to claim 1, wherein the luminescent polymer is electrically coupled to the first electrode surface; and  
a second electrode, electrically coupled to the conjugated luminescent  
15 polymer.

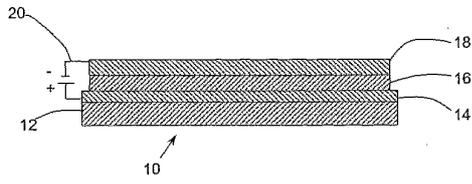


Fig. 1

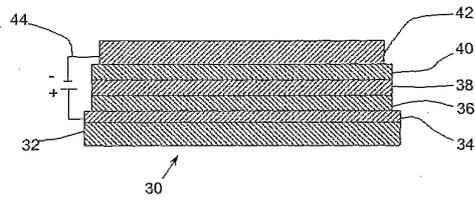


Fig. 2

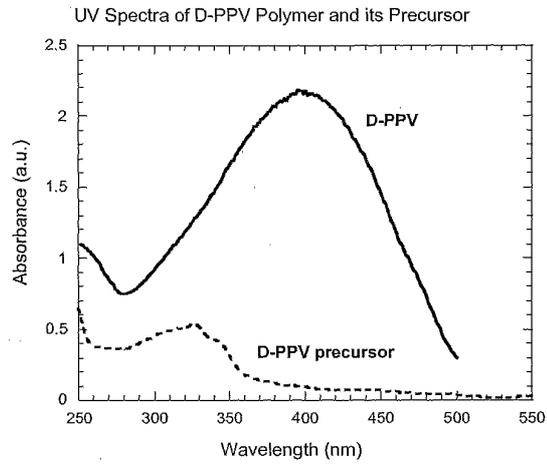


Fig. 3

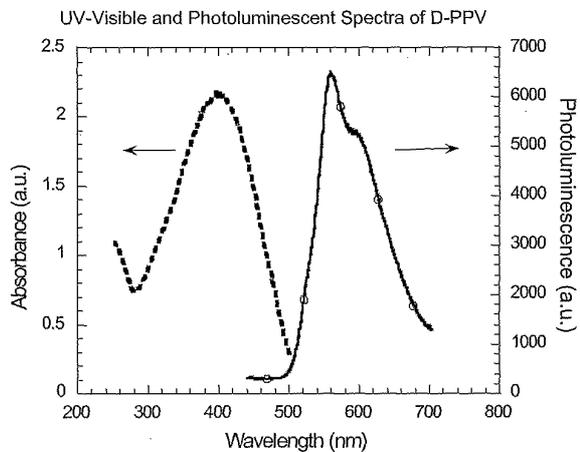


Fig. 4

UV-Visible and Photoluminescent Spectra of Semi-deuterated MEH-PPV

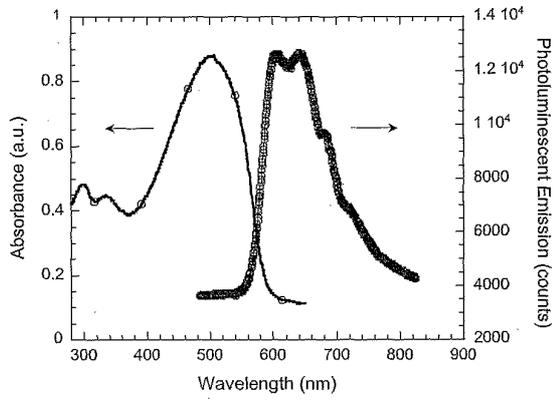


Fig. 5A

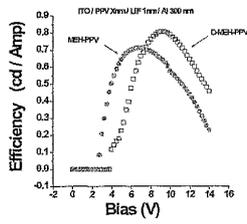


Fig. 5B

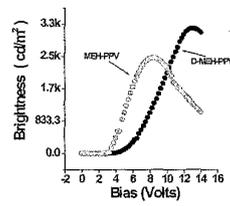


Fig. 5C

WO 02/47440

PCT/US01/46282

5/7

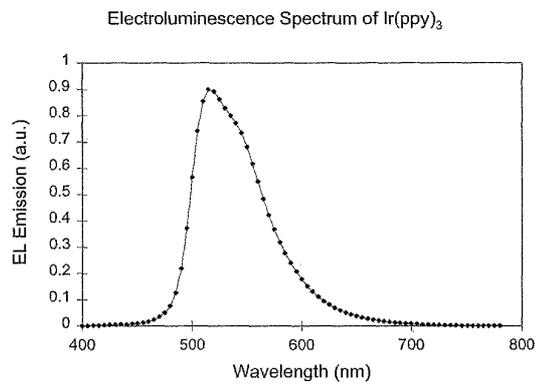


Fig. 6

WO 02/47440

PCT/US01/46282

6/7

Electroluminescence Spectrum of Ir(ppy)<sub>3</sub>-d8

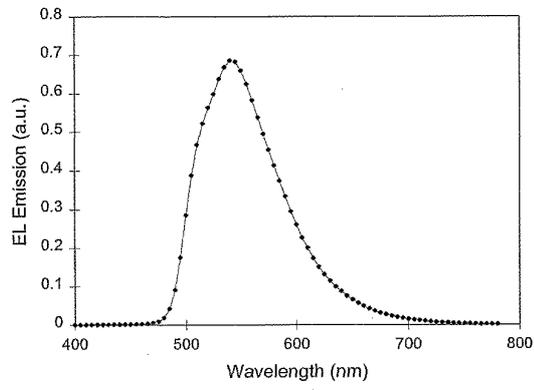


Fig. 7

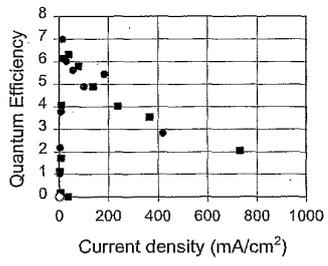


Fig. 8

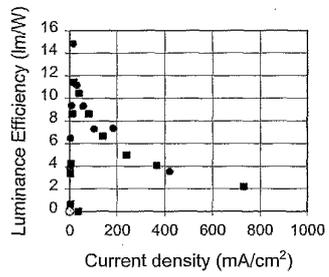


Fig. 9

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/46282
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H05B 38/14; H01L 35/24; H01L 38/00 US CL : 498/690, 704, 917; 252/301.16, 301.35; 313/504, 508; 257/40,108 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 428/690, 704, 917; 252/301.16, 301.35; 313/504, 506; 257/40,108 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 practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3,475,507 A (Sedlak et al) 28 October 1969, col. 4, lines 1-75.	1-18, 26-28
X	US 5,225,495 A (Han et al) 6 July 1993, col. 14, lines 1-67.	1-18, 26-28, 30
A	US 3,655,372 A (Krohn et al) 11 April 1972.	19-25, 29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents	"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 defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document published on or after the international filing date	"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
"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)	"G"	document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 25 FEBRUARY 2002	Date of mailing of the international search report 25 MAR 2002	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 802-8230	Authorized officer <i>B. H. H. H.</i> LING X. X. Telephone No. (703) 808-0681	

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/14

B

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, 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, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NO, NZ, PH, PL, P T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 リ, シャオ - チャング, チャールズ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 6 1 2 アーバイン, イノベーション ドライブ 1  
1 0, キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド内

(72) 発明者 上野 和則

神奈川県海老名市中央 3 丁目 5 - 3 - 1 0 0 1

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB12 AB14 DB03

4H048 AA01 AA03 AB91 VA22 VA32 VA80 VB10

4H050 AA01 AA03 AB91 WB13 WB21

专利名称(译)	用于光学电子器件的去质子有机半导体化合物		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004515506A</a>	公开(公告)日	2004-05-27
申请号	JP2002549032	申请日	2001-12-06
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	リシャオチャングチャールズ 上野和則		
发明人	リ, シャオ-チャング, チャールズ 上野 和則		
IPC分类号	H01L51/50 C07F5/06 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0081 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/004 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0077 H01L51/0078 H01L51/008 H01L51/0083 H01L51/0085 H01L51/0089 H01L51/5012 Y10S428/917 Y10T428/12535		
FI分类号	C07F5/06.F C07F15/00.E C09K11/06.660 C09K11/06.680 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB12 3K007/AB14 3K007/DB03 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048 /AB91 4H048/VA22 4H048/VA32 4H048/VA80 4H048/VB10 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB91 4H050/WB13 4H050/WB21		
代理人(译)	大冢康弘		
优先权	09/732511 2000-12-07 US		
其他公开文献	JP4065521B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

公开了由共轭生色团组成的有机半导体，其中一个或多个氢原子是氘代的。描述了制备这种有机半导体的方法。有机半导体化合物显示出非常高的发光性和良好的热稳定性。公开了这些材料在具有增强的性能和寿命的光电器件（例如发光器件和光电二极管）中的应用。所公开的材料可用作有机发光器件中的发光层，电荷传输层或能量转移（即磷光掺杂剂）材料。

