

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2005/104628

発行日 平成20年3月13日 (2008. 3. 13)

(43) 国際公開日 平成17年11月3日 (2005. 11. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	3K107
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	4H050
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 A	
C07F 9/53 (2006.01)	C09K 11/06 690	
	C07F 9/53	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 65 頁)		

出願番号	特願2006-512572 (P2006-512572)	(71) 出願人	000164438
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/007551		九州電力株式会社
(22) 国際出願日	平成17年4月20日 (2005. 4. 20)		福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号
(31) 優先権主張番号	特願2004-124712 (P2004-124712)	(71) 出願人	000207089
(32) 優先日	平成16年4月20日 (2004. 4. 20)		大電株式会社
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		福岡県久留米市南2丁目15番1号
		(74) 代理人	100065248
			弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	後藤 康之
			日本国福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号 九州電力株式会社内
		(72) 発明者	納戸 光治
			日本国福岡県久留米市南2丁目15番1号 大電株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子およびその製造方法ならびにリン含有有機化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層と、該正孔輸送層上に湿式法で形成された電子輸送層とを有し、該電子輸送層の材料が、アルコール系溶媒に可溶性リン含有有機化合物である有機電界発光素子およびその製造方法ならびにリン含有有機化合物およびその製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層と、該正孔輸送層上に湿式法で形成された電子輸送層とを有し、該電子輸送層の材料が、アルコール系溶媒に可溶性リン含有有機化合物である有機電界発光素子。

【請求項 2】

リン含有有機化合物が、非イオン性有機化合物である請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

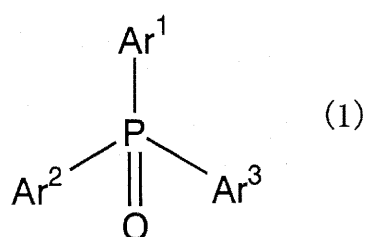
【請求項 3】

リン含有有機化合物が、分子量 300 ~ 5000 である請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

リン含有有機化合物が、一般式 (1) :

【化 1】



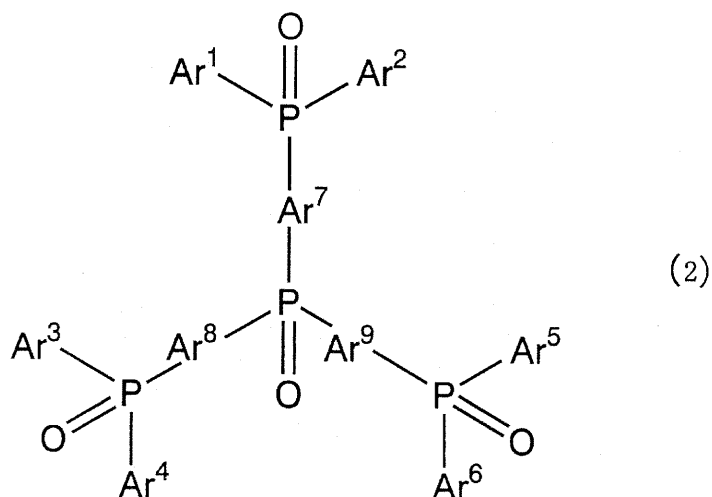
(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は、互いに同一または異なって、置換基を有してもよい芳香族環残基を表す)

で表される請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

リン含有有機化合物が、一般式 (2) :

【化 2】



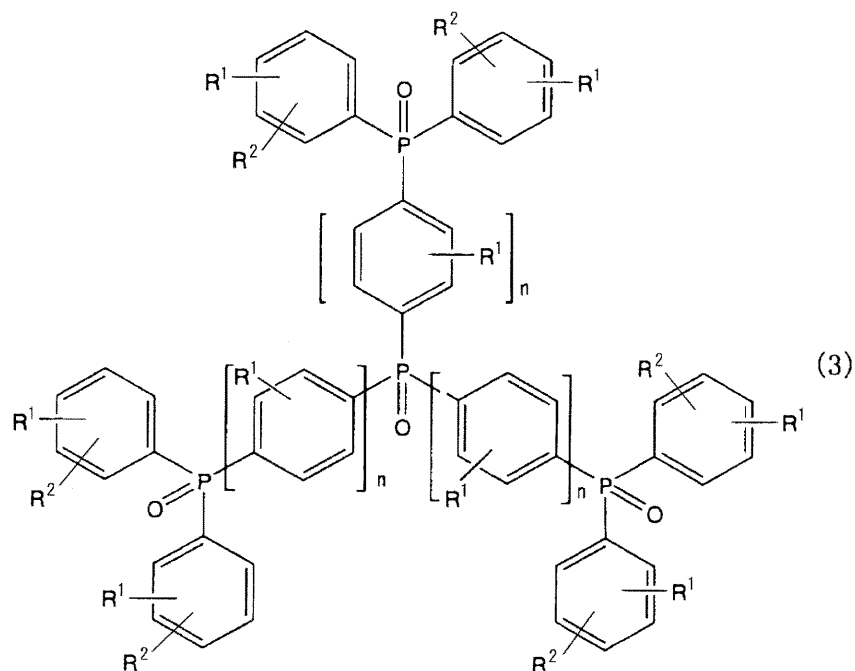
(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は、互いに同一または異なって、置換基を有してもよい芳香族環残基を表し、 $\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^9$ は、互いに同一または異なって、置換基を有してもよいアリレン基を表す)

で表される請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

リン含有有機化合物が、一般式 (3) :

【化 3】



(式中、 R^1 または R^2 は、互いに同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表し、 R^1 と R^2 はそれらが結合するベンゼン環の炭素原子と共に互いに一緒になって置換または無置換の芳香環を形成することができ、 n は1または2である)で表される請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子の製造方法において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物を用いて正孔輸送層を形成するステップと、アルコール系溶媒で溶解した電子輸送層の材料としてのリン含有有機化合物を用いる湿式法により、上記正孔輸送層上に電子輸送層を形成するステップとを含む有機電界発光素子の製造方法。

30

【請求項8】

アルコール系溶媒が、炭素数1～6の直鎖または分岐状の脂肪族アルコール溶媒である請求項7に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項9】

リン含有有機化合物が、前記一般式(1)で表される請求項7に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項10】

リン含有有機化合物が、前記一般式(2)で表される請求項7に記載の有機電界発光素子の製造方法。

40

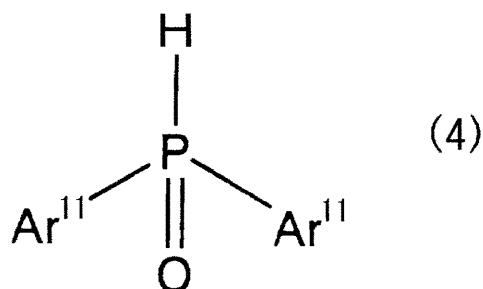
【請求項11】

リン含有有機化合物が、前記一般式(3)で表される請求項7に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項12】

一般式(4)：

【化 4】



(式中、 Ar^{11} は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基で置換されていてもよい、フェニル基またはナフチル基を表す)

10

で表される化合物と、式：

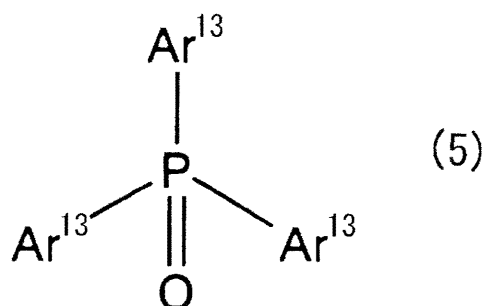
Ar^{12}

(式中、 Ar^{12} は、3つのハロゲン原子で置換されたベンゼンまたは2つのハロゲン原子で置換されたベンゼンもしくはビフェニルを表す)

の化合物、または

一般式(5)：

【化 5】



(式中、 Ar^{13} は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい、フェニル基またはビフェニル基を表すが、但し Ar^{13} の少なくとも2つは、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されたフェニル基またはビフェニル基である)

30

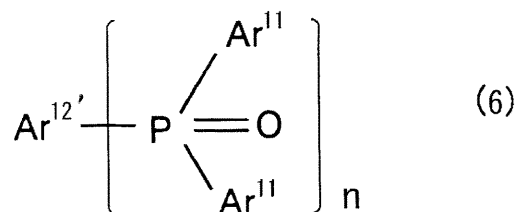
で表される化合物との縮合物であるリン含有有機化合物。

【請求項 13】

リン含有有機化合物が、

副式(6)：

【化 6】

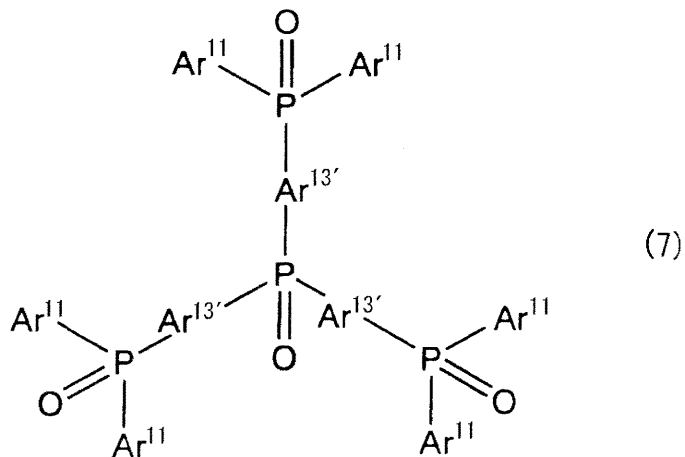


(式中、 Ar^{11} は一般式(4)における定義と同義であり、 $\text{Ar}^{12'}$ は、 $n=2$ のときフェニレン基またはビフェニレン基を表し、 $n=3$ のときベンゼントリイル基を表す)で表される請求項12に記載のリン含有有機化合物。

【請求項 14】

副式(7)：

【化 7】

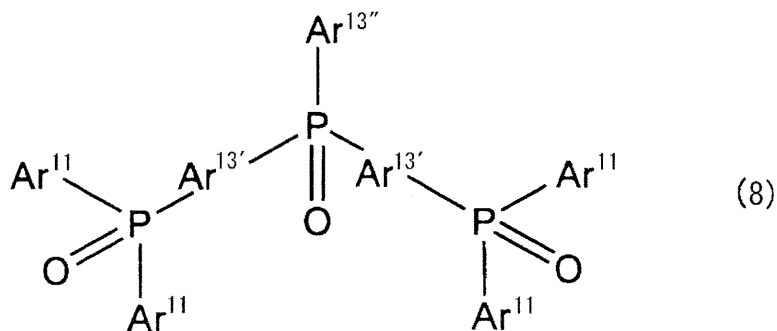


(式中、 Ar^{11} は一般式(4)における定義と同義であり、 $\text{Ar}^{13'}$ は、互いに同一または異なって、フェニレン基またはビフェニレン基を表す)
で表される請求項12に記載のリン含有有機化合物。

【請求項15】

副式(8)：

【化 8】



(式中、 Ar^{11} は一般式(4)における定義と同義であり、 $\text{Ar}^{13'}$ は、互いに同一または異なって、フェニレン基またはビフェニレン基を表し、 $\text{Ar}^{13''}$ はフェニル基またはビフェニル基を表す)

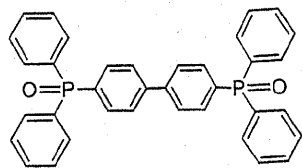
で表される請求項12に記載のリン含有有機化合物。

【請求項16】

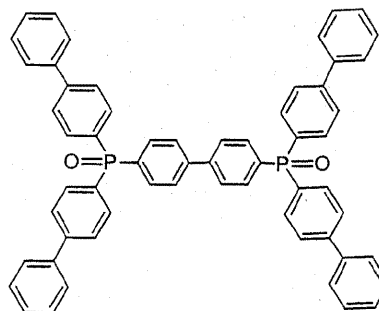
リン含有有機化合物が、

副式(6)の化合物：

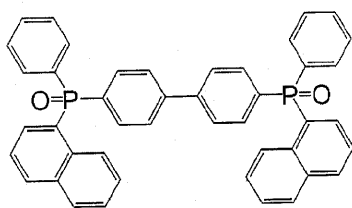
【化 9】



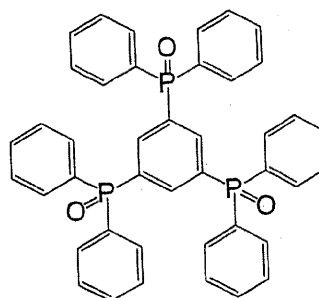
(A)



(B)



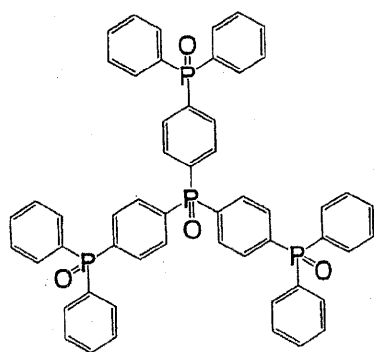
(C)



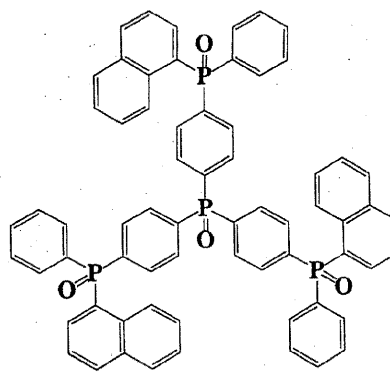
(D)

副式（ 7 ）の化合物：

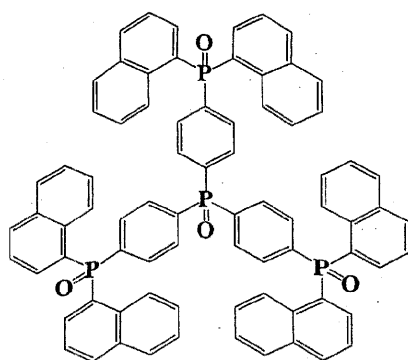
【化 10】



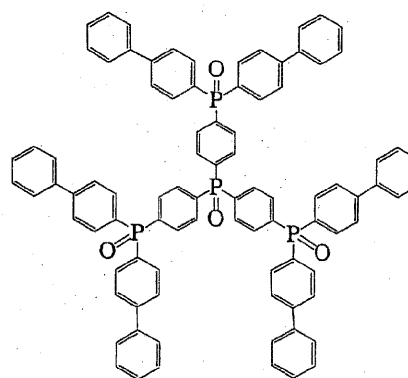
(E)



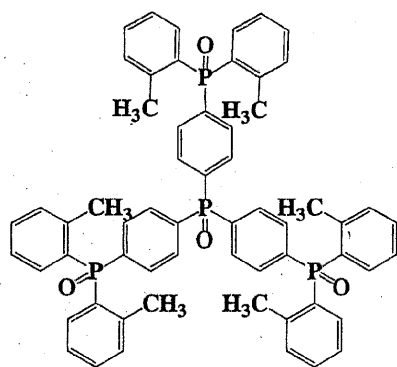
(F)



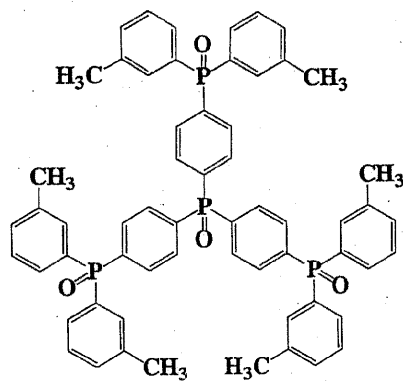
(G)



(H)

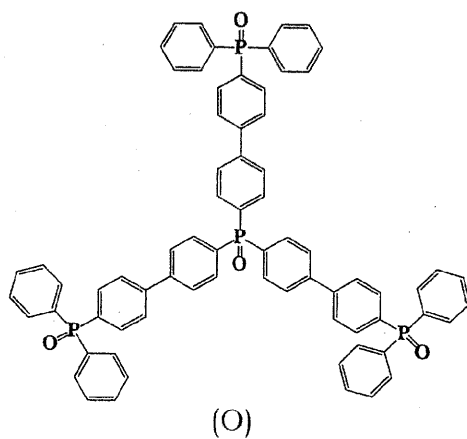
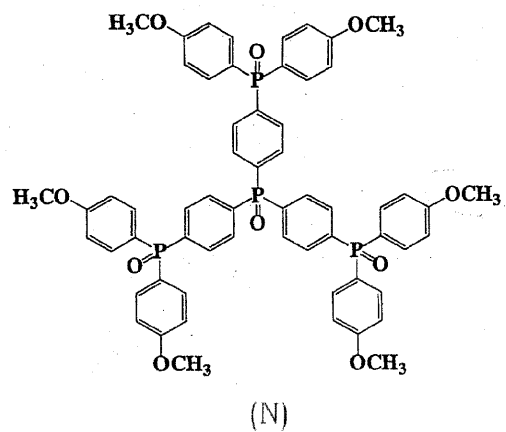
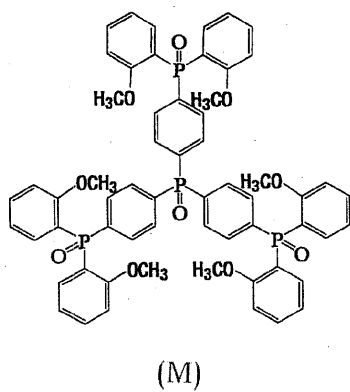
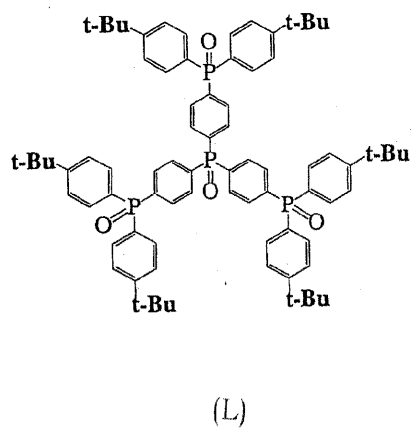
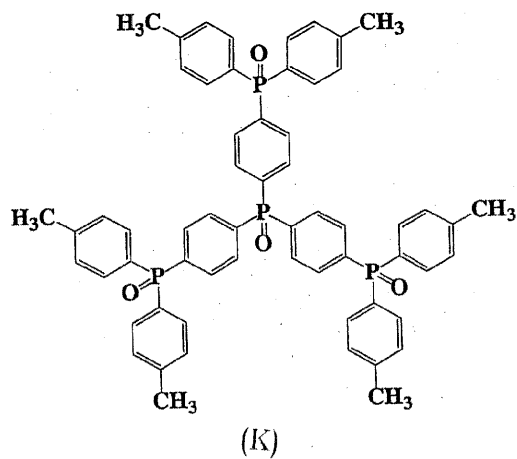


(I)



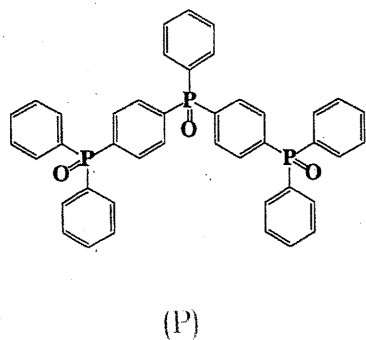
(J)

【化 1 1】



副式(8)の化合物：

【化 1 2】

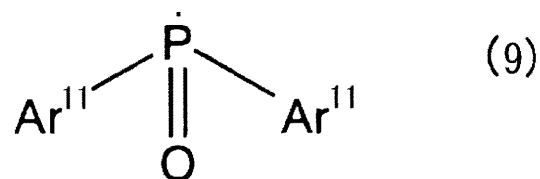


から選択される請求項 1 2 に記載のリン含有有機化合物。

【請求項 1 7】

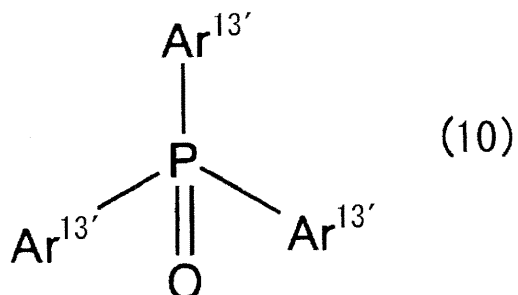
式 (9) :

【化 1 3】



(式中、 Ar^{11} は一般式 (4) における定義と同義である) 、または
式 (1 0) :

【化 1 4】

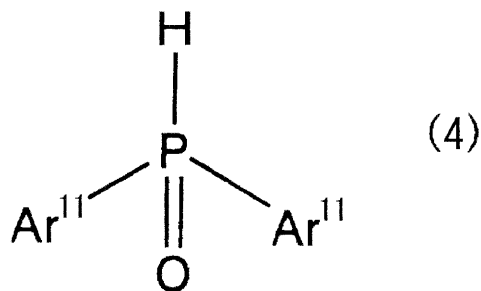


(式中、 $\text{Ar}^{13'}$ は、互いに同一または異なって、フェニル基またはビフェニル基、あるいは式 (9) と連結するフェニレン基またはビフェニレン基を表す)
で表されるジアリールホスフィンオキシド骨格で表される部分構造を少なくとも 3 つ有するリン含有有機化合物。

【請求項 1 8】

一般式 (4) :

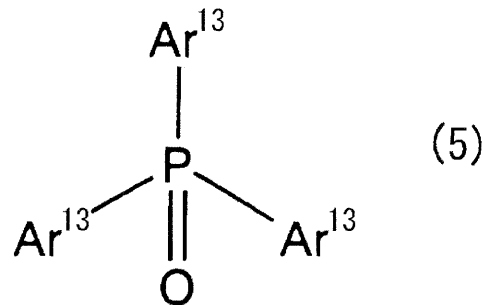
【化 1 5】



(式中、 Ar^{11} は一般式 (4) における定義と同義である)
で表される化合物と、式 :

 Ar^{12}

(式中、 Ar^{12} は上記式 $A r^{12}$ における定義と同義である)
 の化合物、または
 一般式(5):
 【化16】



(式中、 Ar^{13} は一般式(5)における定義と同義である)
 で表される化合物とを、溶媒中、縮合触媒および塩基の存在下で縮合させてリン含有有機化合物を得ることからなるリン含有有機化合物の製造方法。

【請求項19】

溶媒がジメチルスルホキシドであり、縮合触媒が酢酸パラジウムまたは酢酸パラジウムと1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンまたは1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンとの錯化合物であり、塩基がトリアルキルアミン、N-エチルジイソプロピルアミンまたはN,N'-ジメチルアミノピリジンである請求項17に記載のリン含有有機化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子およびその製造方法ならびに有機電界発光素子の電子輸送層の形成に使用される新規なリン含有有機化合物およびその製造方法に関する。本発明によれば、有機電界発光素子の電子輸送層を、湿式法を用いて、下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に形成できる。

【背景技術】

【0002】

発光物質として有機材料を用いた有機電界発光素子は、陽極から注入される正孔(ホール)と陰極から注入される電子が再結合して励起状態の分子(励起子)を形成し、その励起子が基底状態にもどる際にエネルギーを放出することにより発光する。

【0003】

1987年にイーストマン・コダック(Eastman Kodak)社のタン氏(C.W.Tang)らは、陽極と陰極との間に有機膜を積層した有機電界発光素子を発表し、低電圧駆動で高輝度の発光を実現した(C.W.Tang 他, 「Applied Physics Letters」, 1987, 第51巻, p.913: 非特許文献1)。

【0004】

このタン氏らの発表以来、有機電界発光素子について、RGBの三原色の発光、輝度向上、安定性、積層構造、作製方法などの研究が盛んに行われている。現在では、有機電界発光素子は、携帯電話やカーオーディオ用のディスプレイとして一部実用化が始まっており、液晶ディスプレイに代わる次世代のフラット・ディスプレイとして有望視されている。

【0005】

有機電界発光素子は、電子輸送材料が発光材料と組み合わせて用いられることが多い。電子輸送材料は、陰極から注入された電子を効率よく発光層に輸送するために用いられ、また正孔を阻止するのも役立っている。電子輸送材料としては、例えばオキサジアゾール誘導体や、緑色発光材料として広く用いられているAlq₃(トリス(8-ヒドロキ

20

30

40

50

シキノリン)アルミニウム)が用いられている。

【0006】

また、有機電界発光素子における有機膜の作製方法は、乾式法と湿式法の二つに大別される。乾式法としては、真空蒸着法やCVD法などが挙げられ、湿式法としては、スピコート法やインクジェット法などが挙げられる。

乾式法による有機電界発光素子は、真空蒸着により形成されるために、容易に多層膜が形成できる。それにより、乾式法により作製された有機電界発光素子は、正孔注入層、電子注入層、正孔阻止層などの導入が可能になる。よって、正孔および電子のキャリア注入バランスをとることが可能になり高効率、高輝度が実現でき、すでにディスプレイデバイスが実用化されるに至っている。しかしながら、大面積の素子を作製するための装置が大掛かりとなり、生産性に劣るという欠点がある。

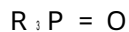
10

【0007】

一方、湿式法は、大面積を一度に塗布することが可能なため、大面積の素子でも容易に作製でき、生産性が高い。このように、生産性やコストを考慮した場合、乾式法よりも湿式法が優れている。特に、高分子系の材料では、真空蒸着による薄膜作製が困難な場合が多いので、主に湿式法が採用されている。

【0008】

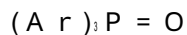
特開2002-63989号公報(特許文献1)には、式：



(式中、Rは同一または異なるアリール基などの置換基であり、Rの少なくとも1つは蛍光性骨格である)で表される有機蛍光体を含む発光素子が開示されている。

20

また、特開2004-204140号公報(特許文献2)には、式：



(式中、Arは同一または異なるアリール基またはヘテロアリール基であり、Arの少なくとも1つは位で連結したナフチル基であり、かつArの少なくとも1つは蛍光性骨格または電荷輸送性骨格を含む)で表される発光素子用材料が開示されている。

上記の公報には、蛍光性骨格として、フェナンスリル、アントラニル、ピレニル、ペリレニルなどの縮合環が例示されている。

しかしながら、本発明のリン含有有機化合物は、上記の公報に記載の有機蛍光体や発光素子用材料の構造と類似するものの、位で連結したナフチル基や蛍光性骨格などを有さず、構造が異なっている。

30

【0009】

【特許文献1】特開2002-63989号公報

【特許文献2】特開2004-204140号公報

【非特許文献1】C.W.Tang 他,「Applied Physics Letters」,1987,第51巻,p.913

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、従来の電子輸送材料では、湿式法で有機膜を作製する場合に次のような課題があった。

40

すなわち、電子輸送材料を溶媒に溶かして製膜を行う湿式法において、従来の電子輸送材料ではクロロホルム、トルエン、THF(テトラヒドロフラン)などの限られた溶媒しか使用できなかった。よって、それ以外の溶媒を使用すると全く溶けずに製膜自体ができないか、製膜できたとしても製膜後に電子輸送材料が結晶化し、素子として使用することができなかった。

【0011】

このため、下層である有機膜がクロロホルム、トルエン、THFなどに可溶な場合には、その下層の有機膜上に湿式法で電子輸送層を製膜すると、下層の有機膜が同じ溶媒で溶解し損傷してしまう。その結果、膜質が一定にならなかったり、ピンホールが形成されたりして、優れた有機電界発光素子を作製することができなかった。

50

【 0 0 1 2 】

特に、湿式法により製膜が行われる高分子系の材料は、クロロホルム、トルエン、THFなどの溶媒にしか溶解しないため、高分子物質で製膜した層の上に、湿式法で電子輸送層を製膜することはできなかった。

【 0 0 1 3 】

(本発明の目的)

そこで、本発明の目的は、有機電界発光素子の電子輸送層が、湿式法を用いて、下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に表面が平滑な電子輸送層を形成できるリン含有有機化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、有機電界発光素子の電子輸送材料として、特定のリン含有有機化合物を用いることにより、湿式法を用いて下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に電子輸送層を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 5 】

かくして、本発明の1つの観点によれば、陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層と、該正孔輸送層上に湿式法で形成された電子輸送層とを有し、該電子輸送層の材料が、アルコール系溶媒に可溶なリン含有有機化合物である有機電界発光素子が提供される。

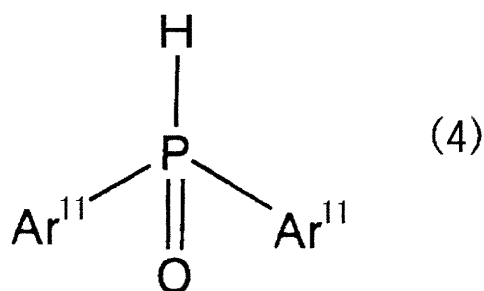
【 0 0 1 6 】

また、本発明の別の観点によれば、陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子の製造方法において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物を用いて正孔輸送層を形成するステップと、アルコール系溶媒で溶解した電子輸送層の材料としてのリン含有有機化合物を用いる湿式法により、上記正孔輸送層上に電子輸送層を形成するステップとを含む有機電界発光素子の製造方法が提供される。

【 0 0 1 7 】

本発明のさらなる別の観点によれば、一般式(4)：

【化1】



【 0 0 1 8 】

(式中、 Ar^{11} は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基で置換されていてもよい、フェニル基またはナフチル基を表す)

で表される化合物と、式：



(式中、 Ar^{12} は、3つのハロゲン原子で置換されたベンゼンまたは2つのハロゲン原子で置換されたベンゼンもしくはビフェニルを表す)

の化合物、または

【 0 0 1 9 】

一般式(5)：

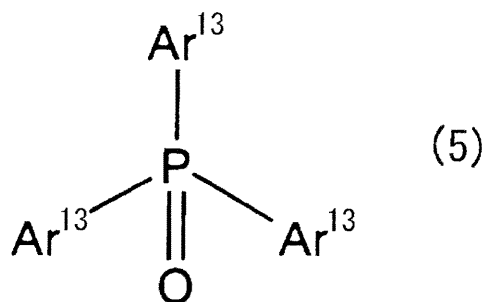
10

20

30

40

【化 2】



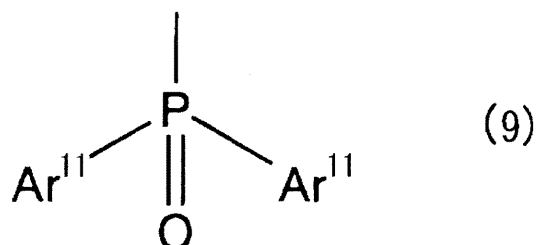
【0020】

(式中、 Ar^{13} は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい、フェニル基またはビフェニル基を表すが、但し Ar^{13} の少なくとも2つは、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されたフェニル基またはビフェニル基である)で表される化合物との縮合物であるリン含有有機化合物が提供される。

【0021】

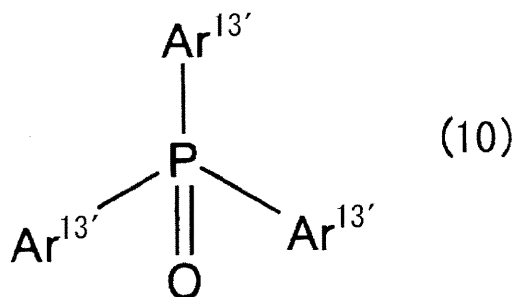
また、本発明の他の観点によれば、式(9)：

【化 3】



(式中、 Ar^{11} は一般式(4)における定義と同義である)、または式(10)：

【化 4】



(式中、 $\text{Ar}^{13'}$ は、互いに同一または異なって、フェニル基またはビフェニル基、あるいは式(9)と連結するフェニレン基またはビフェニレン基を表す)で表されるジアリールホスフィンオキシド骨格で表される部分構造を少なくとも3つ有するリン含有有機化合物が提供される。

40

【0022】

さらに、本発明の他の観点によれば、上記一般式(4)の化合物と、式： Ar^{12} の化合物、または上記一般式(5)の化合物とを、溶媒中、縮合触媒および塩基の存在下で縮合させてリン含有有機化合物を得ることからなるリン含有有機化合物の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層の上に、アルコール系溶媒で電子輸送材料を溶解した溶液を用いた湿式法により電子輸送層を設ける

50

ことで、有機電界発光素子を作製する。これにより、下層である正孔輸送層が、上層である電子輸送層の製膜時に使用するアルコール系溶媒によって溶解することはないため、湿式法を用いて下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に電子輸送層を形成することができる。その結果、有機層の膜質が一定になり、ピンホールの形成も防止できるので、低電圧で優れた発光特性を示し、長寿命の有機電界発光素子を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

上記のリン含有有機化合物は、イオン化ポテンシャル、バンドギャップ、ガラス転移温度などの性質が十分であり、良好な電子輸送能、正孔阻止能、耐熱性を備えている。したがって、上記のリン含有有機化合物を用いれば、低電圧で優れた発光特性を示し、長寿命の有機電界発光素子を得ることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明の実施例 1 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

【図 2】比較例 1 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

【図 3】上記の実施例 1 および比較例 1 に係る素子の電圧 - 輝度の関係を示す特性図である。

【図 4】上記の実施例 1 および比較例 1 に係る素子の電流 - 輝度の関係を示す特性図である。

【図 5】本発明の実施例 2 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

【図 6】比較例 2 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

20

【 0 0 2 6 】

【図 7】上記の実施例 2 および比較例 2 に係る素子の電圧 - 輝度の関係を示す特性図である。

【図 8】上記の実施例 2 および比較例 2 に係る素子の電流 - 輝度の関係を示す特性図である。

【図 9】上記の実施例 2 および比較例 2 に係る素子の電圧 - E L 効率の関係を示す特性図である。

【図 10】本発明の実施例 3 および比較例 3 に係る素子の電圧 - 輝度の関係を示す特性図である。

【図 11】上記の実施例 3 および比較例 3 に係る素子の電流 - 輝度の関係を示す特性図である。

30

【図 12】上記の実施例 3 および比較例 3 に係る素子の電圧 - E L 効率の関係を示す特性図である。

【 0 0 2 7 】

【図 13】実施例 19 および比較例 4 に係る素子の輝度 - 電圧の関係を示す特性図である。

【図 14】実施例 20 および比較例 4 に係る素子の輝度 - 電圧の関係を示す特性図である。

【図 15】実施例 21 および比較例 4 に係る素子の輝度 - 電圧の関係を示す特性図である。

40

【図 16】実施例 22 および比較例 4 に係る素子の輝度 - 電圧の関係を示す特性図である。

【符号の説明】

【 0 0 2 8 】

- 1 透明電極付きのガラス基板
- 2 正孔輸送層兼発光層
- 3 電子輸送層
- 4 陰極
- 5 正孔注入層

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 2 9 】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層と、該正孔輸送層上に湿式法で形成された電子輸送層とを有し、該電子輸送層の材料は、アルコール系溶媒に可溶なリン含有有機化合物である。

本発明において用いられる用語「可溶」とは、膜形成のために用いる湿式法において実用に耐え得る程度の溶解性を意味し、例えば、少なくとも 0.1 g/L 以上が好ましい。

【 0 0 3 0 】

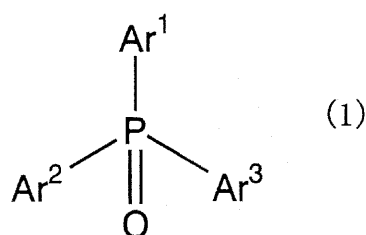
電子輸送層の材料は、湿式法では、アルコール系溶媒に可溶な有機化合物であり、乾式法では、 10^{-3} Pa 以下で蒸着性を有する有機化合物であり、これらの有機化合物の中でも非イオン性有機化合物が好ましく、リン含有有機化合物が特に好ましい。

10

リン含有有機化合物としては、下記の一般式 (1) ~ (3) で表される化合物が利用できる。

【 0 0 3 1 】

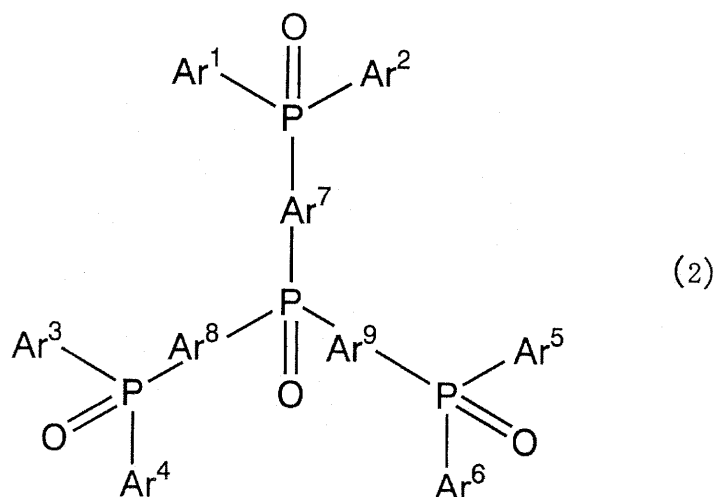
【化 5】



(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は、互いに同一または異なって、置換基を有してもよい芳香族環残基を表す)

【 0 0 3 2 】

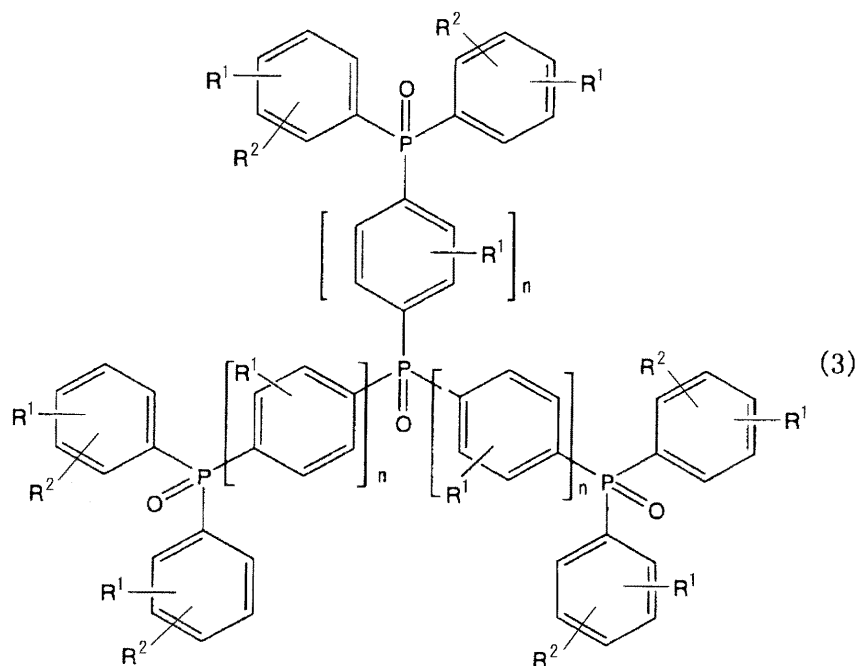
【化 6】



(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は、互いに同一または異なって、置換基を有してもよい芳香族環残基を表し、 $\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^9$ は、互いに同一または異なって、置換基を有してもよいアリレン基を表す)

【 0 0 3 3 】

【化 7】



(式中、 R^1 または R^2 は、互いに同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表し、 R^1 と R^2 はそれらが結合するベンゼン環の炭素原子と共に互いに一緒に置換または無置換の芳香環を形成することができ、 n は1または2である)

【0034】

一般式(1)および(2)における「芳香族環残基」としては、例えば、ベンゼン環、チオフェン環、トリアジン環、フラン環、ピラジン環、ピリジン環などの単環式の芳香族環残基および複素環、ナフタレン環、アントラセン環、チエノ[3,2-b]チオフェン環、フェナントレン環、フルオレン環、フロ[3,2-b]フラン環などの縮合多環式の芳香族環残基および複素環、ビフェニル環、ターフェニル環、ピチオフェン環、ピフラン環などの環集合式の芳香族環残基および複素環、アクリジン環、イソキノリン環、インドール環、カルバゾール環、カルボリン環、キノリン環、ジベンゾフラン環、シンノリン環、チオナフテン環、1,10-フェナントロリン環、フェノチアジン環、プリン環、ベンゾフラン環、シロール環などの芳香族環残基と複素環との組み合わせからなるものが挙げられる。

【0035】

一般式(2)における「アリレン基」としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フェナントレン基、ターフェニレン基、ピレニレン基などの芳香族炭化水素基が挙げられ、これは無置換でも置換されていてもよい。

一般式(3)における「アリール基」としては、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基が挙げられ、これは無置換でも置換されていてもよい。

【0036】

「アリール基」および「芳香族環残基」における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基およびジアリールホスフィニル基などが挙げられる。

【0037】

本発明のリン含有有機化合物は、非イオン性有機化合物であるのが好ましい。非イオン性有機化合物であれば、有機電界発光素子として駆動した際の電気化学的安定性高く、さらに結晶化し難く素子の寿命の点で好ましい。

本発明のリン含有有機化合物は、分子量300~5000が好ましく、より好ましくは

20

30

40

50

、アルコール溶媒への溶解性、蒸着の観点から、湿式法に用いる場合には、300～1500、乾式法に用いる場合には、300～1200とされる。

【0038】

本発明によれば、陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子の製造方法において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物を用いて正孔輸送層を形成するステップと、アルコール系溶媒で溶解した電子輸送層の材料としてのリン含有有機化合物を用いる湿式法または乾式法により、上記正孔輸送層上に電子輸送層を形成するステップとを含む有機電界発光素子の製造方法が提供される。

本発明により製造される有機電界発光素子の電子輸送層表面の算術平均粗さ(Ra)は、有機電界発光素子の発光特性向上の観点から、10nm以下が好ましく、より好ましくは1nm以下とされる。

そこで、一般式(1)～(3)で表されるリン含有有機化合物は、電子輸送材料であって、アルコール系溶媒に可溶な電子輸送層の材料として用いられる。

【0039】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールのような炭素数1～6の直鎖または分岐状の脂肪族アルコール溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルのようなグリコール系溶媒などが挙げられ、炭素数1～6の直鎖または分岐状の脂肪族アルコール溶媒が好ましい。または、これらを複数混合して用いることもできる。

【0040】

湿式法としては、スピンコート法、インクジェット法、スプレー法、ディップコート法、ブレードコート法、ワイヤーバーコート法、キャストイング法、ロール塗工法、スクリーン、グラビアあるいはオフセットなどの印刷法などが挙げられる。

【0041】

なお、湿式法で電子輸送層を製膜する際は、上記したアルコール系溶媒にアルコール系溶媒以外の溶媒を混合して使用することもできる。

また、有機電界発光素子の製造における他の工程は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

乾式法としては、真空蒸着法、CVD法などが挙げられる。

【0042】

本発明の電子輸送材料を用いた有機電界発光素子について説明する。

有機電界発光素子は、例えば次のような層構成によって形成される。

(1) 基板、陽極、発光層、陰極(背面電極)

(2) 基板、陽極、発光層、単層又は複数層の電子輸送材料を有する有機物層、陰極

(3) 基板、陽極、単層又は複数層の正孔輸送材料を有する有機物層、発光層、陰極

(4) 基板、陽極、単層又は複数層の正孔輸送材料を有する有機物層、発光層、単層又は複数層の電子輸送材料を有する有機物層、陰極

上記の(1)～(4)の素子は、それぞれ正孔注入層および/または電子注入層を備えてもよい。

【0043】

基板と陰極のいずれの側から発光を取り出すかによって材料を選択する。基板側から発光を取り出す場合には、基板と陽極を透明材料で形成し、陰極側から発光を取り出す場合には、陰極を透明材料で形成する。

有機電界発光素子は、さらにホールブロック層(正孔阻止層)や電子注入層を有していてもよい。

また、発光層が正孔輸送材料または電子輸送材料を含み、正孔輸送層兼発光層または電子輸送層兼発光層の形態にしてもよい。

さらに、発光層の正孔輸送層側および/または電子輸送層側に発光材料をドーピングしてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

基板の材料は、特に限定されず、公知の材料を用いることができ、例えば、ガラス、プラスチック、金属薄膜、シリコン、石英などが挙げられる。また、基板に蛍光色変換フィルター膜、カラーフィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールすることもできる。

【 0 0 4 5 】

陽極の材料は、特に限定されず、公知の材料を用いることができ、例えば、インジウム錫オキシド (ITO)、酸化チタン、酸化錫；金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウムなどの金属単体あるいはこれらの合金；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィドなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。これらの電極材料は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

10

また、電極の形成方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、ゾルゲル法、スピンコート法、インクジェット法などの薄膜形成法などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

陰極の材料は、特に限定されず、公知の材料を用いることができ、例えば、リチウム、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロムなどの金属単体あるいはこれらの合金；酸化錫インジウム (ITO) などの金属酸化物などが挙げられる。

また、陰極は一層または多層のいずれの構成でもよい。

20

また、電極の形成方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

【 0 0 4 7 】

正孔輸送層の材料は、特に限定されず、公知の材料を用いることができ、湿式法で層を形成する場合には、アルコール系溶媒を用いた湿式法による電子輸送層の形成時に、その湿式法で用いられるアルコール系溶媒で溶解しないものの中から選択される。

正孔輸送層の材料は、例えば、導電性高分子、低分子有機半導体、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリカーボネートなどの絶縁性高分子に低分子有機半導体を分散した複合材料、あるいはこれらを複数混ぜ合わせた複合材料が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

導電性高分子としては、ポリジオクチルフルオレン (POF)、ポリビニルカルバゾール (PVK)、ポリフェニレン (PP)、ポリフルオレン (PF)、ポリチオフェン (PT)、ポリパラフェニレンビニレン (PPV)、ポリアセチレン (PA)、これらを複数混ぜ合わせた複合材料、あるいはこれらの導電性高分子の誘導体または共重合体、その他これらの導電性高分子とポリアセン類や蛍光色素との共重合体などが挙げられる。

30

【 0 0 4 9 】

低分子有機半導体としては、フェニレンジアミン誘導体 (例えば、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - ベンジジン (TPD) など)、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、フェニルスチレン誘導体、あるいはこれらを複数混ぜ合わせた複合材料などが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

正孔注入層の材料は、特に限定されず、公知の材料を用いることができ、例えば、PEDT/PPS (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)、銅フタロシアニンなどが挙げられる。

40

【 0 0 5 1 】

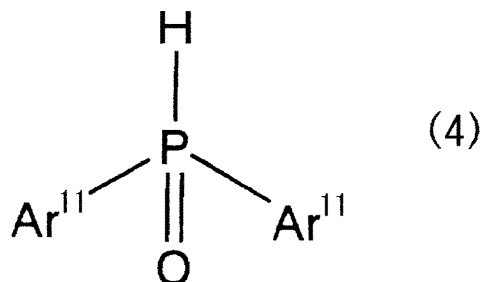
電子注入層の材料は、特に限定されず、公知の材料を用いることができ、例えば、フッ化リチウムやフッ化セシウムなどのフッ化アルカリ金属、フッ化マグネシウムやフッ化カルシウムなどのアルカリ土類金属、アセチルアセトナトリウム、キノリノレートリチウムなどのリチウム錯体、バソフェナントロリンリンやバソクプロインヘナトリウム金属やリチウム金属をドーブした複合膜などが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

50

本発明で好ましいリン含有有機化合物は、一般式(4)：

【化8】



【0053】

(式中、 Ar^{11} は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基で置換されていてもよい、フェニル基またはナフチル基を表す)

で表される化合物と、式：

Ar^{12}

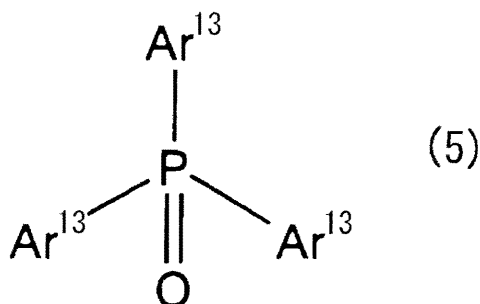
(式中、 Ar^{12} は、3つのハロゲン原子で置換されたベンゼンまたは2つのハロゲン原子で置換されたベンゼンもしくはビフェニルを表す)

の化合物、または

【0054】

一般式(5)：

【化9】



【0055】

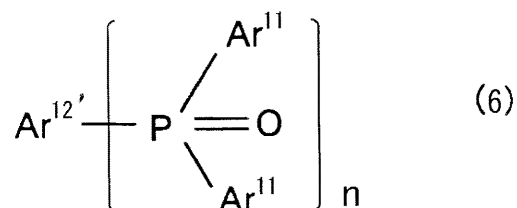
(式中、 Ar^{13} は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい、フェニル基またはビフェニル基を表すが、但し Ar^{13} の少なくとも2つは、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されたフェニル基またはビフェニル基である)

で表される化合物との縮合物である。

【0056】

上記の縮合物としては、下記の副式(6)～(8)で表される化合物が好ましい。

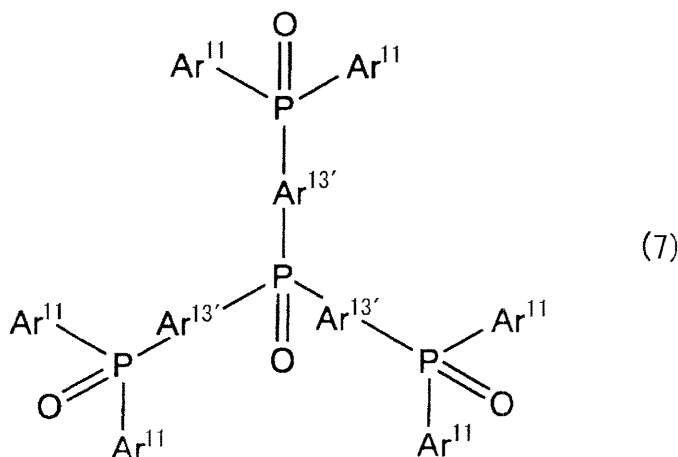
【化10】



(式中、 Ar^{11} は一般式(4)における定義と同義であり、 $\text{Ar}^{12'}$ は、 $n=2$ のときフェニレン基またはビフェニレン基を表し、 $n=3$ のときベンゼントリイル基を表す)

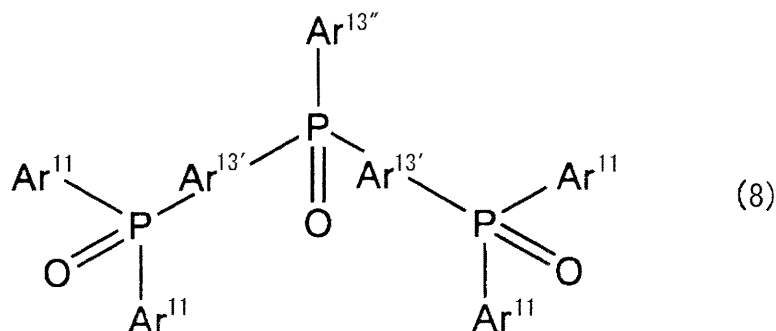
【0057】

【化 1 1】



(式中、 Ar^{11} は一般式(4)における定義と同義であり、 $Ar^{13'}$ は、互いに同一または異なって、フェニレン基またはビフェニレン基を表す)

【化 1 2】



(式中、 Ar^{11} は一般式(4)における定義と同義であり、 $Ar^{13'}$ は、互いに同一または異なって、フェニレン基またはビフェニレン基を表し、 $Ar^{13''}$ はフェニル基またはビフェニル基を表す)

30

【0058】

副式(6)~(8)における Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 $Ar^{12'}$ 、 Ar^{13} 、 $Ar^{13'}$ および $Ar^{13''}$ は、表現が異なる部分があるが、一般式(1)における $Ar^1 \sim Ar^3$ ならびに一般式(2)および(3)における $Ar^1 \sim Ar^3$ と基本的に共通する。

置換基 Ar^{11} における「ハロゲン原子」としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

置換基 Ar^{11} における「低級アルキル基」としては、メチル基、エチル基、*n*プロピル基、*iso*プロピル基、*n*ブチル基、*iso*ブチル基、*tert*ブチル基(*t*ブチルともいう)などが挙げられる。

置換基 Ar^{11} における「低級アルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

40

置換基 Ar^{11} としては、無置換のフェニル基、メチル基、*t*ブチル基またはメトキシ基で置換されたフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基が特に好ましい。

副式(6)~(8)の Ar^{11} において、フェニル基とナフチル基が混在する場合には、例えば、同一のリン原子に結合する2つの Ar^{11} の一方がフェニル基で、他方がナフチル基である場合が挙げられる。

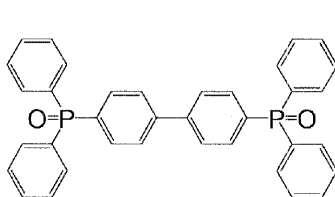
【0059】

副式(6)($n=2$)で表されるリン含有有機化合物としては、具体的に以下のような化合物が挙げられる。なお、以下の化合物は骨格のみを示し、 Ar^{11} が置換されている場合の置換基の記載を省略する。

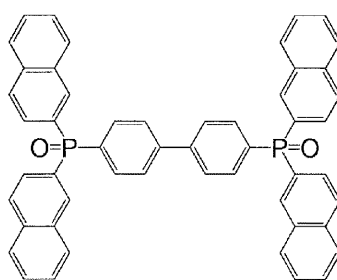
50

【 0 0 6 0 】

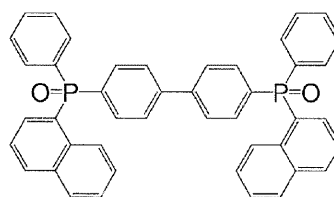
【 化 1 3 】



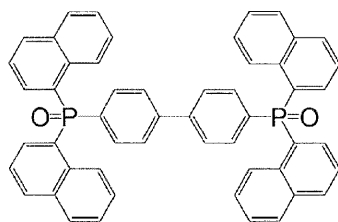
(6-1)



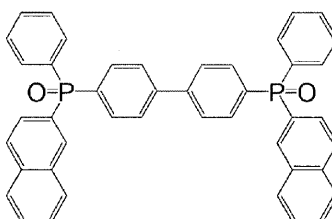
(6-2)



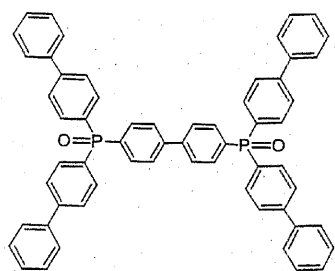
(6-3)



(6-4)



(6-5)



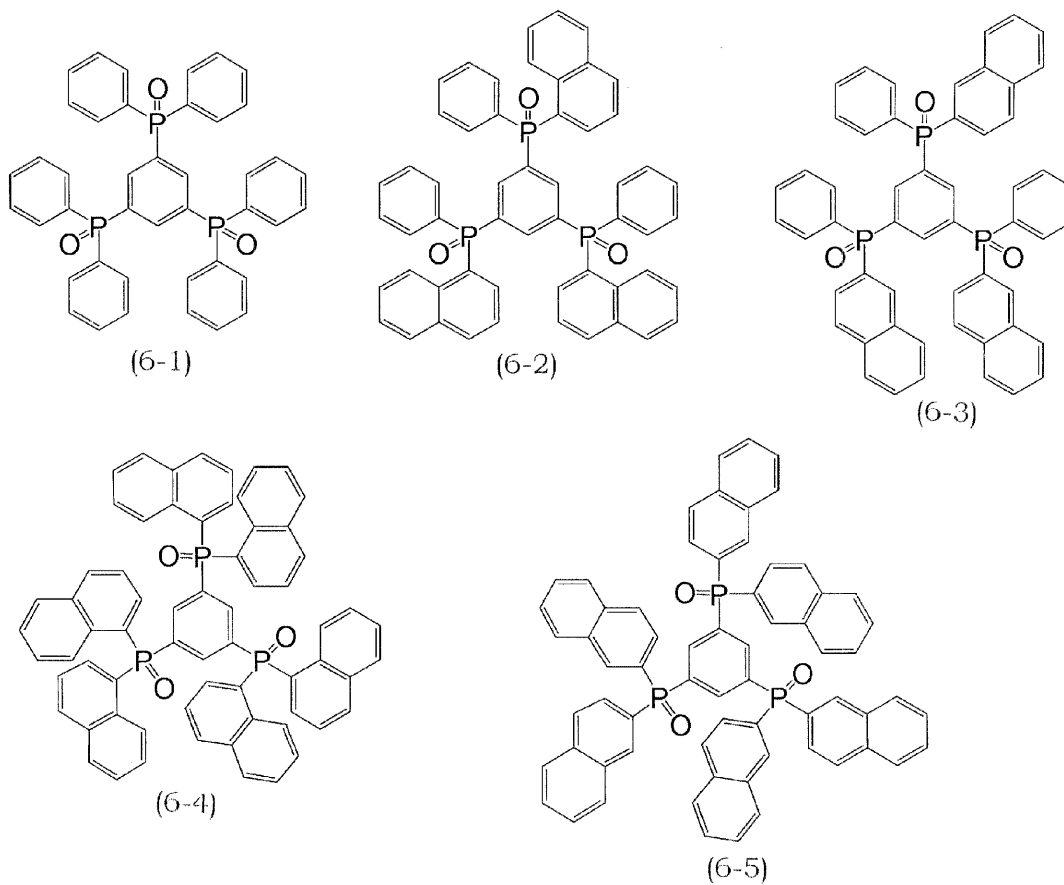
(6-6)

【 0 0 6 1 】

副式(6)($n = 3$)で表されるリン含有有機化合物としては、具体的に以下のような化合物が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

【化 1 4】

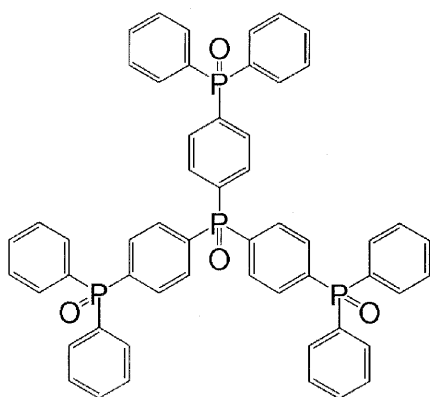


【 0 0 6 3 】

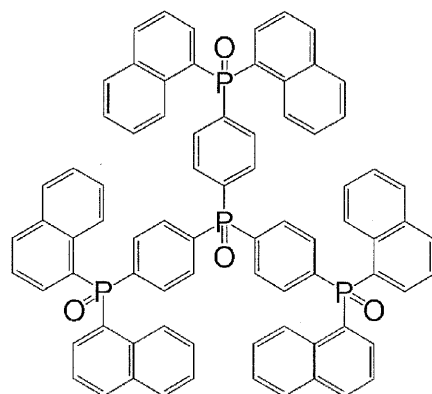
副式(7)で表されるリン含有有機化合物としては、具体的に以下のような化合物が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

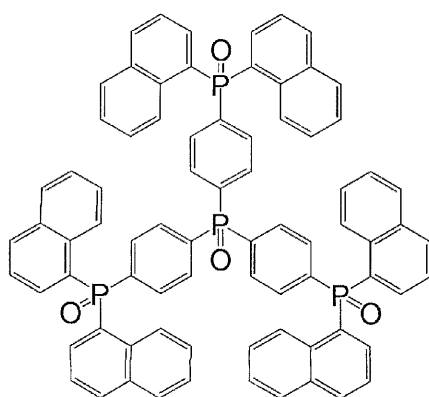
【化 1 5】



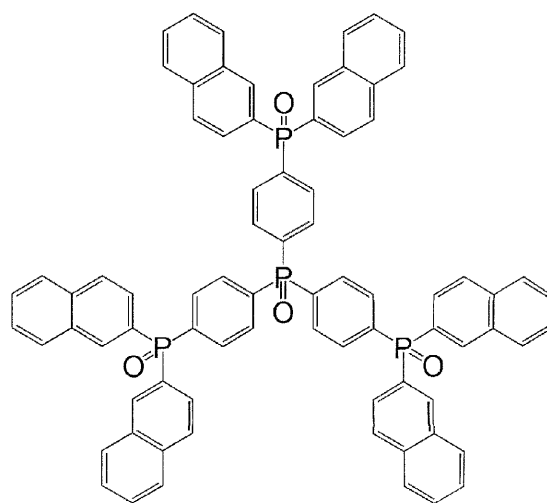
(7-1)



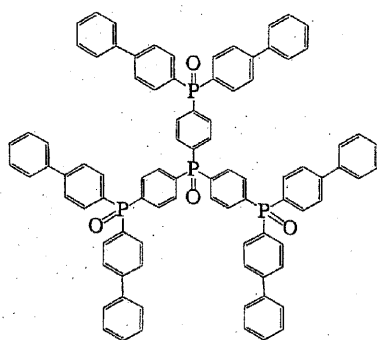
(7-2)



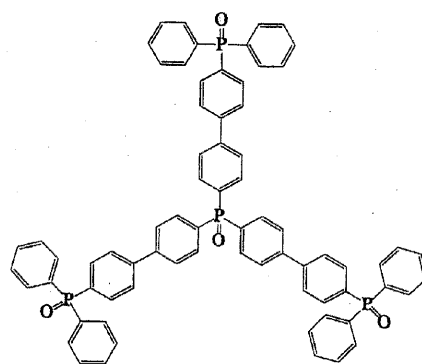
(7-3)



(7-4)



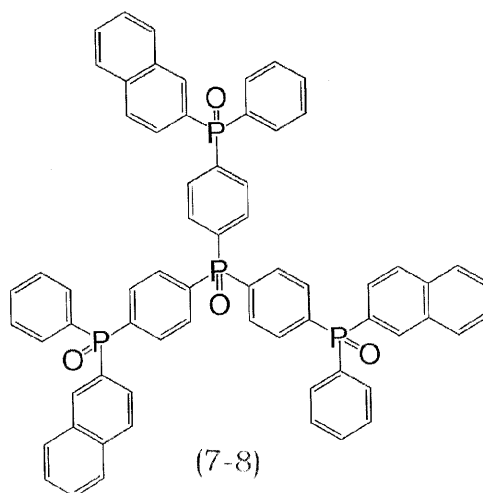
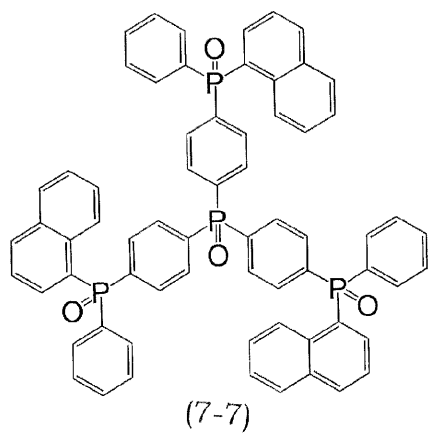
(7-5)



(7-6)

【 0 0 6 5】

【化 1 6】

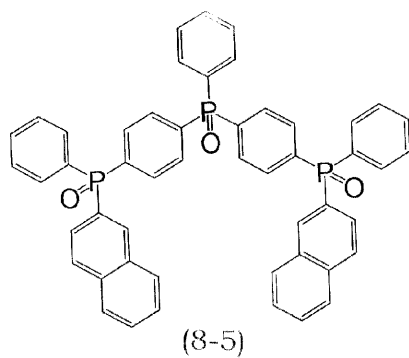
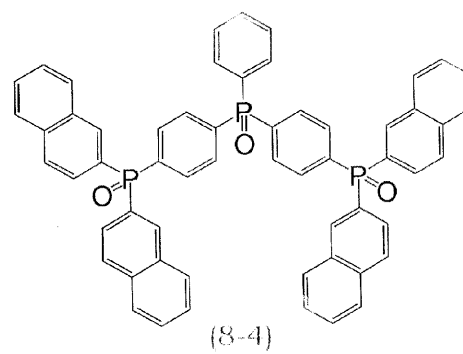
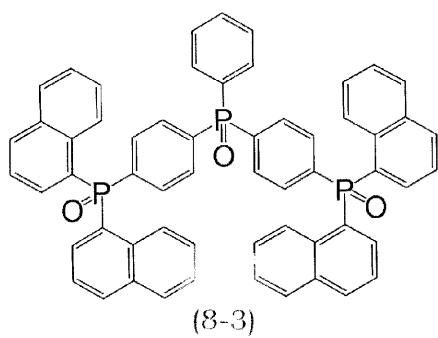
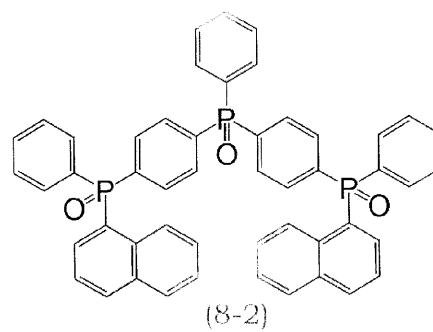
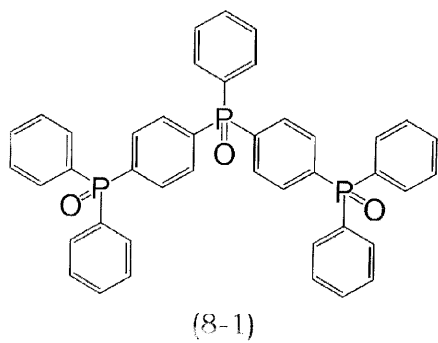


【 0 0 6 6】

副式(8)で表されるリン含有有機化合物としては、具体的に以下のような化合物が挙げられる。

【 0 0 6 7】

【化 1 7】

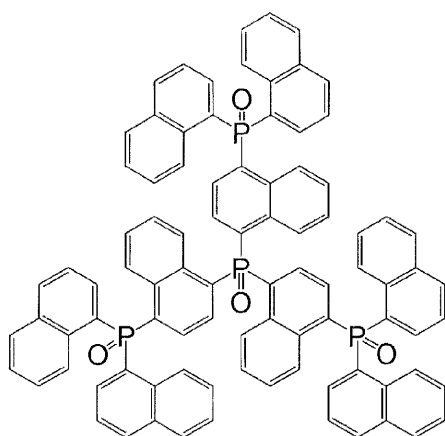


【 0 0 6 8 】

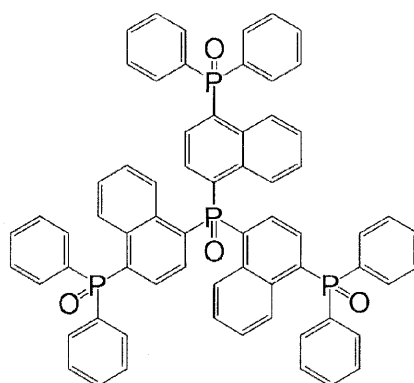
上記以外にリン含有有機化合物としては、具体的に以下のような化合物が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

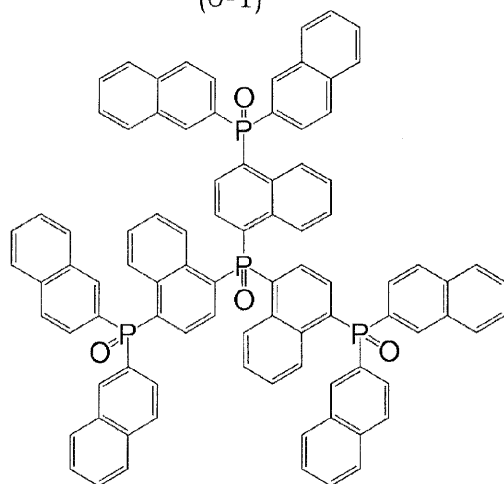
【化 1 8】



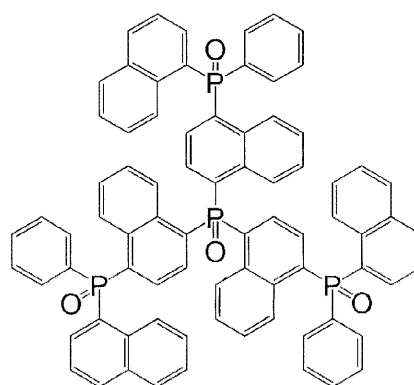
(0-1)



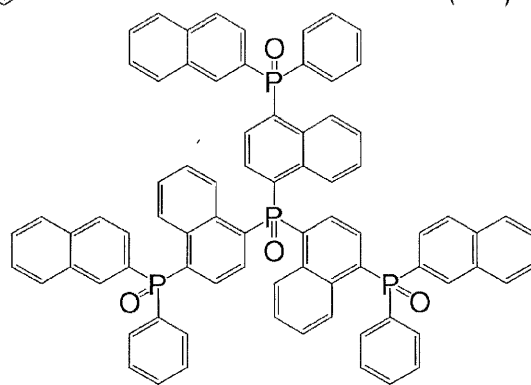
(0-2)



(0-3)



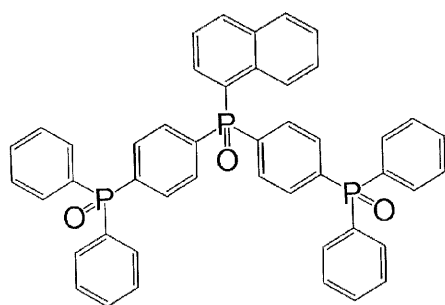
(0-4)



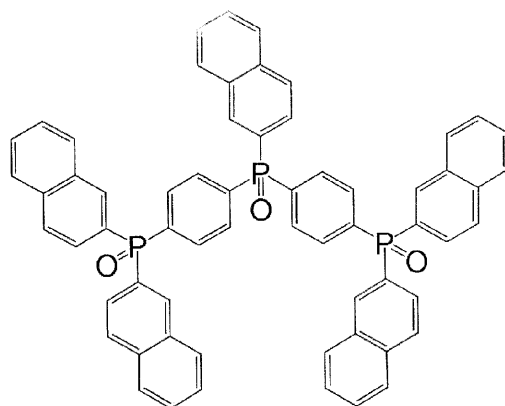
(0-5)

【 0 0 7 0 】

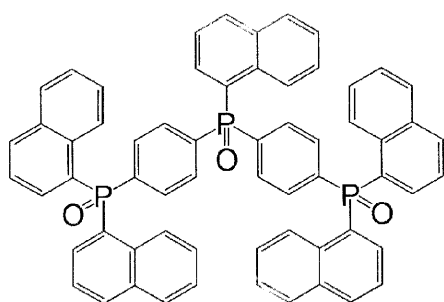
【化 1 9】



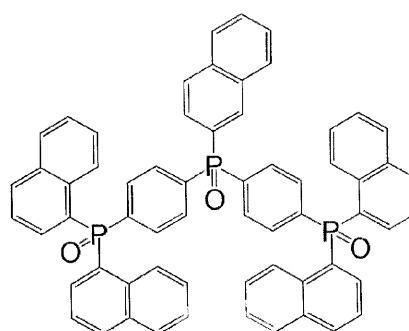
(O-6)



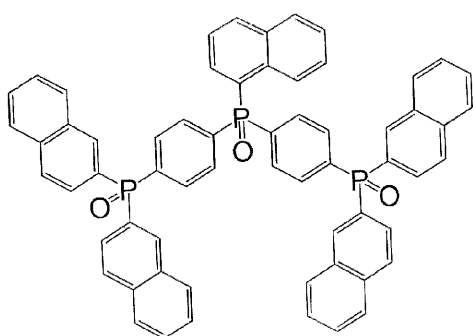
(O-7)



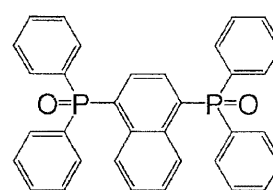
(O-8)



(O-9)



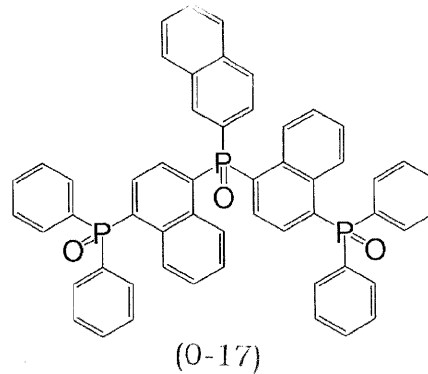
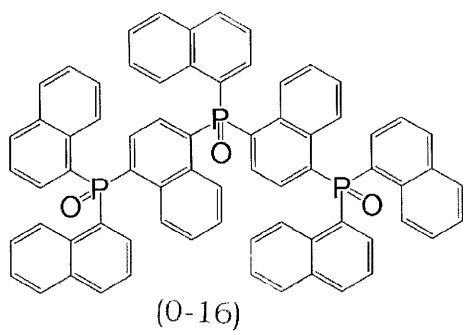
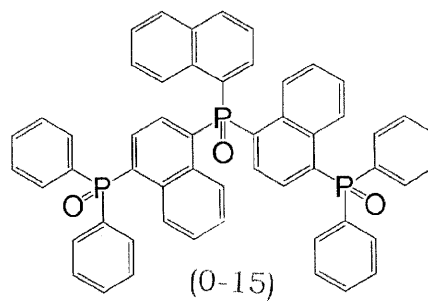
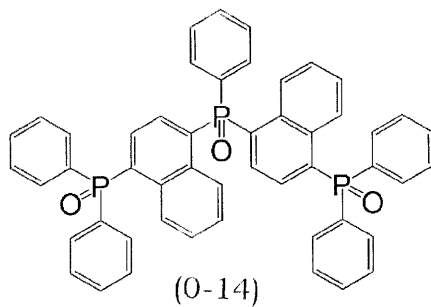
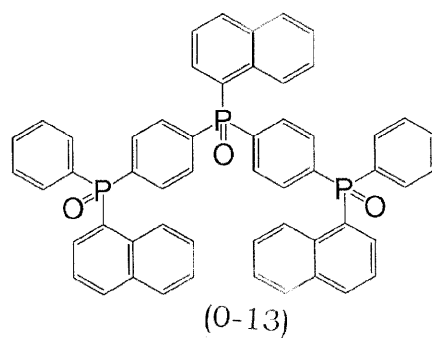
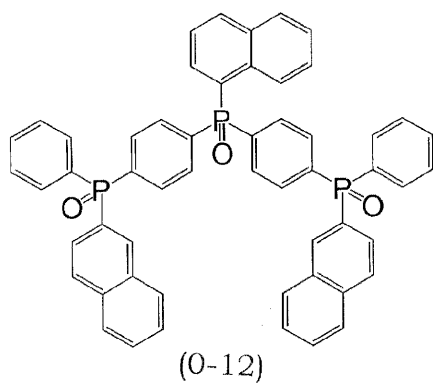
(O-10)



(O-11)

【 0 0 7 1 】

【化 2 0】



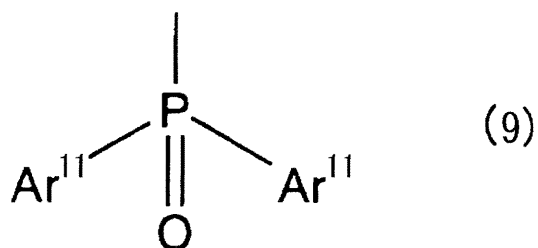
【 0 0 7 2】

なお、以上の具体例はあくまで代表的なものであり、特にこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 3】

本発明のリン含有有機化合物は、式(9)：

【化 2 1】

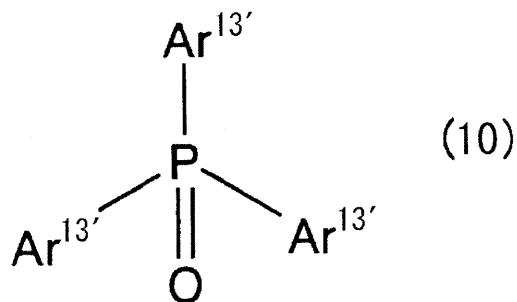


(式中、Ar¹¹は一般式(4)における定義と同義である)、または

【 0 0 7 4】

式(10)：

【化 2 2】



【0075】

(式中、 $\text{Ar}^{13'}$ は、互いに同一または異なって、フェニル基またはピフェニル基、あるいは式(9)と連結するフェニレン基またはピフェニレン基を表す)で表されるジアリールホスフィンオキシド骨格で表される部分構造を少なくとも3つ有するのが好ましい。

上記の部分構造を少なくとも3つ有するリン含有有機化合物は、有機電界発光素子の電子輸送層の材料として優れた電子輸送効果を有する。

【0076】

本発明のリン含有有機化合物の合成には、公知の方法を適用することができる。

本発明のリン含有有機化合物は、上記一般式(4)の化合物(化合物4)と、式： Ar^{12} の化合物(化合物 Ar^{12})または上記一般式(5)の化合物(化合物5)とを、溶媒中、縮合触媒および/または塩基の存在下で縮合(脱ハロゲン化水素反応)させることにより得ることができる。

20

【0077】

例えば、上記副式(6)の化合物($n=2$)を得る場合、化合物 Ar^{12} の1モルに対して、化合物4の使用量は2.0~4.5モル程度である。

つぎに、上記副式(6)の化合物($n=3$)を得る場合、化合物 Ar^{12} の1モルに対して、化合物4の使用量は3.0~7.5モル程度である。

また、上記副式(7)の化合物を得る場合、化合物5の1モルに対して、化合物4の使用量は3.0~7.5モル程度である。

30

さらに、上記副式(8)の化合物を得る場合、化合物5の1モルに対して、化合物4の使用量は2.0~4.5モル程度である。

【0078】

上記の溶媒としては、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ピリジン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げら、これらの中でも、収率の点で、DMSOが好ましい。

【0079】

上記の縮合触媒としては、例えば、酢酸パラジウム $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 、酢酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{OAc})_2]$ 、および $\text{Pd}(\text{OAc})_2-1,3$ -ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン $[\text{dppp}]$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2-1,2$ -ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン $[\text{dppe}]$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2-1,4$ -ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン $[\text{dppb}]$ 、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2-\text{dpppe}$ 、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2-\text{dppp}$ のような白金族元素とビスホスフィノアルカンとの錯化合物が挙げられる。これらの中でも、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{dppp}$ および $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{dppb}$ が収率の点から好ましい。

40

触媒の使用量は、化合物4の1モルに対して0.005~0.1モル程度である。

【0080】

上記の塩基は、縮合により生成されるハロゲン化水素を捕捉する機能を有する。

このような塩基としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミンやN-エチルジイソプロピルアミン $[\text{edpa}]$ のような脂肪族第3級アミンやピリジン、N,N'-ジメチルアミノピリジン $[\text{DMAp}]$ のような芳

50

香族第3級アミンが挙げられ、これらの中でも、沸点の点で、e d p a および D M A P が好ましい。

塩基の使用量は、生成するハロゲン化水素の理論量を捕捉するに十分な量、すなわち化合物4の1モルに対して、1.0～1.2モル程度である。

【0081】

本発明による縮合反応における反応温度は、好ましくは60～180、より好ましくは80～130である。

また、反応時間は、反応温度などの条件にもよるが、通常、1～48時間程度で十分である。

【0082】

反応後、公知の方法により、得られた反応溶液から目的化合物を分離する。例えば、クロロホルム/蒸留水を用いて、反応溶液から目的化合物を抽出し、クロロホルム相を分離し濃縮する。得られた目的化合物をさらに精製処理に付してもよい。例えば、残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離後に再結晶を行い、さらに真空中で昇華精製する。

このようにして得られたリン含有有機化合物は、有機電界発光素子の電子輸送材料として用いることができる。

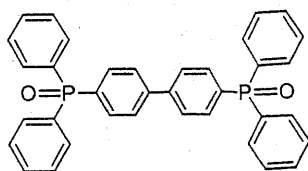
【0083】

上記のリン含有有機化合物の中でも、有機電界発光素子の電子輸送材料として次の化合物が特に好ましい。

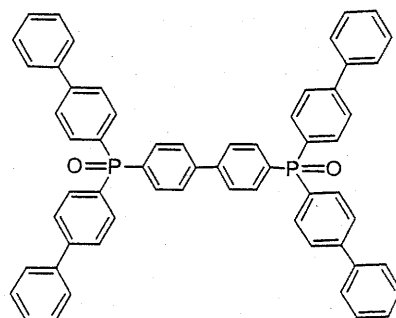
【0084】

副式(6)の化合物：

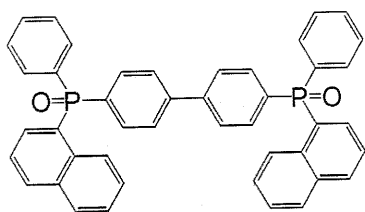
【化23】



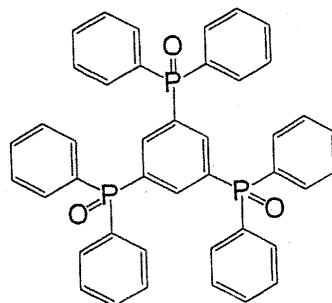
(A)



(B)



(C)

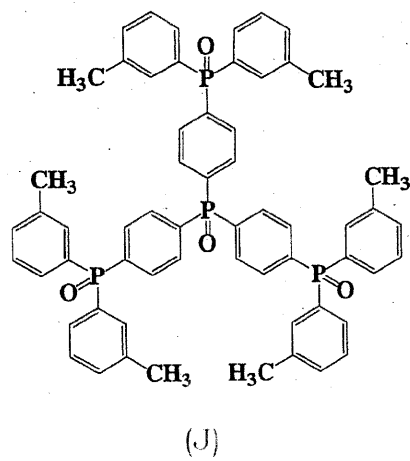
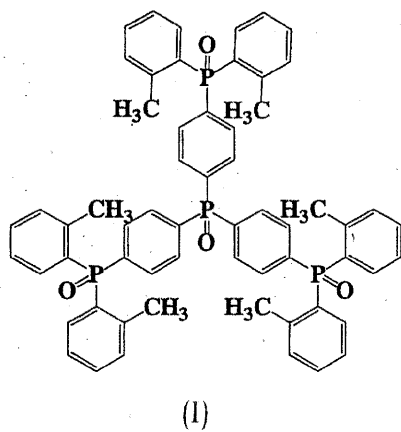
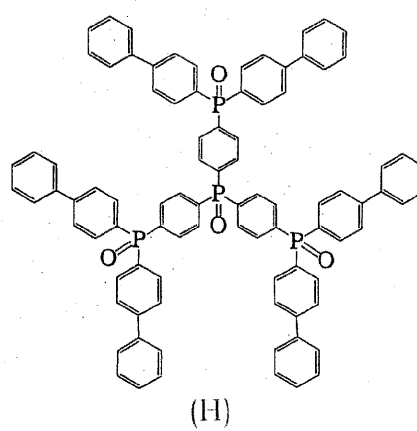
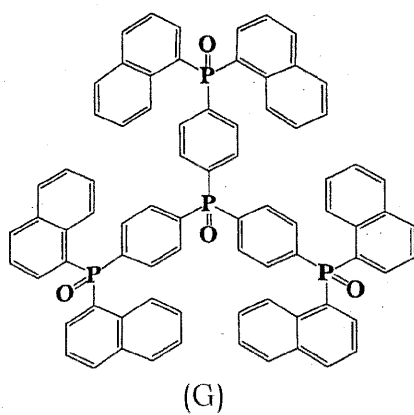
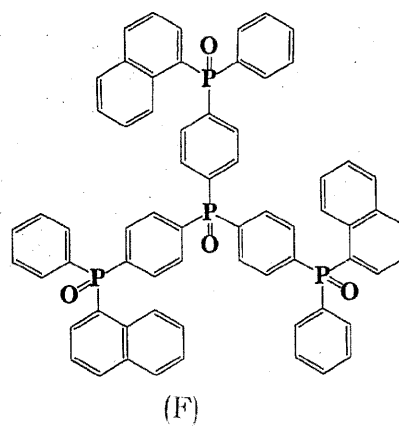
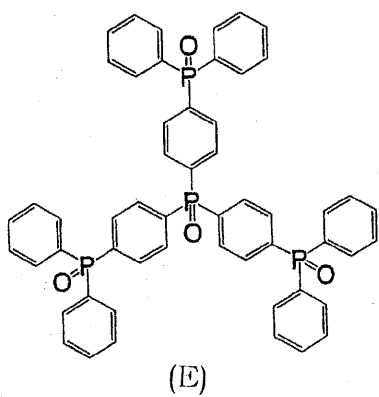


(D)

【0085】

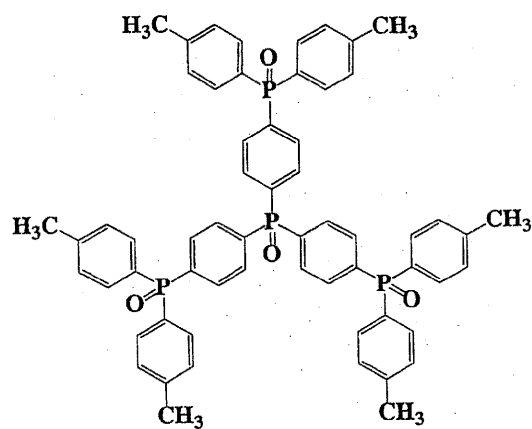
副式(7)の化合物：

【化 2 4】

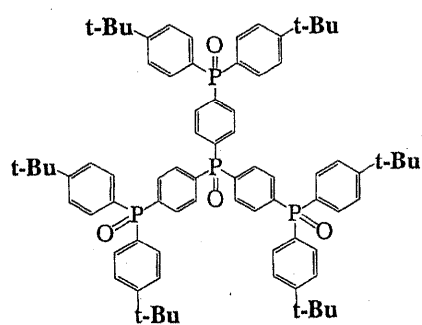


【 0 0 8 6 】

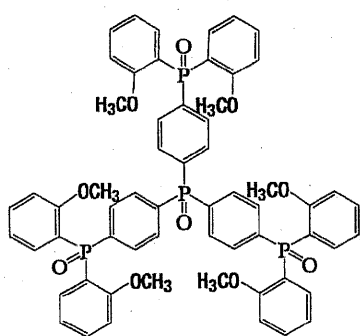
【化 2 5】



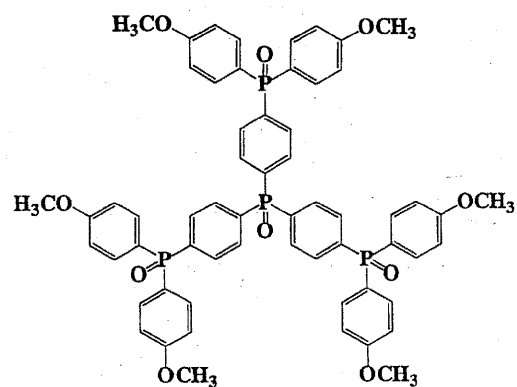
(K)



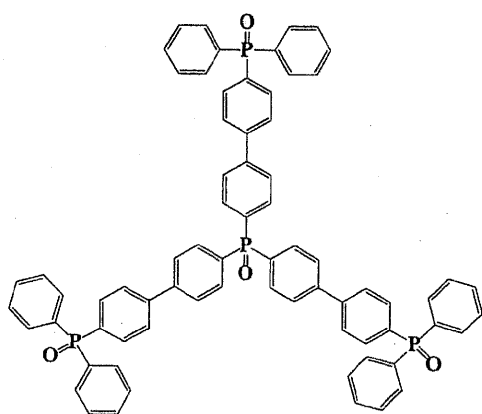
(L)



(M)



(N)

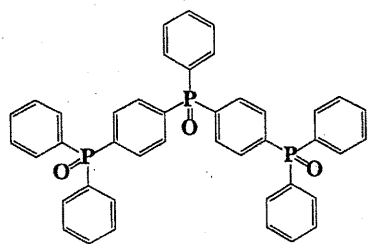


(O)

【 0 0 8 7】

副式(8)の化合物:

【化 26】



(P)

【0088】

本発明のリン含有有機化合物は、一般に用いられる有機半導体の特性を備えるものと考えられ、デバイスとしての応用が期待できる。このような応用デバイスとしては、有機感光体、有機薄膜レーザー、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ、有機揮発性メモリ、有機不揮発性メモリ、耐電防止剤などが挙げられ、それらの応用製品としては、液晶ディスプレイ用TFT基板、有機EL用TFT基板、有機集積回路、コピー、FAX、携帯電話、非接触ICカードおよびタグ、パーソナルコンピューターなどが挙げられる。

【0089】

本発明のリン含有有機化合物は、ジアリールホスフィンオキシド骨格で表される部分構造を有することから、本明細書においては、リン含有有機化合物を「トリアリールホスフィンオキシド化合物」ともいう。

20

【0090】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0091】

(実施例1)

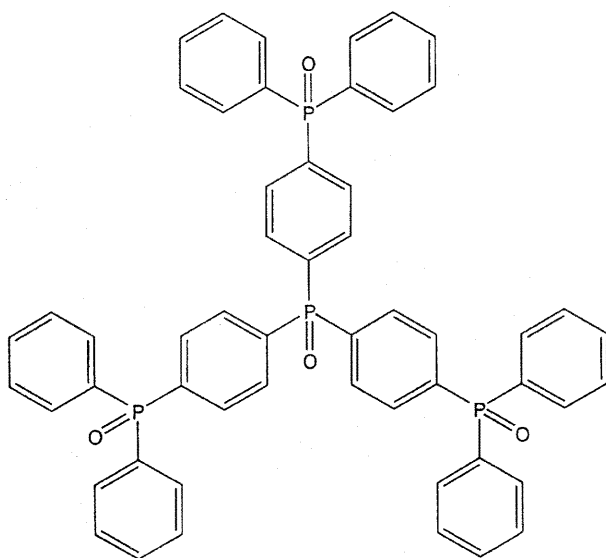
(1) 4, 4', 4'' - トリス(ジフェニルホスフィニル) - トリフェニルホスフィンオキシド(「TPPO - Burst」ともいう)の合成

実施例1として、次式で示されるTPPO - Burstを合成した。

【0092】

30

【化 27】



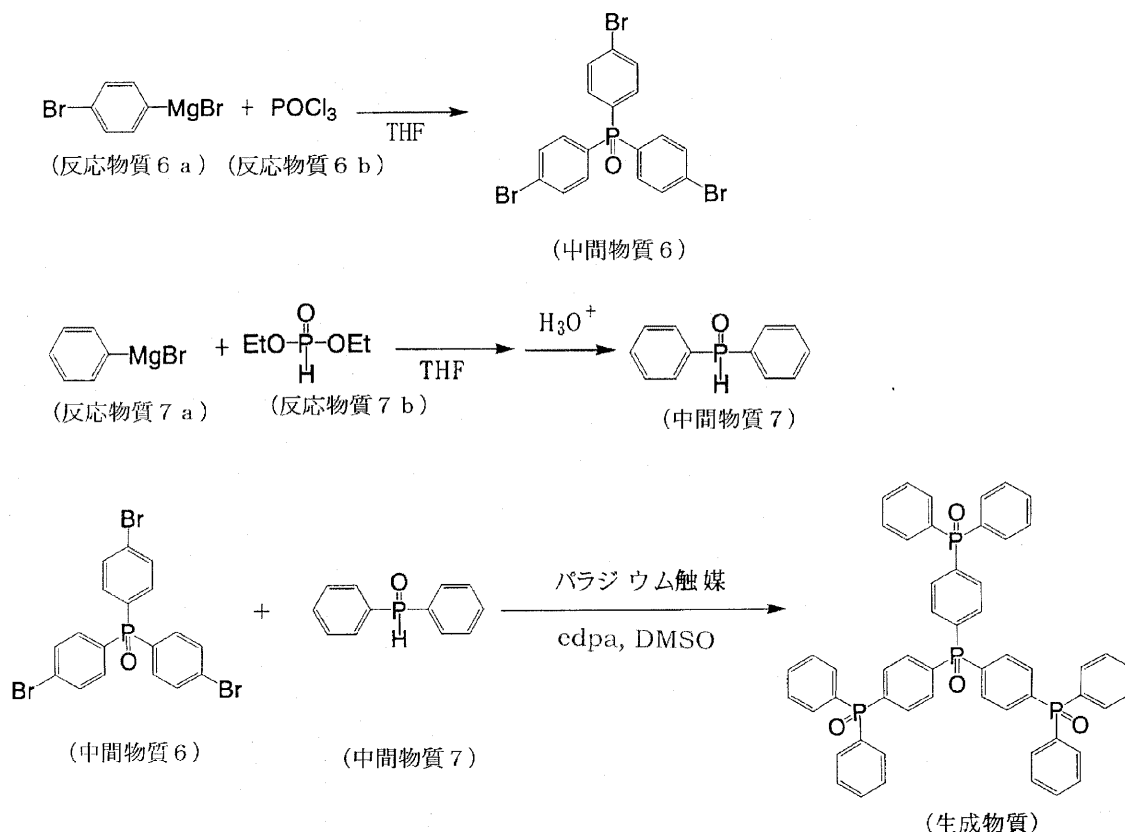
【0093】

TPPO - Burst(生成物質)は、以下に示す反応式のように、トリフェニルホスフィンオキシド(中間物質6)の合成、ジフェニルホスフィンオキシド(中間物質7)の合成、および中間物質6および中間物質7からの合成という工程を経て調製した。

50

【 0 0 9 4 】

【 化 2 8 】



【 0 0 9 5 】

(1 - 1) トリフェニルホスフィンオキシド (中間物質 6) の合成

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 2.40 g (98.8 mmol) に 1,4-ジブロモベンゼン 26.0 g (110 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質 6 a) を調製した。その溶液に、オキシ塩化リン (反応物質 6 b) 4.6 (30 mmol) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌した。その溶液に塩酸溶液 (濃度 36%) を 17 mL 滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム相を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後に再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 515、分子量 + 2 = 517、分子量 + 4 = 519 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 6 であることを確認した (収量 5.21 g (10.1 mmol)、収率 34%)。

【 0 0 9 6 】

(1 - 2) ジフェニルホスフィンオキシド (中間物質 7) の合成

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 2.4 g (98.8 mmol) に ブロモベンゼン 17.2 g (110 mmol) の乾燥 THF 溶液を溶媒が還流しないように冷却しながら滴下し、グリニャール試薬 (反応物質 7 a) を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル (反応物質 7 b) 5.18 g (37.5 mmol) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌し、その溶液に 1 mol/L 塩酸を滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム相を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後に再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 203 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 7 であることを確認した (3.57 g (17.7 mmol)、収率 47%)。

【 0 0 9 7 】

30

40

50

(1 - 3) 中間物質 6 および中間物質 7 からの生成物質である T P P O - B u r s t の合成

中間物質 7 2 . 5 5 g (1 2 . 6 m m o l) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 1 . 0 6 g (2 . 0 5 m m o l) を溶媒 D M S O 2 0 m L 、 P d (O A c)₂ 9 3 . 3 m g (0 . 4 1 6 m m o l) 、 d p p p 2 5 7 m g (0 . 6 2 3 m m o l) 、 e d p a 3 . 7 m L の存在下、1 0 0 ° で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後に再結晶を行い、さらに、 2×10^{-4} Pa の真空度で昇華精製した。得られた結晶の F A B 質量分析を行い、分子量 = 8 7 9 を確認し、得られた結晶が目的とする T P P O - B u r s t であることを確認した (収量 1 . 3 9 g (1 . 5 8 m m o l) 、収率 7 7 % 、 T_m : 3 9 9 °C 、 T_g : 1 4 9 °C) 。

10

【 0 0 9 8 】

(2) T P P O - B u r s t の性質

(2 - 1) イオン化ポテンシャル、バンドギャップ

T P P O - B u r s t のイオン化ポテンシャルを理研計器株式会社製の紫外線光電子分光分析装置 (A C - 2) を用いて測定したところ、測定範囲の 6 . 8 e V までは閾値は検出されず 6 . 8 e V 以上であった。バンドギャップは 3 . 9 6 e V であった。T P P O - B u r s t は、電子輸送材料、正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として一般的に用いられているバソクブロイン (イオン化ポテンシャル: 6 . 8 e V 、バンドギャップ: 3 . 7 e V) と比べ、イオン化ポテンシャルが高いと予想され、更にバンドギャップも大きい。したがって、T P P O - B u r s t は、正孔阻止能が高く、励起子閉じ込め効果が高い。よって、燐光発光素子の正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として有望である。

20

【 0 0 9 9 】

(2 - 2) ガラス転移温度

得られた T P P O - B u r s t の T_g をセイコー電子社製 D S C - 6 2 0 0 により示差熱分析測定したところ、 T_g が 1 4 9 °C と高い値を示した。これは、正孔輸送材料として一般的に用いられている N , N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - N , N ' - ビス (フェニル) - ベンジジン (T P D) の T_g 6 3 °C よりも高く、T P P O - B u r s t が耐熱性に優れていることがわかる。

30

【 0 1 0 0 】

(3) T P P O - B u r s t を用いた有機電界発光素子の作製

図 1 は、実施例 1 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。電子輸送材料として T P P O - B u r s t を用いて素子を作製し、これを実施例 1 とした。素子構成の詳細は、以下の通りである (図 1 参照) 。

透明電極 (I T O) / 正孔輸送層兼発光層 (P O F) / 電子輸送層 (T P P O - B u r s t) / 陰極 (M g A g)

【 0 1 0 1 】

すなわち、酸化錫インジウム (I T O) で構成される透明電極 (1 0 0 n m) 付きのガラス基板 1 をアルカリ洗剤、蒸留水、アセトン、イソプロピルアルコール (I P A) で二回ずつ順次超音波洗浄し、乾燥させた。

40

【 0 1 0 2 】

導電性高分子物質である P O F (ポリジオクチルフルオレン) を塩化メチレンで溶解し、溶液の濃度が塩化メチレン 1 m L に対し P O F 1 0 m g となるように調製した。この溶液を I T O 電極上に滴下し、4 0 0 0 r p m の回転で 3 0 秒間スピンコートを行い、正孔輸送層兼発光層 2 を形成した。得られた P O F の膜厚は 5 0 n m であった。

【 0 1 0 3 】

次に、電子輸送材料として T P P O - B u r s t をメタノールに溶解し、溶液の濃度がメタノール 1 m L に対し T P P O - B u r s t 1 6 m g となるように調製した。この溶液

50

を上記 P O F の正孔輸送層兼発光層上に滴下し、4 0 0 0 r p m の回転で 3 0 秒間スピコートを行い、電子輸送層 3 を形成した。この際、下層の正孔輸送層兼発光層はスピコートの前後で厚みに変化はなく、損傷なかった。得られた電子輸送層の膜厚は 5 0 n m であった。

【 0 1 0 4 】

さらに、電子輸送層の上に、陰極 4 として M g A g 電極を共蒸着した (M g : A g = 1 0 : 1) 。 M g A g 電極の膜厚は、1 0 0 n m であった。

【 0 1 0 5 】

(4) 比較例 1 有機電界発光素子の作製

図 2 は、比較例 1 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。図 2 に示すように、正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を設けない以外は、実施例 1 と同様にして素子を作製し、これを比較例 1 とした。なお、導電性高分子物質である P O F は、溶液の濃度が塩化メチレン 1 m L に対し P O F 1 6 m g となるように調製してスピコートを行い、膜厚は 1 0 0 n m であった。

【 0 1 0 6 】

(5) 有機電界発光素子の電圧 - 輝度特性および電流 - 輝度特性

実施例 1 および比較例 1 に係る素子に電圧をそれぞれ印加して、電圧 - 輝度特性および電流 - 輝度特性を調べた。

図 3 は、実施例 1 および比較例 1 に係る素子の電圧 - 輝度の関係を示す特性図である。

図 4 は、実施例 1 および比較例 1 に係る素子の電流 - 輝度の関係を示す特性図である。

【 0 1 0 7 】

図 3 に示す電圧 - 輝度特性から明らかなとおり、電子輸送材料として T P P O - B u r s t を用いることにより、大幅な駆動電圧の低下が確認できる。これは、T P P O - B u r s t を設けることで M g A g 電極からの電子の注入障壁が低くなったためと考えられる。

【 0 1 0 8 】

また、図 4 に示す電流 - 輝度特性から明らかなとおり、電子輸送材料として T P P O - B u r s t を用いることにより、電流当たりの輝度が大幅に向上していることがわかる。これは、T P P O - B u r s t によるキャリア閉じこめ効果により、電子と正孔の注入バランスが改善されたためと考えられる。

【 0 1 0 9 】

(実施例 2)

(1) 正孔注入層を設けた有機電界発光素子の作製

図 5 は、実施例 2 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

図 5 に示すように、透明電極と正孔輸送層兼発光層 2 の間に正孔注入層 5 を設けた以外は、実施例 1 と同様にして素子を作製し、これを実施例 2 とした。素子構成の詳細は、以下の通りである。

透明電極 (I T O) / 正孔注入層 (P E D T / P S S) / 正孔輸送層兼発光層 (P O F) / 電子輸送層 (T P P O - B u r s t) / 陰極 (M g A g)

【 0 1 1 0 】

すなわち、正孔注入材料としてバイエル社製の P E D T / P S S (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) の水溶液を用いた。この溶液を透明電極上に滴下し、1 0 0 0 r p m の回転で 1 8 0 秒間スピコートを行い、正孔注入層 5 を形成した。さらに、実施例 1 と同様に、順次、正孔輸送層兼発光層、電子輸送層、陰極を積層して、素子を作製した。この際、正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を積層する際、正孔輸送層兼発光層および正孔注入層はスピコートの前後で厚みに変化はなく、損傷はなかった。これは、正孔輸送層兼発光層材料である P O F および正孔注入層材料である P E D T / P S S が、アルコール系溶媒 (本実施例ではメタノール) に不溶なためである。

【 0 1 1 1 】

(2) 比較例 2 に係る有機電界発光素子の作製

図 6 は、比較例 2 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

図 6 に示すように、正孔輸送層兼発光層 2 の上に電子輸送層を設けない以外は、実施例 2 と同様にして素子を作製し、これを比較例 2 とした。

【 0 1 1 2 】

(3) 有機電界発光素子の電圧 - 輝度特性および電流 - 輝度特性

実施例 2 および比較例 2 に係る素子に電圧をそれぞれ印加して、電圧 - 輝度特性および電流 - 輝度特性を調べた。

図 7 は実施例 2 および比較例 2 に係る素子の電圧 - 輝度の関係を示す特性図である。

図 8 は実施例 2 および比較例 2 に係る素子の電流 - 輝度の関係を示す特性図である。

【 0 1 1 3 】

図 7 に示す電圧 - 輝度特性から明らかなとおり、電子輸送材料として T P P O - B u r s t を用いることにより、約 3 V の駆動電圧の低下が観察される。また、図 8 に示す電流 - 輝度特性から明らかなとおり、正孔注入層として P E D T / P S S を積層したことにより、P E D T / P S S を積層していない実施例 1 (図 4 参照) と相違して、電流 - 輝度特性の乱れが無くなったことがわかる。これは、P E D T / P S S を積層することによって有機層全体の膜厚が厚くなり、その結果、透明電極 (陽極) と背面電極 (陰極) 同士の接触による導通を防止できたためと推察される。

【 0 1 1 4 】

(4) 有機電界発光素子の電圧 - E L 効率特性

実施例 2 および比較例 2 に係る素子の電圧 - E L 効率特性を調べた。図 9 は、実施例 2 および比較例 2 に係る素子の電圧 - E L 効率の関係を示す特性図である。

【 0 1 1 5 】

図 9 から明らかなとおり、電子輸送層として T P P O - B u r s t を積層することにより、E L 効率を 5 倍程度に向上させることができる。

【 0 1 1 6 】

(実施例 3)

(1) 有機電界発光素子の作製

正孔輸送層兼発光層を形成する材料として、P V K (ポリビニルカルバゾール) と I r (p p y)₃ (トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム) を用いた以外は、図 2 に示す実施例 2 と同じ構成で素子を作製し、これを実施例 3 とした。素子構成の詳細は、以下の通りである。

【 0 1 1 7 】

透明電極 (I T O) / 正孔注入層 (P E D T / P S S) / 正孔輸送層兼発光層 (P V K : I r (p p y)₃) / 電子輸送層 (T P P O - B u r s t) / 陰極 (M g A g)

【 0 1 1 8 】

正孔輸送層兼発光層は次のようにして形成した。まず、バイアル瓶に P V K を所定量入れ、次に P V K 1 0 0 重量部に対して I r (p p y)₃ を 1 0 重量部入れた。その後、溶媒 T H F 1 m L に対して P V K が 1 4 m g になるように、T H F に P V K および I r (p p y)₃ を溶解した。この溶液を下層である正孔注入層上に滴下し、4 0 0 0 r p m の回転で 3 0 秒間スピンコートを行い、正孔輸送層兼発光層を形成した。正孔輸送層兼発光層の膜厚は 6 0 n m であった。

【 0 1 1 9 】

さらに、実施例 2 と同様に、順次、電子輸送層、陰極を積層し、素子を作製した。なお、電子輸送層の膜厚は 6 0 n m であった。実施例 2 と同様、正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を積層する際、正孔輸送層兼発光層および正孔注入層はスピンコートの前後で厚みに変化はなく、損傷はなかった。

【 0 1 2 0 】

T P P O - B u r s t の湿式および乾式における算術表面粗さ (R a) を以下の方法で測定した。T P P O - B u r s t を溶解する溶媒として、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、1 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 1 -

10

20

30

40

50

プロパノール、2-メチル-2-プロパノールを用いた。それぞれの溶媒1 mLに対して、TPPO-Burstが16 mgとなるように溶解した溶液を、スピンコート法にて、回転数4000回転、回転時間30秒の条件にて薄膜を作成した。得られた薄膜は常温下で乾燥したものと、105℃中で1時間乾燥したものの2種類を作成した。さらに、対照として真空蒸着法を用いたTPPO-Burst薄膜も作成した。得られた薄膜の製膜性をセイコーインスツルメンツ製の操作プローブ顕微鏡(SPI4000N)を用いて、原子間力顕微鏡(AFM)にて表面状態を観察した。表面状態の指標として算術平均粗さ(Ra)を用いて定量的に評価を実施した。

【0121】

また、表面状態が下地の影響を受けることが予想されることから、基板として石英基板および透明電極(ITO)/正孔注入層(PEDT/PSS)/正孔輸送層兼発光層(PVK:Ir(ppy)₃)の2種類を使用した。透明電極(ITO)/正孔注入層(PEDT/PSS)/正孔輸送層兼発光層(PVK:Ir(ppy)₃)は、次の方法で作成した。正孔注入材料としてバイエル社製のPEDT/PSS(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)の水溶液を用いた。この溶液を透明電極上に滴下し、1000 rpmの回転で180秒間スピンコートを行い、正孔注入層(PEDT/PSS)を形成した。その後、正孔輸送層兼発光層は次のようにして形成した。まず、バイアル瓶にPVKを所定量入れ、次にPVK100重量部に対してIr(ppy)₃を10重量部入れた。その後、溶媒THF1 mLに対してPVKが14 mgになるように、THFにPVKおよびIr(ppy)₃を溶解した。この溶液を下層である正孔注入層上に滴下し、4000 rpmの回転で30秒間スピンコートを行い、正孔輸送層兼発光層(PVK:Ir(ppy)₃)を形成した。

得られた算術平均粗さ(Ra)の結果を、乾燥条件、基板/下地およびTPPO-Burstを溶解した溶媒と共に、表に示す。

【0122】

【表1】

乾燥条件	基板/下地	TPPO-Burstを溶解した溶媒	算術平均粗さ ^{※1}
			単位: nm
加熱乾燥なし	石英基板	メタノール	0.35
加熱乾燥なし	石英基板	エタノール	0.27
加熱乾燥なし	石英基板	2-プロパノール	0.39
加熱乾燥なし	石英基板	1-プロパノール	0.35
加熱乾燥なし	石英基板	1-ブタノール	0.37
加熱乾燥なし	石英基板	2-ブタノール	0.40
加熱乾燥なし	石英基板	2-メチル-1-プロパノール	0.39
加熱乾燥なし	石英基板	2-メチル-2-プロパノール	0.34
105℃, 1時間	石英基板	メタノール	0.65
105℃, 1時間	石英基板	エタノール	0.79
105℃, 1時間	石英基板	2-プロパノール	0.43
105℃, 1時間	石英基板	1-プロパノール	0.55
105℃, 1時間	石英基板	1-ブタノール	0.64
105℃, 1時間	石英基板	2-ブタノール	0.61
105℃, 1時間	石英基板	2-メチル-1-プロパノール	0.45
105℃, 1時間	石英基板	2-メチル-2-プロパノール	0.46
—	石英基板	(真空蒸着法による製膜)	0.33

※1: 測定長約15 μm, 走査方向に対して平行に引いた線上で算出

【0123】

【表 2】

乾燥条件	基板/下地	TPPO-Burstを溶解した溶媒	算術平均粗さ ^{※1} 単位：nm
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	メタノール	9.00
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	エタノール	0.20
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-プロパノール	0.57
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1-プロパノール	0.43
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1-ブタノール	0.52
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-ブタノール	0.53
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-メチル-1-プロパノール	0.58
加熱乾燥なし	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-メチル-2-プロパノール	0.64
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	メタノール	9.18
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	エタノール	0.18
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-プロパノール	0.28
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1-プロパノール	0.34
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1-ブタノール	0.52
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-ブタノール	0.47
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-メチル-1-プロパノール	0.46
105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2-メチル-2-プロパノール	0.52

※1：測定長約15μm，走査方向に対して平行に引いた線上で算出

【0124】

参考のため、下地材料の成膜性を表に示す。

【0125】

【表 3】

方式/材料	乾燥条件	基板/下地	材料を溶解した溶媒	算術平均粗さ ^{※1} (単位：nm)
スピンコート法 /(PEDT/PSS)	105℃, 1時間	ITOガラス基板	水	1.05
スピンコート法 /(PVK:Ir(ppy) ₃)	105℃, 1時間	(ITO)/(PEDT/PS S)	THF	0.55

※1：測定長約15μm，走査方向に対して平行に引いた線上で算出

【0126】

表 1 が示すとおり石英基板上に T P P O - B u r s t を各種アルコール溶媒を用いてスピコートした薄膜の表面の算術平均粗さ R a は、1 n m 以下であり有機電界発光素子を作製するに十分な平滑さであることがわかる。

【 0 1 2 7 】

さらに、表 2 では、実際に有機電界発光素子の正孔輸送層兼発光層として用いられる導電性高分子 P V K : I r (p p y) 上に、T P P O - B u r s t を、各種アルコール溶媒を用いてスピコートした薄膜の表面の算術平均粗さ R a を示している。この際の R a は、1 0 n m 以下であり、有機電界発光素子を作製するに十分な平滑さであることがわかる。また、メタノール溶媒を用いスピコートした薄膜表面の R a が約 9 n m であるのに対し、他の溶媒を用いスピコートした薄膜表面は、R a が 1 桁程度小さく 0 . 7 n m 以下であることがわかる。よって、メタノールよりも他の溶媒の方がスピコートに適していることがわかる。

10

【 0 1 2 8 】

(3) 比較例 3 に係る有機電界発光素子の作製

正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を設けない以外は、実施例 3 と同様にして素子を作製し、これを比較例 3 とした。なお、正孔輸送層兼発光層は、正孔注入層上に、実施例 3 と同じ P V K : I r (p p y) の T H F 溶液を 2 0 0 0 r p m の回転で 3 0 秒間スピコートすることで形成した。正孔輸送層兼発光層の膜厚は 9 0 n m であった。

【 0 1 2 9 】

(4) 有機電界発光素子の電圧 - 輝度特性および電流 - 輝度特性

20

実施例 3 および比較例 3 に係る素子に電圧をそれぞれ印加して、電圧 - 輝度特性および電流 - 輝度特性を調べた。

図 1 0 は、実施例 3 および比較例 3 に係る素子の電圧 - 輝度の関係を示す特性図である。

図 1 1 は、実施例 3 および比較例 3 に係る素子の電流 - 輝度の関係を示す特性図である。

【 0 1 3 0 】

図 1 0 に示す電圧 - 輝度特性から明らかなとおり、電子輸送材料として T P P O - B u r s t を用いることにより、約 6 V の駆動電圧の低下が観察される。また、図 1 1 に示す電流 - 輝度特性から明らかなとおり、T P P O - B u r s t を用いることにより、電流当たりの輝度が向上していることがわかる。

30

【 0 1 3 1 】

(5) 有機電界発光素子の電圧 - E L 効率特性

実施例 3 および比較例 3 に係る素子の電圧 - E L 効率特性を調べた。図 1 2 は、実施例 3 および比較例 3 に係る素子の電圧 - E L 効率の関係を示す特性図である。

【 0 1 3 2 】

図 1 2 から明らかなとおり、電子輸送層として T P P O - B u r s t を積層することにより、E L 効率を 3 . 8 倍程度に向上させることができる。

【 0 1 3 3 】

(実施例 4)

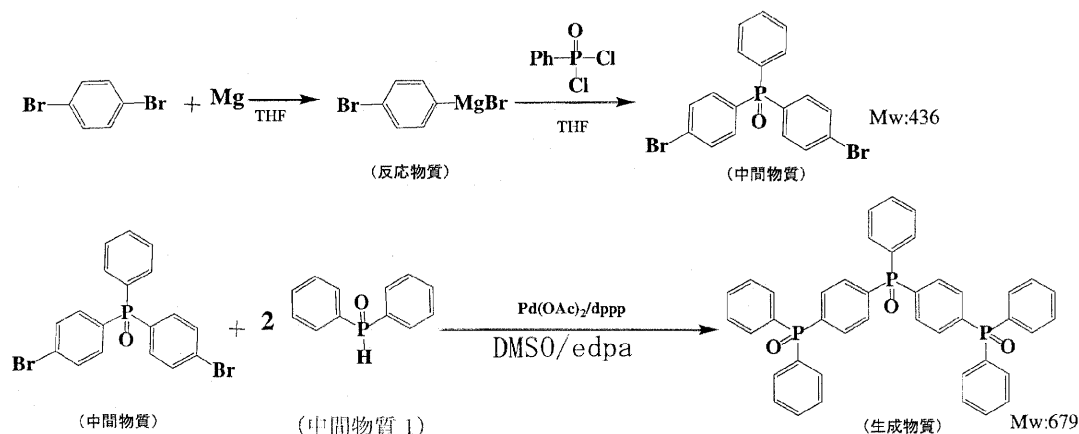
40

4 , 4 ' - ビス - (ジフェニルホスフィニル) - トリフェニルホスフィンオキシド [T P P O - T r i m e r] の合成

T P P O - T r i m e r を、下記の反応式のように、ホスフィンオキシド (中間物質) の合成、中間物質からの合成という工程で合成した。

【 0 1 3 4 】

【化 29】



【0135】

(中間物質の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 2.54 g (105 mmol) に 1,4-ジブロモベンゼン 29.3 g (124 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (以下、THF) 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質) を調製した。その溶液に、ジクロロフェニルホスフィンオキシド 6.99 g (35.9 mmol) の乾燥ジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚攪拌した。その溶液に塩酸溶液 (濃度 36%) 14 mL を滴下した。その溶液を蒸留水 / クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後シクロヘキサンで再結晶を行った。晶出した結晶の F A B 質量分析を行い、分子量 = 436、分子量 + 2 = 438、分子量 + 4 = 440 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質であることを確認した (収量 4.93 g (11.30 mmol)、収率 31.6%)。

20

【0136】

(中間物質からの合成)

中間物質 2.42 g (5.55 mmol) と、中間物質 1 であるジフェニルホスフィンオキシド 4.48 g (22.1 mmol) を溶媒ジメチルスルホキシド (以下、DMSO) 55.6 mL、酢酸パラジウム (以下、Pd(OAc)₂) 250 mg (1.11 mmol)、1,3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン (以下、dppp) 688 mg (1.67 mmol)、N-エチルジイソプロピルアミン (edpa) 10 mL の存在下、100 °C で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後に再結晶を行い、さらに真空中 330 ~ 340 °C で昇華精製を行って白色結晶を得た。得られた結晶の F A B 質量分析を行い、分子量 = 679 を確認し、得られた結晶が目的とする TPPO-Trimer であることを確認した (収量 2.12 g (3.12 mmol)、収率 56%、Tm: 346 °C、Tg: 105 °C)。

30

40

【0137】

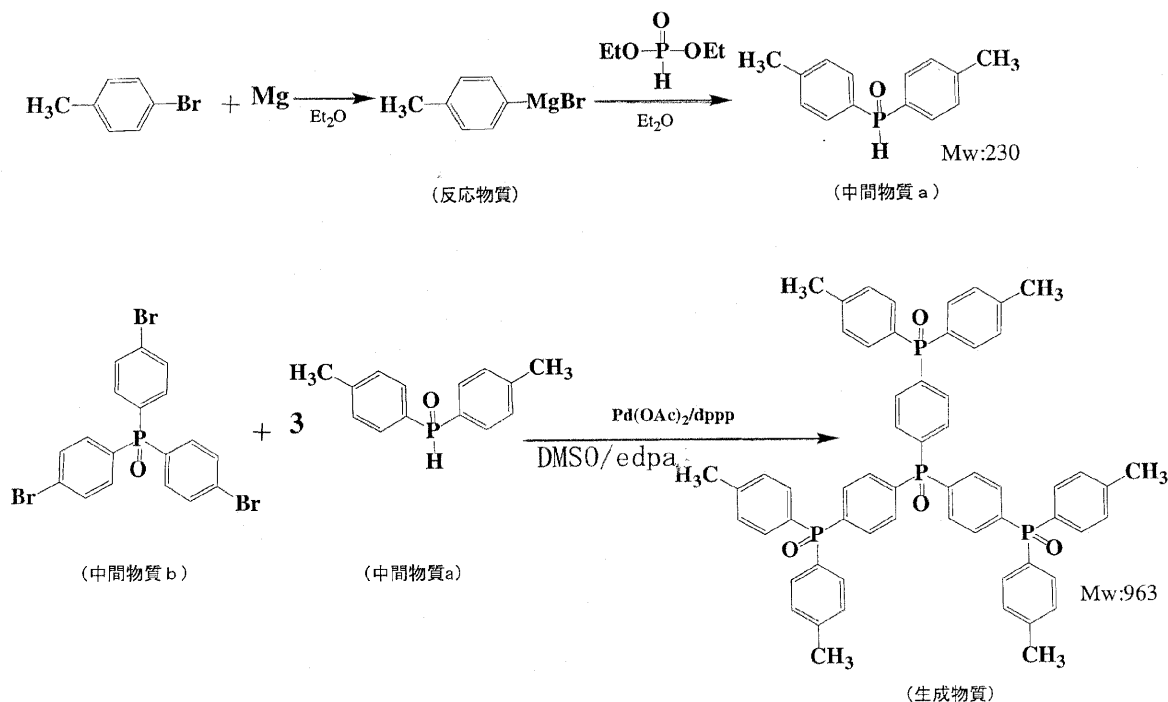
(実施例 5)

4,4',4''-トリス-(ジ-p-トリル-ホスフィニル)-トリフェニルホスフィンオキシド [TPPO-(p-CH₃)Burst] の合成

TPPO-(p-CH₃)Burst を、下記の反応式のように、ジ-p-トリル-ホスフィンオキシド (中間物質 a) の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【0138】

【化 30】



【0139】

(中間物質 a の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 3.0 g (123.5 mmol) に p-ブ
ロモトルエン 25 g (145.9 mmol) の乾燥ジエチルエーテル溶液を滴下し、グリ
ニャール試薬 (反応物質) を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル 8.64 g (62
.59 mmol) の乾燥ジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪
拌し、その溶液に塩酸溶液 (濃度 36%) 14 mL を滴下した。その溶液を蒸留水 / クロ
ロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残
った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグ
ラフィーにより分離した。さらに分離後にジエチルエーテルにて再結晶を行った。晶出し
た結晶の F A B 質量分析を行い、分子量 + 1 = 231 を確認し、得られた結晶が目的とす
る中間物質 a であることを確認した (収量 5.76 g (25.02 mmol)、収率 40
%)。

30

【0140】

(中間物質 a および b からの合成)

中間物質 a 2.88 g (12.51 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホス
フィンオキシド 1.07 g (2.08 mmol) を溶媒 DMSO 20.8 mL、Pd(O
Ac)₂ 93.3 mg (0.416 mmol)、dppp 257 mg (0.624 mmol
)、edpa 3.7 mL の存在下、100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸
留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホル
ムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にメタノール / ト
ルエンで再結晶を行い白色結晶を得た。得られた結晶の F A B 質量分析を行い、分子量 =
963 を確認し、得られた結晶が目的とする TPPO-(p-CH₃)Burst である
ことを確認した (収量 1.17 g (1.22 mmol)、収率 59%、Tm:335℃、
Tg:133℃)。

40

【0141】

(実施例 6)

4,4',4''-トリス-(ジ-ο-トリル-ホスフィニル)-トリフェニルホスフ
ィンオキシド [TPPO-(ο-CH₃)Burst] の合成

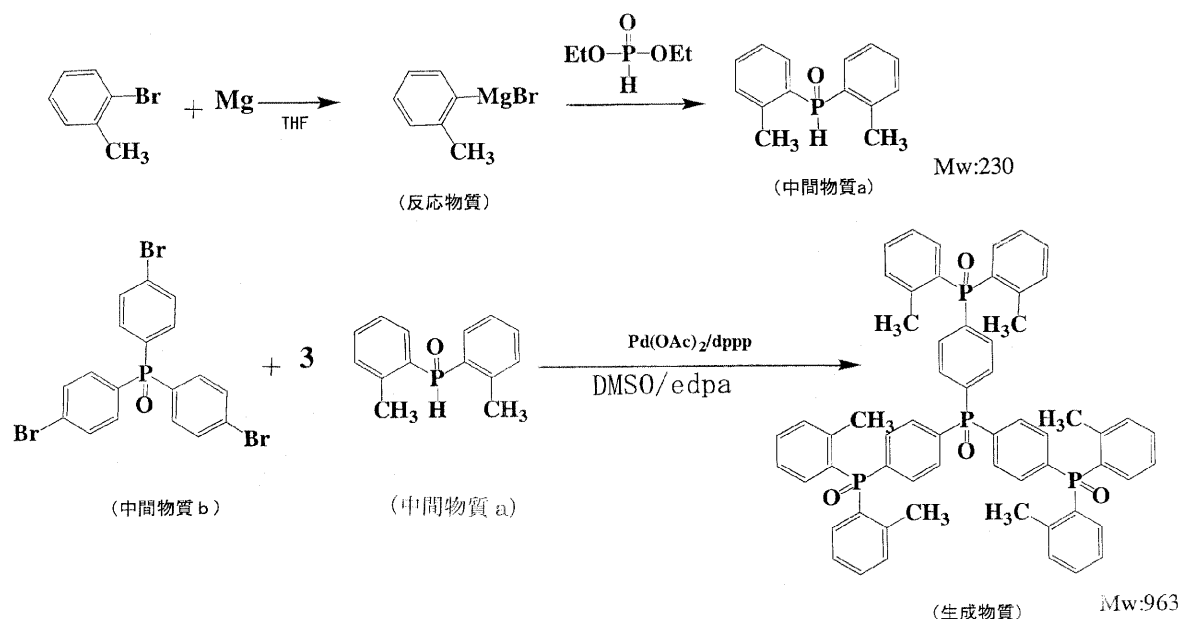
TPPO-(ο-CH₃)Burst を、下記の反応式のように、ジ-ο-トリル-ホ

50

スフィンオキシド（中間物質 a）の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【 0 1 4 2 】

【 化 3 1 】



【 0 1 4 3 】

（中間物質 a の合成）

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 3.0 g (123.5 mmol) に o-ブロモトルエン 25 g (145.9 mmol) の乾燥ジエチルエーテル溶液を滴下し、グリニャール試薬（反応物質）を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル 8.64 g (62.59 mmol) の乾燥ジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌し、その溶液に塩酸溶液（濃度 36%）14 mL を滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後にジエチルエーテルにて再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 231 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 a であることを確認した（収量 6.67 g (29.0 mmol)、収率 46%）。

【 0 1 4 4 】

（中間物質 a および b からの合成）

中間物質 a 2.89 g (12.6 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 1.07 g (2.08 mmol) を溶媒 DMSO 20.8 mL、Pd(OAc)₂ 93.3 mg (0.416 mmol)、dppp 257 mg (0.624 mmol)、edpa 3.7 mL の存在下、100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム/蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後に再結晶を行い、得られた結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 963 を確認し、得られた結晶が目的とする TPPO-(o-CH₃)Burst であることを確認した（収量 1.50 g (1.56 mmol)、収率 75%、Tm:310℃、Tg:133℃）。

【 0 1 4 5 】

（実施例 7）

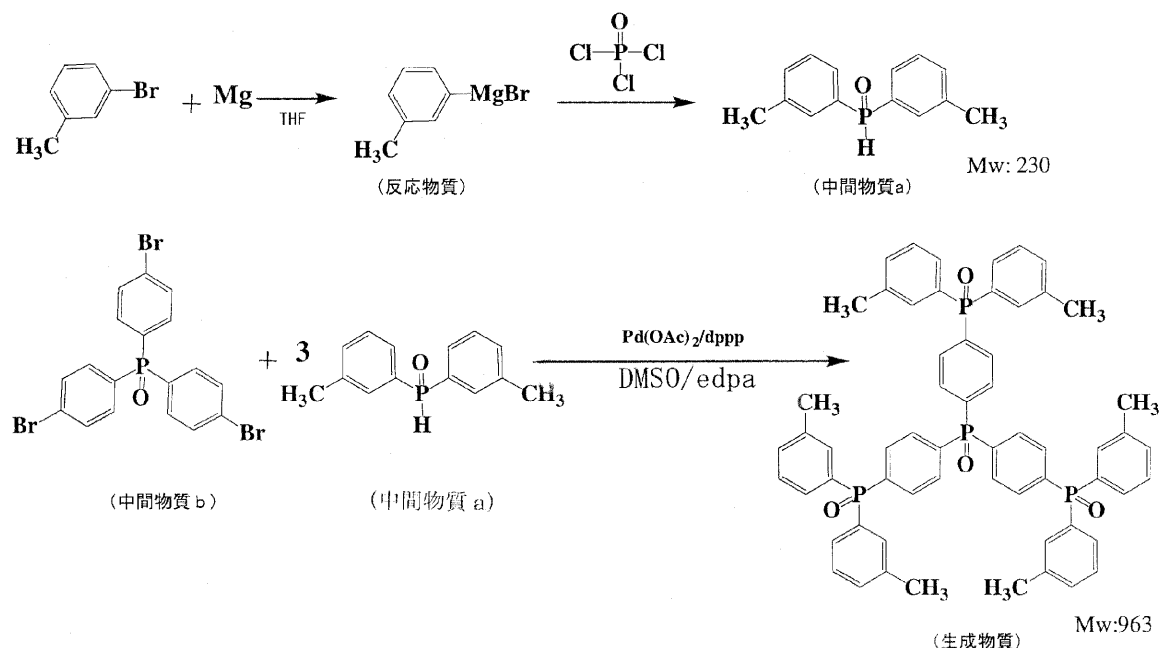
4,4',4''-トリス-(ジ-m-トリル-ホスフィニル)-トリフェニルホスフィンオキシド [TPPO-(m-CH₃)Burst] の合成

TPPO-(m-CH₃)Burst を、下記の反応式のように、ジ-m-トリル-ホ

スフィンオキシド（中間物質 a）の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【 0 1 4 6 】

【 化 3 2 】



【 0 1 4 7 】

（中間物質 a の合成）

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 1.63 g (67.1 mmol) に m-ブ
ロモトルエン 12.5 g (72.9 mmol) の乾燥ジエチルエーテル溶液を滴下し、グ
リニャール試薬（反応物質）を調製した。その溶液を、塩化ホスホリル 5.96 g (38
.90 mmol) の乾燥 THF 溶液にゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚攪拌し、その
溶液に塩酸溶液（濃度 36%）30 mL を滴下した。その溶液を蒸留水 / クロロホルムで
抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体に少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーに
より分離した。さらに分離後にジエチルエーテルで再結晶を行った。晶出した結晶の F A
B 質量分析を行い、分子量 + 1 = 231 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 a
であることを確認した（収量 4.13 g (17.9 mmol)、収率 56%）。

【 0 1 4 8 】

（中間物質 a および b からの合成）

中間物質 a 2.90 g (12.6 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフ
インオキシド 1.10 g (2.14 mmol) を溶媒 DMSO 21.0 mL、Pd(OA
c)₂ 93 mg (0.42 mmol)、dppp 260 mg (0.63 mmol)、edp
a 4 mL の存在下、100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、
クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填
剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にメタノール / トルエンで再結晶
を行い白色結晶を得た。得られた結晶の F A B 質量分析を行い、分子量 = 963 を確認し
、得られた結晶が目的とする TPPO - (m - CH₃) Burst であることを確認した
（収量 1.32 g (1.37 mmol)、収率 64%）。

【 0 1 4 9 】

（実施例 8）

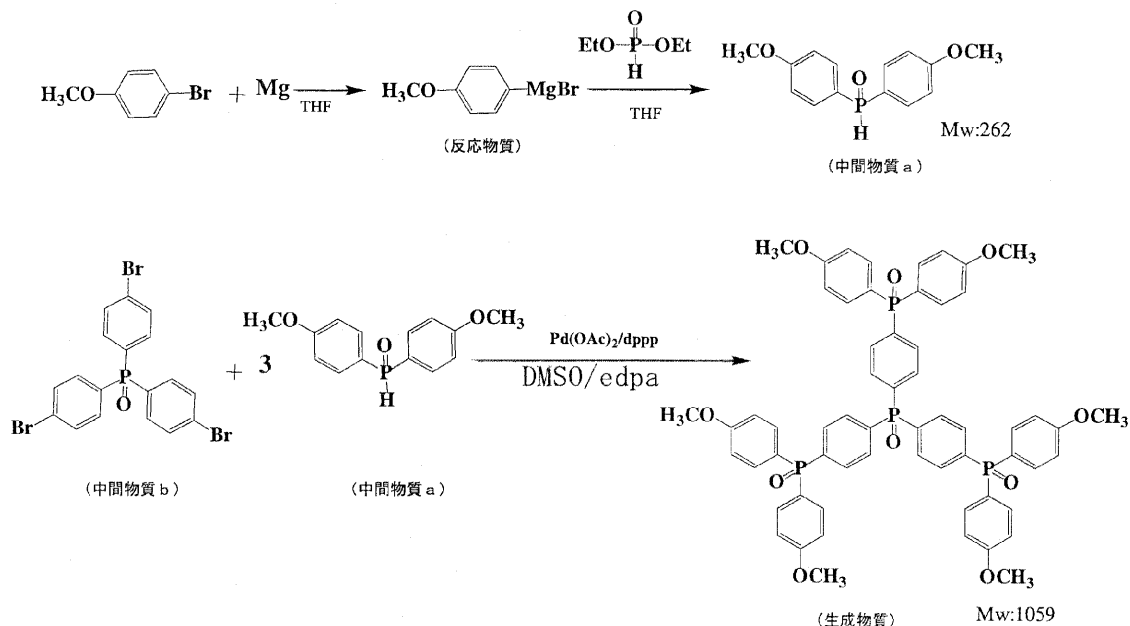
4, 4', 4'' - トリス - (ビス - (4 - メトキシ - フェニル) - ホスフィニル) - ト
リフェニルホスフィンオキシド [TPPO - (p - OCH₃) Burst] の合成
TPPO - (p - OCH₃) Burst を、

【0150】

TPPO - (p - OCH₃) Burst (生成物) は、下記の反応式のように、ジ(4 - メトキシフェニル)ホスフィンオキシド(中間物質 a)の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【0151】

【化33】



【0152】

(中間物質 a の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 2.92 g (120.2 mmol) に p - ブロモアニソール 25.0 g (134 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬(反応物質)を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル 8.69 g (60.3 mmol) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚攪拌し、その溶液に塩酸溶液(濃度 36%) 14 mL を滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体に少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後にシクロヘキサンで再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 263 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質であることを確認した(収量 8.20 g (31.3 mmol)、収率 52%)。

30

【0153】

(中間物質 a および b からの合成)

中間物質 a 3.30 g (12.6 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 1.07 g (2.08 mmol) を溶媒 DMSO 20.8 mL、Pd(OAc)₂ 93.3 mg (0.624 mmol)、dppp 257 mg (0.416 mmol)、edpa 3.7 mL の存在下、100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム/蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にメタノール/トルエンで再結晶を行い、白色結晶を得た。得られた結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 1059 を確認し、得られた結晶が目的とする TPPO - (p - OCH₃) Burst であることを確認した(収量 1.56 g (1.47 mmol)、収率 71%、Tm: 378℃、Tg: 127℃)。

40

【0154】

(実施例 9)

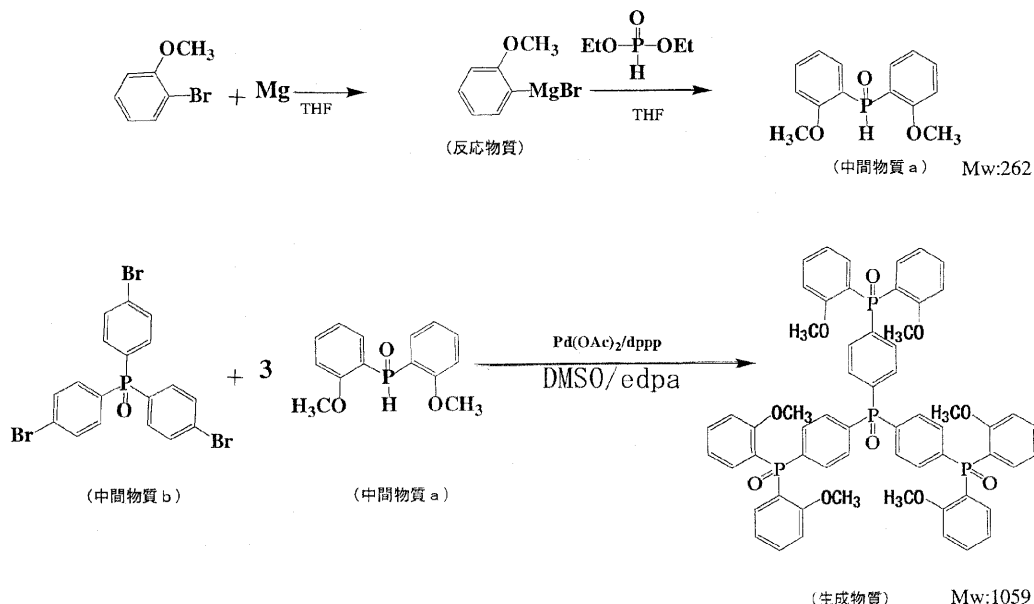
4, 4', 4'' - トリス - (ビス - (2 - メトキシ - フェニル) - ホスフィニル) - ト

50

リフェニルホスフィンオキシド [TPPO - (o - OCH₃) Burst] の合成
TPPO - (o - OCH₃) Burst を、下記の反応式のように、ジ(2 - メトキシフェニル)ホスフィンオキシド(中間物質 a) の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【0155】

【化34】



【0156】

(中間物質 a の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 1.51 g (62.1 mmol) に o-ブロモアニソール 12.5 g (66.8 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬(反応物質)を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル 4.43 g (32.1 mmol) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚攪拌し、その溶液に塩酸溶液(濃度 36%) 8 mL を滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体に少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後にシクロヘキサンで再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 263 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質であることを確認した(収量 4.38 g (16.7 mmol)、収率 52%)。

30

【0157】

(中間物質 a および b からの合成)

中間物質 a 2.00 g (7.63 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 0.655 g (1.27 mmol) を溶媒 DMSO 13.0 mL、Pd(OAc)₂ 57.2 mg (0.254 mmol)、dppp 157 mg (0.381 mmol)、edpa 2.3 mL の存在下、100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム/蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にメタノール/トルエンで再結晶を行い、白色結晶を得た。得られた結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 1059 を確認し、得られた結晶が目的とする TPPO - (o - OCH₃) Burst であることを確認した(収量 0.80 g (0.755 mmol)、収率 56%)。

40

【0158】

(実施例 10)

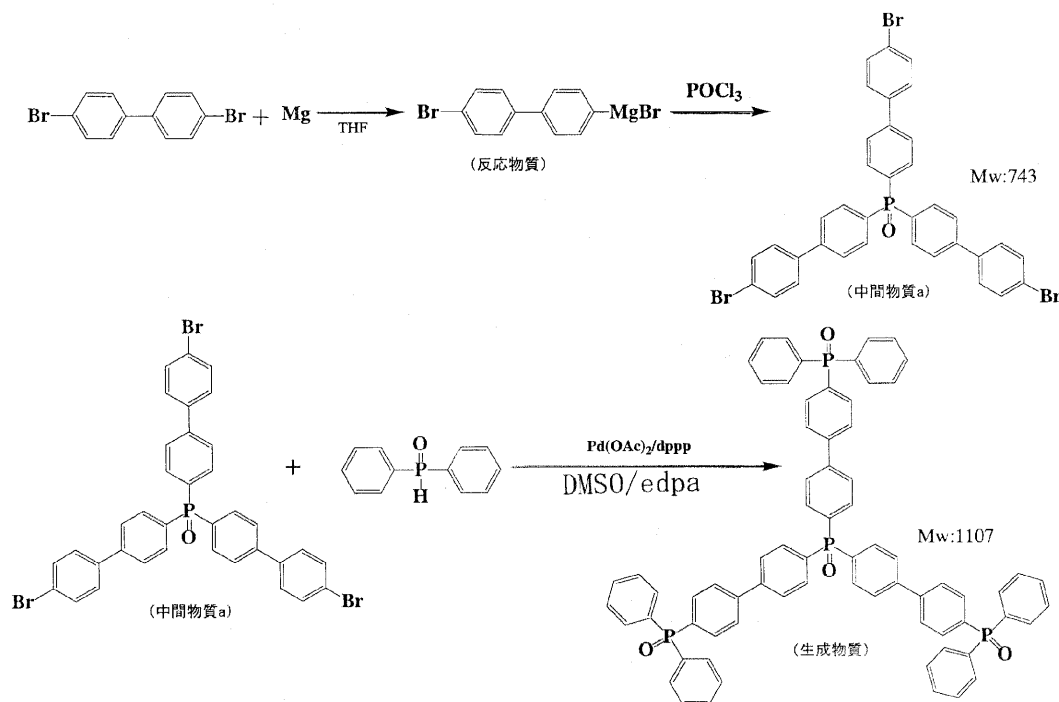
トリス - (4' - ジフェニルホスフィニル - ビフェニル - 4 - イル) - ホスフィンオキシド [TBPO - (DPPO) Burst] の合成

50

TBPO-(DPPO)Burstを、下記の反応式のように、ホスフィンオキシド(中間物質a)の合成、中間物質aからの合成という工程で合成した。

【0159】

【化35】



【0160】

(中間物質aの合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片4.8g(197.5mmol)に4,4'-ジブロモビフェニル74.9g(240mmol)の乾燥THF溶液を滴下し、グリニャール試薬(反応物質)を調製した。その溶液に、塩化ホスホリル10.2g(66.6mmol)(反応物質)の乾燥THF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌した。その溶液に塩酸溶液(濃度36%)50mLを滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後シクロヘキサンで再結晶を行った。晶出した結晶のFAB質量分析を行い、分子量=743、分子量+2=745、分子量+4=747を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質aであることを確認した(収量38.1g(51.3mmol)、収率77%)。

【0161】

(中間物質aからの合成)

中間物質a0.6g(1.16mmol)と、ジフェニルホスフィンオキシド1.4g(6.69mmol)を溶媒DMSO11.6mL、Pd(OAc)₂52.4mg(0.233mmol)、dppp144mg(0.349mmol)、edpa2.1mLの存在下、100℃で反応させた。その溶液をクロロホルム/蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にメタノール/トルエンで再結晶を行い、得られた結晶のFAB質量分析を行い、分子量=1107を確認し、得られた結晶が目的とするTBPO-(DPPO)Burstであることを確認した(収量0.618g(0.70mmol)、収率61%)。

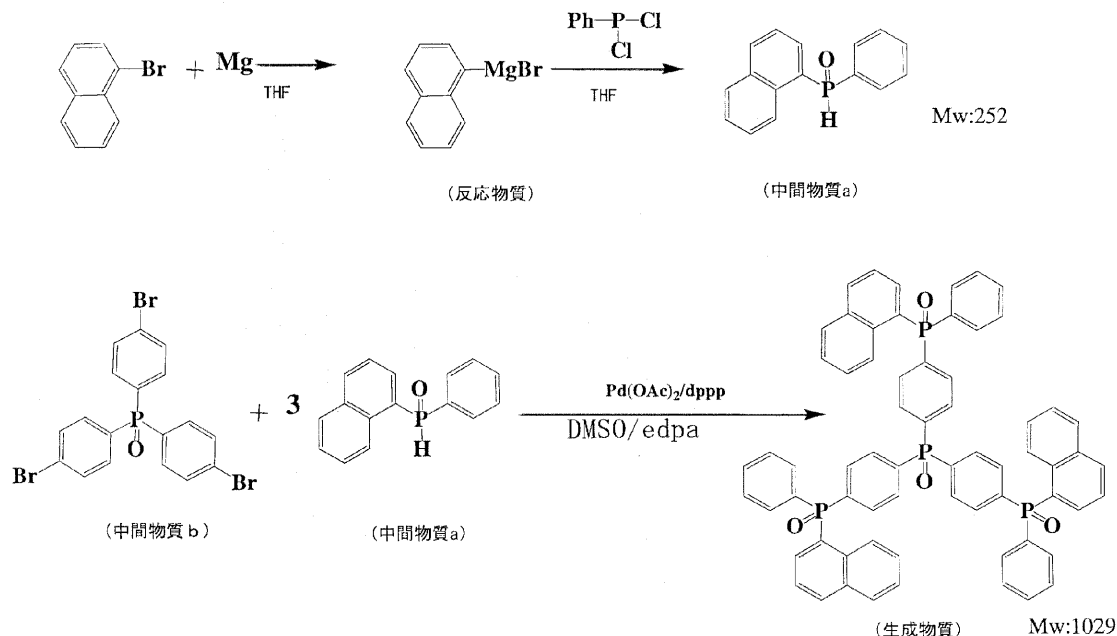
【0162】

(実施例11)

4,4',4''-トリス-(1-ナフチル-フェニル-ホスフィニル)-トリフェニル

TPPO - (- NPPO) Burst を、下記の反応式のように、1 - ナフチル - フェニル - ホスフィンオキシド (中間物質 a) の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【化 3 6】



(中間物質 a の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 3.15 g (129.6 mmol) に 1-ブロナフタレン 28.35 g (137 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬（反応物質）を調製した。その溶液を、ジクロロフェニルホスフィン 26.0 g (145 mmol) の乾燥 THF 溶液へゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌した。その溶液に塩酸溶液（濃度 36%）21 mL を滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後シクロヘキサンで再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 253 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質であることを確認した（収量 12.7 g (50.3 mmol)、収率 36%）。

(中間物質 a および b からの合成)

中間物質 a 4 . 0 3 g (1 6 . 0 m m o l) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 1 . 1 7 g (2 . 2 8 m m o l) を溶媒 D M S O 2 2 . 8 m L 、 P d (O A c) ₂ 1 4 4 m g (0 . 6 4 3 m m o l) 、 d p p p 3 7 7 m g (0 . 9 1 5 m m o l) 、 e d p a 4 . 2 m L の存在下、1 0 0 で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にシクロヘキサン / トルエンで再結晶を行い、白色結晶を得た。得られた結晶の F A B 質量分析を行い、分子量 = 1 0 2 9 を確認し、得られた結晶が目的とする T P P O - (- N P P O) B u r s t であることを確認した (収量 1 . 7 5 g (1 . 7 0 m m o l) 、収率 7 5 %) 。

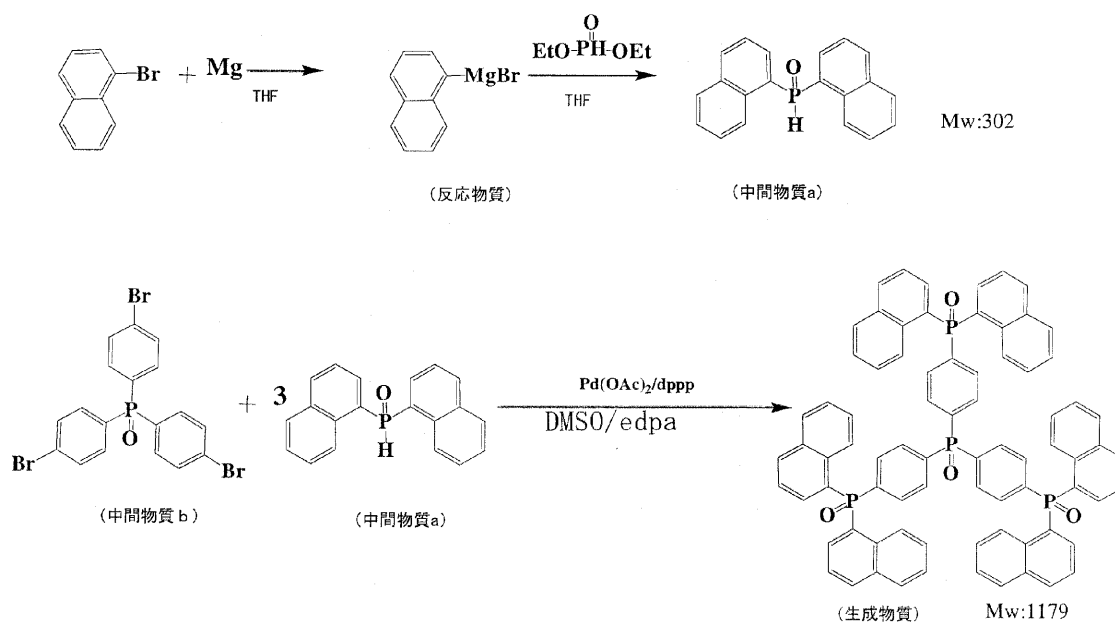
(实施例 1 2)

4, 4', 4'' - トリス - (ジ - 1 - ナフチル - ホスフィニル) - トリフェニルホスフィンオキシド [TPPO - (- DNPO) Burst] の合成

TPPO - (- DNPO) Burst を、下記の反応式のように、ジ - 1 - ナフチルホスフィンオキシド (中間物質 a) の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【 0 1 6 7 】

【 化 3 7 】



【 0 1 6 8 】

(中間物質 a の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 12.6 g (519 mmol) に 1-ブロモナフタレン 114 g (551 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質) を調製した。その溶液に、垂リン酸ジエチル 34.0 g (246 mmol) の乾燥 THF 溶液へゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚加熱還流した。その溶液に塩酸溶液 (濃度 18 %) 200 mL を滴下した。その溶液を蒸留水 / クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後エーテルで再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 303 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 a であることを確認した (収量 52.8 g (175 mmol) 、収率 71 %)。

【 0 1 6 9 】

(中間物質 a および b からの合成)

中間物質 a 13.59 g (45 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 3.86 g (7.5 mmol) を溶媒 DMSO 75 mL、Pd(OAc)₂ 338 mg (1.5 mmol)、dppp 927 mg (2.25 mmol)、edpa 13.5 mL の存在下、100 °C で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にメタノール / トルエンで再結晶を行い白色結晶を得た。得られた結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 1179 を確認し、得られた結晶が目的とする TPPO - (DNPO) Burst であることを確認した (収量 6.03 g (5.11 mmol) 、収率 68 %)。

【 0 1 7 0 】

(実施例 13)

1, 3, 5 - トリス (ジフェニルホスフィニル) ベンゼン [TDPPOB という] の合成

TDPPOB を、下記の反応式のように、1, 3, 5 - トリブロモベンゼン (反応物質

30

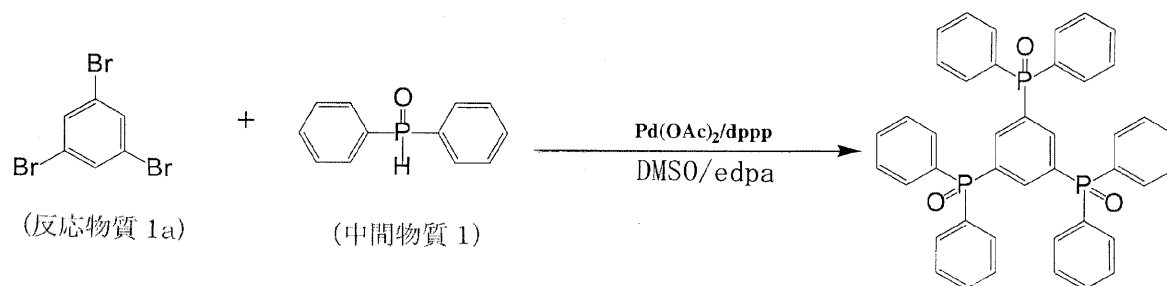
40

50

1 a) とジフェニルホスフィンオキシド (中間物質 1) を用いて合成した。

【0171】

【化38】



【0172】

市販の 1, 3, 5 - トリブロモベンゼン (反応物質 1 a) 0.63 g (2 mmol) とジフェニルホスフィンオキシド (中間物質 1) 1.21 g (6.0 mmol) を溶媒 DMSO 20 mL、Pd(OAc)₂ 93 mg (0.41 mmol)、edpa 3.7 mL、dppp 261 mg (0.63 mmol) の存在下において 100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム/蒸留水で抽出し、クロロホルム相を分離し濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。分離後に再結晶を行い、更に真空中で昇華精製を行った。得られた物質の FAB 質量分析を行い、分子量 = 679 を確認し、得られた物質が目的とする TDPPOB (生成物質) であることを確認した (収量 0.64 g (0.94 mmol)、収率 47%、T_g 79.7℃)。

20

【0173】

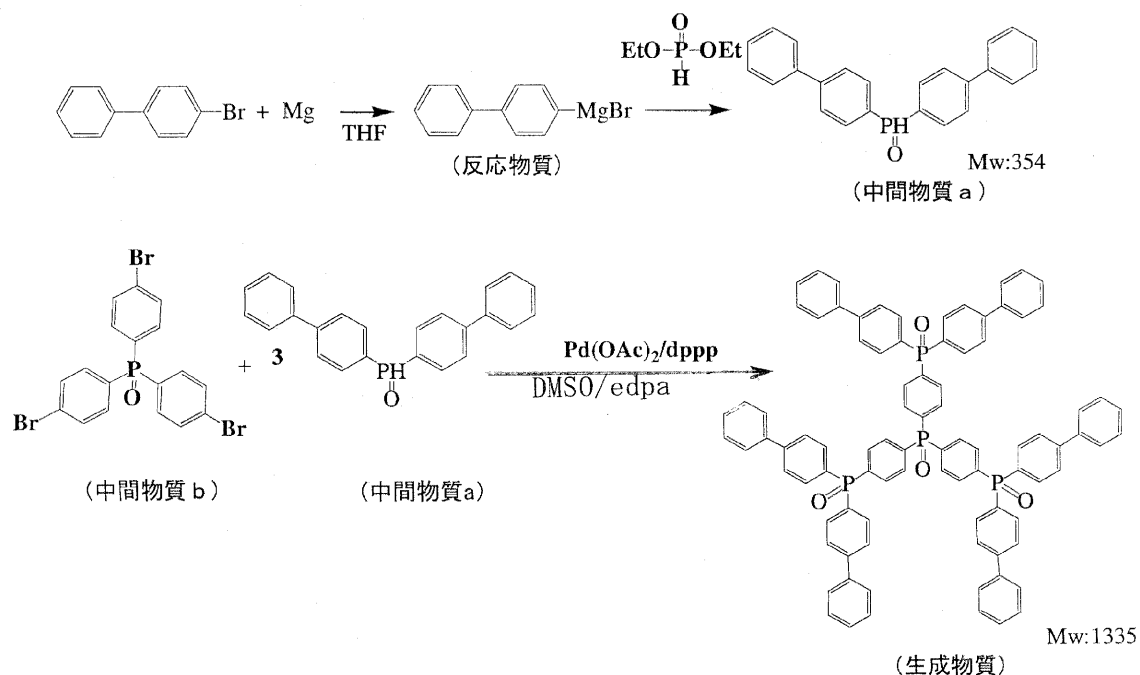
(実施例 14)

トリス - (ジビフェニル - ホスフィニル) トリフェニルホスフィンオキシド [TRIS - (DBPPO) - TPPO - Burst] の合成

TRIS - (DBPPO) - TPPO - Burst を、下記の反応式のように、DBPPO (中間物質 a) の合成、中間物質 a および b からの合成という工程で合成した。

【0174】

【化39】



30

【0175】

(中間物質 a の合成)

50

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 10.4 g (428 mmol) に 4 - ブロモビフェニル 100.0 g (388.5 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質) を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル 29.5 g (213.6 mmol) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚攪拌し、その溶液に塩酸溶液 (濃度 3%) 40 mL を滴下した。その溶液を蒸留水 / クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後にジエチルエーテルにて再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 355 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 a であることを確認した (収量 22.73 g (64.2 mmol)、収率 30%)。

10

【0176】

(中間物質 a および b からの合成)

中間物質 a 18.5 g (52.3 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 3.9 g (7.6 mmol) を溶媒 DMSO 中、Pd(OAc)₂ 250 mg (1.1 mmol)、dppp 460 mg (1.1 mmol)、edpa 7.7 mL の存在下、100 °C で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にシクロヘキサンで再結晶を行い白色結晶を得た。得られた結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 1335 を確認し、得られた結晶が目的とする TRIS - (DBPPO) - TPPO - Burst であることを確認した (収量 2.8 g (2.1 mmol)、収率 28%)。

20

【0177】

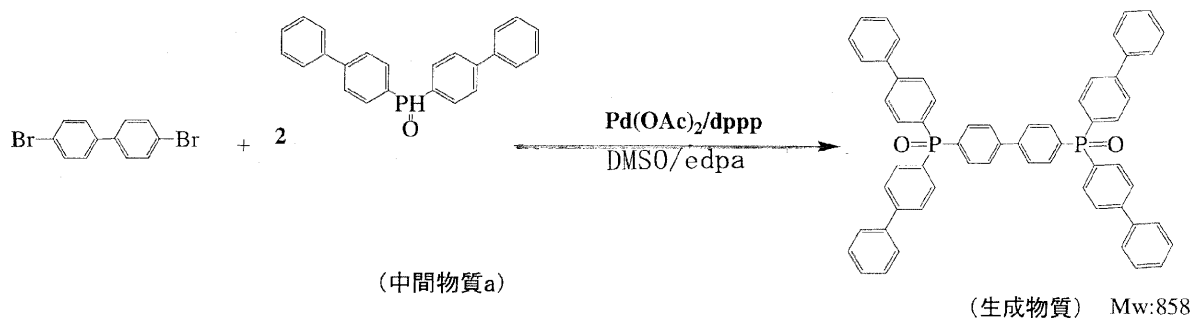
(実施例 15)

ビス - (ジビフェニル - ホスフィニル) - ビフェニレン [BIS(DBPPO) - BP] の合成

BIS(DBPPO) - BP を、下記の反応式のように、DBPPO (中間物質 a) および 4,4' - ジブロモビフェニルからの合成という工程で合成した。

【0178】

【化 40】



【0179】

(中間物質 a および 4,4' - ジブロモビフェニルからの合成)

40

中間物質 a 18.49 g (52.2 mmol) と、4,4' - ジブロモビフェニル 3.61 g (11.6 mmol) を溶媒 DMSO 中、Pd(OAc)₂ 250 mg (1.1 mmol)、dppp 460 mg (1.1 mmol)、edpa 7.9 mL の存在下、100 °C で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後に再結晶を行い、得られた結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 858 を確認し、得られた結晶が目的とする BIS(DBPPO) - BP であることを確認した (収量 7.7 g (9.0 mmol)、収率 77%)。

【0180】

(実施例 16)

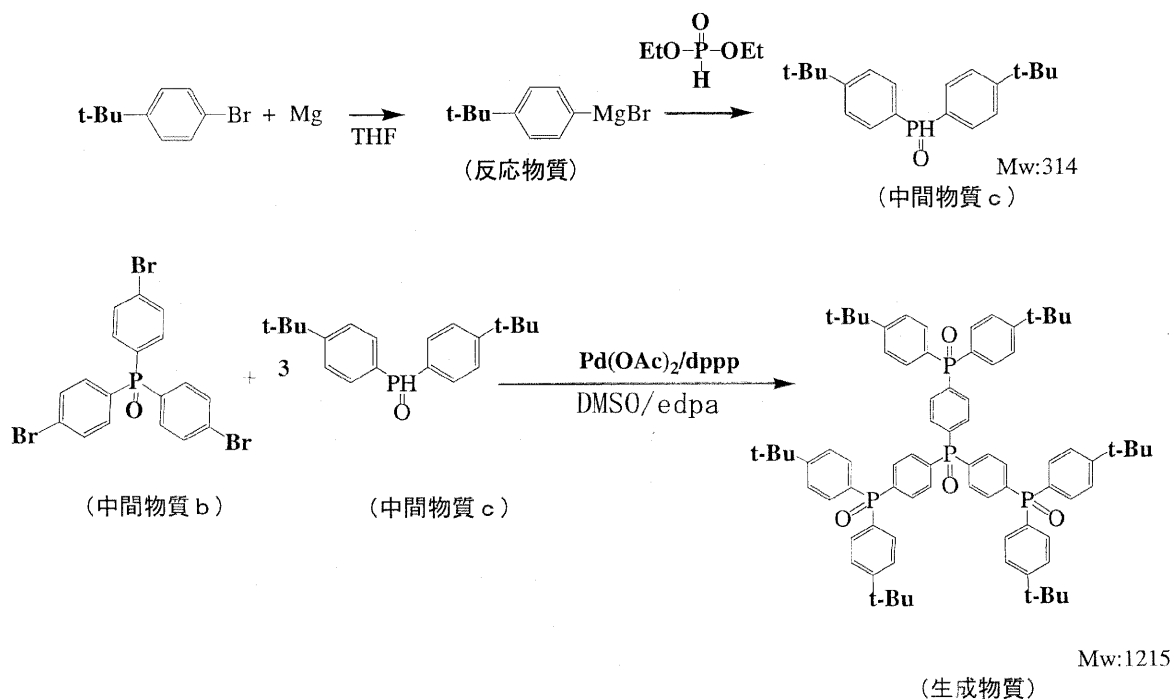
50

トリス - (t - ブチル - ジフェニル - ホスフィニル) トリフェニルホスフィンオキシド
[T R I S - (t - B u - D P P O) - T P P O - B u r s t] の合成

T R I S - (t - B u - D P P O) - T P P O - B u r s t を、下記の反応式のように、
t - B u - D P P O (中間物質 c) の合成、中間物質 c および b からの合成という工程
で合成した。

【 0 1 8 1 】

【 化 4 1 】



【 0 1 8 2 】

(中間物質 c の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 2.85 g (117.3 mmol) に 4 - t - ブチル - ブロモベンゼン 25.0 g (117.3 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質) を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル 8.10 g (58.66 mmol) の乾燥 THF 溶液にゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌し、その溶液に塩酸溶液 (濃度 36 %) 30 mL を滴下した。その溶液を蒸留水 / クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体に少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後にジエチルエーテルで再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 315 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 c であることを確認した (収量 8.65 g (18.4 mmol) 、収率 47 %) 。

【 0 1 8 3 】

(中間物質 c および b からの合成)

中間物質 c 15.5 g (49.4 mmol) と、中間物質 b であるトリフェニルホスフィンオキシド 4.2 g (8.2 mmol) を溶媒 DMSO 中、Pd(OAc)₂ 270 mg (1.2 mmol) 、dppp 510 mg (1.2 mmol) 、edpa 8.4 mL の存在下、100 °C で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム層を分離し、濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによる分離後にトルエン - クロロホルムで再結晶を行い白色結晶を得た。得られた結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 = 1215 を確認し、得られた結晶が目的とする T R I S - (t - B u - D P P O) - T P P O - B u r s t であることを確認した (収量 1.5 g (1.2 mmol) 、収率 15 %) 。

【 0 1 8 4 】

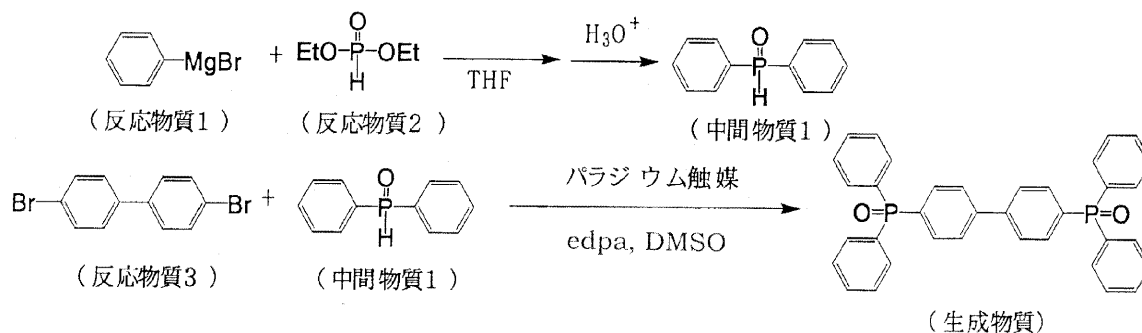
(実施例 17)

4, 4' - ビス (ジフェニルホスフィニル) - ビフェニル [TPPO-Dimer] の合成

TPPO-Dimer を、下記の反応式のように、中間物質 1 であるジフェニルホスフィンオキシドの合成、中間物質 1 からの合成という工程を経て合成した。

【0185】

【化 42】



【0186】

(中間物質 1 の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 2.4 g (98.8 mmol) にプロモベンゼン 17.2 g (110 mmol) の乾燥 THF 溶液を溶媒が還流しないように冷却しながら滴下し、グリニャール試薬 (反応物質 1) を調製した。その溶液に、亜リン酸ジエチル (反応物質 2) 5.18 g (37.5 mmol) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌し、その溶液に 1 mol/L 塩酸を滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム相を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後にジエチルエーテルより再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 203 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 1 であることを確認した。(3.57 g (17.7 mmol)、収率 47%)

【0187】

(中間物質 1 からの合成)

中間物質 1 の 4.04 g (20 mmol) と市販の 4, 4' - ジブロモビフェニル (反応物質 3) 3.12 g (10 mmol) を溶媒 DMSO 中、Pd(OAc)₂ 89.8 mg (0.4 mmol)、dppp 247 mg (0.6 mmol)、edpa 9 mL の存在下、100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム/蒸留水で抽出し、クロロホルム相を分離し濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。分離後に再結晶を行い、更に真空中で昇華精製を行った。得られた物質の FAB 質量分析を行い、分子量 = 555 を確認し、得られた物質が目的とする TPPO-Dimer (生成物質) であることを確認した。(4.56 g (8.22 mmol)、収率 82%)

【0188】

(実施例 18)

[4, 4' - ビス [(1 - ナフチル) - フェニル - ホスフィニル]] - ビフェニル [NPPOB] の合成

NPPOB を、下記の反応式のように、(1 - ナフチル) - フェニル - ホスフィンオキシド (中間物質 1d) の合成、中間物質 1d からの合成という工程を経て合成した。

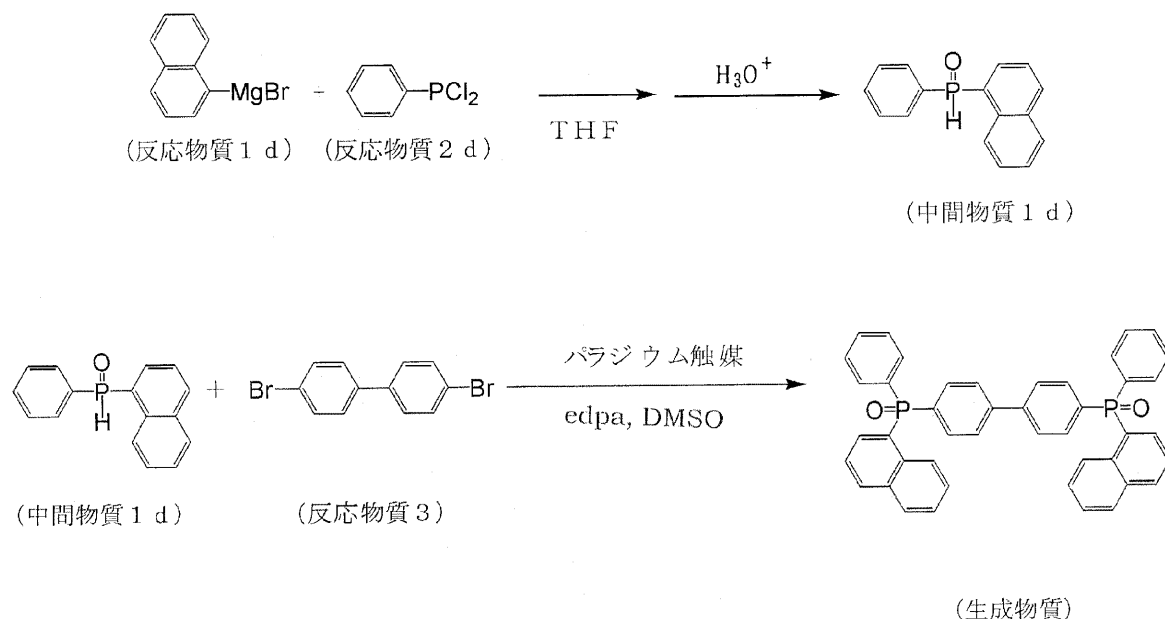
【0189】

20

30

40

【化 4 3】



【 0 1 9 0 】

(中間物質 1 d の合成)

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片 3.15 g (129.6 mmol) に 1-ブロモナフタレン 28.35 g (137 mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質 1 d) を調製した。その溶液を、ジクロロフェニルホスフィン (反応物質 2 d) 26.0 g (145 mmol) の乾燥 THF 溶液へゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚攪拌した。その溶液に塩酸溶液 (濃度 36%) 21 mL を滴下した。その溶液を蒸留水 / クロロホルムで抽出後、クロロホルム層を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。さらに分離後シクロヘキサンで再結晶を行った。晶出した結晶の FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 253 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 1 d であることを確認した (収量 12.7 g (50.3 mmol)、収率 36%)。

【 0 1 9 1 】

(中間物質 1 d からの合成)

中間物質 1 5.04 g (20 mmol) と市販の 4,4'-ジブromobiphenyl (反応物質 3) 3.12 g (10 mmol) を溶媒 DMSO 中、Pd(OAc)₂ 89.8 mg (0.4 mmol)、dppp 247 mg (0.6 mmol)、edpa 9 mL の存在下、100℃ で反応させた。その溶液をクロロホルム / 蒸留水で抽出し、クロロホルム相を分離し濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。分離後に再結晶を行い、更に真空中で昇華精製を行った。得られた物質の FAB 質量分析を行い、分子量 = 655 を確認し、得られた物質が目的とする -NPPOB (生成物質) であることを確認した。(5.15 g (7.87 mmol)、収率 79%)

【 0 1 9 2 】

(実施例 19)

実施例 17 で調製した TPPO-Dimer の特性を評価した。

[TPPO-Dimer の性質]

(イオン化ポテンシャル、バンドギャップ)

得られた TPPO-Dimer のイオン化ポテンシャルを理研計器 (株) 製の紫外線光電子分光分析装置 (AC-2) を用いて測定したところ、測定範囲の 6.8 eV まででは閾値は検出されず、6.8 eV 以上であった。バンドギャップは 4.07 eV であった。

TPPO-Dimerは、電子輸送材料、正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として一般的に用いられているバソクプロイン（イオン化ポテンシャル：6.8 eV、バンドギャップ：3.7 eV）と比べ、イオン化ポテンシャルが高いと予想され、更にバンドギャップも大きい。したがって、TPPO-Dimerは、正孔阻止能が高く、励起子閉じ込め効果が高い。よって、燐光発光素子の正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として有望である。

【0193】

（ガラス転移温度）

TPPO-DimerのT_gをセイコー電子社製DSC-6200により示差熱分析測定したところ、T_gが90.8と高い値を示した。これは、正孔輸送材料として一般的に用いられているN,N'-ビス（3-メチルフェニル）-N,N'-ビス（フェニル）-ベンジジン（TPD）のT_g63よりも高く、TPPO-Dimerが耐熱性に優れていることがわかる。

10

【0194】

〔TPPO-Dimerを用いた有機電界発光素子の作製〕

電子輸送材料としてTPPO-Dimerを用い、有機電界発光素子を作製した。素子構成の詳細は、以下の通りである。

透明電極（ITO）／ホール輸送層（TPD）／発光層（Alq₃）／電子輸送層（TPPO-Dimer）／陰極（MgAg）

【0195】

すなわち、ITOで構成される透明電極（100 nm）付きのガラス基板上に、TPDを真空蒸着法によって蒸着し、ホール輸送層を形成した。真空度は 2.0×10^{-4} Paであり（実施例20以降も同じ）、ホール輸送層の膜厚は55 nmである。ホール輸送層の上に、発光層としてAlq₃を蒸着して成膜した。発光層の膜厚は20 nmとした。蒸着速度は0.2 nm/secとした。発光層の上に、TPPO-Dimerを用いて蒸着を行い、厚さ30 nmの電子輸送層を形成した。電子輸送層の上に、陰極としてMgAg電極を100 nm蒸着し、陰極を得た。

20

【0196】

（比較例4）

電子輸送材料としてTPPO-Dimerを用いず、更に発光層（Alq₃）の膜厚を50 nmとした以外は、実施例19と同様にして素子を作製し、これを比較例4とした。

30

【0197】

〔有機電界発光素子の輝度-電圧特性〕

実施例19および比較例4に係る素子に電圧をそれぞれ印加して、輝度-電圧特性を調べた。

図13は、実施例19および比較例4に係る素子の輝度-電圧の関係を示す特性図を示す。

【0198】

図13に示すように、実施例19では比較例4よりも低電圧で発光が見られた。これにより、TPPO-Dimerは優れた電子輸送性を有していることがわかる。

40

【0199】

（実施例20）

実施例13で調製したTDPOBの特性を評価した。

〔TDPOBの性質〕

（イオン化ポテンシャル、バンドギャップ）

TDPOBのイオン化ポテンシャルを理研計器株式会社製の紫外線光電子分光分析装置（AC-2）を用いて測定したところ、測定範囲の6.8 eVまででは閾値は検出されず、6.8 eV以上であった。バンドギャップは3.98 eVであった。TDPOBは、電子輸送材料、正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として一般的に用いられているバソクプロイン（イオン化ポテンシャル：6.8 eV、バンドギャップ：3.7 eV）と

50

比べ、イオン化ポテンシャルが高いと予想され、更にバンドギャップも大きい。したがって、TDPPOBは、正孔阻止能が高く、励起子閉じ込め効果が高い。よって、燐光発光素子の正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として有望である。

【0200】

(ガラス転移温度)

得られたTDPPOBのT_gをセイコー電子社製DSC-6200により示差熱分析測定したところ、T_gが79.7と高い値を示した。これは、正孔輸送材料として一般的に用いられているTPDのT_g63よりも高く、TDPPOBが耐熱性に優れていることがわかる。

【0201】

10

[TDPPOBを用いた有機電界発光素子の作製]

電子輸送材料としてTDPPOBを用い、有機電界発光素子を作製した。素子構成の詳細は、以下の通りである。

透明電極(ITO)/ホール輸送層(TPD)/発光層(Alq₃)/電子輸送層(TDPPOB)/陰極(MgAg)

【0202】

すなわち、電子輸送材料としてTDPPOBを用いて電子輸送層(膜厚は30nm)を形成した以外は、実施例19と同様にして素子を作製した。

【0203】

20

[有機電界発光素子の輝度-電圧特性]

実施例20に係る有機電界発光素子に電圧を印加して、輝度-電圧特性を調べた。図14は、実施例20に係る素子の輝度-電圧の関係を示す特性図を示し、上記した比較例4に係る素子のグラフと併せて共に示す。

【0204】

図14に示すように、実施例20では、比較例4よりも低電圧で発光が見られた。これにより、TDPPOBは優れた電子輸送性を有していることがわかる。

【0205】

(実施例21)

実施例4で調製したTPPO-Trimerの特性を評価した。

30

[TPPO-Trimerの性質]

(イオン化ポテンシャル、バンドギャップ)

TPPO-Trimerのイオン化ポテンシャルを理研計器株式会社製の紫外線光電子分光分析装置(AC-2)を用いて測定したところ、測定範囲の6.8eVまでは閾値は検出されず6.8eV以上であった。バンドギャップは4.02eVであった。TPPO-Trimerは、電子輸送材料、正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として一般的に用いられているバソクプロイン(イオン化ポテンシャル:6.8eV、バンドギャップ:3.7eV)と比べ、イオン化ポテンシャルが高いと予想され、更にバンドギャップも大きい。したがって、TPPO-Trimerは、正孔阻止能が高く、励起子閉じ込め効果が高い。よって、燐光発光素子の正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として有望である。

40

【0206】

(ガラス転移温度)

得られたTPPO-TrimerのT_gをセイコー電子社製DSC-6200により示差熱分析測定したところ、T_gが105と高い値を示した。これは、正孔輸送材料として一般的に用いられているTPD(N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン)のT_g63よりも高く、TPPO-Trimerが耐熱性に優れていることがわかる。

【0207】

[TPPO-Trimerを用いた有機電界発光素子の作製]

電子輸送材料としてTPPO-Trimerを用い、有機電界発光素子を作製した。素

50

子構成の詳細は、以下の通りである。

透明電極 (ITO) / ホール輸送層 (TPD) / 発光層 (Alq₃) / 電子輸送層 (TPPO-Dimer) / 陰極 (MgAg)

【0208】

すなわち、電子輸送材料としてTPPO-Trimerを用いて電子輸送層 (膜厚は30nm) を形成した以外は、実施例19と同様にして素子を作製した。

【0209】

[有機電界発光素子の輝度 - 電圧特性]

実施例21に電圧をそれぞれ印加して、輝度 - 電圧特性を調べた。図15は、実施例21に係る素子の輝度 - 電圧の関係を示す特性図を示し、上記した比較例4に係る素子のグラフと併せて共に示す。

10

【0210】

図15に示すように、実施例21では、比較例4よりも低電圧で発光が見られた。これにより、TPPO-Trimerは優れた電子輸送性を有していることがわかる。

【0211】

(実施例22)

実施例18で調製した -NPPOBの特性を評価した。

[-NPPOBの性質]

(イオン化ポテンシャル、バンドギャップ)

得られた -NPPOBのイオン化ポテンシャルを理研計器 (株) 製の紫外線光電子分光分析装置 (AC-2) を用いて測定したところ、測定範囲の6.8eVまででは閾値は検出されず6.8eV以上であった。バンドギャップは3.92eVであった。 -NPPOBは、電子輸送材料、正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として一般的に用いられているバソクプロイン (イオン化ポテンシャル: 6.8eV、バンドギャップ: 3.7eV) と比べ、イオン化ポテンシャルが高いと予想され、更にバンドギャップも大きい。したがって、 -NPPOBは、正孔阻止能が高く、励起子閉じ込め効果が高い。よって、燐光発光素子の正孔阻止材料および励起子閉じ込め材料として有望である。

20

【0212】

(ガラス転移温度)

得られた -NPPOBのT_gをセイコー電子社製DSC-6200により示差熱分析測定したところ、T_gが125と高い値を示した。これは、正孔輸送材料として一般的に用いられているTPD (N, N'-ビス (3-メチルフェニル) - N, N'-ビス (フェニル) - ベンジジン) のT_g63よりも高く、 -NPPOBが耐熱性に優れていることがわかる。

30

【0213】

[-NPPOBを用いた有機電界発光素子の作製]

電子輸送材料としてNPPOBを用い、有機電界発光素子を作製した。素子構成の詳細は、以下の通りである。

透明電極 (ITO) / ホール輸送層 (TPD) / 発光層 (Alq₃) / 電子輸送層 (-NPPOB) / 陰極 (MgAg)

40

【0214】

すなわち、電子輸送材料として -NPPOBを用いて電子輸送層 (膜厚は30nm) を形成した以外は、実施例19と同様にして素子を作製した。

【0215】

[有機電界発光素子の輝度 - 電圧特性]

実施例22に電圧をそれぞれ印加して、輝度 - 電圧特性を調べた。図16は、実施例22に係る素子の輝度 - 電圧の関係を示す特性図を示し、上記した比較例4に係る素子のグラフと併せて共に示す。

【0216】

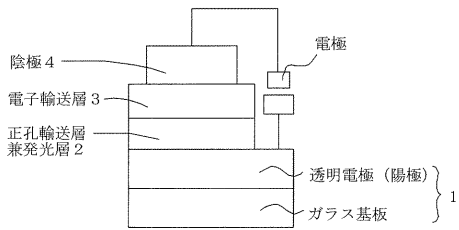
図16に示すように、実施例22では、比較例4よりも低電圧で発光が見られた。これ

50

により、 - N P P O B は優れた電子輸送性を有していることがわかる。

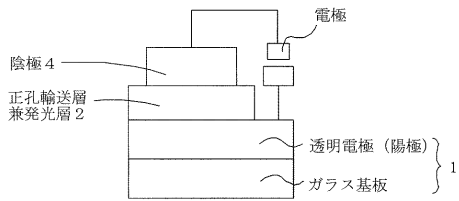
【図 1】

[実施例 1]

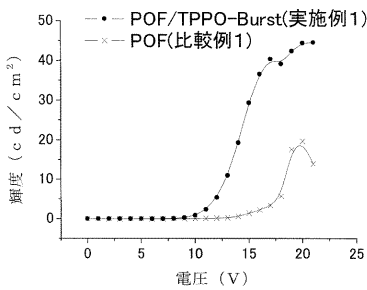


【図 2】

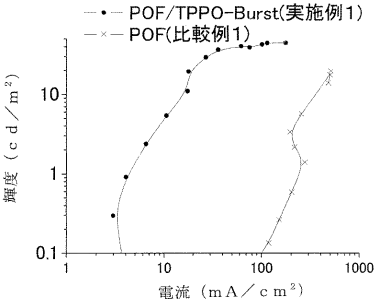
[比較例 1]



【図 3】

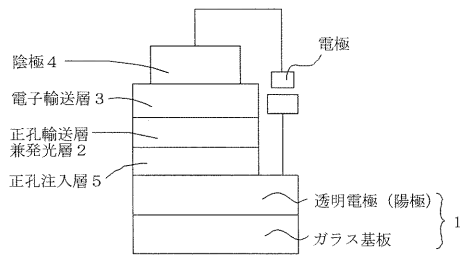


【図 4】



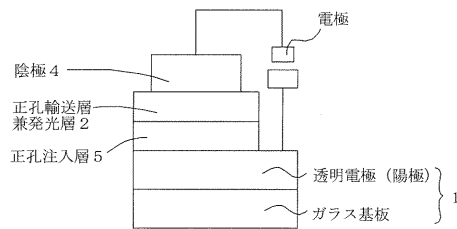
【図 5】

[実施例 2]

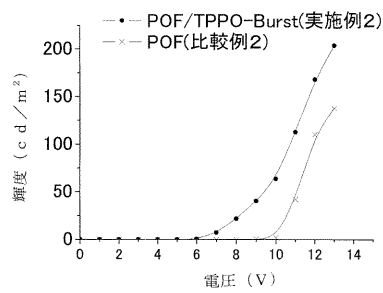


【図 6】

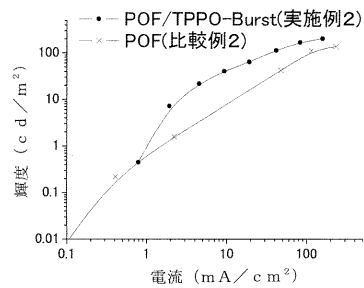
[比較例 2]



【図 7】

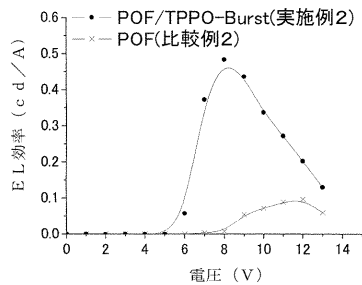


【図 8】

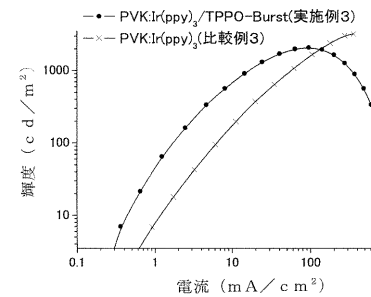


10

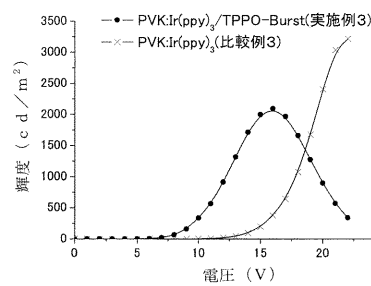
【図 9】



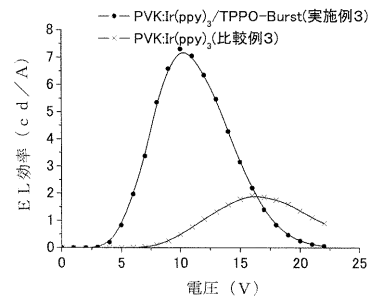
【図 11】



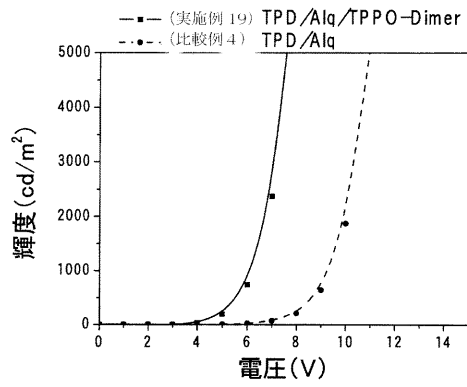
【図 10】



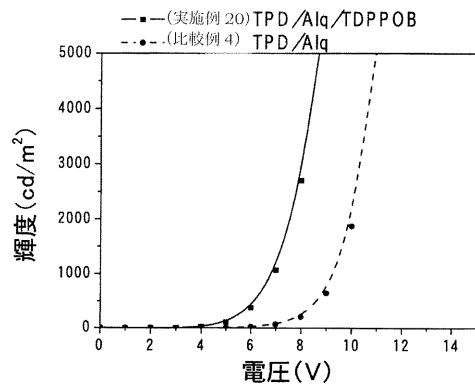
【図 12】



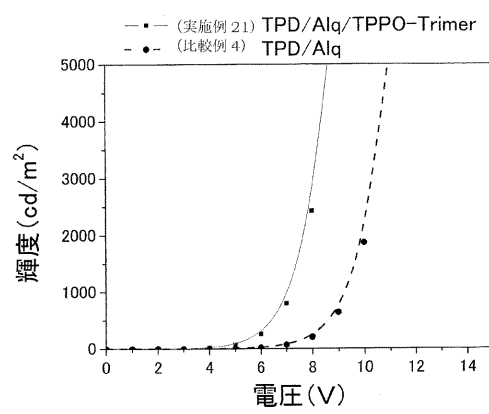
【図 1 3】



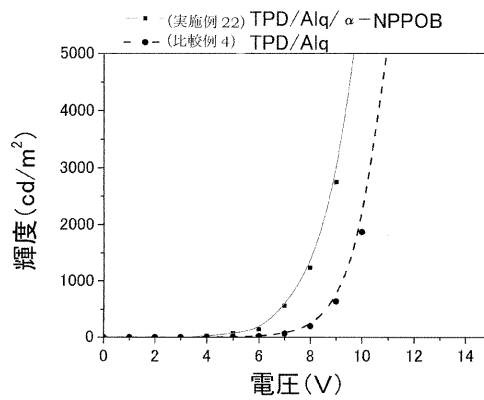
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/007551
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H05B33/22, C07F9/53, C09K11/06, H05B33/10, 33/14 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) Int.Cl. ⁷ H05B33/22, C07F9/53, C09K11/06, H05B33/10, 33/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-292587 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0065], [0086], [0090] to [0091] & GB 2399088 A & WO 2003/046108 A1	1-2 3-4
Y	JP 2002-367785 A (Toray Industries, Inc.), 20 December, 2002 (20.12.02), Par. Nos. [0017], [0026], [0031] to [0035] (Family: none)	3-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 application or patent 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 09 August, 2005 (09.08.05)		Date of mailing of the international search report 23 August, 2005 (23.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-317965 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 07 November, 2003 (07.11.03), Claims; Par. Nos. [0048] to [0052], [0118] to [0129] (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/007551									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H05B33/22, C07F9/53, C09K11/06, H05B33/10, 33/14											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H05B33/22, C07F9/53, C09K11/06, H05B33/10, 33/14											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CASREACT (SIN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	JP 2003-292587 A (独立行政法人産業技術総合研究所、住友化学工業株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲、段落番号0065、0086、0090-0091 & GB 2399088 A & WO 2003/046108 A1	1-2									
Y		3-4									
Y	JP 2002-367785 A (東レ株式会社) 2002.12.20, 段落番号0017、0026、0031-0035、ファミリーなし	3-4									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 09. 08. 2005		国際調査報告の発送日 23. 8. 2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 竹村 真一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3271									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/007551
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-317965 A (コニカミノルタホールディングス) 2003.1.1.07, 特許請求の範囲、段落番号0048-005 2、0118-0129 ファミリーなし	1-4

フロントページの続き

(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,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,L
T,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 林田 剛

日本国福岡県久留米市南2丁目15番1号 大電株式会社内

(72)発明者 江良 正直

日本国佐賀県佐賀市本庄町本庄528-1-302

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC45 DD74 DD78 DD87 FF18 GG06

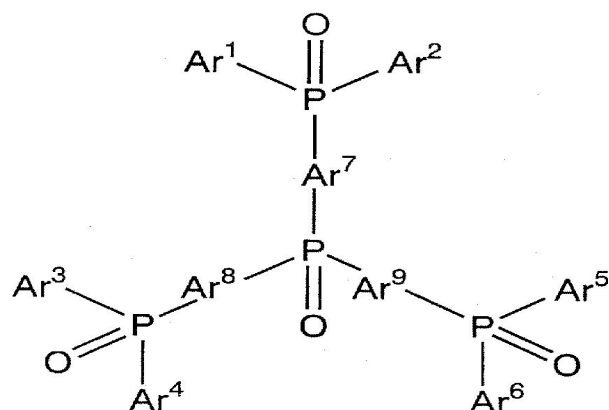
4H050 AA01 AA02 AA03 AB92 BB14 WA12 WA26

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机电致发光器件及其制造方法，含磷有机化合物及其制备方法		
公开(公告)号	JPWO2005104628A1	公开(公告)日	2008-03-13
申请号	JP2006512572	申请日	2005-04-20
[标]申请(专利权)人(译)	九州电力株式会社 大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	九州电力有限公司 大电株式会社		
[标]发明人	後藤康之 納戸光治 林田剛 江良正直		
发明人	後藤 康之 納戸 光治 林田 剛 江良 正直		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 C09K11/06 C07F9/53 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/56 C07F9/5329 H01L51/0007 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0042 H01L51/005 H01L51/0058 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5048		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/10 H05B33/14.A C09K11/06.690 C07F9/53		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC45 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD87 3K107/FF18 3K107/GG06 4H050/AA01 4H050/AA02 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/BB14 4H050/WA12 4H050/WA26		
优先权	2004124712 2004-04-20 JP		
其他公开文献	JP5010915B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

1。一种有机电致发光元件，其包含阳极，阴极以及夹在阳极与阴极之间的多个有机化合物层，所述有机化合物层包括：由不溶于醇的有机化合物制成的空穴传输层；以及通过湿法在空穴传输层上形成的电子传输层，电子传输层由可溶于醇的含磷有机化合物制成。



$Ar^1 \sim Ar^6$ は、互いに同一または異なって、
 $Ar^7 \sim Ar^8$ は、互いに同一または異なって