

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200580011649.2

[51] Int. Cl.

H05B 33/22 (2006.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100512586C

[22] 申请日 2005.4.20

[21] 申请号 200580011649.2

[30] 优先权

[32] 2004.4.20 [33] JP [31] 124712/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/007551 2005.4.20

[87] 国际公布 WO2005/104628 日 2005.11.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.18

[73] 专利权人 九州电力株式会社

地址 日本福岡县

共同专利权人 大电株式会社

[72] 发明人 后藤康之 纳户光治 林田刚

江良正直

[56] 参考文献

JP2002-367785A 2002.12.20

JP2003-292587A 2003.10.15

US6344285B1 2002.2.5

JP2003-317965A 2003.11.7

US2003/0104476A1 2003.6.5

审查员 张念国

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

权利要求书 8 页 说明书 60 页 附图 8 页

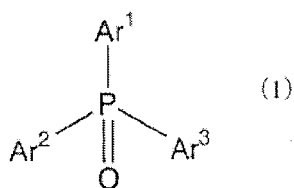
[54] 发明名称

有机场致发光元件及其制造方法和含磷有机化合物及其制备方法

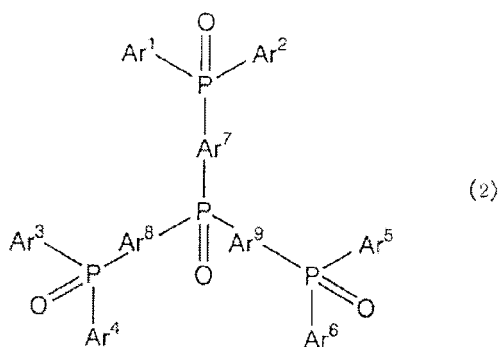
[57] 摘要

一种有机场致发光元件，该元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该有机化合物层包括：由不溶于醇的有机化合物制得的空穴输送层；和由湿法在该空穴输送层上形成的电子输送层，该电子输送层由可溶于醇的含磷有机化合物制成。

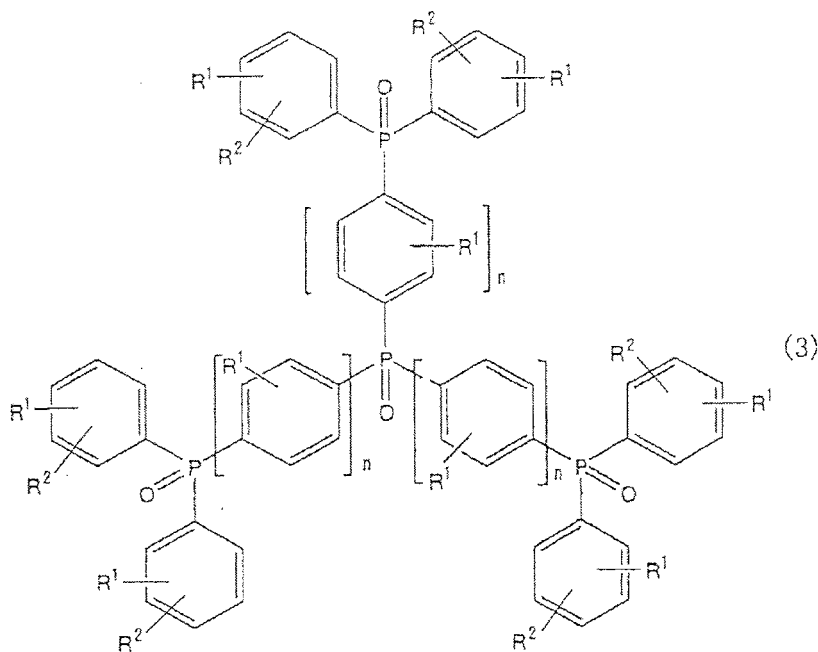
1、一种有机场致发光元件，该元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该有机化合物层包括：由不溶于醇的有机化合物制得的空穴输送层；和由湿法在该空穴输送层上形成的电子输送层，该电子输送层由可溶于醇的含磷有机化合物制成，所述含磷有机化合物由通式(1)、(2)或(3)表示：



其中， Ar^1 - Ar^3 相同或彼此不同，表示选择性含有取代基的芳环残基，所述芳环残基选自由苯环、噻吩环、三嗪环、呋喃环、吡嗪环、吡啶环、噻吩[3,2-b]噻吩环、茚环、呋[3,2-b]呋喃环、联苯环、三联苯环、二噻吩环、二呋喃环、吡啶环、异喹啉环、吲哚环、吡嗪环、吡啶环、喹啉环、联苯并呋喃环、吡啶并呋喃环、噻吩并呋喃环、硫茚环、1,10-菲咯啉环、吩噻嗪环、嘌呤环、苯并呋喃环和 silol 环所组成的组；



其中 Ar^1 - Ar^6 相同或彼此不同，表示选择性含有取代基的芳环残基； Ar^7 - Ar^9 相同或不同，表示选择性含有取代基的亚芳基；



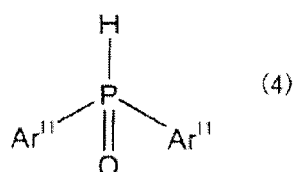
其中 R^1 或 R^2 相同或彼此不同，表示氢原子、烷基、卤原子、氰基、硝基、氨基、芳基或二芳基氧磷基， R^1 和 R^2 可以跟它们所连接到的苯环的碳原子一起形成取代或未取代的芳环； n 为 1 或 2。

2、根据权利要求 1 所述的有机场致发光元件，其中，所述含磷有机化合物的分子量为 300-5000。

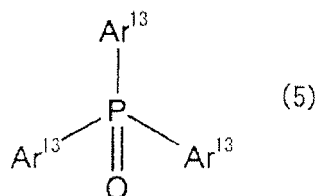
3、一种有机场致发光元件的制造方法，该元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该方法包括以下步骤：使用不溶于醇的有机化合物形成空穴输送层；和使用溶解于醇的含磷有机化合物作为电子输送层材料由湿法在该空穴输送层上形成电子输送层，所述含磷有机化合物由通式 (1)、(2) 或 (3) 表示。

4、根据权利要求 3 所述的有机场致发光元件的制造方法，其中，所述醇为直链或支链 C_1 - C_6 脂肪醇。

5、一种含磷有机化合物，该有机化合物为由通式（4）所表示的化合物与由式 Ar^{12} 所表示的化合物或由通式（5）所表示的化合物的缩合产物：

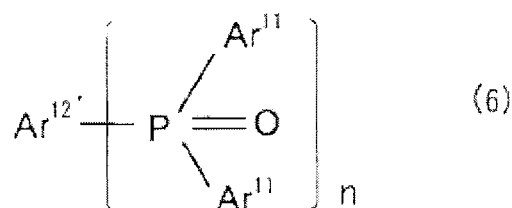


其中， Ar^{11} 相同或彼此不同，表示选择性地由卤原子、低碳烷基、低碳烷氧基或苯基取代的苯基； Ar^{12} 表示由三个卤原子取代的苯、或者由两个卤原子取代的苯或联苯；



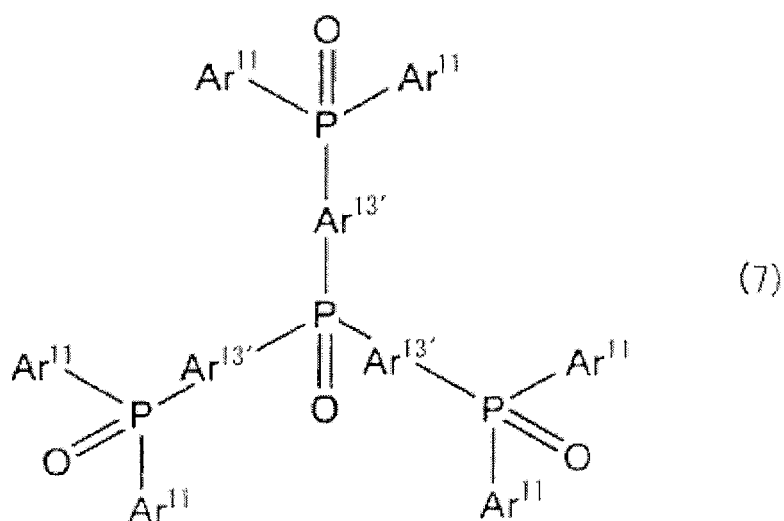
其中， Ar^{13} 相同或彼此不同，为选择性地由卤原子取代的苯基或联苯基，至少两个 Ar^{13} 为选择性地由至少一个卤原子取代的苯基或联苯基。

6、根据权利要求 5 所述的含磷有机化合物，其中，该化合物由子式（6）所表示：



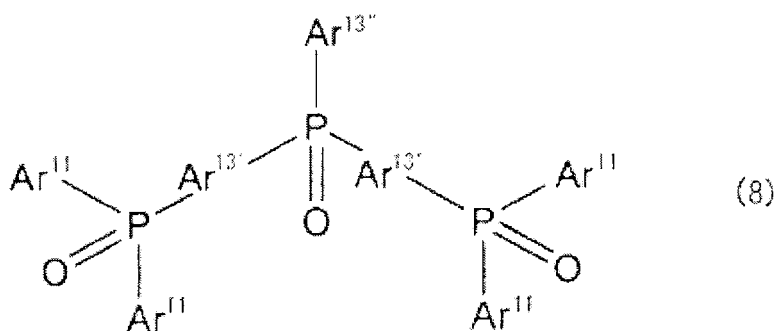
其中， Ar^{11} 具有与通式（4）中所定义的相同的意思；当 n 为 2 时， $\text{Ar}^{12'}$ 表示亚苯基或亚联苯基， n 为 3 时， $\text{Ar}^{12'}$ 表示苯三基。

7、根据权利要求 5 所述的含磷有机化合物，其中，该化合物由子式（7）所表示：



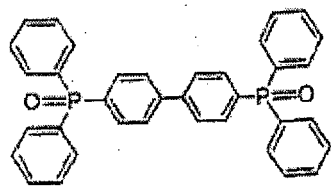
其中， Ar^{11} 具有与通式 (4) 中所定义的相同的意思； $\text{Ar}^{13'}$ 相同或彼此不同，表示亚苯基或亚联苯基。

8、根据权利要求 5 所述的含磷有机化合物，其中，该化合物由子式 (8) 所表示：

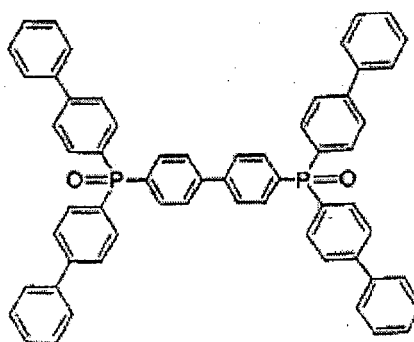


其中 Ar^{11} 具有与通式 (4) 中所定义的相同的意思； $\text{Ar}^{13'}$ 相同或彼此不同，表示亚苯基或亚联苯基； $\text{Ar}^{13''}$ 相同或彼此不同，表示苯基或联苯基。

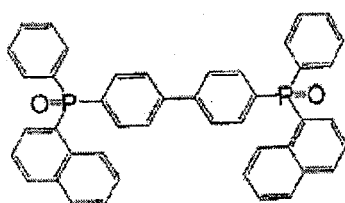
9、根据权利要求 5 所述的含磷有机化合物，其中，该化合物选自子式 (6) 的化合物：



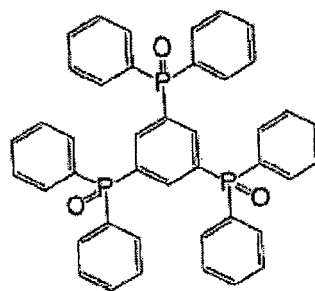
(A)



(B)

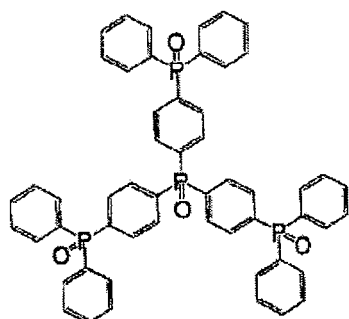


(C)

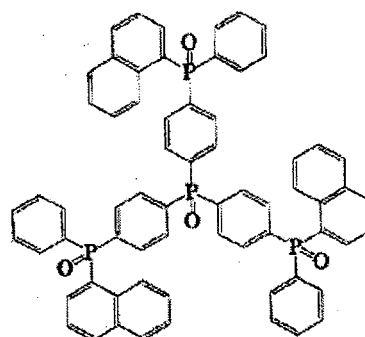


(D)

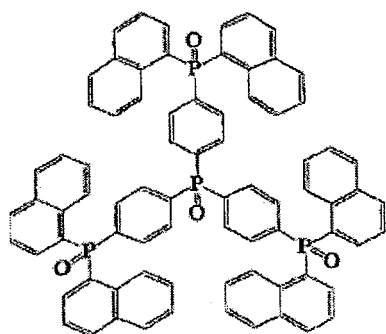
子式 (7) 的化合物:



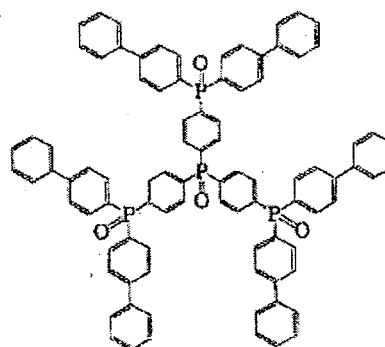
(E)



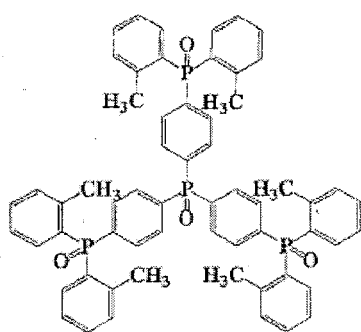
(F)



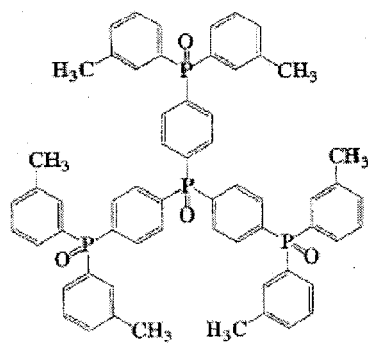
(G)



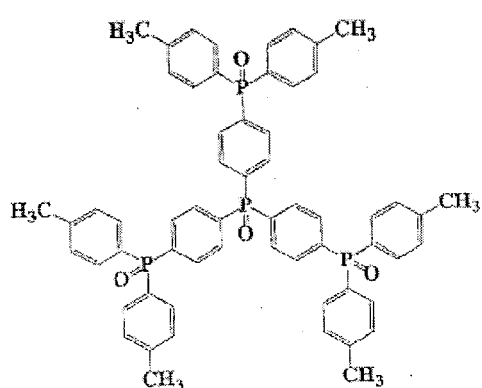
(H)



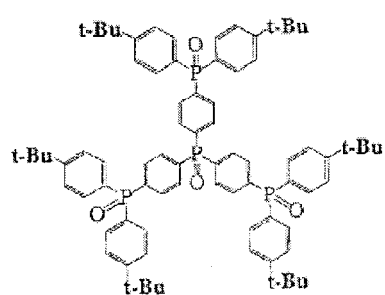
(I)



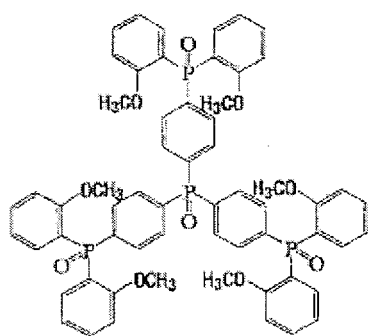
(J)



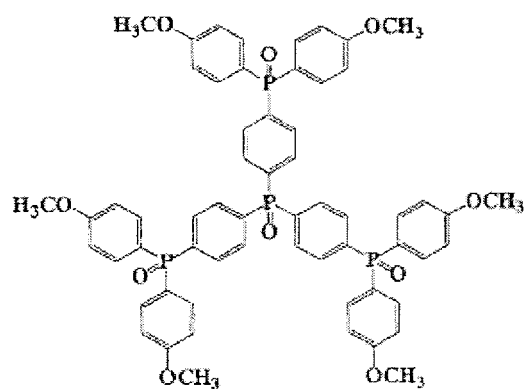
(K)



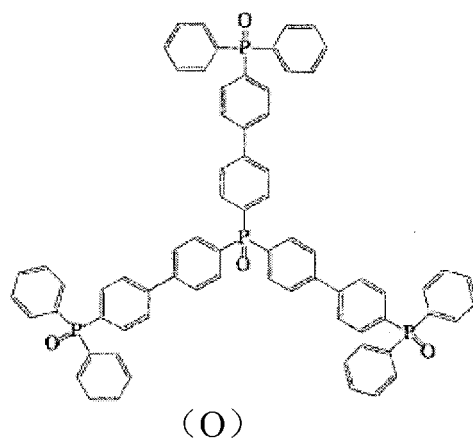
(L)



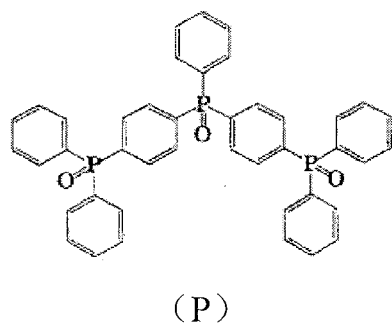
(M)



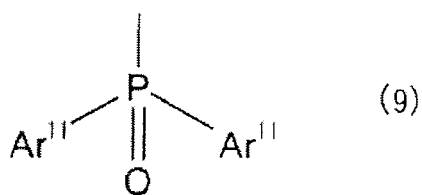
(N)



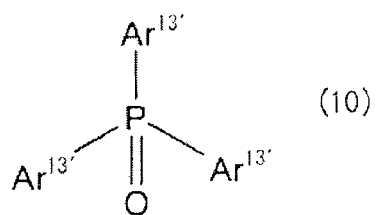
以及子式 (8) 的化合物:



10、一种含磷有机化合物，该化合物具有由二芳基氧磷骨架所表示的至少三个部分结构，该二芳基氧磷骨架由式 (9) 或式 (10) 所表示：

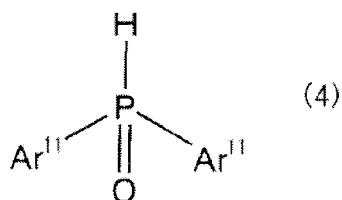


其中，Ar¹¹ 具有与通式 (4) 中所定义的相同的意思；

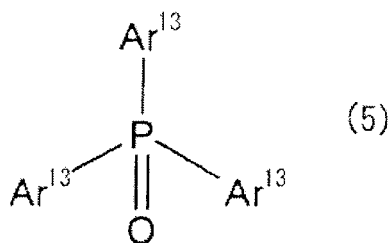


其中，Ar^{13'} 相同或不同，为苯基或联苯基，或者为连接到式 (9) 上的亚苯基或亚联苯基。

11、一种含磷有机化合物的制备方法，该方法包括在缩合催化剂和碱存在下，将通式（4）的化合物与式 Ar^{12} 的化合物或通式（5）的化合物在溶剂中缩合的步骤，



其中， Ar^{11} 具有与通式（4）中所定义的相同的意思；其中， Ar^{12} 具有与上式 Ar^{12} 中所定义的相同的意思；



其中， Ar^{13} 具有与通式（5）中所定义的相同的意思。

12、根据权利要求 11 所述的含磷有机化合物的制备方法，其中，所述溶剂为二甲基亚砷，所述缩合催化剂为醋酸钨或者醋酸钨与 1,3-双(二苯基膦)丙烷或 1,4-双(二苯基膦)丁烷的复合化合物，所述碱为三烷基胺、N-乙基二异丙胺或 N,N'-二甲胺吡啶。

有机场致发光元件及其制造方法和含磷有机化合物及其制备方法

技术领域

本发明是关于一种有机场致发光元件及其制造方法，以及用于形成该有机场致发光元件的电子输送层的新型含磷有机化合物及其制备方法。根据本发明，可以通过湿法在下面的有机膜上形成有机场致发光元件的电子输送层，而不损坏下面的有机膜。

背景技术

使用有机材料作为发光材料的有机场致发光元件起到将从其阳极发射的空穴和从其阴极发射的电子重新结合并形成激发分子（激子）的作用，所述激发分子在返回基态时散发能量，以发出光线。

1987年，Eastman Kodak Company 的 C.W.Tang 等人宣布了一种具有层合于其阳极和阴极之间的有机膜的有机场致发光元件，因此实现在低驱动电压下发出高亮度光线（C.W.Tang 等人，Applied Physics Letters, 1987, Vol. 51, p.913：非专利文献 1）。

自从 Tang 等人的宣布开始，人们对有机场致发光元件进行了热切的研究，即有机场致发光元件的 RGB 三种原色的发光、发光改进、稳定性、层合结构以及制备方法。有机场致发光元件已经在一些实际应用中作为手机或汽车音响的显示器的部件，并被认为是希望代替液晶显示器的下一代平面显示器的部件。

许多有机场致发光元件结合使用电子输送材料和发光材料。

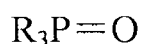
电子输送材料用于将从阴极发射的电子高效输送到发光层并且也用于阻隔空穴。可用的电子输送材料包括广泛用作蓝光发光材料的噻二唑衍生物和三（8-羟基喹啉）铝（tri(8-hydroxyquinoline) aluminum, Alq3）。

用于形成有机场致发光元件的有机膜的方法大致分为两类：干法和湿法。干法包括真空沉积法和化学气相沉积法（CVD 法），而湿法包括旋转涂布法和喷墨法。

干法的优点在于由于真空沉积而有助于形成多层膜。当用于制备有机场致发光元件时，干法有助于形成包括空穴注入层、电子注入层、空穴阻隔层等的多层膜，以实现空穴与电子之间的注入平衡。因此，由干法制得的有机场致发光元件实现了高效率和高亮度，并且使用该有机场致发光元件的显示器设备已得到实际应用。但是干法的缺点在于用于制造大面积元件时需要大尺寸设备，降低了生产率。

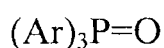
另一方面，湿法的优点在于能够一次形成大面积的涂布膜，有助于制备大面积的元件并提高生产率。因此，湿法在生产率和成本方面优于干法。特别是对于经常难以通过真空沉积形成薄膜的聚合物材料，主要使用湿法。

日本特开 2002-63989（专利文献 1）公开了一种含有如下式所表示的有机发光体的发光元件：



其中，R 相同或彼此不同，为诸如芳基的取代基，至少一个 R 为荧光骨架。

日本特开 2004-204140（专利文献 2）也公开了一种如下式所表示的用于发光元件的材料：



其中，Ar 相同或彼此不同，为芳基或杂芳基，至少一个 Ar 为连接在其 α 位的萘基，至少一个 Ar 含有荧光骨架或电荷输送骨架。

上述出版物给出了稠环如菲基、蒽基、芘基和花基作为荧光骨架的例子。

然而，本发明的含磷有机化合物的结构虽然与上述出版物公开的用于发光元件的有机发光体和材料的结构相似，但是由于本发明的含磷有机化合物于在其 α 位上没有连接萘基和荧光骨架等，因此本发明的含磷有机化合物的

结构与上述出版物公开的用于发光元件的有机发光体和材料的结构是不同的。

专利文献 1: 日本特开 2002-63989

专利文献 2: 日本特开 2004-204140

非专利文献 1: C.W.Tang 等人, Applied Physics Letters, 1987, Vol. 51, p.913

发明内容

然而, 常规的电子输送材料在用于由湿法制备有机膜时具有以下问题。

湿法使用溶于溶剂中的电子输送材料的溶液用于成膜, 常规的电子输送材料只允许使用有限的溶剂, 如氯仿、甲苯和四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 等。当使用除了上述溶剂的其它溶剂时, 电子输送材料完全不能溶解, 膜本身也不能形成, 或者即使形成膜, 电子输送材料在膜形成后结晶, 得到的产品不能用作元件。

因此, 如果通过湿法在可溶于氯仿、甲苯、四氢呋喃等的下面的有机膜上形成电子输送层, 则下面的有机膜溶于用于形成电子输送层的相同溶剂中并被该溶剂所损坏, 结果有机膜的品质不一致并具有针孔, 使得不可能制备优良的有机场致发光元件。

由于特别用于由湿法形成膜的聚合物材料只溶于诸如氯仿、甲苯、四氢呋喃等溶剂中, 因此不可能由湿法在聚合物材料膜上形成电子输送层。

本发明的目的是为了提供一种含磷有机化合物, 该含磷有机化合物可以通过湿法在下面的有机膜上形成有机场致发光元件的表面平整的电子输送层, 而不损坏下面的有机膜。

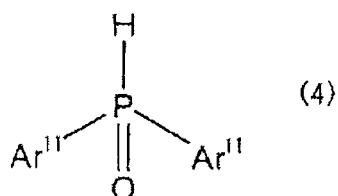
本发明的发明人为了实现上述目的进行了热切的研究, 结果注意到, 通过使用特定的含磷有机化合物作为有机场致发光元件用的电子输送材料, 可

以由湿法在下面的有机膜上形成电子输送层，而不损坏下面的有机膜，从而完成了本发明。

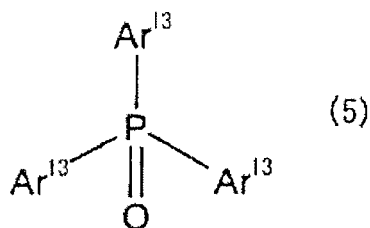
一方面，本发明提供了一种有机场致发光元件，该元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该有机化合物层包括：由不溶于醇的有机化合物制得的空穴输送层；和由湿法在该空穴输送层上形成的电子输送层，该电子输送层由可溶于醇的含磷有机化合物制成。

另一方面，本发明提供了一种有机场致发光元件的制造方法，该元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该方法包括以下步骤：使用不溶于醇的有机化合物形成空穴输送层；和使用溶解于醇的含磷有机化合物作为电子输送层材料由湿法在该空穴输送层上形成电子输送层。

又一方面，本发明提供了一种作为由通式（4）所表示的化合物与由式 Ar^{12} 所表示的化合物或由通式（5）所表示的化合物的缩合产物的含磷有机化合物：

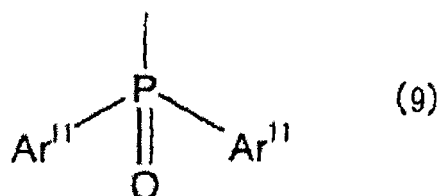


其中， Ar^{11} 相同或彼此不同，表示选择性地由卤原子、低碳烷基（lower alkyl group）、低碳烷氧基（lower alkoxy group）或苯基取代的苯基或萘基； Ar^{12} 表示由三个卤原子取代的苯、或者由两个卤原子取代的苯或联苯；

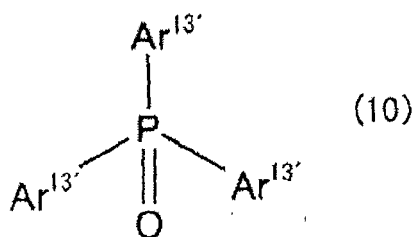


其中， Ar^{13} 相同或彼此不同，为选择性地由卤原子取代的苯基或联苯基，至少两个 Ar^{13} 为选择性地由至少一个卤原子取代的苯基或联苯基。

再一方面，本发明提供了一种含磷有机化合物，该化合物具有由二芳基氧磷(diarylphosphine oxide)骨架所表示的至少三部分结构(three partial structure)，该二芳基氧磷骨架由式(9)或式(10)所表示：



其中， Ar^{11} 具有与通式(4)中所定义的相同的意思；



其中， $\text{Ar}^{13'}$ 相同或不同，为苯基或联苯基，或者为连接到式(9)上的苯基或联苯基。

又一方面，本发明提供了一种含磷有机化合物的制备方法，该方法包括以下步骤：在缩合催化剂和碱存在下，将通式(4)的化合物与式 Ar^{12} 的化合物或通式(5)的化合物在溶剂中缩合。

根据本发明，通过使用电子输送材料的醇溶液由湿法在不溶于醇的有机化合物的空穴输送层上形成电子输送层而制得有机场致发光元件。由于下面的空穴输送层不溶于用于形成上层的电子输送层的醇中，因此，可以通过湿法在下面的有机膜上形成电子输送层，而不损坏下面的有机膜。因此，有机化合物膜的品质均一旦没有针孔，使得可以制造在低电压下提供良好发光性能的寿命长的有机场致发光元件。

上述含磷有机化合物在电离电位、带隙(band gap)、玻璃化转变温度等方面具有令人满意的性能，并且拥有良好的电子输送能力、空穴阻隔能力和耐热性。因此，使用上述含磷有机化合物能够得到在低电压下提供良好发光性能的寿命长的有机场致发光元件。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的有机场致发光元件的示意图；

图 2 为对比例 1 的有机场致发光元件的示意图；

图 3 为表示实施例 1 和对比例 1 的元件的电压-亮度关系的特征示意图；

图 4 为表示实施例 1 和对比例 1 的元件的电流-亮度关系的特征示意图；

图 5 为本发明实施例 2 的有机场致发光元件的示意图；

图 6 为对比例 2 的有机场致发光元件的示意图；

图 7 为表示实施例 2 和对比例 2 的元件的电压-亮度关系的特征示意图；

图 8 为表示实施例 2 和对比例 2 的元件的电流-亮度关系的特征示意图；

图 9 为表示实施例 2 和对比例 2 的元件的电压与场致发光效率之间的关系特征示意图；

图 10 为表示实施例 3 和对比例 3 的元件的电压-亮度关系的特征示意图；

图 11 为表示实施例 3 和对比例 3 的元件的电流-亮度关系的特征示意图；

图 12 为表示实施例 3 和对比例 3 的元件的电压与场致发光效率之间的关系特征示意图；

图 13 为表示实施例 19 和对比例 4 的元件的亮度-电压关系的特征示意图；

图 14 为表示实施例 20 和对比例 4 的元件的亮度-电压关系的特征示意图；

图 15 为表示实施例 21 和对比例 4 的元件的亮度-电压关系的特征示意图；

图 16 为表示实施例 22 和对比例 4 的元件的亮度-电压关系的特征示意图。

附图标记说明

1 具有透明电极的玻璃基材

2 空穴输送和发光层

3 电子输送层

4 阴极

5 空穴注入层

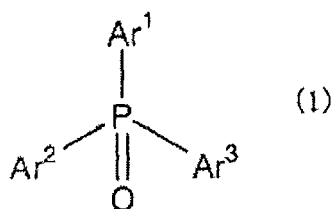
具体实施方式

本发明的有机场致发光元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该有机化合物层包括：由不溶于醇的有机化合物制得的空穴输送层；和由湿法在该空穴输送层上形成的电子输送层，该电子输送层由可溶于醇的含磷有机化合物制成。

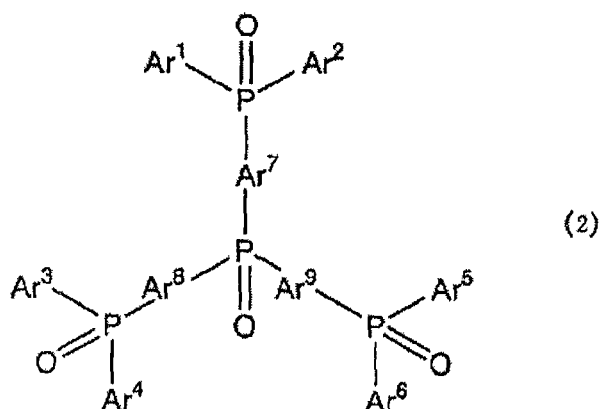
在本说明书中，术语“可溶的（soluble）”的意思是可溶性足以获得湿法成膜所实际使用的溶液，例如，溶解度优选为 0.1 克/升或更高。

当使用湿法时，所述电子输送层的材料为可溶于醇的有机化合物；当使用干法时，所述电子输送层的材料为能够在 10^{-3} 帕或更低的压力下气相沉积的有机化合物。所述电子输送层的材料优选为非离子有机化合物，特别优选为含磷有机化合物。

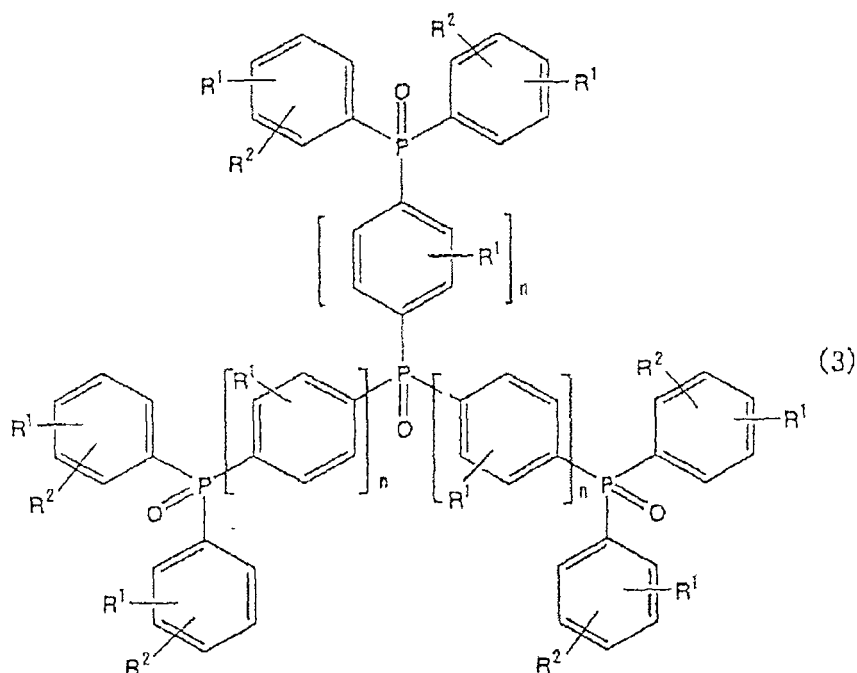
通式（1）-（3）所表示的化合物可用作所述含磷有机化合物。



其中， Ar^1 - Ar^3 相同或彼此不同，表示选择性含有取代基的芳环残基。



其中, $\text{Ar}^1\text{-Ar}^6$ 相同或彼此不同, 表示选择性含有取代基的芳环残基; $\text{Ar}^7\text{-Ar}^9$ 相同或彼此不同, 表示选择性含有取代基的亚芳基 (arylene)。



其中, R^1 或 R^2 相同或彼此不同, 表示氢原子、烷基、卤原子、氰基、硝基、氨基、芳基或二芳基氧磷基, R^1 和 R^2 可以跟它们所连接到的苯环的碳原子一起形成取代或未取代的芳环; n 为 1 或 2。

通式 (1) 和 (2) 中, “芳环残基”的例子包括单环芳环残基和杂环, 如苯环、噻吩环、三嗪环、呋喃环、吡嗪环和吡啶环; 稠合多环芳环残基和杂环, 如萘环、蒽环、噻吩[3,2-b]噻吩环、菲环、芴环和呋[3,2-b]呋喃环 (furo[3,2-b]furan ring); 环聚芳环残基 (ring-aggregated aromatic ring residue)

和杂环，如联苯环、三联苯环、二噻吩环和二呋喃环；芳环残基和杂环，如吡啶环、异喹啉环、吲哚环、呋喃环、咪唑环、噻吩环、联苯并呋喃呋喃环（dibenzofuran furan ring）、噻吩环、硫茛环、1,10-菲咯啉环、吩噻嗪环、嘌呤环、苯并呋喃环和 silol 环（silol ring）。

通式（2）中，“亚芳基”的例子包括芳香烃基，如亚苯基、亚萘基、亚联苯基、菲基、亚三联苯基和亚芘基。这些亚芳基可以被取代或未被取代。

通式（3）中，“芳基”的例子包括芳香烃基，如苯基、萘基、联苯基、菲基、三联苯基和芘基。这些芳基可以被取代或未被取代。

“芳基”和“芳环残基”中的取代基的例子包括烷基、烷氧基、卤原子、氰基、硝基、氨基、芳基或二芳基氧磷基。

本发明的含磷有机化合物优选为在用于有机场致发光元件时电化学稳定性高、不易结晶且寿命长的非离子有机化合物。

本发明的含磷有机化合物的分子量优选为 300-5000，考虑到其在醇中的溶解度及气相沉积的能力，用湿法时更优选为 300-1500，用干法时更优选为 300-1200。

本发明提供了一种有机场致发光元件的制造方法，该元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该方法包括以下步骤：使用不溶于醇的有机化合物形成空穴输送层；和使用可溶于醇的含磷有机化合物作为电子输送层材料由湿法在该空穴输送层上形成电子输送层。

考虑到有机场致发光元件的发光性能的改善，由本发明的方法制备的有机场致发光元件的电子输送层表面的算术平均粗糙度（Ra）优选为 10 纳米或更小，更优选为 1 纳米或更小。

由通式（1）-（3）所表示的含磷有机化合物用作可溶于醇的电子输送层材料。

醇的例子包括直链或支链 C_1 - C_6 脂肪醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙

醇, 1-丁醇, 2-丁醇、2-甲基-1-丙醇和 2-甲基-2-丙醇; 和二元醇类溶剂, 如乙二醇单甲基醚和乙二醇单乙基醚, 优选为直链或支链 C_1 - C_6 脂肪醇。这些醇可以两种或两种以上结合使用。

湿法的例子包括旋转涂布法、喷墨法、喷雾法、浸涂法、刮涂法、丝辊涂布 (wire bar coating) 法、浇铸法、滚轧法和印刷法如丝网印刷、凹版印刷、平版印刷等。

当电子输送层由湿法形成时, 上述醇可以与除了上述醇以外的其它溶剂结合使用。

对有机场致发光元件的其它制造步骤没有特别的限定, 可以用公知的方法进行。

干法的例子包括真空沉积法、CVD 法等。

下面将描述本发明的使用电子输送材料的有机场致发光元件。

有机场致发光元件具有如下所列举的层结构:

- (1) 基材、阳极、发光层和阴极 (背电极 (rear electrode));
- (2) 基材、阳极、发光层、含有电子输送材料的一层或多层有机化合物层和阴极;
- (3) 基材、阳极、含有空穴输送材料的一层或多层有机化合物层、发光层和阴极;
- (4) 基材、阳极、含有空穴输送材料的一层或多层有机化合物层、发光层、含有电子输送材料的一层或多层有机化合物层和阴极。

上述层结构 (1) - (4) 可以各自包括空穴注入层和/或电子注入层。

根据光线是从基材侧还是阴极侧发出而选择材料。当光线从基材侧发出时, 基材和阳极由透明材料形成; 当光线从阴极侧发出时, 阴极由透明材料形成。

有机场致发光元件还可以包括空穴阻隔层和/或电子注入层。

此外，发光层可以含有空穴输送材料或电子输送材料，可以起到空穴输送和发光层或起到电子输送和发光层的作用。

而且发光层可以在其空穴输送层侧和/或电子输送层侧涂有发光材料。

对基材的材料没有特别的限定，可以为公知的材料。公知的材料包括玻璃、塑料、金属薄膜、硅、石英等。而且为了控制发光颜色，基材可以具有荧光色转变过滤膜、滤色膜、电介质折射膜等。

对阳极材料没有特别的限定，可以为公知的材料。公知的材料包括铟锡氧化物（ITO），氧化钛，氧化锡，金属及其合金如金、铂、镍、钯、钴、硒、钼等，导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚苯硫等。这些电极材料可以单独或结合使用。

对电极的形成方法没有特别的限定，可以为公知的方法。公知的方法包括薄膜形成法，如真空沉积法、溅射法、溶胶-凝胶法、旋转涂布法、喷墨法等。

对阴极材料没有特别的限定，可以为公知的材料。公知的材料包括金属及其合金如锂、铝、镁、钠、钾、钙、铟、银、铅、锡、铬等，金属氧化物如铟锡氧化物（ITO）等。

阴极可以为单层或多层结构。

对电极的形成方法没有特别的限定，可以为公知的方法。

对空穴输送层材料没有特别的限定，可以为公知的材料。当空穴输送层由湿法形成时，所述材料选自不溶于形成电子输送层的湿法所用的醇中的材料。

空穴输送层材料包括导电聚合物、低分子有机半导体、以及通过将低分子有机半导体分散于绝缘聚合物如聚（甲基丙烯酸酯）、聚（丁基丙烯酸酯）或聚碳酸酯中而形成的复合材料，还包括这些材料中的两种或两种以上的复合材料。

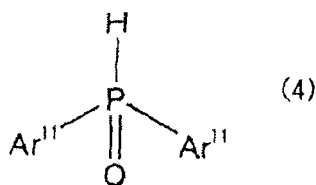
导电聚合物的例子包括聚(二辛基芴)(POF)、聚乙烯基咔唑(PVK)、聚丙烯(PP)、聚芴(PF)、聚噻吩(PT)、聚对亚苯基亚乙烯(PPV)和polyacetylene(PA),还包括这些聚合物中的两种或两种以上的复合材料、这些导电聚合物的衍生物和共聚物、这些导电聚合物的一种或多种与荧光颜料的共聚物。

低分子有机半导体的例子包括苯二胺衍生物(例如, N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(TPD)等)、三苯胺衍生物、咔唑衍生物和苯基苯乙烯衍生物,还包括这些半导体中的两种或两种以上的复合材料。

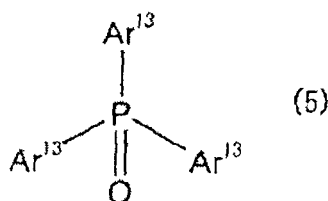
对空穴注入层材料没有特别的限定,可以为公知的材料。公知的材料包括聚乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸(PEDT/PSS)、铜酞菁染料等。

对电子注入层材料没有特别的限定,可以为公知的材料。公知的材料包括碱金属氟化物,如氟化锂、氟化铯等;碱土金属氟化物,如氟化镁、氟化钙等;锂复合物,如乙酰乙酸钠、喹啉酸锂等;以及涂有金属钠或金属锂的vasophenanthroline 或浴铜灵复合膜。

本发明提供了一种作为由通式(4)所表示的化合物与由式 Ar^{12} 所表示的化合物或由通式(5)所表示的化合物的缩合产物的含磷有机化合物:

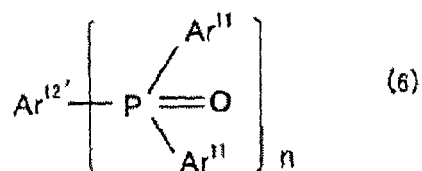


其中, Ar^{11} 相同或彼此不同,表示选择性地由卤原子、低碳烷基、低碳烷氧基或苯基取代的苯基或萘基; Ar^{12} 表示由三个卤原子取代的苯、或者由两个卤原子取代的苯或联苯;

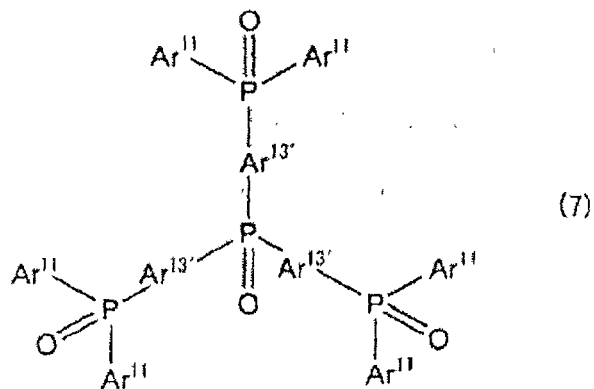


其中, Ar^{13} 相同或彼此不同, 为选择性地由卤原子取代的苯基或联苯基, 至少两个 Ar^{13} 为选择性地由至少一个卤原子取代的苯基或联苯基。

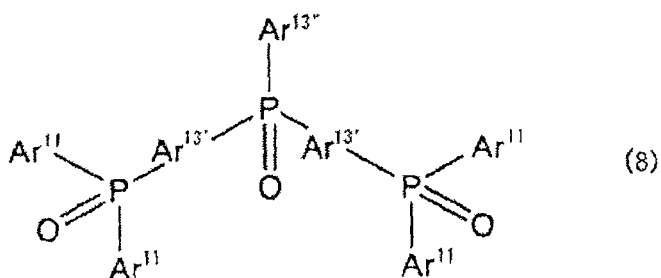
上述缩合产物的优选的例子包括由以下子式 (6) - (8) 所表示的化合物:



其中, Ar^{11} 具有与通式 (4) 中所定义的相同的意思; 当 n 为 2 时, $\text{Ar}^{12'}$ 表示亚苯基或亚联苯基, n 为 3 时, $\text{Ar}^{12'}$ 表示苯三基 (benzenetriyl)。



其中, Ar^{11} 具有与通式 (4) 中所定义的相同的意思; $\text{Ar}^{13'}$ 相同或彼此不同, 表示亚苯基或亚联苯基。



其中, Ar^{11} 具有与通式 (4) 中所定义的相同的意思; $\text{Ar}^{13'}$ 相同或彼此不同, 表示亚苯基或亚联苯基; $\text{Ar}^{13''}$ 表示苯基或联苯基。

尽管子式 (6) - (8) 中的 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 $\text{Ar}^{12'}$ 、 Ar^{13} 、 $\text{Ar}^{13'}$ 和 $\text{Ar}^{13''}$ 与通式 (1) 中的 Ar^1 - Ar^3 和通式 (2) 及 (3) 中的 Ar^1 - Ar^9 部分不同, 但是基本上

是相同的。

取代基 Ar^1 中的“卤原子”的例子包括氟、氯、溴、碘等。

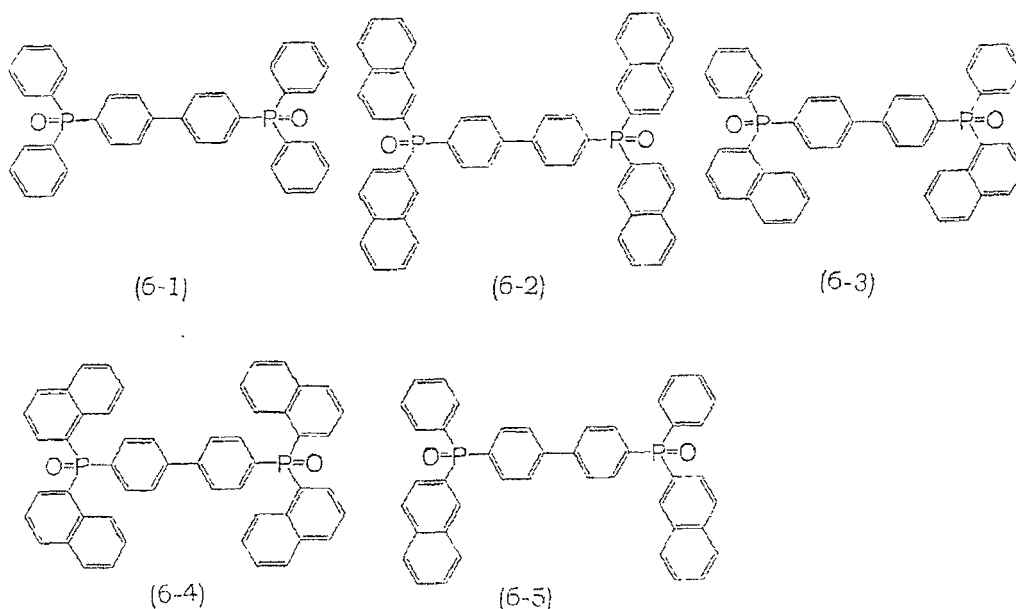
取代基 Ar^{11} 中的“低碳烷基”的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。

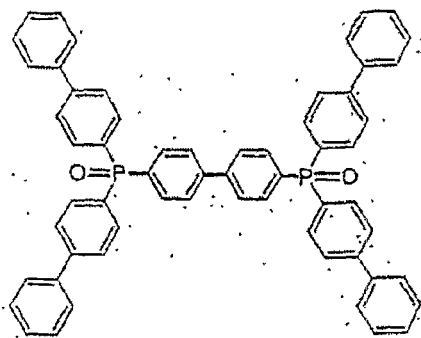
取代基 Ar^{11} 中的“低碳烷氧基”的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

取代基 Ar^{11} 的特别优选的例子包括未取代的苯基和由甲基、叔丁基或甲氧基取代的苯基、联苯基或萘基。

当子式 (6) - (8) 中的取代基 Ar^{11} 包括苯基和萘基时，苯基和萘基可以连接到相同的磷原子上。

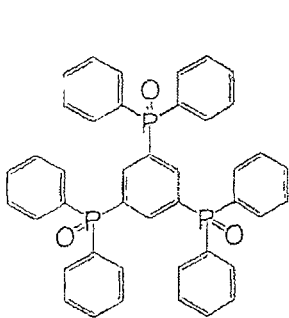
由子式 (6) 所表示的含磷有机化合物 ($n=6$) 的具体的例子包括由下列式子所表示的化合物。在下列式子中，只表示出骨架，省略了取代 Ar^{11} 中的取代基。



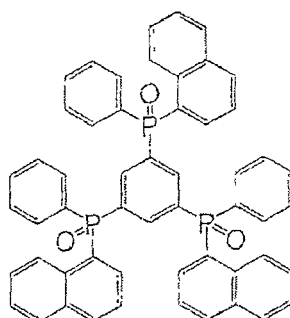


(6-6)

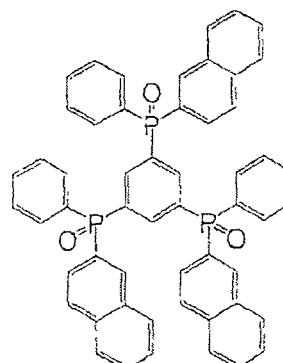
由子式(6)所表示的含磷有机化合物($n=3$)的具体的例子包括下列化合物:



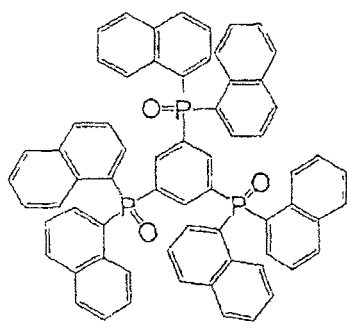
(6-1)



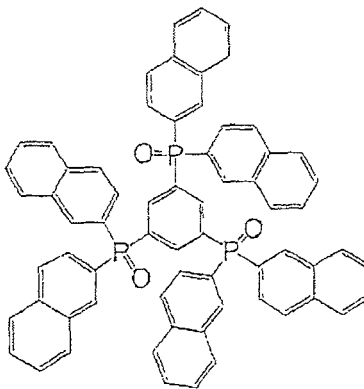
(6-2)



(6-3)

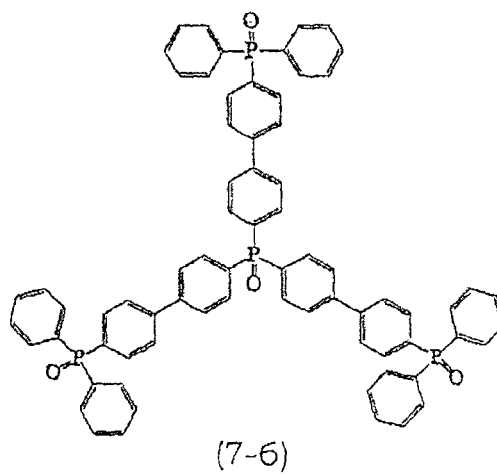
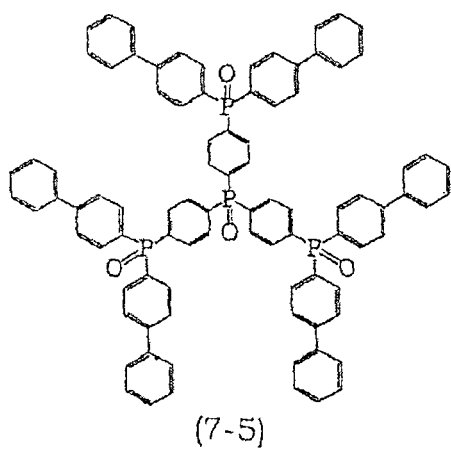
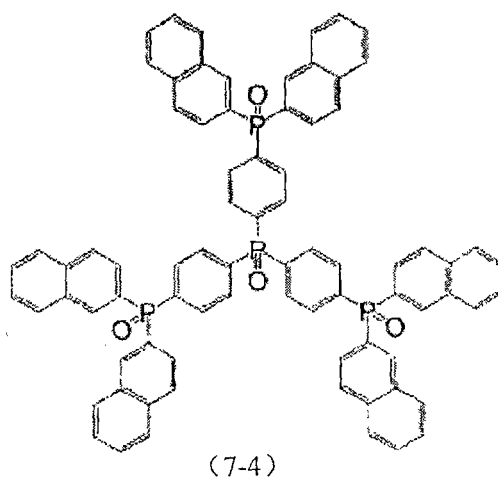
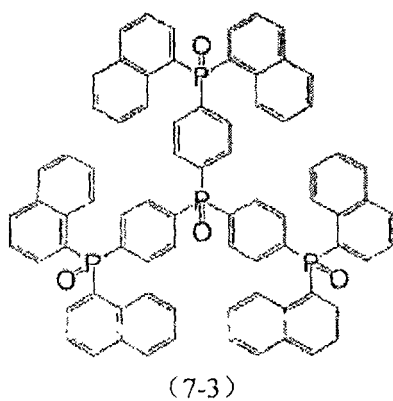
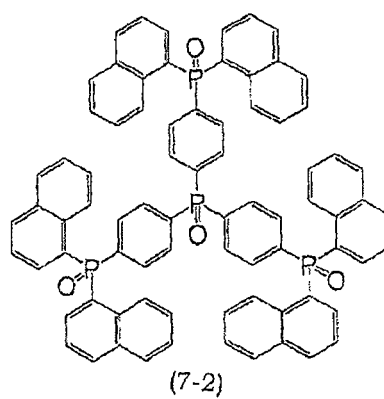
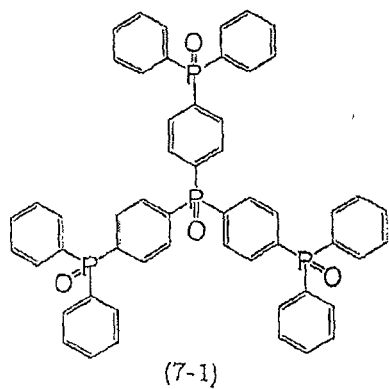


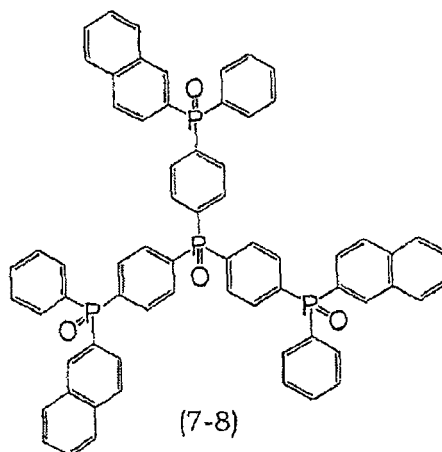
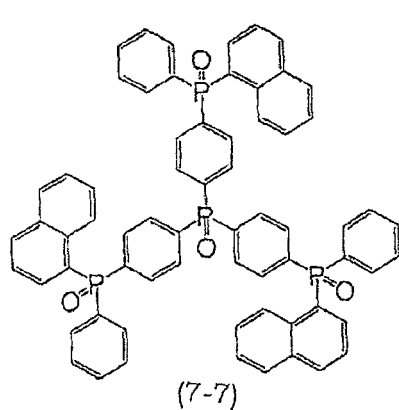
(6-4)



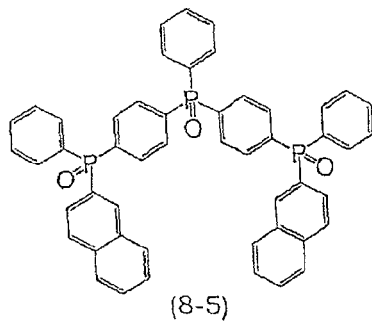
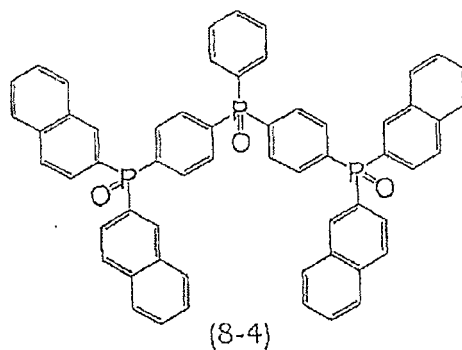
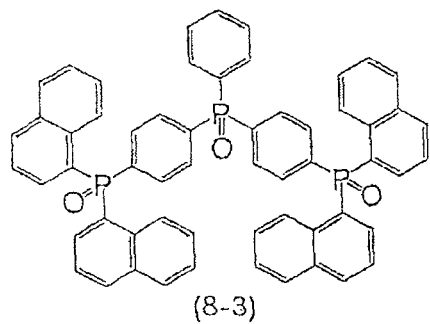
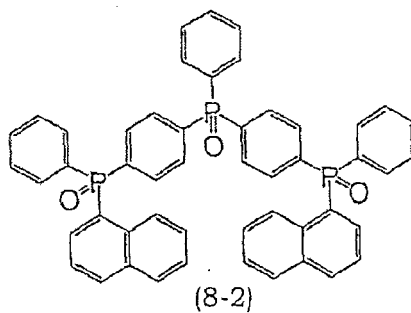
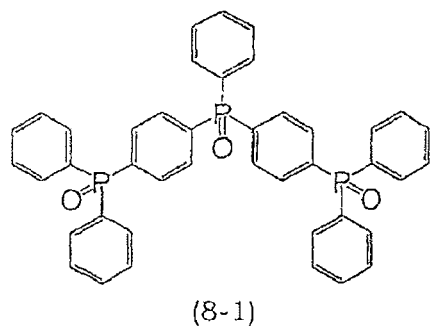
(6-5)

由子式(7)所表示的含磷有机化合物的具体的例子包括下列化合物:

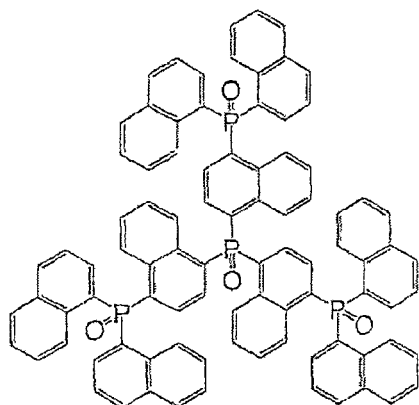




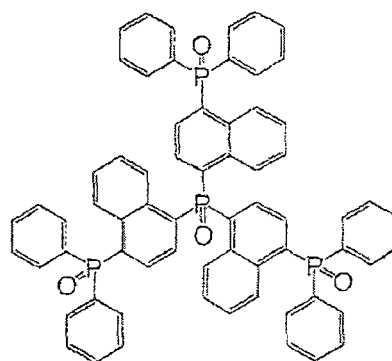
由式 (8) 所表示的含磷有机化合物的具体的例子包括下列化合物:



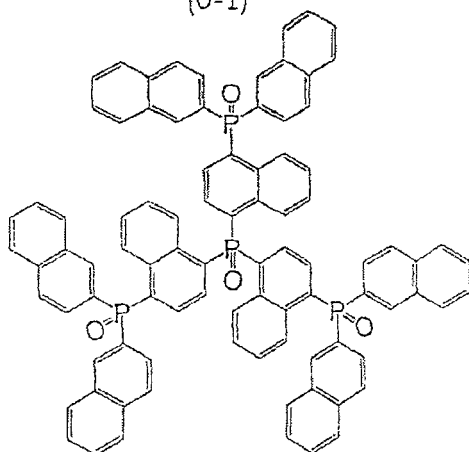
除了上述化合物以外的含磷有机化合物的具体的例子包括下列化合物:



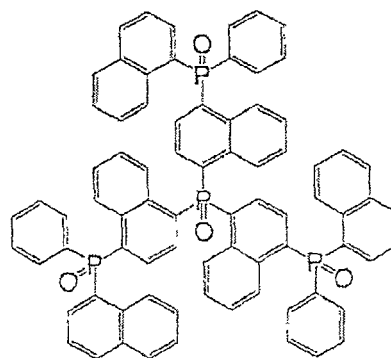
(0-1)



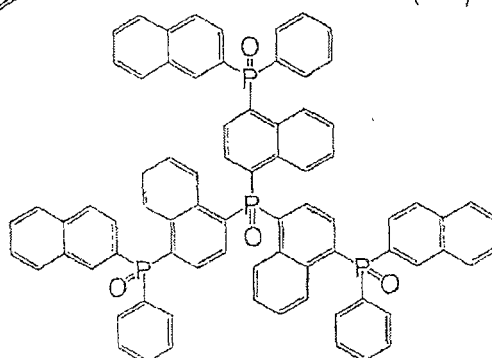
(0-2)



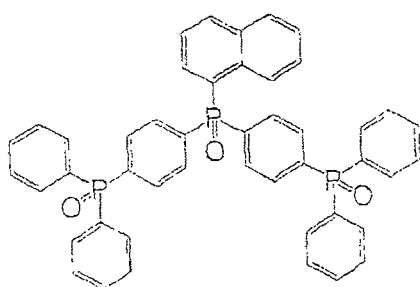
(0-3)



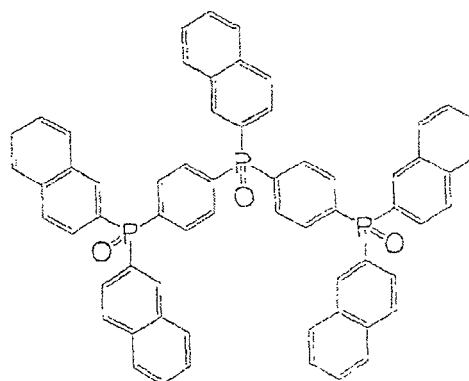
(0-4)



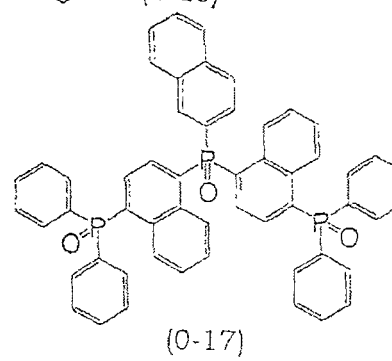
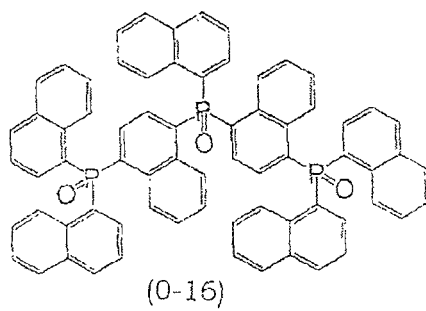
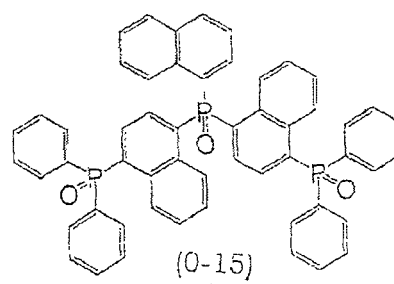
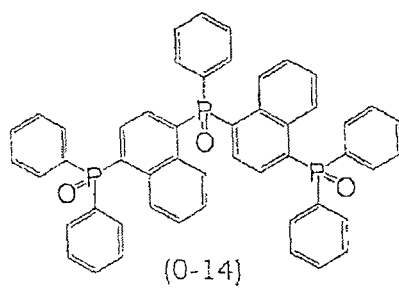
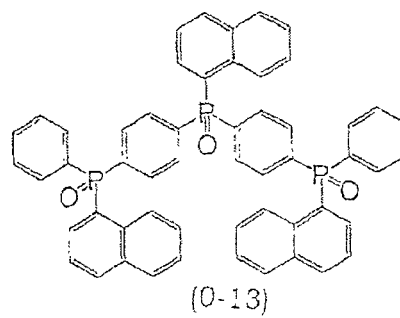
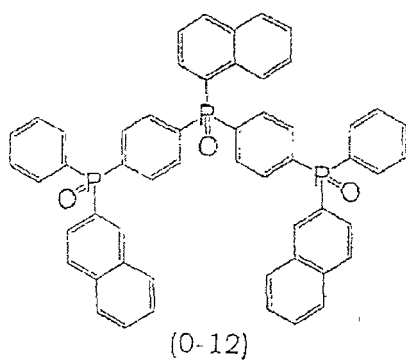
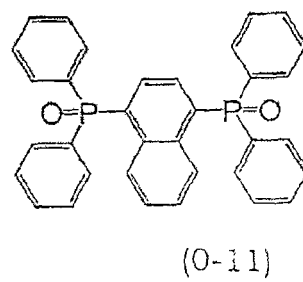
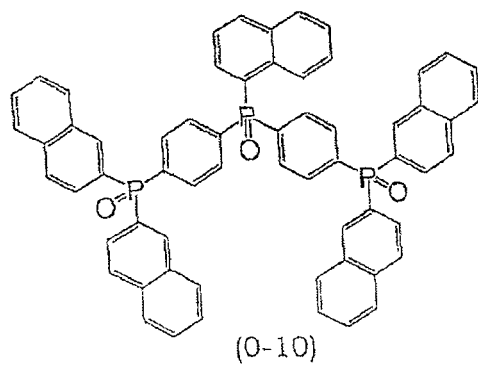
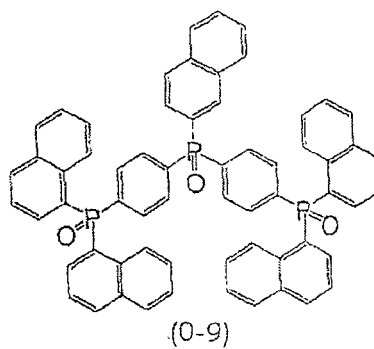
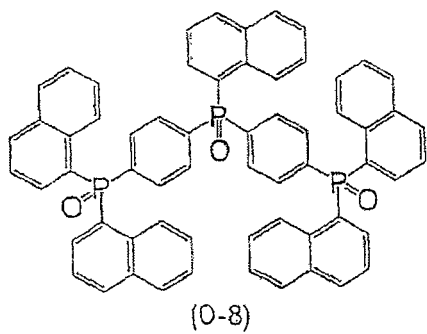
(0-5)



(0-6)

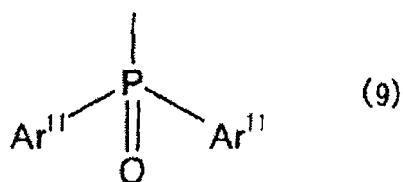


(0-7)

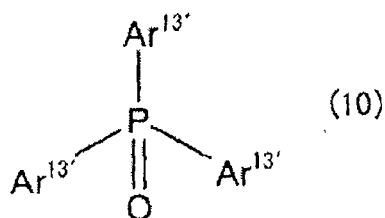


但是，上述具体的例子只是为了描述的目的，本发明的含磷有机化合物不限于此。

本发明的含磷有机化合物优选具有由二芳基氧磷骨架所表示的至少三部分结构，该二芳基氧磷骨架由式（9）或式（10）所表示：



其中， Ar^{11} 具有与通式（4）中所定义的相同的意思；



其中， $\text{Ar}^{13'}$ 相同或彼此不同，为苯基或联苯基，或者为连接到式（9）上的亚苯基或亚联苯基。

具有所述至少三部分结构的含磷有机化合物作为有机场致发光元件的电子输送层材料具有良好的电子输送效果。

本发明的含磷有机化合物可以通过公知的方法合成。

本发明的含磷有机化合物可以通过在缩合催化剂和碱存在下，将通式（4）的化合物（化合物4）与式 Ar^{12} 的化合物或通式（5）的化合物（化合物5）在溶剂中缩合而制得。

例如，相对于一摩尔化合物 Ar^{12} ，用于制备子式（6）的化合物（ $n=2$ ）的化合物4的用量为约2.0-4.5摩尔。

相对于一摩尔化合物 Ar^{12} ，用于制备子式（6）的化合物（ $n=3$ ）的化合物4的用量为约3.0-7.5摩尔。

相对于一摩尔化合物5，用于制备子式（7）的化合物的化合物4的用量为约3.0-7.5摩尔。

相对于一摩尔化合物 5，用于制备子式 (8) 的化合物的化合物 4 的用量为约 2.0-4.5 摩尔。

上述溶剂的例子包括二甲基亚砷 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF)、二氧杂环乙烷、吡啶、苯、甲苯、二甲苯等，考虑到收率，优选为 DMSO。

上述缩合催化剂的例子包括醋酸钯 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、醋酸镍 ($\text{Ni}(\text{OAc})_2$) 以及铂族元素与二膦基烷烃 (bisphosphinoalkane) 的复合化合物如 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -1,3-双(二苯基膦)丙烷[dppp]、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -1,2-双(二苯基膦)乙烷[dppb]、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -1,4-双(二苯基膦)丁烷[dppb]、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -dppe 和 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -dppp。在这些缩合催化剂中，考虑到收率，优选 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -dppp 和 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -dppb。

相对于一摩尔化合物 4，催化剂的用量为约 0.005-0.1 摩尔。

所述碱的作用是俘获由缩合产生的卤化氢。

碱的例子包括三烷基胺如三乙胺、三丙胺和三丁胺；脂肪族季胺如 N-乙基二异丙胺[edpa]；和芳香季胺如吡啶和 N,N'-二甲胺吡啶[DMAP]。在这些碱中，考虑到沸点，优选 edpa 和 DMAP。

碱的用量为足以俘获理论生成量的卤化氢的量。即，相对于一摩尔化合物 4，为 1.0-1.2 摩尔。

根据本发明，缩合反应的反应温度优选为 60-180°C，更优选为 80-130°C。

反应时间视条件如反应温度而定，一般情况下，反应时间为 1-48 小时就足够了。

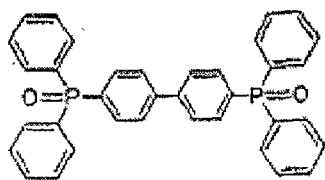
反应后，目标化合物通过常规的方法从得到的反应液中分离出来。例如，用氯仿/蒸馏水从反应液中萃取出目标化合物，然后将氯仿相分离并浓缩。得到的目标化合物可以进一步纯化。例如，将残余的粘性液体溶于少量氯仿中，并使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，

将目标化合物重结晶，并通过真空升华而进一步纯化。

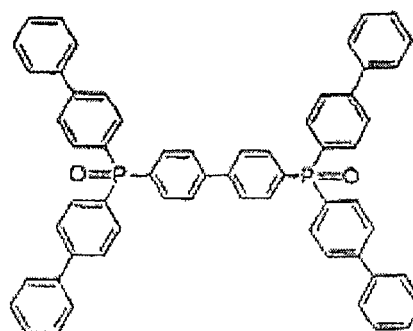
由此获得的含磷有机化合物可以用作有机场致发光元件的电子输送材料。

在本发明的含磷有机化合物的上述例子中，优选下列化合物作为有机场致发光元件的电子输送材料：

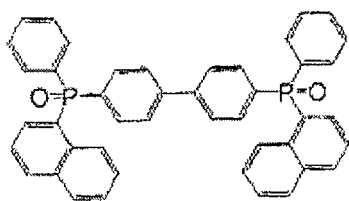
子式 (6) 的化合物：



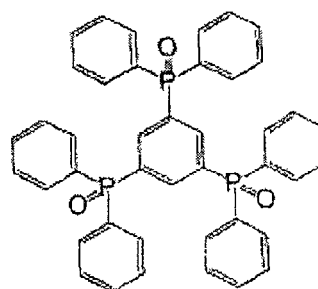
(A)



(B)

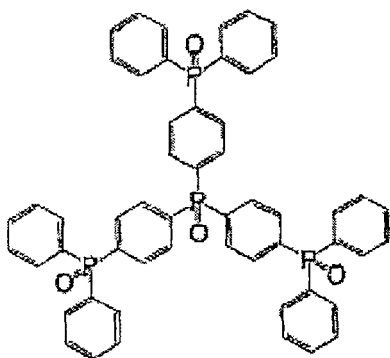


(C)

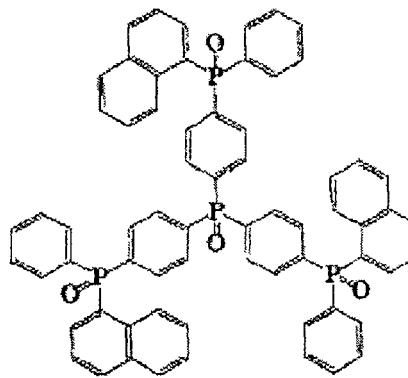


(D)

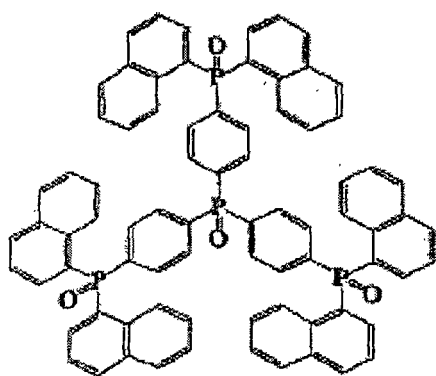
子式 (7) 的化合物：



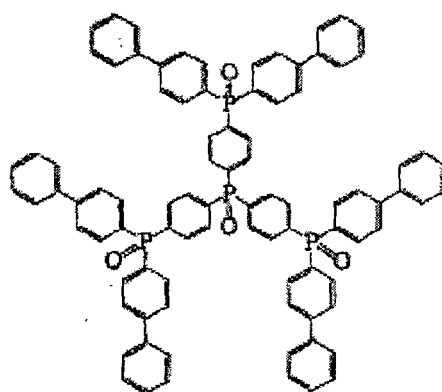
(E)



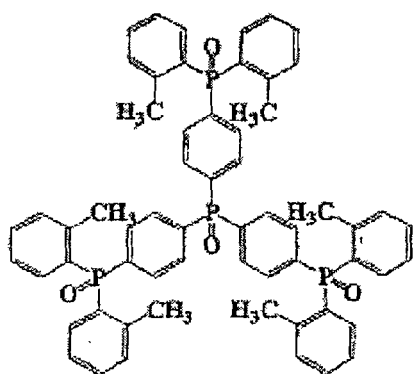
(F)



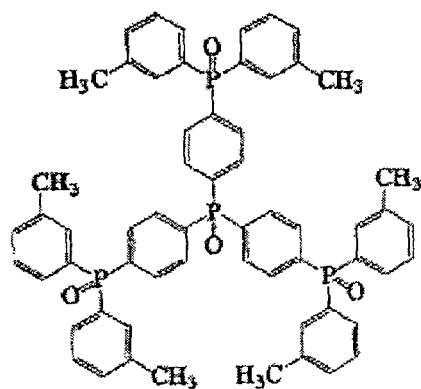
(G)



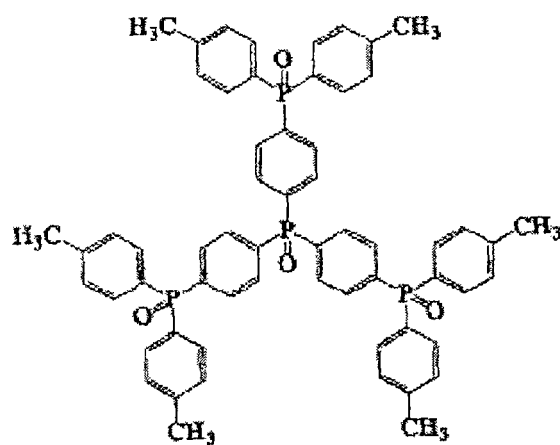
(H)



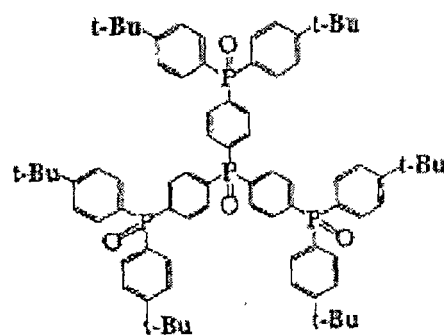
(I)



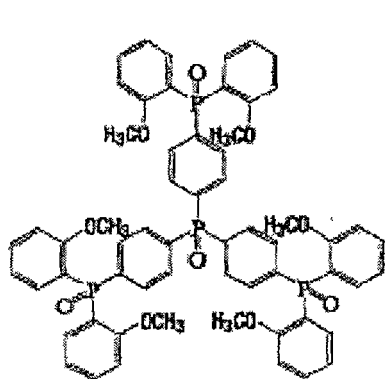
(J)



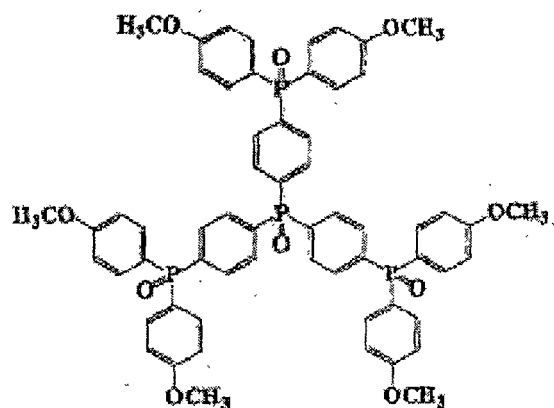
(K)



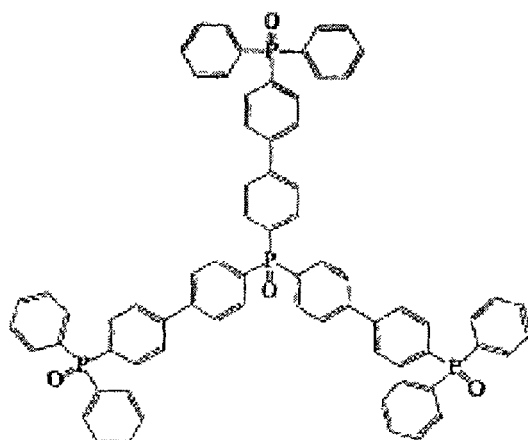
(L)



(M)

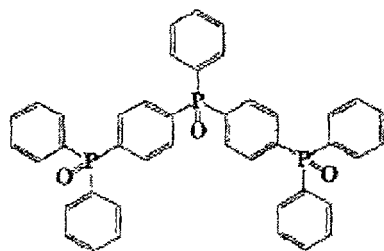


(N)



(O)

子式 (8) 的化合物:



(P)

本发明的含磷有机化合物被认为具有与常规使用的有机半导体相同的性质，并且有望应用于设备。本发明的化合物有望应用的设备的例子包括有机光接收器、有机薄膜激光器、有机太阳能电池、有机场效应晶体管、有机易失性存储器 (organic volatile memory)、有机非易失性存储器、抗静电剂等。这些设备有望应用的产品的例子包括用于液晶显示器的 TFT 基材、有机

EL 的 TFT 基材、有机集成电路、复印机、传真机、移动电话、非接触性 IC 卡和标签、个人电脑等。

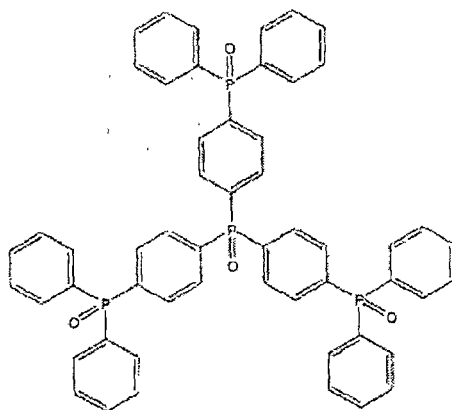
本发明的含磷有机化合物具有由二芳基氧磷骨架所表示的部分结构，在本说明书中也称为“三芳基氧磷化合物”。

下面将以实施例的方式描述本发明。但是不能认为本发明由这些实施例所限制。

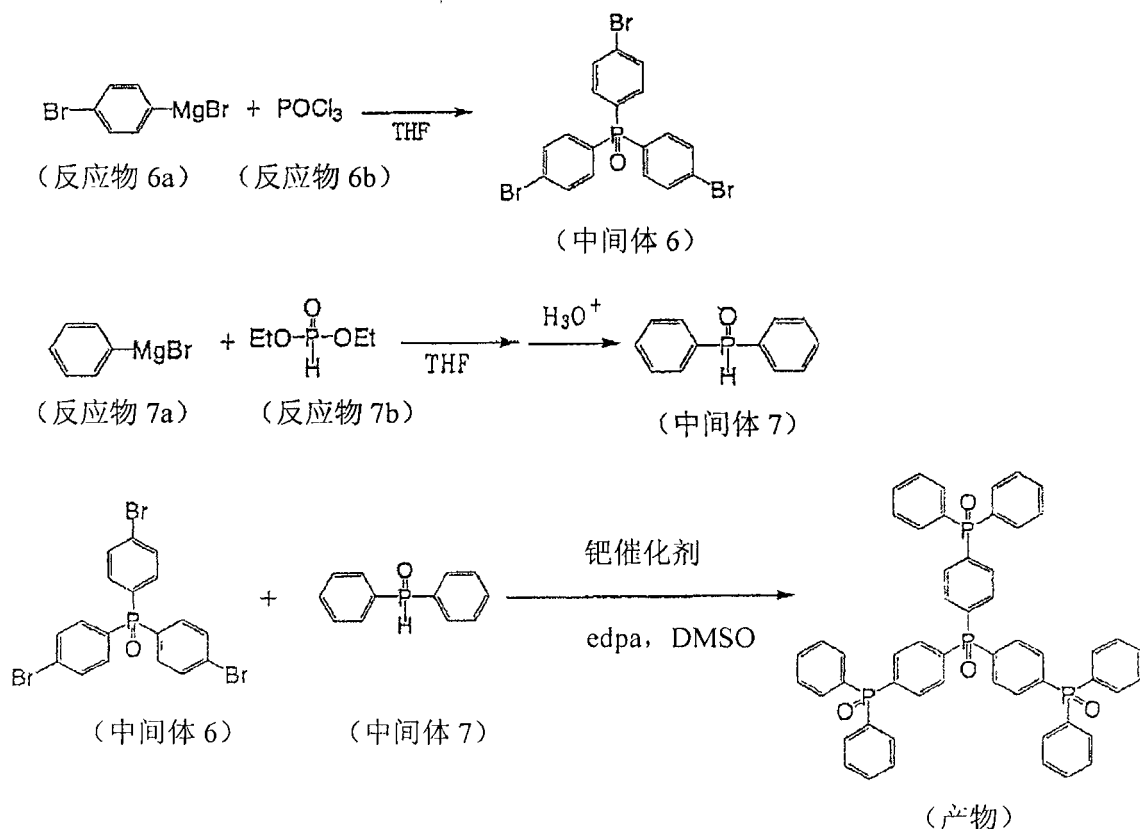
实施例 1

(1) 4,4',4''-三(二苯基氧磷基)-三苯基氧磷（也称为“TPPO-Burst”）的合成

在实施例中，合成由下式所表示的 TPPO-Burst。



TPPO-Burst (产物) 根据如下的反应式而合成。首先合成三苯基氧磷 (中间体 6) 和二苯基氧磷 (中间体 7)，然后由中间体 6 和中间体 7 合成 TPPO-Burst。



(1-1) 三苯基氧膦 (中间体 6) 的合成

在氮气气氛中，将 26.0 克 (110 毫摩) 1,4-二溴苯的无水 THF 溶液滴到 2.40 克 (98.8 毫摩) 镁金属片上，以制备格氏试剂 (反应物 6a)。向该溶液中缓慢地逐滴加入 4.6 克 (30 毫摩) 氯化磷 (反应物 6b) 的无水 THF 溶液。向该溶液中逐滴加入 17 毫升盐酸溶液 (浓度 36%)。用氯仿/蒸馏水从该溶液中萃取出目标化合物，然后将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将残余的粘性液体溶于少量氯仿中，并使用硅胶作为填充物对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，进一步将目标化合物重结晶。得到的晶体进行快原子轰击 (fast atom bombardment, FAB) 质量分析 (mass analysis)，从而确定 (分子量) = 515、(分子量) + 2 = 517、(分子量) + 4 = 519，并且确定得到的晶体为目标中间体 6 (5.21 克 (10.1 毫摩)，收率 34%)。

(1-2) 二苯基氧膦 (中间体 7) 的合成

在氮气气氛中，将 17.2 克 (110 毫摩) 溴苯的无水 THF 溶液滴到 2.4 克

(98.8 毫摩) 镁金属片上, 同时冷却该溶液以防止溶剂回流, 以制备格氏试剂 (反应物 7a)。向该溶液中缓慢地逐滴加入 5.18 克 (37.5 毫摩) 亚磷酸二乙酯 (反应物 7b) 的无水 THF 溶液。滴加完毕后, 将得到的溶液搅拌过夜。向该溶液中逐滴加入 1 摩尔/升盐酸。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取出目标化合物, 然后将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将残余的粘性液体溶于少量氯仿中, 并使用硅胶作为填充物对得到的溶液进行柱色谱, 以分离目标化合物。分离后, 进一步将目标化合物重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析, 从而确定 (分子量) +1=203, 并且确定得到的晶体为目标中间体 7 (3.57 克 (17.7 毫摩), 收率 47%)。

(1-3) 作为中间体 6 和中间体 7 的产物的 TPPO-Burst 的合成

在 93.3 毫克 (0.416 毫摩) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、257 毫克 (0.623 毫摩) dppp 和 3.7 毫升 edpa 的存在下, 在 100°C 下, 将 2.55 克 (12.6 毫摩) 中间体 7 与 1.06 克 (2.05 毫摩) 作为中间体 6 的三苯基氧膦在 20 毫升作为溶剂的 DMSO 中进行反应。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取出目标化合物并浓缩。将残余的粘性液体溶于少量氯仿中, 并使用硅胶作为填充物对得到的溶液进行柱色谱, 以分离目标化合物。分离后, 将目标化合物重结晶, 并通过在 2×10^{-4} 帕的真空度下升华而进一步纯化。得到的晶体进行 FAB 质量分析, 从而确定 (分子量) = 879, 并且确定得到的晶体为目标 TPPO-Burst (1.39 克 (1.58 毫摩), 收率 77%, 熔融温度 (T_m): 399°C, 玻璃化转变温度 (T_g): 149°C)。

(2) TPPO-Burst 的性质

(2-1) 电离电位和带隙

TPPO-Burst 的电离电位使用由 RIKENKEIKI Co., Ltd. 制造的紫外线电子分光光度计 (ultraviolet-ray electron spectrometer) (AC-2) 进行测定, 由于直到测定限值 (measurement limit) 6.8 电子伏特 (eV) 也没有检测到阈值, 因此发现电离电位超过 6.8 电子伏特。带隙为 3.96 电子伏特。因此, 注意到

与常规用作电子输送材料、空穴阻隔材料和激子约束材料（exciton-confining material）的浴铜灵的电离电位和带隙（浴铜灵的电离电位：6.8 电子伏特，带隙：3.7 电子伏特）相比，TPPO-Burst 的电离电位更高、带隙更大。这表明 TPPO-Burst 具有很高的阻隔空穴的能力和很好的约束激子的作用，并且有希望作为磷光性元件的空穴阻隔材料和激子约束材料。

（2-2）玻璃化转变温度

所得的 TPPO-Burst 的 T_g 根据差热分析使用由 Seiko Instruments & Electronics Ltd.制造的 DSC-6200 进行测定，发现高达 149℃。149℃的 T_g 高于常规用作空穴输送材料的 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(TPD)的 T_g (63℃)。这表明 TPPO-Burst 具有良好的耐热性。

（3）使用 TPPO-Burst 的有机场致发光元件的制造

图 1 为本发明实施例 1 的有机场致发光元件的示意图。实施例 1 的元件使用 TPPO-Burst 作为电子输送材料而制得。下面为该元件的详细构造（见图 1）。

透明电极（ITO）/空穴输送和发光层（POF）/电子输送层（TPPO-Burst）/阴极（MgAg）

具有铟锡氧化物（ITO）透明电极（100 纳米）的玻璃基材依次用碱性洗涤剂、蒸馏水、丙酮、异丙醇（IPA）各超声清洗两次，并干燥。

将作为导电聚合物的聚（二辛基芴）（POF）溶于二氯甲烷中，制得 POF 含量为 10 毫克/毫升二氯甲烷的溶液。将该溶液滴到 IOT 电极上并以 4000 转/分钟旋转涂布 30 秒，形成空穴输送和发光层 2。得到的 POF 膜的厚度为 50 纳米。

接着，将作为电子输送材料的 TPPO-Burst 溶于甲醇中，制得 TPPO-Burst 含量为 16 毫克/毫升甲醇的溶液。将该溶液滴到 POF 空穴输送和发光层上并以 4000 转/分钟旋转涂布 30 秒，形成电子输送层 3。下面的空穴输送和发光

层在旋转涂布前后厚度没有变化，没有受到损坏。得到的电子输送层的厚度为 50 纳米。

将 Mg 和 Ag 共沉积到电子输送层上，形成阴极 4 (Mg: Ag=10: 1)。MgAg 电极的厚度为 100 纳米。

(4) 对比例 1 的有机场致发光元件的制造

图 2 为对比例 1 的有机场致发光元件的示意图。图 2 所示的对比例 1 的元件使用与得到实施例 1 的元件相同的方法制造，不同的是，没有在空穴输送和发光层上形成电子输送层。但是，在对比例 1 中，将 POF 作为导电聚合物以 16 毫克/毫升溶于二氯甲烷中，制得旋转涂布液，旋转涂布后的 POF 膜的厚度为 100 纳米。

(5) 有机场致发光元件的电压-亮度特性和电流-亮度特性

将电压施加到实施例 1 和对比例 1 的各元件上，以评价它们的电压-亮度特性和电流-亮度特性。

图 3 为表示实施例 1 和对比例 1 的元件的电压-亮度关系的特征示意图。

图 4 为表示实施例 1 和对比例 1 的元件的电流-亮度关系的特征示意图。

从图 3 所示的电压-亮度特性可以看出，可能是通过促进来自 MgAg 电极的电子的注入，使用 TPPO-Burst 作为电子输送材料显著降低了驱动电压。

从图 4 所示的电流-亮度特性也可以看出，可能是通过 TPPO-Burst 的激子约束作用改善电子与空穴之间的注入平衡，使用 TPPO-Burst 作为电子输送材料显著改善了与电流有关的元件亮度。

(实施例 2)

(1) 具有空穴注入层的有机场致发光元件的制造

图 5 为本发明实施例 2 的有机场致发光元件的示意图。

图 5 所示的实施例 2 的元件使用与得到实施例 1 的元件相同的方法制造，

不同的是，空穴注入层 5 在透明电极与空穴输送和发光层之间形成。下面为实施例 2 的有机场致发光元件的详细构造。

透明电极 (ITO) /空穴注入层 (PEDT/PSS) /空穴输送和发光层 (POF) /电子输送层 (TPPO-Burst) /阴极 (MgAg)

由 Bayer AG 制造的聚乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸 (PEDT/PSS) 水溶液用作空穴注入材料。将该溶液滴到透明电极上并以 1000 转/分钟旋转涂布 180 秒，形成空穴注入层 5。而且，如在实施例 1 中一样，依次将空穴输送和发光层、电子输送层和阴极层合，制得该元件。在空穴输送和发光层上进行旋转涂布而层合电子输送层前后，空穴输送和发光层及空穴注入层的厚度没有变化，并且没有受到损坏。这归因于作为空穴注入层材料的 POF 和作为发光层材料的 PEDT/PSS 不溶于醇（在该实施例中为甲醇）。

(2) 对比例 2 的有机场致发光元件的制造

图 6 为对比例 2 的有机场致发光元件的示意图。

图 6 所示的对比例 2 的元件使用与得到实施例 1 的元件相同的方法制造，不同的是，在空穴输送和发光层 2 上没有形成电子输送层。

(3) 有机场致发光元件的电压-亮度特性和电流-亮度特性

将电压施加到实施例 2 和对比例 2 的各元件上，以评价它们的电压-亮度特性和电流-亮度特性。

图 7 为表示实施例 2 和对比例 2 的元件的电压-亮度关系的特征示意图。

图 8 为表示实施例 2 和对比例 2 的元件的电流-亮度关系的特征示意图。

从图 7 所示的电压-亮度特性可以看出，使用 TPPO-Burst 作为电子输送材料降低了驱动电压。从图 8 所示的电流-亮度特性也可以看出，与实施例 1 的没有空穴注入层的元件不同（见图 4），实施例 2 和对比例 2 的具有 PEDT/PSS 空穴注入层的元件的电流-亮度特性没有经历不稳定，可能是因为 PEDT/PSS 空穴注入层增加了有机化合物层的总厚度，因此避免了透明电极

(阳极)与背电极之间的接触和电连续(electrical continuity)。

(4) 有机场致发光元件的电压与场致发光效率特性

评价实施例2和对比例2的元件的电压与场致发光效率特性。图9为表示实施例2和对比例2的元件的电压与场致发光效率之间的关系的关系的特征示意图。

如图9所示, TPPO-Burst 电子输送层的层合将 EL 效率提高了大约5倍。

(实施例3)

(1) 有机场致发光元件的制造

实施例3的有机场致发光元件使用与得到图2所示的实施例2的元件相同的方法制造,不同的是,使用聚乙烯基咔唑(PVK)和三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)_3)作为空穴输送和发光层材料。下面为该元件的详细构造。

透明电极(ITO)/空穴注入层(PEDT/PSS)/空穴输送和发光层(PVK: Ir(ppy)_3)/电子输送层(TPPO-Burst)/阴极(MgAg)

空穴输送和发光层如下形成:

首先将预定量的PVK加入瓶(vial)中,接着将相对于100重量份PVK的10重量份 Ir(ppy)_3 加入其中。之后,将PVK和 Ir(ppy)_3 溶于1毫升作为溶剂的THF中,制得PVK含量为14毫克/毫升THF溶剂的溶液。将该溶液滴到空穴注入层上并以4000转/分钟旋转涂布30秒,形成空穴输送和发光层。空穴输送和发光层的厚度为60纳米。

与在实施例2中一样,将电子输送层和阴极依次层合,得到该元件。但是,电子输送层的厚度为60纳米。与在实施例2中一样,在空穴输送和发光层上进行旋转涂布而层合电子输送层前后,空穴输送和发光层及空穴注入层的厚度没有变化,并且没有受到损坏。

TPPO-Burst 膜由湿法和干法形成，它们的表面算术平均粗糙度 (Ra) 如下测定。使用甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇和 2-甲基-2-丙醇作为溶剂溶解 TPPO-Burst。将每种溶液中 TPPO-Burst 的含量为 16 毫克/毫升溶剂以 4000 转/分钟旋转涂布 30 秒，形成薄膜。部分得到的薄膜在室温下干燥，其余的在 105℃ 下干燥 1 小时。此外，作为对比，由真空沉积法形成 TPPO-Burst 薄膜。通过 Seiko Instruments Inc. 制造的扫描探针显微镜 (SPI4000N) 和原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面状况，并使用作为表面状况指标的算术平均粗糙度 (Ra) 定量评价薄膜的表面状况。

假定薄膜的表面状况受它们下面的基材的影响，制备了两类基材：石英基材和包括透明电极 (ITO) /空穴注入层 (PEDT/PSS) /空穴输送和发光层 (PVK: Ir(ppy)₃) 的基材。包括透明电极 (ITO) /空穴输送层 (PEDT/PSS) /空穴输送和发光层 (PVK: Ir(ppy)₃) 的基材各自如下制备。制备使用由 Bayer AG 制造的聚乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸 (PEDT/PSS) 水溶液作为空穴注入材料。将该溶液滴到透明电极上并以 1000 转/分钟旋转涂布 180 秒，形成空穴注入层 (PEDT/PSS)。此后，如下形成空穴输送和发光层。首先将预定量的 PVK 加入瓶中，接着将相对于 100 重量份 PVK 的 10 重量份 Ir(ppy)₃ 加入其中。之后，将 PVK 和 Ir(ppy)₃ 溶于 1 毫升作为溶剂的 THF 中，制得 PVK 含量为 14 毫克/毫升 THF 溶剂的溶液。将该溶液滴到空穴注入层上并以 4000 转/分钟旋转涂布 30 秒，形成空穴输送和发光层。

下列表显示了得到的算术平均粗糙度 (Ra)，以及干燥条件、下面的基材和溶解 TPPO-Burst 的溶剂。

表 1

干燥条件	下面的基材	溶解 TPPO-Burst 的溶剂	算术平均粗糙度*1 (单位: 纳米)
没有加热干燥	石英基材	甲醇	0.35
没有加热干燥	石英基材	乙醇	0.27
没有加热干燥	石英基材	2-丙醇	0.39
没有加热干燥	石英基材	1-丙醇	0.35
没有加热干燥	石英基材	1-丁醇	0.37
没有加热干燥	石英基材	2-丁醇	0.40
没有加热干燥	石英基材	2-甲基-1-丙醇	0.39
没有加热干燥	石英基材	2-甲基-2-丙醇	0.34
105℃, 1 小时	石英基材	甲醇	0.65
105℃, 1 小时	石英基材	乙醇	0.79
105℃, 1 小时	石英基材	2-丙醇	0.43
105℃, 1 小时	石英基材	1-丙醇	0.55
105℃, 1 小时	石英基材	1-丁醇	0.64
105℃, 1 小时	石英基材	2-丁醇	0.61
105℃, 1 小时	石英基材	2-甲基-1-丙醇	0.45
105℃, 1 小时	石英基材	2-甲基-2-丙醇	0.46
-	石英基材	膜通过真空沉积制得	0.33

*1: 在与扫描方向平行的线上大约 15 纳米的长度上计算的

表 2

干燥条件	下面的基材	溶解 TPPO-Burst 的溶剂	算术平均粗糙度*1 (单位: 纳米)
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	甲醇	9.00
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	乙醇	0.20
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-丙醇	0.57
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	1-丙醇	0.43
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	1-丁醇	0.52
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-丁醇	0.53
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-甲基-1-丙醇	0.58
没有加热干燥	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-甲基-2-丙醇	0.64
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	甲醇	9.18
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	乙醇	0.18
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-丙醇	0.28
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	1-丙醇	0.34
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	1-丁醇	0.52
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-丁醇	0.47
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-甲基-1-丙醇	0.46
105℃, 1 小时	ITO/PEDOT/PVK:Ir(ppy) ₃	2-甲基-2-丙醇	0.52

*1: 在与扫描方向平行的线上大约 15 纳米的长度上计算的

下表中表示了下面的基材材料的性质。

表 3

方法/材料	干燥条件	下面的基材	溶解材料的溶剂	算术平均粗糙度*1 (单位: 纳米)
旋转涂布法/ (PEDT-PSS)	105°C, 1 小时	IOT 玻璃	水	1.05
旋转涂布法/ (PVK: Ir(ppy) ₃)	105°C, 1 小时	(IOT)/(PEDT-PSS)	THF	0.55

*1: 在与扫描方向平行的线上大约 15 纳米的长度上计算的

如表 1 所示, 通过在石英基材上旋转涂布 TPPO-Burst 醇溶液而形成的薄膜的表面的算术平均粗糙度 Ra 为 1 纳米或更小, 表明这些膜的表面平滑度足以允许制造有机场致发光元件。

表 2 示出了通过在实际用作有机场致发光元件的空穴输送和发光层的 PVK:Ir(ppy)₃ 导电聚合物膜上旋转涂布 TPPO-Burst 醇溶液而形成的薄膜的表面的算术平均粗糙度 Ra。注意到 Ra 为 10 纳米或更小, 表明薄膜的表面平滑度足以允许制造有机场致发光元件。还注意到通过旋转涂布甲醇溶液而形成的薄膜的表面的 Ra 为约 9 纳米, 而通过旋转涂布其它溶剂的溶液而形成的其它薄膜的表面的 Ra 为 0.7 纳米或更小, 大约小了一个数量级。这表明除了甲醇以外的溶剂比甲醇更适于旋转涂布。

(3) 对比例 3 的有机场致发光元件的制造

按照与用于获得实施例 3 的元件相同的方法制造对比例 3 的元件, 不同的是, 没有在空穴输送和发光层上形成电子输送层。需要注意的是, 通过将用于实施例 3 相同的 PVK:Ir(ppy)₃ 的 THF 溶液以 2000 转/分钟旋转涂布 30 秒而在空穴注入层上形成空穴输送和发光层。空穴输送和发光层的厚度为 90 纳米。

(4) 有机场致发光元件的电压-亮度特性和电流-亮度特性

将电压施加到实施例 3 和对比例 3 的各元件上, 以评价它们的电压-亮度特性和电流-亮度特性。

图 10 为表示实施例 3 和对比例 3 的元件的电压-亮度关系的特征示意图。

图 11 为表示实施例 3 和对比例 3 的元件的电流-亮度关系的特征示意图。

从图 10 所示的电压-亮度特性可以看出, 使用 TPPO-Burst 作为电子输送材料将驱动电压降低了约 6 伏。从图 11 所示的电流-亮度特性还可以看出, 使用 TPPO-Burst 提高了与电流有关的元件亮度。

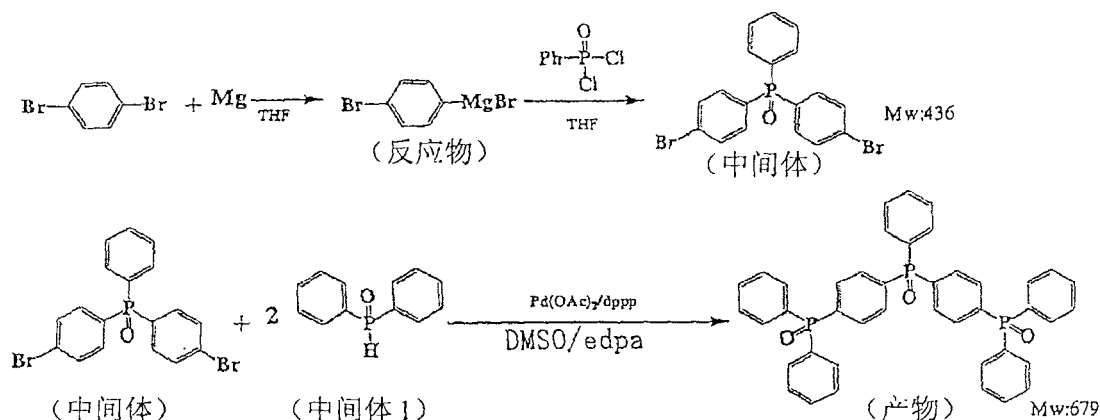
(5) 有机场致发光元件的电压对场致发光效率特性

评价实施例 3 和对比例 3 的元件的电压对场致发光效率的特性。图 12 为表示实施例 3 和对比例 3 的元件的电压与场致发光效率的关系的特征示意图。

如图 12 所示, 作为电子输送层的 TPPO-Burst 的层合将场致发光效率提高了约 3.8 倍。

(实施例 4) 4,4'-双(二苯基氧磷基)三苯基氧磷[TPPO-Trimer]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-Trimer。首先, 合成氧磷(中间体), 然后由该中间体合成 TPPO-Trimer。



(中间体的合成)

在氮气气氛中, 将 29.3 克 (124 毫摩) 1,4-二溴苯的无水四氢呋喃 (以下称作 THF) 溶液滴在 2.54 克 (105 毫摩) 镁金属片上, 以制备格氏试剂 (反

应物 7b)。将 6.99 克 (35.9 毫摩) 二氯苯基氧磷的无水二乙醚溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后, 将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 14 毫升盐酸溶液 (浓度为 36%)。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物, 将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中, 使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱, 以分离目标化合物。分离后, 目标化合物用环己烷重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析, 从而确定 (分子量) = 436, (分子量) + 2 = 438, (分子量) + 4 = 440, 得到的晶体为目标中间体 (4.93 克 (11.30 毫摩), 收率 31.6%)。

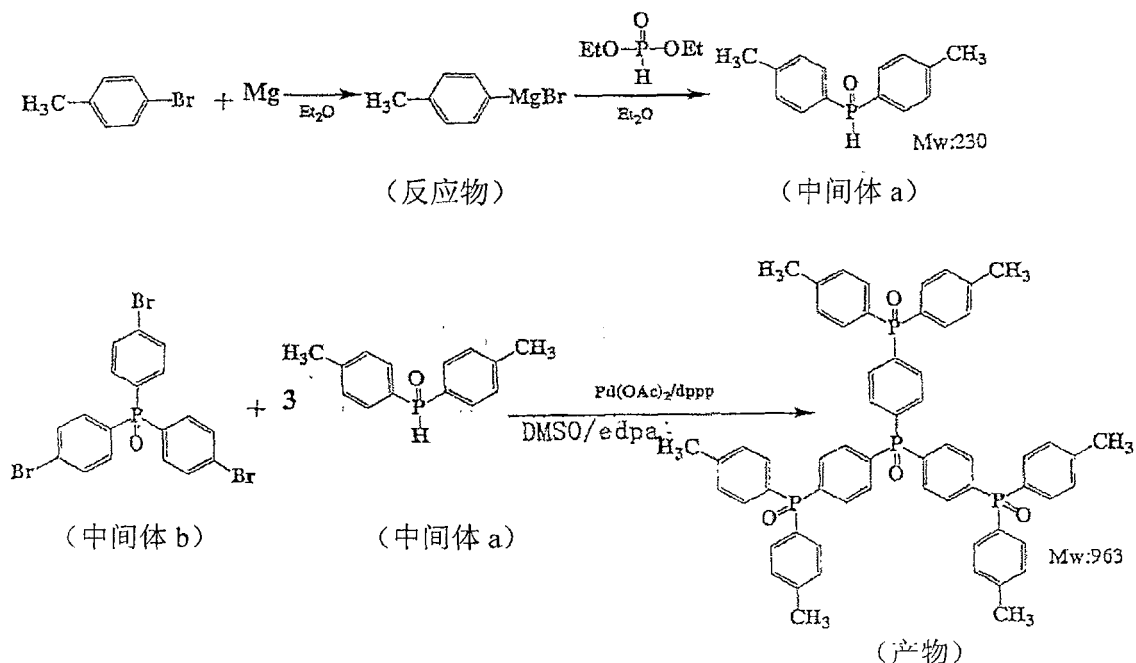
(从中间体的合成)

在 250 毫克 (1.11 摩尔) 醋酸钯 (以下称作 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、688 毫克 (1.67 毫摩) 1,3-双(二苯基膦基)丙烷 (以下称作 dppp) 和 10 毫升 N-乙基二异丙胺 (edpa) 的存在下, 在 100°C 下, 将 2.42 克 (5.55 毫摩) 所述中间体与 4.48 克 (22.1 毫摩) 作为中间体 1 的二苯基氧磷在作为溶剂的 55.6 毫升二甲基亚砷 (以下称作 DMSO) 中反应。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物, 将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中, 使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱, 以分离目标化合物。分离后, 将目标化合物用环己烷重结晶, 并在 330-340°C 下真空升华, 以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析, 从而确定 (分子量) = 679, 得到的晶体为目标 TPPO-Trimer (2.12 克 (3.12 毫摩), 收率 56%, T_m : 346°C, T_g : 105°C)。

(实施例 5)

4,4',4''-三 (二对甲苯基氧磷基)三苯基氧磷[TPPO-(p-CH₃)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-(p-CH₃)Burst。首先, 合成二对甲苯基氧磷 (中间体 a), 然后由该中间体 a 和中间体 b 合成 TPPO-(p-CH₃)Burst。



(中间体 a 的合成)

在氮气气氛中，将 25 克 (145.9 毫摩) 对溴甲苯的无水二乙醚溶液滴在 3.0 克 (123.5 毫摩) 镁金属片上，以制备格氏试剂 (反应物)。将 8.64 克 (62.59 毫摩) 亚磷酸二乙酯的无水二乙醚溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后，将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 14 毫升盐酸溶液 (浓度为 36%)。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用环己烷重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定 (分子量) +1=231，得到的晶体为目标中间体 (5.76 克 (25.02 毫摩)，收率 40%)。

(从中间体 a 和 b 的合成)

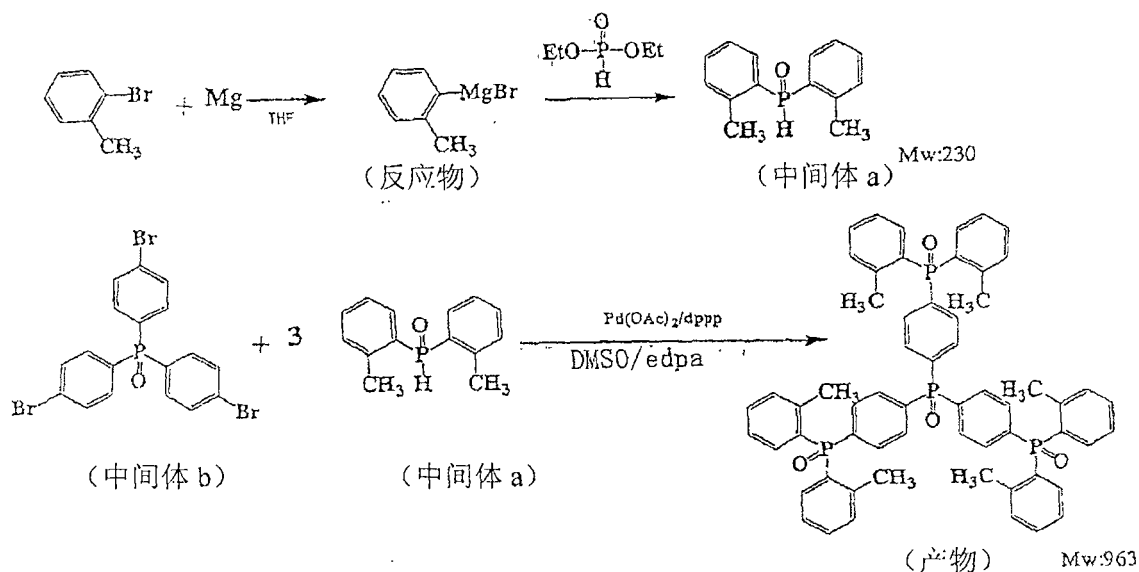
在 93.3 毫克 (0.416 毫摩) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、257 毫克 (0.624 毫摩) dppp 和 3.7 毫升 edpa 的存在下，在 100℃，将 2.88 克 (12.51 毫摩) 所述中间体 a 与 1.07 克 (2.08 毫摩) 作为中间体 b 的三苯基氧磷在作为溶剂的 20.8 毫升 DMSO 中反应。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离

并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用甲醇/甲苯重结晶，以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）=963，得到的晶体为目标 TPPO-(p-CH₃)Burst（1.17 克（1.22 毫摩），收率 59%，T_m: 335°C，T_g: 133°C）。

（实施例 6）

4,4',4''-三(二邻甲苯基氧磷基)三苯基氧磷[TPPO-(o-CH₃)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-(o-CH₃)Burst。首先，合成二邻甲苯基氧磷（中间体 a），然后由该中间体 a 和中间体 b 合成 TPPO-(o-CH₃)Burst。



（中间体 a 的合成）

在氮气气氛中，将 25 克（145.9 毫摩）邻溴甲苯的无水二乙醚溶液滴在 3.0 克（123.5 毫摩）镁金属片上，以制备格氏试剂（反应物）。将 8.64 克（62.59 毫摩）亚磷酸二乙酯的无水二乙醚溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后，将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 14 毫升盐酸溶液（浓度为 36%）。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用

旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用二乙醚重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）+1=231，得到的晶体为目标中间体（6.67 克（29.0 毫摩），收率 46%）。

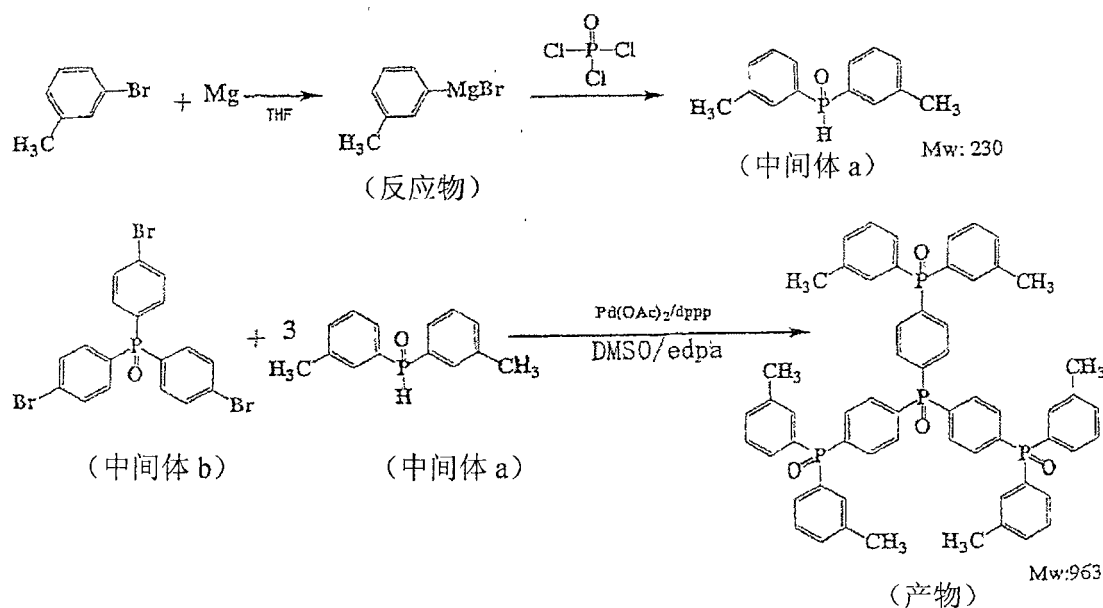
（从中间体 a 和 b 的合成）

在 93.3 毫克（0.416 毫摩） $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、257 毫克（0.624 毫摩）dppp 和 3.7 毫升 edpa 的存在下，在 100°C，将 2.89 克（12.6 毫摩）所述中间体 a 与 1.07 克（2.08 毫摩）作为中间体 b 的三苯基氧膦在作为溶剂的 20.8 毫升 DMSO 中反应。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物重结晶，以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）=963，得到的晶体为目标 TPPO-(o-CH₃)Burst（1.50 克（1.56 毫摩），收率 75%，T_m: 310°C，T_g: 133°C）。

（实施例 7）

4,4',4''-三(二间甲苯基氧膦基)三苯基氧膦[TPPO-(m-CH₃)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-(m-CH₃)Burst。首先，合成二间甲苯基氧膦（中间体 a），然后由该中间体 a 和中间体 b 合成 TPPO-(m-CH₃)Burst。



(中间体 a 的合成)

在氮气气氛中, 将 12.5 克 (72.9 毫摩) 间溴甲苯的无水二乙醚溶液滴在 1.63 克 (67.1 毫摩) 镁金属片上, 以制备格氏试剂 (反应物)。将 5.96 克 (38.90 毫摩) 磷酰氯的无水 THF 溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后, 将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 30 毫升盐酸溶液 (浓度为 36 %)。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物, 将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中, 使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱, 以分离目标化合物。分离后, 将目标化合物用二乙醚重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析, 从而确定 (分子量) +1=231, 得到的晶体为目标中间体 (4.13 克 (17.9 毫摩), 收率 56%)。

(从中间体 a 和 b 的合成)

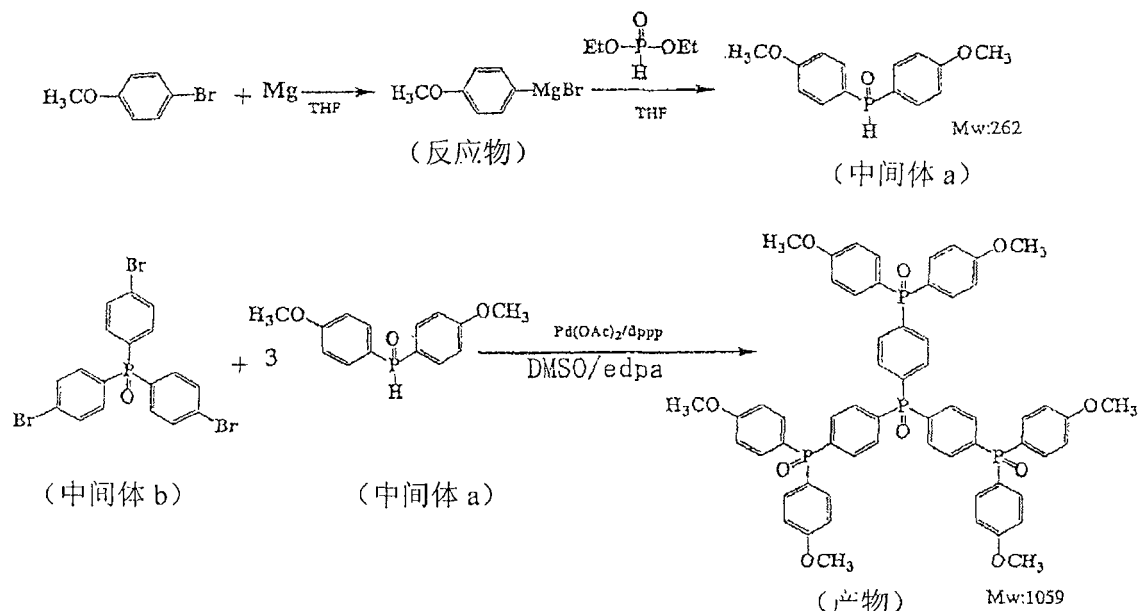
在 93 毫克 (0.42 毫摩) Pd(OAc)₂、260 毫克 (0.63 毫摩) dppp 和 4 毫升 edpa 的存在下, 在 100℃, 将 2.90 克 (12.6 毫摩) 所述中间体 a 与 1.10 克 (2.14 毫摩) 作为中间体 b 的三苯基氧磷在作为溶剂的 21.0 毫升 DMSO 中反应。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物, 将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中, 使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱, 以分离目标化合物。分离后, 将目标化合物用甲醇/甲苯

重结晶，以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）=963，得到的晶体为目标 TPPO-(m-CH₃)Burst（1.32 克（1.37 毫摩），收率 64%）。

（实施例 8）

4,4',4''-三(二(4 甲氧基苯基)氧磷基)三苯基氧磷[TPPO-(p-OCH₃)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-(p-OCH₃)Burst。首先，合成二(4 甲氧基苯基)氧磷，然后由该中间体和中间体 b 合成 TPPO-(p-OCH₃)Burst。



（中间体 a 的合成）

在氮气气氛中，将 25.0 克（134 毫摩）对溴苯甲醚的无水 THF 溶液滴在 2.92 克（120.2 毫摩）镁金属片上，以制备格氏试剂（反应物）。将 8.69 克（60.3 毫摩）亚磷酸二乙酯的无水 THF 溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后，将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 14 毫升盐酸溶液（浓度为 36%）。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为

填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用环己烷重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）+1=263，得到的晶体为目标中间体（8.20 克（31.3 毫摩），收率 52%）。

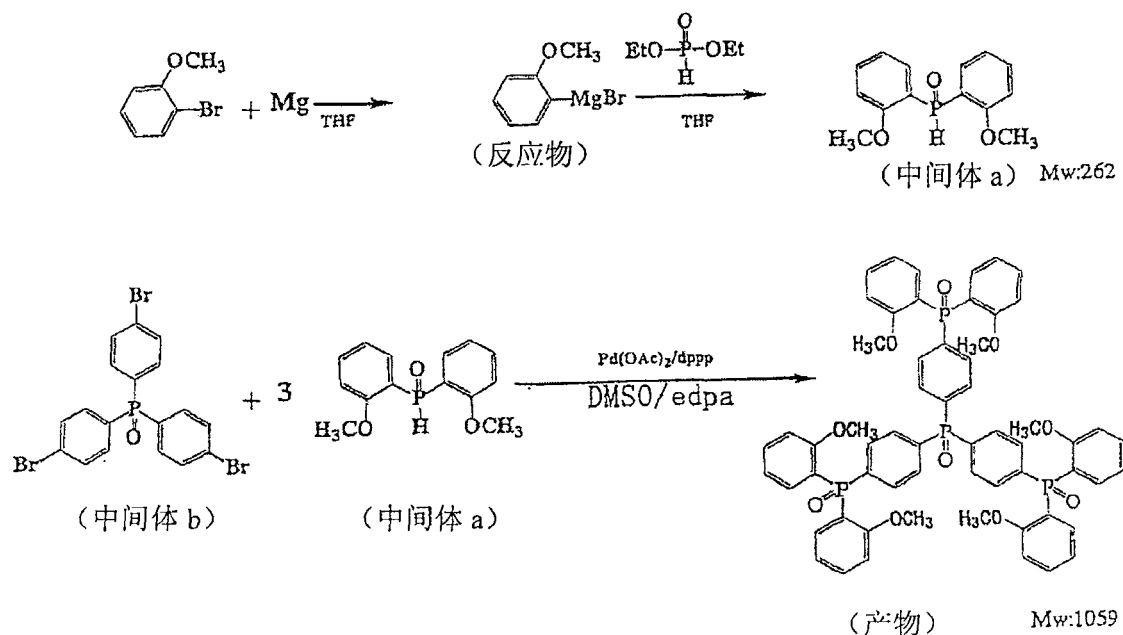
（从中间体 a 和 b 的合成）

在 93.3 毫克（0.624 毫摩） $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、257 毫克（0.416 毫摩）dppp 和 3.7 毫升 edpa 的存在下，在 100°C，将 3.30 克（12.6 毫摩）所述中间体 a 与 1.07 克（2.08 毫摩）作为中间体 b 的三苯基氧磷在作为溶剂的 20.8 毫升 DMSO 中反应。用氯仿/蒸馏水从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用甲醇/甲苯重结晶，以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）=1059，得到的晶体为目标 TPPO-(p-OCH₃)Burst（1.56 克（1.47 毫摩），收率 71%，T_m: 378°C，T_g: 127°C）。

（实施例 9）

4,4',4''-三(二-(2-甲氧基苯基)氧磷基)三苯基氧磷[TPPO-(o-OCH₃)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-(o-OCH₃)Burst。首先，合成二-(2-甲氧基苯基)氧磷（中间体 a），然后由该中间体 a 和中间体 b 合成 TPPO-(o-OCH₃)Burst。



(中间体 a 的合成)

在氮气气氛中，将 12.5 克 (66.8 毫摩) 邻溴苯甲醚的无水 THF 溶液滴在 1.51 克 (62.1 毫摩) 镁金属片上，以制备格氏试剂 (反应物)。将 4.43 克 (32.1 毫摩) 亚磷酸二乙酯的无水 THF 溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后，将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 8 毫升盐酸溶液 (浓度为 36%)。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用环己烷重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定 (分子量) +1 = 263，得到的晶体为目标中间体 (4.38 克 (16.7 毫摩)，收率 52%)。

(从中间体 a 和 b 的合成)

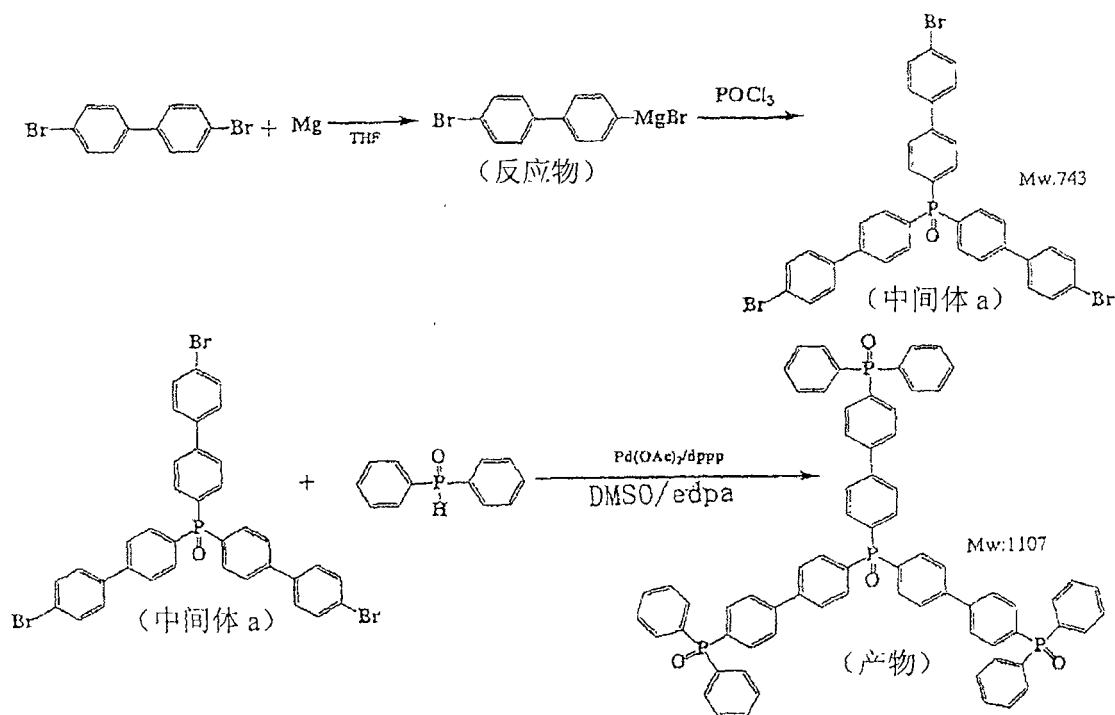
在 57.2 毫克 (0.254 毫摩) Pd(OAc)₂、157 毫克 (0.381 毫摩) dppp 和 2.3 毫升 edpa 的存在下，在 100°C，将 2.00 克 (7.63 毫摩) 所述中间体 a 与作为中间体 b 的 0.655 克 (1.27 毫摩) 三苯基氧磷在作为溶剂的 13.0 毫升 DMSO 中反应。用氯仿/蒸馏水从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填

料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用甲醇/甲苯重结晶，以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定(分子量)=1059,得到的晶体为目标 TPPO-(o-OCH₃)Burst(0.80 克(0.755 毫摩)，收率 56%)。

(实施例 10)

三-(4'-二苯基氧磷基联苯基-4-基)氧磷[TBPO-(DPPO)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TBPO-(DPPO)Burst。首先，合成氧磷（中间体 a），然后由该中间体 a 合成 TBPO-(DPPO)Burst。



(中间体 a 的合成)

在氮气气氛中，将 74.9 克 (240 毫摩) 4,4'-二溴联苯的无水 THF 溶液滴在 4.8 克 (197.5 毫摩) 镁金属片上，以制备格氏试剂 (反应物)。将 10.2 克 (66.6 毫摩) 磷酰氯的无水 THF 溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后，将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 50 毫升盐酸溶液 (浓度为 36%)。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用

旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用环己烷重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定 (分子量) = 743, (分子量) + 2 = 745, (分子量) + 4 = 747, 得到的晶体为目标中间体 (38.1 克 (51.3 毫摩), 收率 77%)。

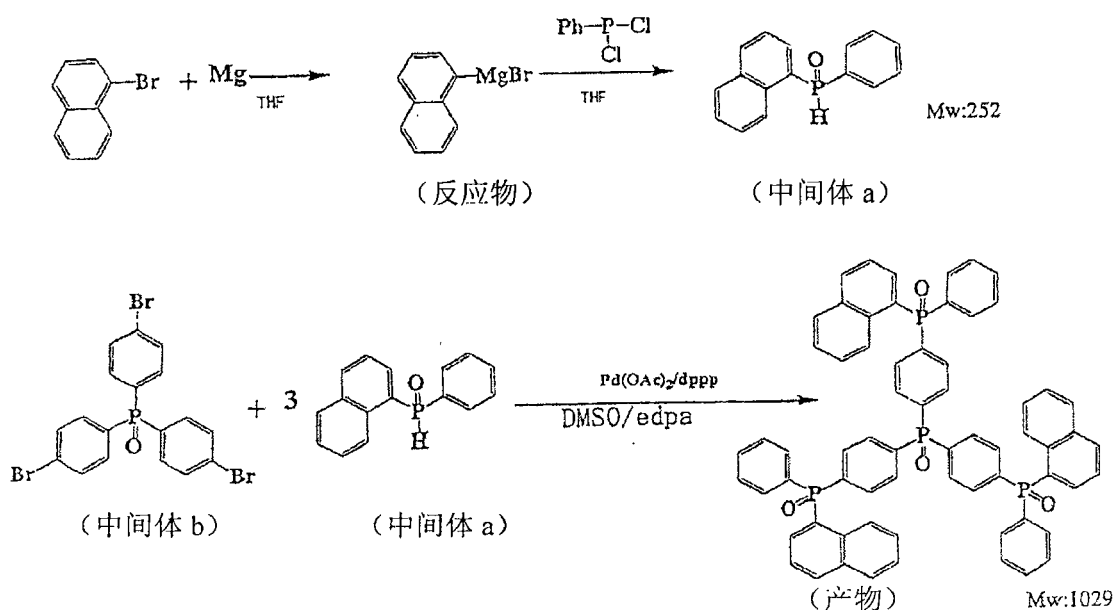
(从中间体 a 的合成)

在 52.4 毫克 (0.233 毫摩) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、144 毫克 (0.349 毫摩) dppp 和 2.1 毫升 edpa 的存在下，在 100°C，将 0.6 克 (1.16 毫摩) 所述中间体 a 与 1.4 克 (6.69 毫摩) 二苯基氧磷在作为溶剂的 11.6 毫升 DMSO 中反应。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，并浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用甲醇/甲苯重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定 (分子量) = 1107, 得到的晶体为目标 TBPO-(DPPO)Burst (0.618 克 (0.70 毫摩), 收率 61%)。

(实施例 11)

4,4',4''-三-(1-萘基苯基氧磷基)三苯基氧磷[TPPO-(α -NPPO)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-(α -NPPO)Burst。首先，合成 1-萘基苯基氧磷，然后由该中间体和中间体 b 合成 TPPO-(α -NPPO)Burst。



(中间体 a 的合成)

在氮气气氛中，将 28.35 克 (137 毫摩) 1-溴萘的无水 THF 溶液滴在 3.15 克 (129.6 毫摩) 镁金属片上，以制备格氏试剂 (反应物)。将 26.0 克 (145 毫摩) 苯基磷酰二氯 (dichlorophenylphosphine) 的无水 THF 溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后，将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 21 毫升盐酸溶液 (浓度为 36%)。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用环己烷重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定 (分子量) + 1 = 253，得到的晶体为目标中间体 (12.7 克 (50.3 毫摩)，收率 36%)。

(从中间体 a 和 b 的合成)

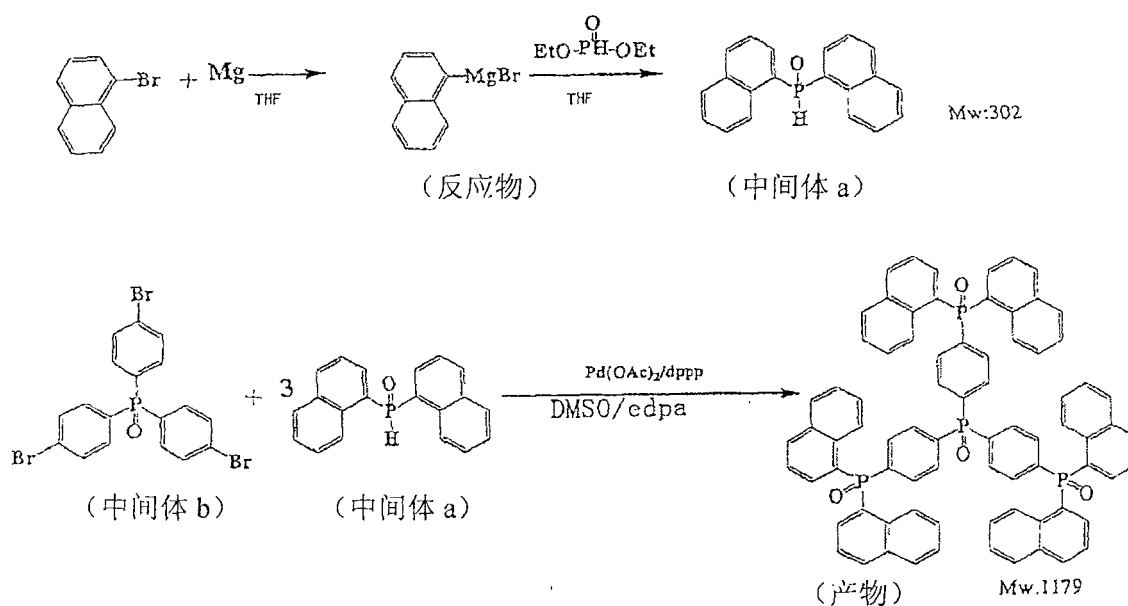
在 144 毫克 (0.643 毫摩) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、377 毫克 (0.915 毫摩) dppp 和 4.2 毫升 edpa 的存在下，在 100°C，将 4.03 克 (16.0 毫摩) 所述中间体 a 与 1.17 克 (2.28 毫摩) 作为中间体 b 的三苯基氧膦在作为溶剂的 22.8 毫升 DMSO

中反应。用氯仿/蒸馏水从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用环己烷/甲苯重结晶，以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）=1029，得到的晶体为目标 TPPO-(α -NPPO)Burst（1.75 克（1.70 毫摩），收率 75%）。

（实施例 12）

4,4',4''-三(二-1-萘基氧磷基)三苯基氧磷[TPPO-(α -DNPO)Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TPPO-(α -DNPO)Burst。首先，合成二-1-萘基氧磷，然后由该中间体和中间体 b 合成 TPPO-(α -DNPO)Burst。



（中间体 a 的合成）

在氮气气氛中，将 114 克（551 毫摩）1-溴萘的无水 THF 溶液滴在 12.6 克（519 毫摩）镁金属片上，以制备格氏试剂（反应物）。将 34.0 克（246 毫摩）亚磷酸二酯的无水 THF 溶液缓慢地逐滴加入到该溶液中。滴加完毕后，将得到的溶液搅拌过夜。往该溶液中逐滴加入 200 毫升盐酸溶液（浓度为 18%）。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并用旋

转蒸发器浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用乙醚重结晶。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）+1=303，得到的晶体为目标中间体（52.8 克（175 毫摩），收率 71%）。

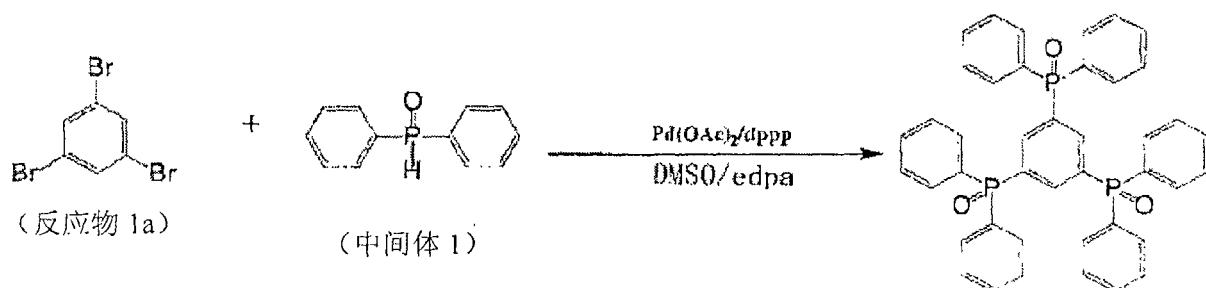
（从中间体 a 和 b 的合成）

在 338 毫克（1.5 毫摩） $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、927 毫克（2.25 毫摩）dppp 和 13.5 毫升 edpa 的存在下，在 100°C ，将 13.59 克（45 毫摩）所述中间体 a 与 3.86 克（7.5 毫摩）作为中间体 b 的三苯基氧磷在作为溶剂的 75 毫升 DMSO 中反应。用蒸馏水/氯仿从该溶液中萃取目标化合物并浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物用甲醇/甲苯重结晶，以得到白色晶体。得到的晶体进行 FAB 质量分析，从而确定（分子量）=1179，得到的晶体为目标 TPPO-(DNPO)Burst（6.03 克（5.11 毫摩），收率 68%）。

（实施例 13）

1,3,5-三(二苯基氧磷基)苯[称作 TDPPOB]的合成

按照如下所示的反应式，由 1,3,5-三溴苯（反应物 1a）和二苯基氧磷（中间体 1）合成 TDPPOB。



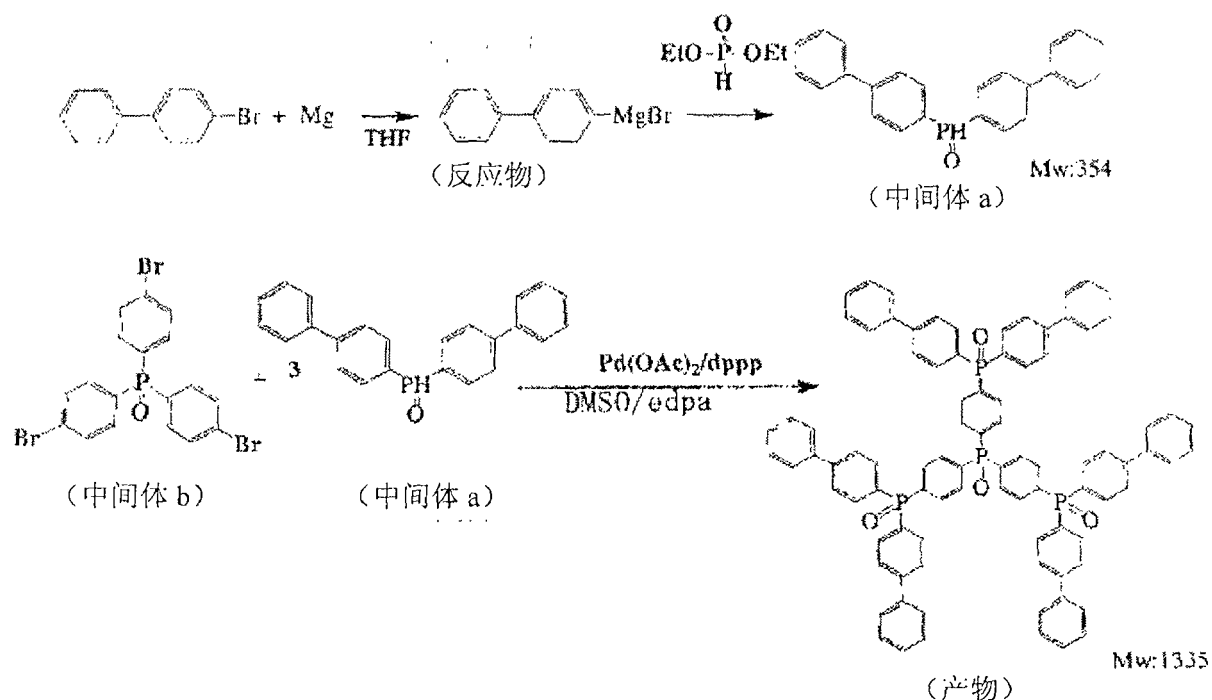
在 93 毫克（0.41 毫摩） $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、3.7 毫升 edpa 和 261 毫克（0.63 毫摩）dppp 的存在下，在 100°C ，将 0.63 克（2 毫摩）市售的 1,3,5-三溴苯（反应物 1a）与 1.21 克（6.0 毫摩）二苯基氧磷（中间体 1）在作为溶剂的 20

毫升 DMSO 中反应。用氯仿/蒸馏水从该溶液中萃取目标化合物，将氯仿相分离并浓缩。将剩余的粘性液体溶于少量氯仿中，使用硅胶作为填料对得到的溶液进行柱色谱，以分离目标化合物。分离后，将目标化合物重结晶，并通过真空升华进行纯化。得到的目标化合物进行 FAB 质量分析，从而确定 (分子量) = 679，得到的晶体为目标 TDPPOB (0.64 克 (0.94 毫摩)，收率 47%， T_g : 79.7°C)。

(实施例 14)

三(联苯基氧磷基)三苯基氧磷[TRIS-(DBPPO)-TPPO-Burst]的合成

按照如下所示的反应式合成 TRIS-(DBPPO)-TPPO-Burst。首先，合成 OBPPO(中间体 a)，然后由该中间体 a 和中间体 b 合成 TRIS-(DBPPO)-TPPO-Burst。



(中间体 a 的合成)

在氮气气氛中，将 100.0 克 (388.5 毫摩) 4-溴联苯的无水 THF 溶液滴在 10.4 克 (428 毫摩) 镁金属片上，以制备格氏试剂 (反应物)。将 29.5 克

专利名称(译)	有机场致发光元件及其制造方法和含磷有机化合物及其制备方法		
公开(公告)号	CN100512586C	公开(公告)日	2009-07-08
申请号	CN200580011649.2	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)	九州电力株式会社 大电株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	九州电力株式会社 大电株式会社		
[标]发明人	后藤康之 纳户光治 林田刚 江良正直		
发明人	后藤康之 纳户光治 林田刚 江良正直		
IPC分类号	H05B33/22 C07F9/53 C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0007 H01L51/56 H01L51/005 H01L51/0037 H01L51/0085 H01L51/5048 H01L51/0039 C07F9/5329 H01L51/0042 H01L51/0058		
代理人(译)	周建秋 王凤桐		
审查员(译)	张念国		
优先权	2004124712 2004-04-20 JP		
其他公开文献	CN1951156A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机场致发光元件，该元件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该有机化合物层包括：由不溶于醇的有机化合物制得的空穴输送层；和由湿法在该空穴输送层上形成的电子输送层，该电子输送层由可溶于醇的含磷有机化合物制成。

