

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5001914号
(P5001914)

(45) 発行日 平成24年8月15日 (2012. 8. 15)

(24) 登録日 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)

(51) Int. Cl.

F I

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

C O 9 K 11/06 6 9 0

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

H O 5 B 33/14 B

C O 7 F 9/655 (2006. 01)

C O 7 F 9/655

請求項の数 2 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2008-191897 (P2008-191897)
 (22) 出願日 平成20年7月25日 (2008. 7. 25)
 (65) 公開番号 特開2010-31076 (P2010-31076A)
 (43) 公開日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)
 審査請求日 平成23年6月9日 (2011. 6. 9)

(73) 特許権者 394013644
 ケミプロ化成株式会社
 兵庫県神戸市中央区京町8 3 番地
 (74) 代理人 100116481
 弁理士 岡本 利郎
 (74) 代理人 100094466
 弁理士 友松 英爾
 (72) 発明者 城戸 淳二
 山形県米沢市林泉寺3-12-16
 (72) 発明者 笹部 久宏
 山形県米沢市丸の内1-14-29レジデ
 ンス丸の内1-203
 (72) 発明者 大前 吉則
 兵庫県神戸市中央区京町8 3 番地 ケミプ
 ロ化成株式会社内

最終頁に続く

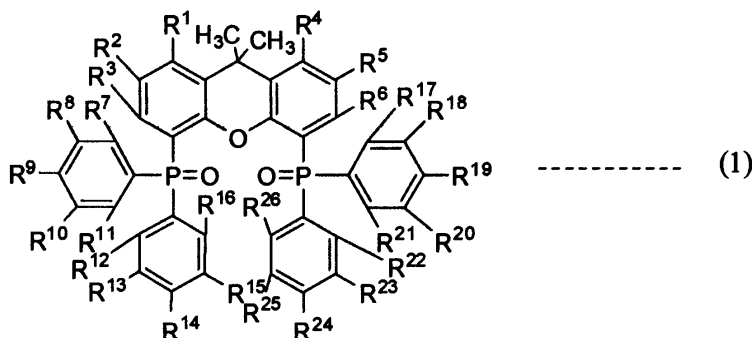
(54) 【発明の名称】 ビスホスフィンジオキサイド誘導体よりなるホスト材料およびビスホスフィンジオキサイド誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1)

【化 1】



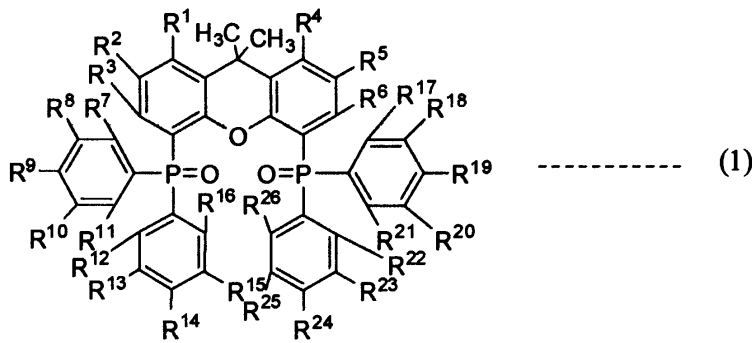
(式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^7 \sim R^{26}$ は水素、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基および前記アルキル基を置換基として有することもあるアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

で示されるビスホスフィンジオキサイド誘導体よりなることを特徴とするホスト材料。

【請求項 2】

下記一般式 (1)

【化 2】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^7 \sim R^{26}$ は水素、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基および前記アルキル基を置換基として有することもあるアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

で示されるビスホスフィンジオキサイド誘導体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ビスホスフィンジオキサイド誘導体よりなるホスト材料およびビスホスフィンジオキサイド誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）の実用化に向けた研究開発が、国内外の電気メーカーや材料メーカーなどが中心になって進められている。液晶表示素子や発光ダイオードなどの既に世間で知られているディスプレイなどと互角に取り扱われるようにするためには、消費電力の低減および素子の長寿命化が必須の課題として挙げられる。

30

そこでこの問題を解決する目的で、近年リン光材料による有機 EL 素子の検討がなされている（非特許文献 1）。

リン光材料は、従来の蛍光材料と異なり、三重項励起状態を使用することができるため量子効率が非常に高く、エネルギー失活がほとんどなく、内部発光量子収率でほぼ 100% に達する材料である。

しかし、このリン光材料は、濃度消光を起こしやすいため蛍光材料と同様にホスト材料との併用が必要になってくる。

高効率発光を得るためには、輸送材料やホスト材料の最適化を図らないといけないが、リン光材料は蛍光材料と異なり三重項エネルギーを完全に閉じ込めないと満足な効果が得られない。特に青色の材料に関してはエネルギーレベルが非常に高いために、これまで使用されていた 4, 4'-ジ(N-カルバゾール)-1, 1'-ビフェニル(CBP)では十分なエネルギーの閉じ込めができない。残念なことに、この青色リン光エネルギーを満足に閉じ込めることのできるワイドギャップ化されたホスト材料はこれまでほとんどなく、青色リン光材料の開発を妨げる一つの要因になっていた。

40

【0003】

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、素子の低電圧駆動を可能にし、高効率な素子を提供するために有用な

50

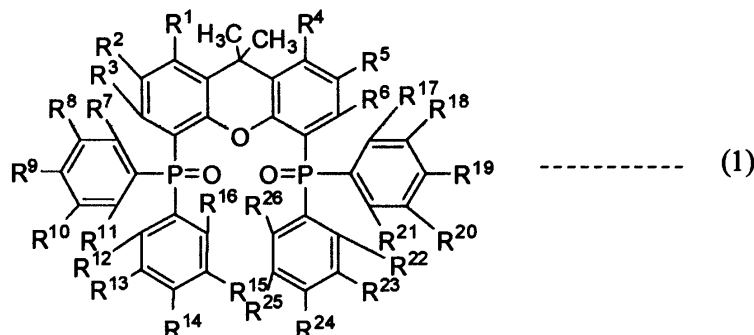
ビスホスフィンジオキサイド誘導体よりなるホスト材料およびビスホスフィンジオキサイド誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1は、下記一般式(1)

【化3】



10

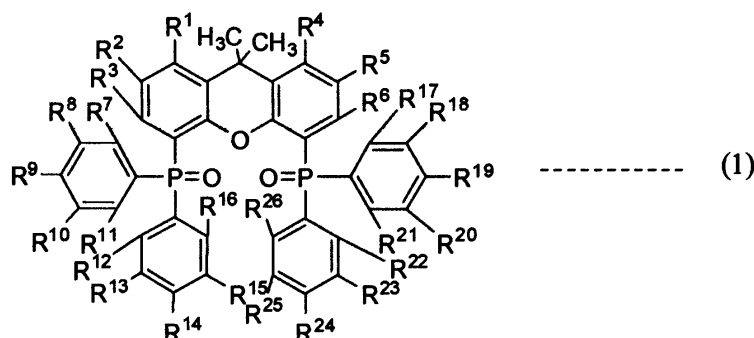
(式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素および炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^7 \sim R^{26}$ は水素、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基および前記アルキル基を置換基として有することもあるアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

20

で示されるビスホスフィンジオキサイド誘導体よりなることを特徴とするホスト材料に関する。

本発明の第2は、下記一般式(1)

【化4】



30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素および炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^7 \sim R^{26}$ は水素、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基および前記アルキル基を置換基として有することもあるアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

で示されるビスホスフィンジオキサイド誘導体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

40

【0006】

本発明における $R^1 \sim R^{26}$ における炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*iso*-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチルなどを挙げることができる。

また $R^7 \sim R^{26}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基およびこれらの基に置換基として炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基が付加したものを挙げることができ、この炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基としてはR

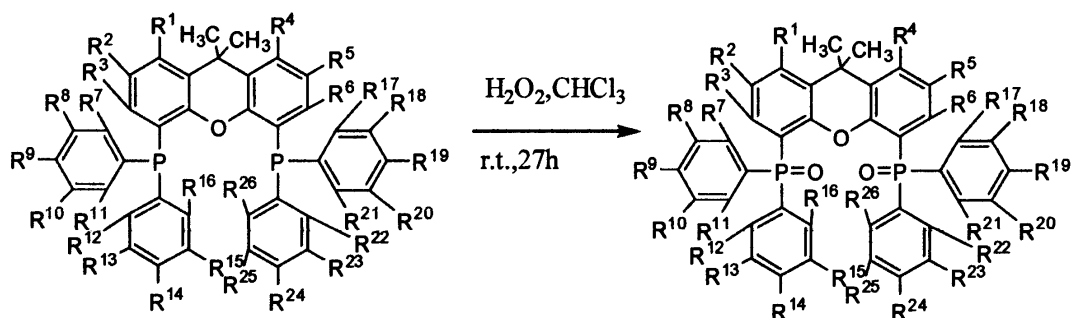
50

$1 \sim R^{26}$ で例示したものと同一のものを例示することができる。

【0007】

本発明の化合物は、下記の反応により製造することができる。詳細については、Polyhedron 23 (2004) 2561 - 2567 を参考することができる。

【化5】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素および炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^7 \sim R^{26}$ は水素、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基および前記アルキル基を置換基として有することもあるアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

【0008】

本反応で使用する酸化剤は、一般的な酸化剤であれば特に限定されない。例えば、30%過酸化水素水、過酢酸、過酸化ベンゾイルあるいはメタクロロ過安息香酸などが使用できる。扱いやすさの点から、30%過酸化水素水が好ましい。

20

反応に使われる溶媒としては、原料のリン化合物を溶解するものでありかつ溶媒が酸化剤で酸化されないものであれば特に限定されない。好ましくは、ハロゲン化アルキルであるが、とりわけ、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルムが好ましく、クロロホルムがとくに好ましい。

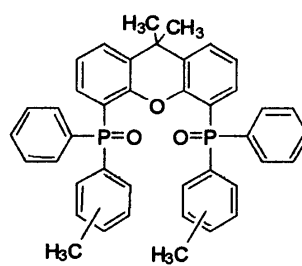
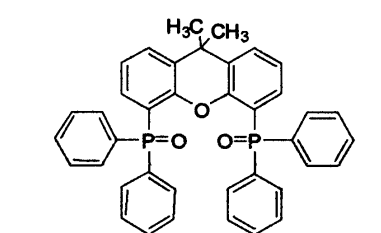
【0009】

本発明で使用するビスホスフィンジオキサイド誘導体の具体例を以下に例示する。なお、例示化合物中においてメチル基は、他のアルキル基例えばエチル基やプロピル基などと置き換えることができる。

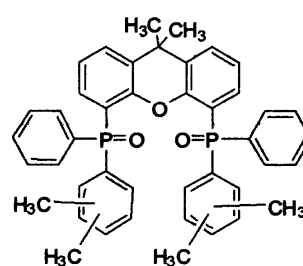
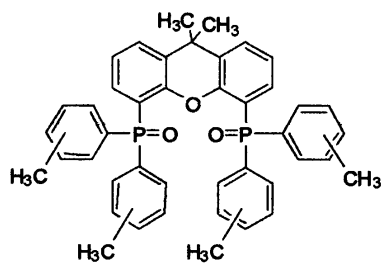
30

【0010】

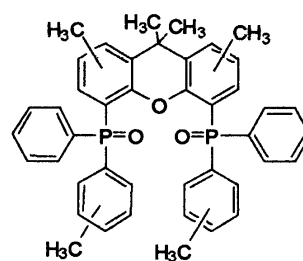
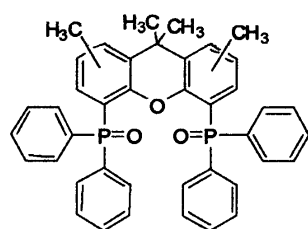
【化 6】



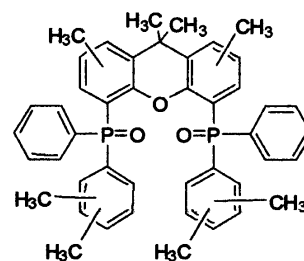
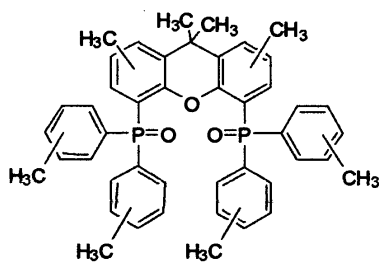
10



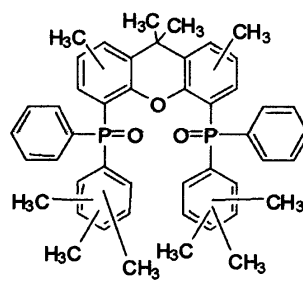
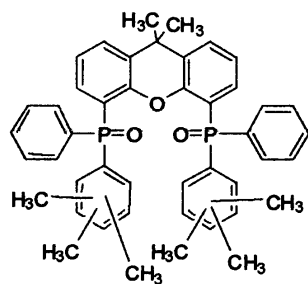
20



30

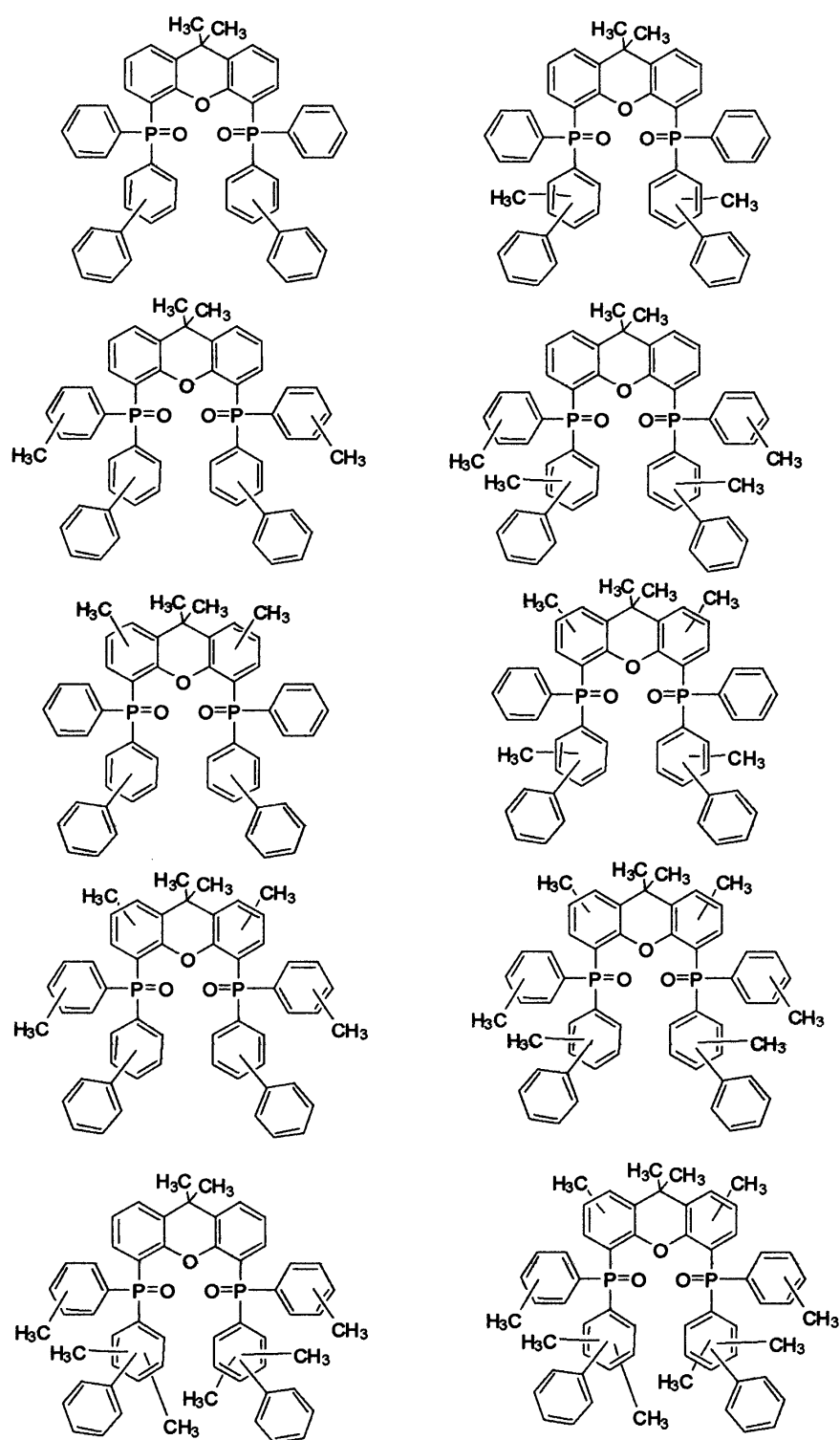


40



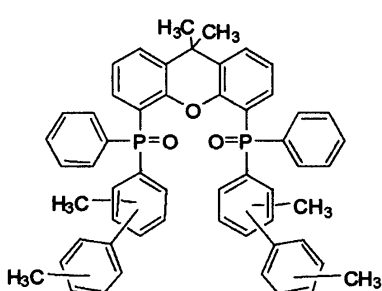
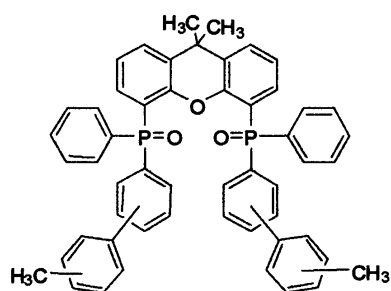
【 0 0 1 1 】

【化 7】

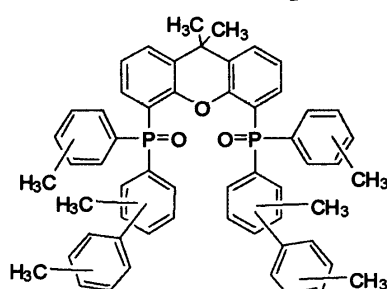
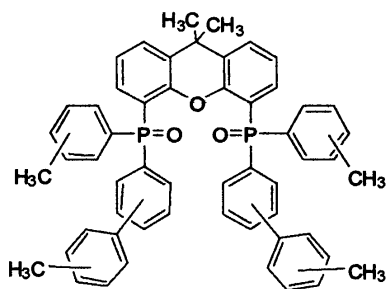


【 0 0 1 2 】

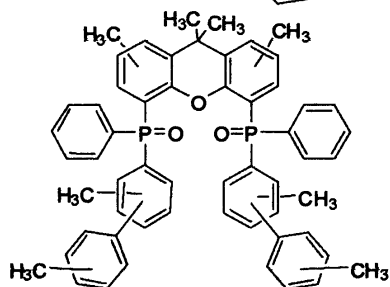
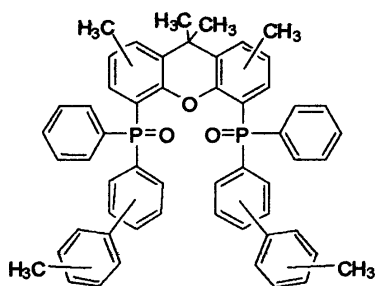
【化 8】



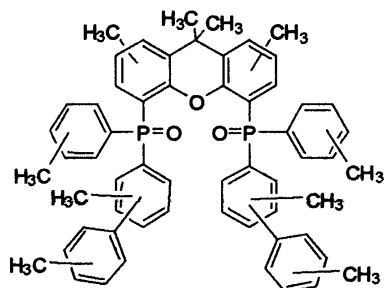
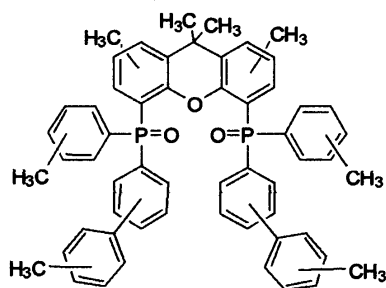
10



20



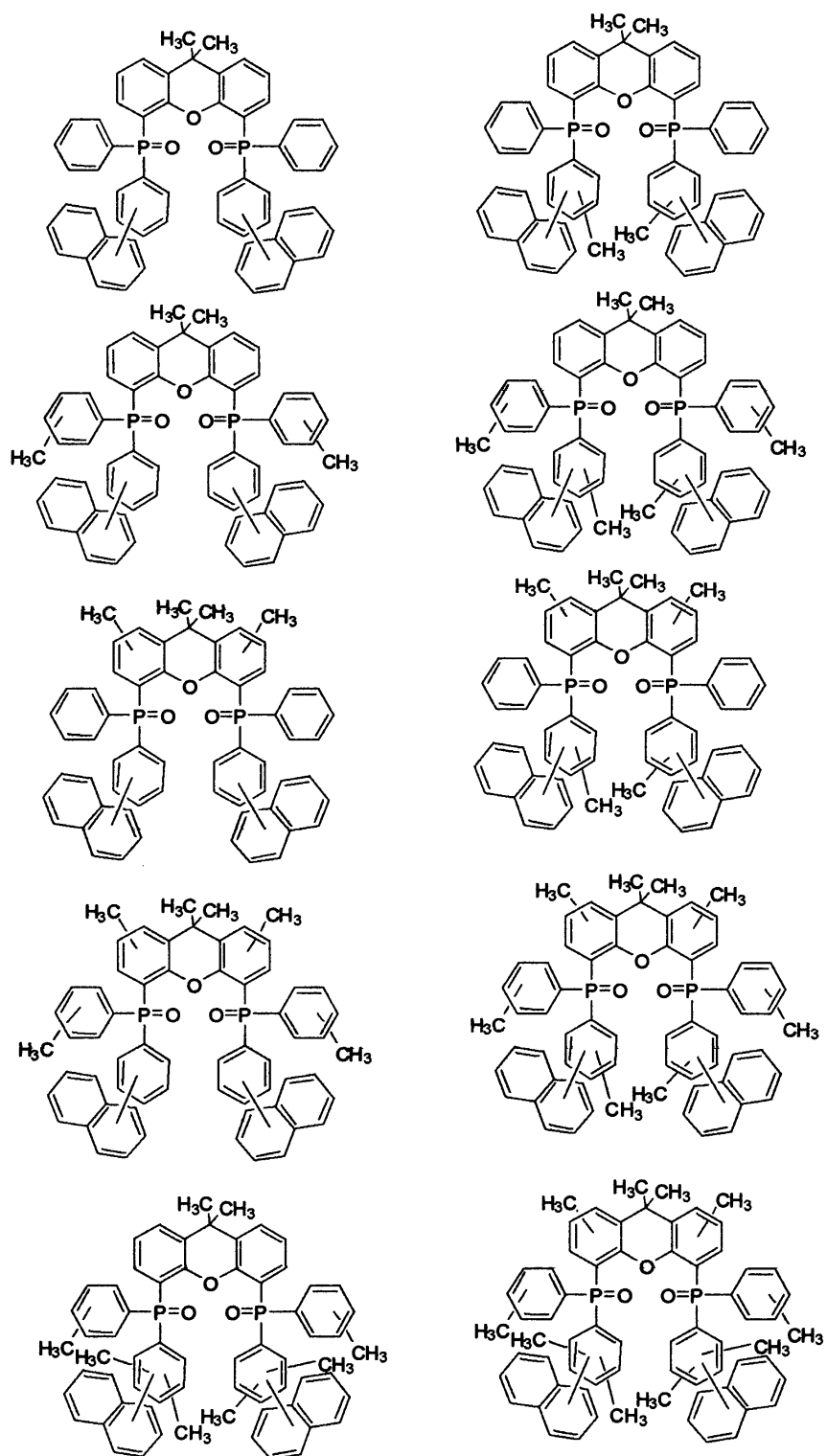
30



40

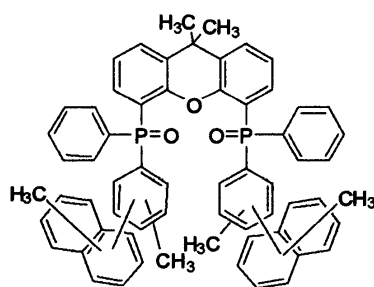
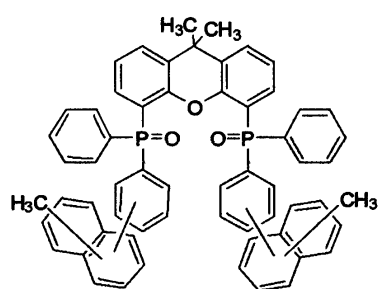
【 0 0 1 3 】

【化 9】

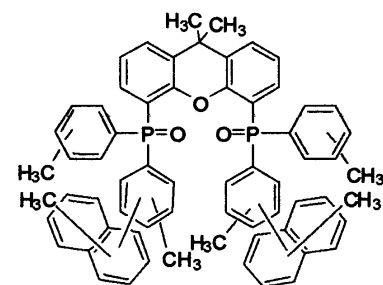
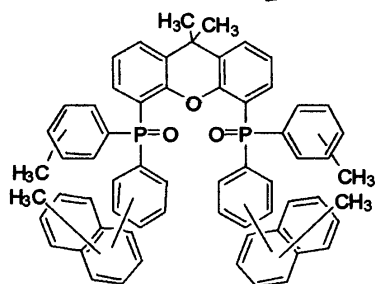


【 0 0 1 4 】

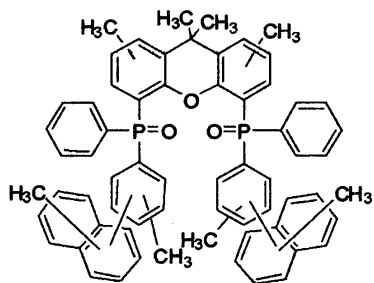
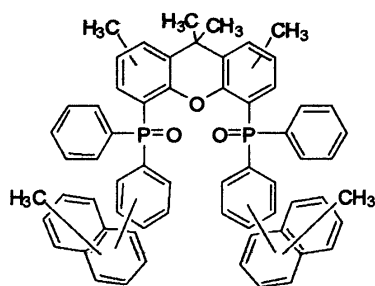
【化 1 0】



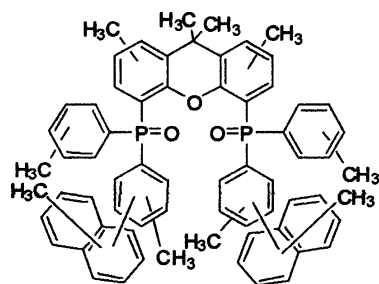
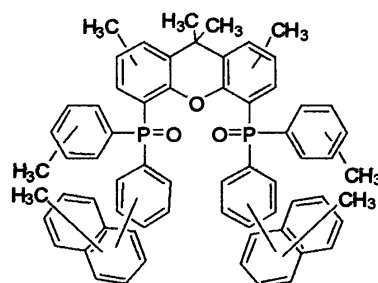
10



20



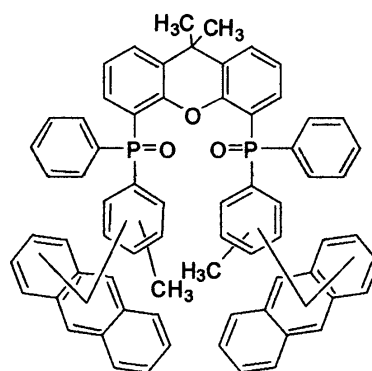
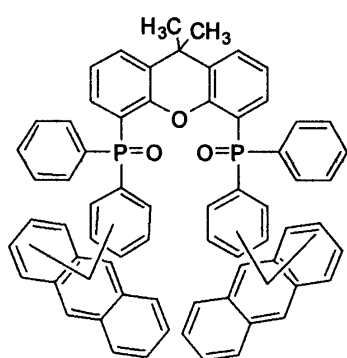
30



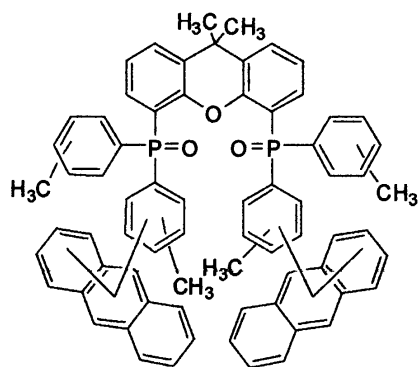
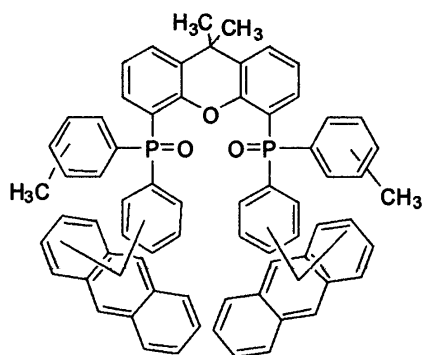
40

【 0 0 1 5】

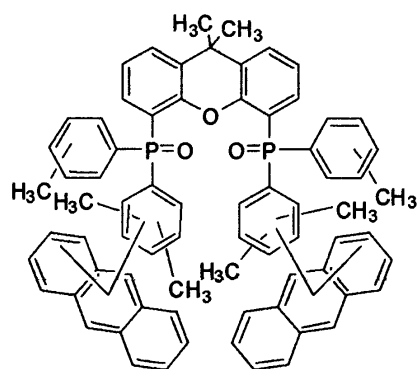
【化 1 1】



10



20

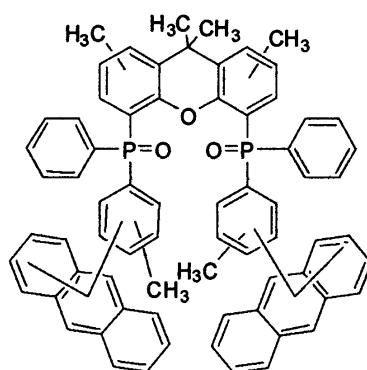
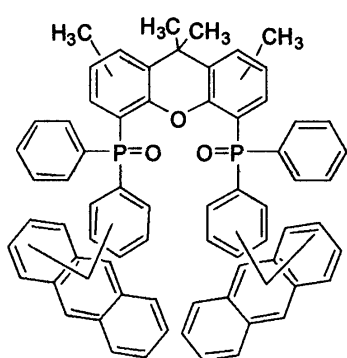


30

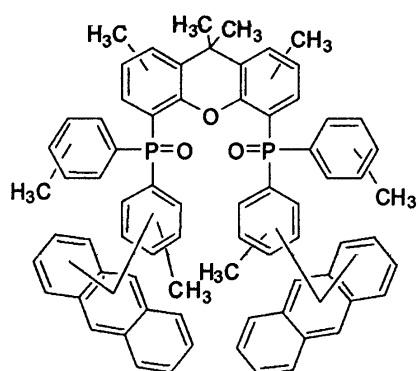
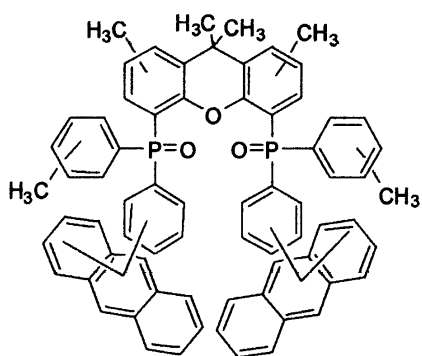
40

【 0 0 1 6 】

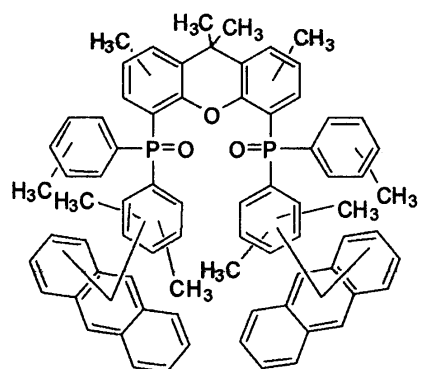
【化 1 2】



10



20

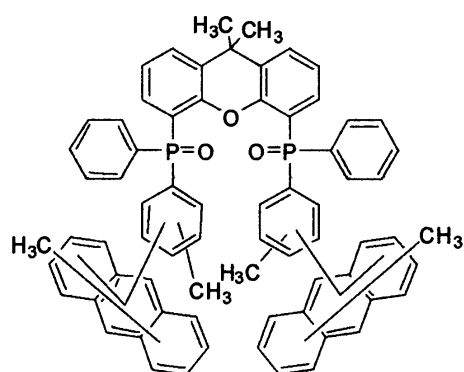
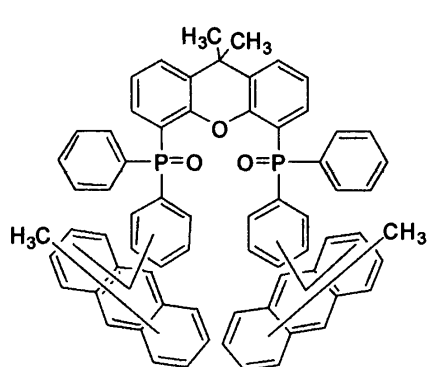


30

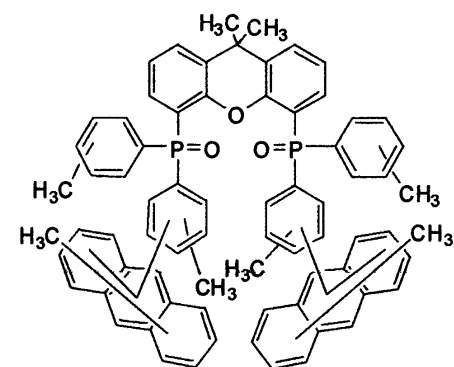
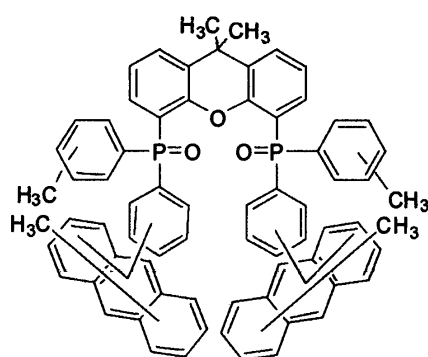
40

【 0 0 1 7】

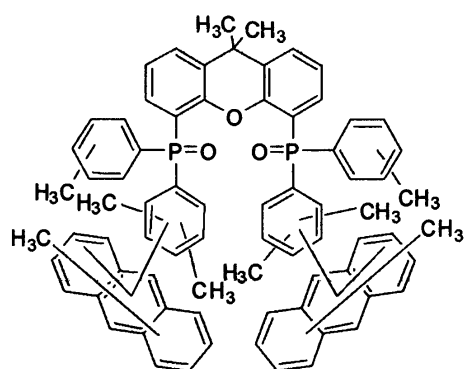
【化 1 3】



10



20

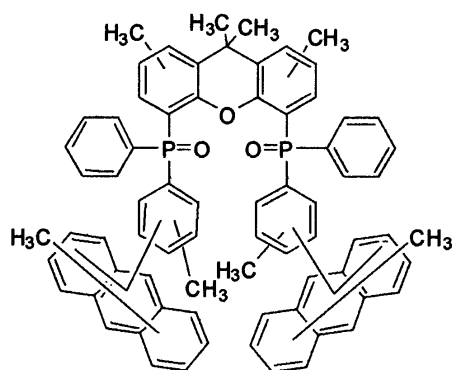
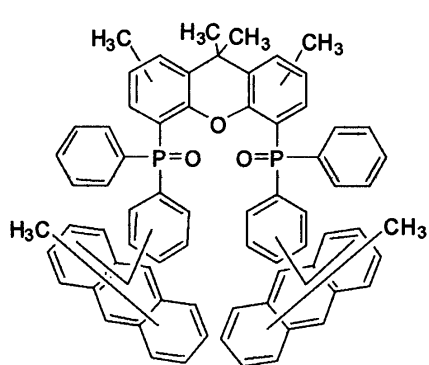


30

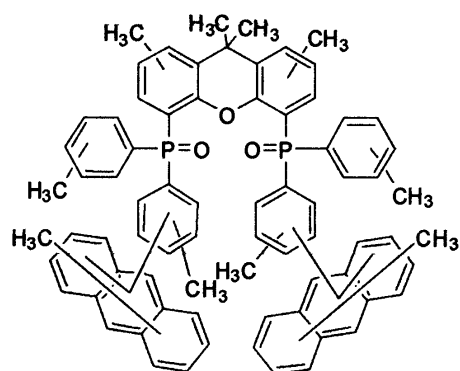
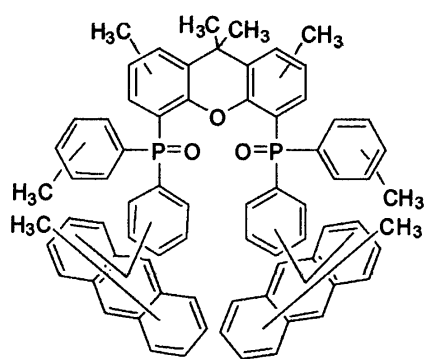
40

【 0 0 1 8】

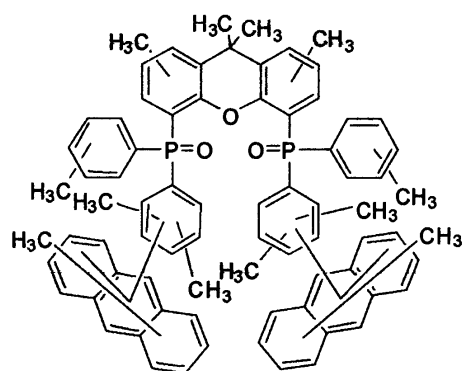
【化 1 4】



10



20



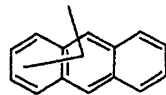
30

40

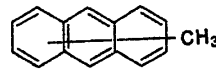
【 0 0 1 9】

前記化学式群において、

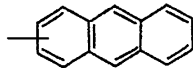
【化 15】



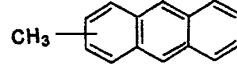
の表示は、



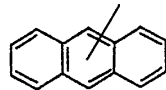
の表示は、



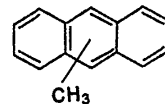
でも



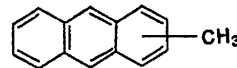
でも



でもよいということ
を示し、



でも



でもよいことを示す。

10

20

【0020】

本発明のビスホスフィンジオキサイド誘導体は高いキャリア輸送性能を有する。従って、ホスト材料として使用することができる。これらはいずれも蒸着により層形成を行うのが望ましい。

【0021】

本発明のビスホスフィンジオキサイド誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子に使用する場合、適当な発光材料と組み合わせて使用することができる。

【0022】

本発明のビスホスフィンジオキサイド誘導体を発光層に用いる場合、本発明の化合物はホスト材料として使用する。

30

【0023】

次に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）について説明する。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に複数の有機化合物層を積層した素子であり、たとえば、発光層のホスト材料として本発明のビスホスフィンジオキサイド誘導体を用いることができる。発光層は、発光材料とホスト材料から構成される。多層型の有機EL素子の構成例としては、例えば陽極（例えばITO）／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、ITO／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極、ITO／ホール輸送層／発光層／ホールブロック層／電子輸送層／陰極、ITO／ホール輸送層／発光層／ホールブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極、ITO／ホール注入層（正孔注入層）／ホール輸送層／発光層／ホールブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層したものが挙げられる。また、必要に応じて陰極上に封止層を有していても良い。

40

【0024】

ホール輸送層、電子輸送層、および発光層のそれぞれの層は、各機能を分離した多層構造であることが望ましい。またホール輸送層、電子輸送層はそれぞれの層で注入機能を受け持つ層（ホール注入層および電子注入層）と輸送機能を受け持つ層（ホール輸送層および電子輸送層）を別々に設けることもできる。

【0025】

50

以下本発明の有機EL素子の構成要素に関して、陽極／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／陰極からなる素子構成を例として取り上げて説明する。本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。

【0026】

基板の素材については特に制限はなく、従来の有機EL素子に慣用されているものが使用でき、例えば、ガラス、石英ガラス、透明プラスチックなどを用いることができる。

【0027】

本発明の有機EL素子の陽極としては、仕事関数の大きな金属単体（4 eV以上）、仕事関数の大きな金属同士の合金（4 eV以上）または導電性物質およびこれらの混合物を電極材料とすることが好ましい。このような電極材料の具体例としては、金、銀、銅等の金属、ITO（インジウム・スズオキサイド）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）などの導電性透明材料、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料が挙げられる。陽極はこれらの電極材料を、例えば蒸着、スパッタリング、塗布などの方法により形成することができる。陽極のシート電気抵抗は数百 Ω/cm^2 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、一般に5～1,000 nm程度、好ましくは10～500 nmである。

【0028】

陰極としては、仕事関数の小さな金属単体（4 eV以下）、仕事関数の小さい金属同士の合金（4 eV以下）または導電性物質およびこれらの混合物を電極材料とすることが好ましい。このような電極材料の具体例としては、リチウム、リチウム・インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム・銀合金、マグネシウム・インジウム合金、アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、アルミニウム・マグネシウム合金などが挙げられる。陰極はこれらの電極材料を、例えば蒸着、スパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。陰極のシート電気抵抗は数百 Ω/cm^2 以下が好ましい。陰極の膜厚は材料にもよるが、一般に5～1,000 nm程度、好ましくは10～500 nmである。本発明の有機EL素子の発光を効率よく取り出すために、陽極または陰極の少なくとも一方の電極は透明もしくは半透明であることが好ましい。

【0029】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のホール輸送層（正孔輸送層）は、ホール（正孔）伝達化合物からなるもので、陽極より注入されたホール（正孔）を発光層に伝達する機能を有している。電界が与えた2つの電極の間に正孔伝達化合物が配置されて陽極からホールが注入された場合、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上のホール移動度を有するホール伝達物質が好ましい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のホール輸送層に使用するホール伝達物質は、前記の好ましい性能を有するものであれば特に制限はない。従来から光導電材料においてホールの電荷注入材料として慣用されているものや有機エレクトロルミネッセンス素子のホール輸送層に使用されている公知の材料の中から任意のものを選択して用いることができる。

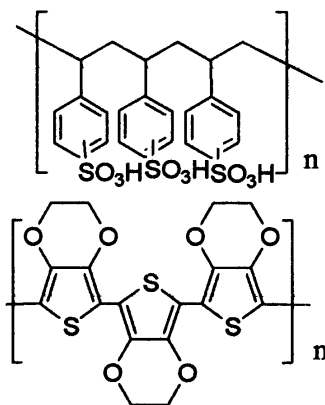
【0030】

前記のホール伝達物質としては、たとえば銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体、N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン、N, N' - ジ(m - トリル) - N, N' - ジフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル(TPD)、N, N' - ジ(1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル(α -NPD)等のトリアリールアミン誘導体、ポリフェニレンジアミン誘導体、ポリチオフェン誘導体、および水溶性のPEDOT-PSS（ポリエチレンジオキサチオフェン・ポリスチレンスルホン酸）などが挙げられる。ホール輸送層は、これらの他のホール伝達化合物の一種または二種以上からなる一層で構成されたものでよく、前記のホール伝達物質とは別の化合物からなるホール輸送層を積層したもので良い。

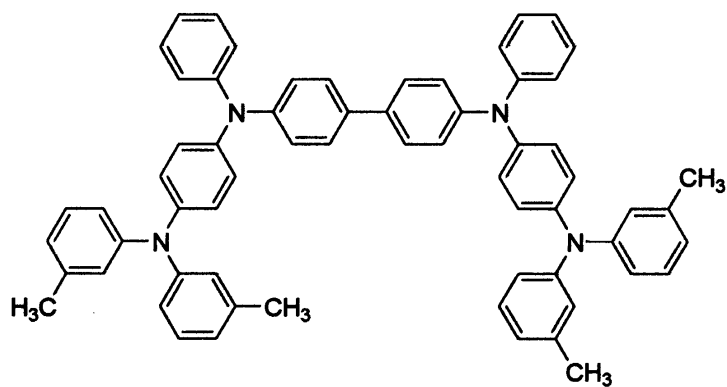
【0031】

ホール注入材料としては、下記化学式に示される PEDOT - PSS (ポリマー混合物) や DNTPD を挙げることができる。

【化 16】



PEDOT-PSS



DNTPD

【0032】

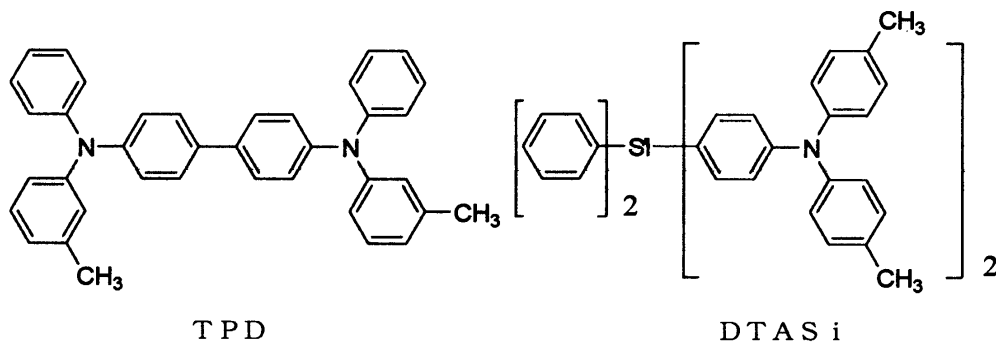
ホール輸送材料としては、下記化学式に示す TPD、DTASi、 α -NPDなどを挙げることができる。

10

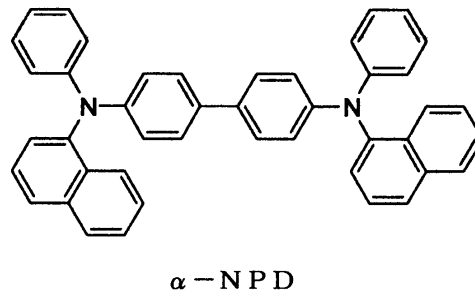
20

30

【化 17】



10



20

【0033】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の電子輸送層は、電子輸送材料からなるもので、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。電界が与えた2つの電極の間に電子輸送材料が配置されて陰極から電子が注入された場合、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 以上の電子移動度を有する電子輸送材料が好ましい。本発明の有機EL素子における電子輸送層に使用する電子輸送材料は、前記の好ましい性能を有するものであれば特に制限はない。従来から光導電材料において電子の電荷注入材料として慣用されているものや有機エレクトロルミネッセンス素子の電子輸送層に使用されている公知の材料の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0034】

30

前記の電子輸送材料としては、たとえばトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム錯体(Alq_3)のようなキノリン錯体、1-N-フェニル-2-(p-ピフェニル)-5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,5-トリアジン(TAZ)のようなトリアジン誘導体、1,4-ジ(1,10フェナントロリン-2-イル)ベンゼン(DPB)のようなフェナントロリン誘導体、フッ化リチウムのようなハロゲン化アルカリ金属などが挙げられる。

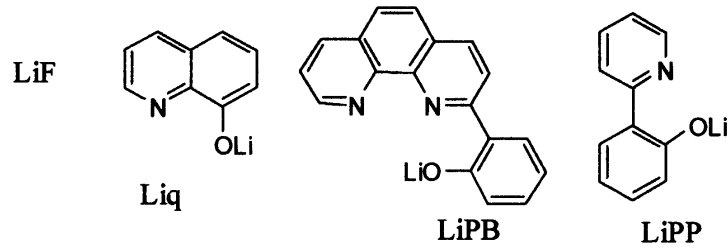
電子輸送層は、これらの他の電子輸送材料の一種または二種以上からなる一層で構成されたものでよく、前記の電子輸送材料とは別の化合物からなる電子輸送層を積層したもので良い。

【0035】

40

電子注入材料としては、下記化学式に示されるフッ化リチウム(LiF)や8-ヒドロキシキノリノラトリチウム錯体(Liq)などを挙げることができるが、本出願人の特願2006-292032号にかかげるフェナントロリン誘導体のリチウム錯体(LiPB)や特願2007-29695号に掲げるフェノキシピリジンのリチウム錯体(LiPP)を用いることもできる。

【化 18】

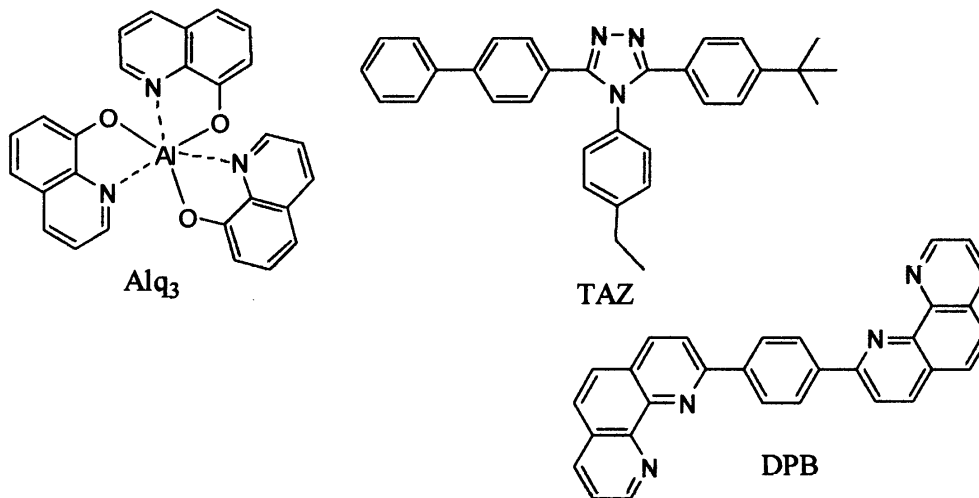


【0036】

10

電子輸送材料としては、下記化学式に示す Alq_3 、TAZ、DPBなどを挙げることができる。

【化 19】



20

【0037】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いられる発光材料については、特に制限はなく、任意のものを選択して用いることができる。

30

【0038】

発光材料としては、ペリレン誘導体、ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体（例えばクマリン1、クマリン540、クマリン545など）、ピラン誘導体（例えばDCM-1、DCM-2、DCJTBなど）、有機金属錯体、例えばトリス（8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム錯体（ Alq_3 ）、トリス（4-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム錯体（ $Almq_3$ ）等の蛍光材料や〔2-（4,6-ジフルオロフェニル）ピリジル-N, C2'〕イリジウム（III）ピコリレート（ $Irpic$ ）、トリス〔1-〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕-1H-ピラゾラト-N, C2'〕イリジウム（III）（ $Irtpmpz_3$ ）、ビス〔2-（4',6'-ジフルオロフェニル）ピリジナト-N, C2'〕イリジウム（III）（ $Ir6$ ）、トリス（2-フェニルピリジナト）イリジウム（III）（ $Irppy_3$ ）などのリン光材料などを挙げることができる。

40

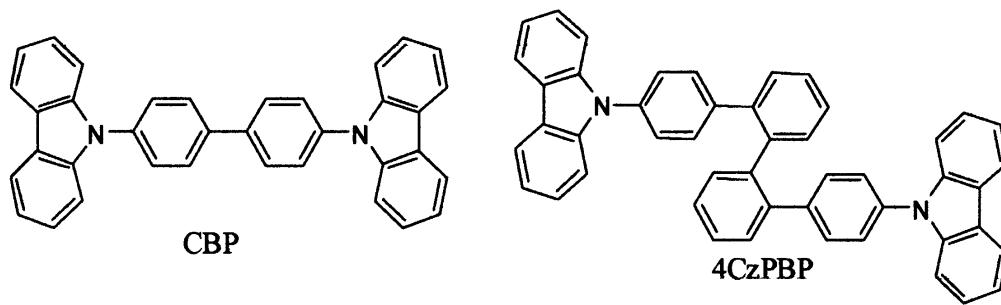
【0039】

発光層は、ホスト材料と発光材料（ドーパント）から形成される[Appl. Phys. Lett., 65 3610 (1989)]。特にリン光材料を発光層に使用する場合、ホスト材料の使用が必要であり、この時使用されるホスト材料としては本発明のビスホスフィンジオキサイド誘導体を用いることが好ましい。その他既存のホスト材料4,4'-ジ（N-カルバゾリル）-1,1'-ビフェニル（CBP）、1,4-ジ（N-カルバゾリル）ベンゼン-2,2'-ジ〔4''-（N-カルバゾリル）フェニル〕-1,1'-

50

ビフェニル（４ＣｚＰＢＰ）等と併用することもできる。

【化２０】

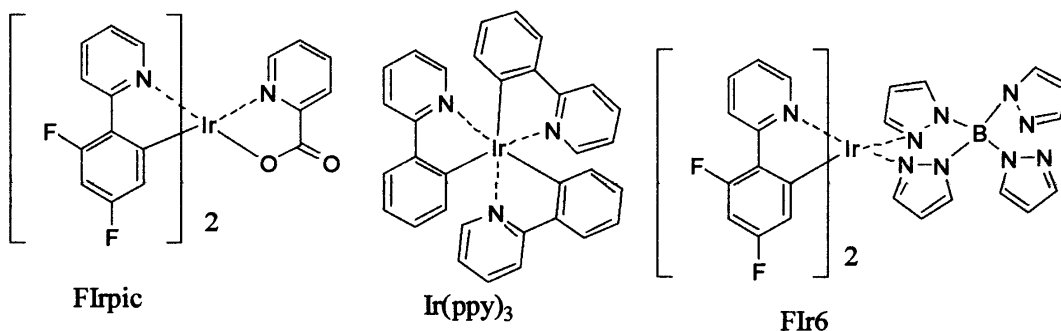


10

【００４０】

発光材料は、ホスト材料に対して好ましくは０．０１～４０重量％であり、より好ましくは０．１～２０重量％である。発光材料としては、下記に示す従来公知のＦＩｒｐｉｃ、Ｉｒ（ｐｐｙ）_３、Ｆｉｒ６等を挙げることができる。

【化２１】



20

【００４１】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入性をさらに向上させる目的で陽極と有機化合物の層の間に有機導電体から構成されるホール注入層をさらに設けても良い。ここで使用されるホール注入材料としては、本発明の化合物の他に銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体、ポリフェニレンジアミン誘導体、ポリチオフェン誘導体、およびＰＥＤＯＴ・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）などが挙げられる。

30

【００４２】

本発明のビスホスフィンジオキサイド誘導体を含む素子のホール注入層、ホール輸送層の形成方法については特に限定されるものではない。例えば乾式製膜法（例えば真空蒸着法、イオン化蒸着法など）、湿式製膜法〔溶媒塗布法（例えばスピンコート法、キャスト法、インクジェット法など）〕を使用することができる。電子輸送層の製膜については、湿式製膜法で行うと下層が溶出する恐れがあるため乾式製膜法（例えば真空蒸着法、イオン化蒸着法など）に限定される。素子の作成については上記の製膜法を併用しても構わない。

40

【００４３】

真空蒸着法によりホール輸送層、発光層、電子輸送層などの各層を形成する場合、真空蒸着条件は特に限定されるものではない。通常１０^{-５} Torr 程度以下の真空下で５０～５００程度のボート温度（蒸着原温度）、－５０～３００程度の基板温度で、０．０１～５０ｎｍ／ｓｅｃ．程度蒸着することが好ましい。正孔輸送層、発光層、電子輸送層の各層を複数の化合物を使用して形成する場合、化合物を入れたボートをそれぞれ温度制御しながら共蒸着することが好ましい。

【００４４】

ホール注入層、ホール輸送層を溶媒塗布法で形成する場合、各層を構成する成分を溶媒

50

に溶解または分散させて塗布液とする。溶媒としては、炭化水素系溶媒（例えばヘプタン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等）、ケトン系溶媒（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、ハロゲン系溶媒（例えばジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等）、エステル系溶媒（例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等）、アルコール系溶媒（例えばメタノール、エタノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、エーテル系溶媒（例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等）、非プロトン性溶媒（例えばN,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等）、水等が挙げられる。溶媒は単独で使用しても良く、複数の溶媒を併用しても良い。

【0045】

10

ホール輸送層、発光層、電子輸送層等の各層の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常5～5,000nmになるようにする。

【0046】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、酸素や水分等の接触を遮断する目的で保護層（封止層）を設けたり、不活性物質中に素子を封入して保護することができる。不活性物質としては、パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン等が挙げられる。保護層に使用する材料としては、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、光硬化性樹脂等がある。

【0047】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、通常直流駆動の素子として使用できる。直流電圧を印加する場合、陽極をプラス、陰極をマイナスの極性として通常1.5～20V程度印加すると発光が観察される。また本発明の有機EL素子は交流駆動の素子としても使用できる。交流電圧を印加する場合には、陽極がプラス、陰極がマイナスの状態になった時に発光する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば電子写真感光体、フラットパネルディスプレイなどの平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト、計器等の光源、各種発光素子、各種表示装置、各種標識、各種センサー、各種アクセサリなどに使用することができる。

20

【0048】

図16～24に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の好ましい例を示す。

【0049】

30

図16は、本発明の有機EL素子における1つの例を示す断面図である。図16は、基板1上に陽極2、正孔輸送層5、発光層3および陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、発光層は電子輸送性の機能を有している場合に有用である。

【0050】

図17は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図17は、基板1上に陽極2、正孔輸送層5、発光層3、電子輸送層6および陰極4を順次設けた構成のものである。これはキャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、材料選択の自由度が増すために、発光の高効率化や発光色の自由度が増すことになる。

【0051】

40

図18は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図18は、基板1上に陽極2、ホール注入層7、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6および陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、ホール注入層7を設けることにより、陽極2とホール輸送層5の密着性を高め、陽極からのホールの注入を良くし、発光素子の低電圧化に効果がある。

【0052】

図19は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図19は、基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6、電子注入層8および陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、陰極4から電子の注入を良くし、発光素子の低電圧化に効果がある。

50

【 0 0 5 3 】

図 2 0 は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図 2 0 は、基板 1 上に陽極 2、ホール注入層 7、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 6、電子注入層 8 および陰極 4 を順次設けた構成のものである。この場合、陽極 2 からホールの注入を良くし、陰極 4 から電子注入を良くし、最も低電圧駆動に効果がある構成である。

【 0 0 5 4 】

図 2 1 ~ 2 4 は素子の中にホールブロック層を挿入したものの断面図である。ホールブロック層は、陽極から注入されたホール、あるいは発光層 3 で再結合により生成した励起子が、陰極 4 に抜けることを防止する効果があり、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率の向上に効果がある。ホールブロック層 9 については、発光層 3 と陰極 4 の間もしくは発光層 3 と電子輸送層 6 の間あるいは発光層 3 と電子注入層 8 の間に挿入することができる。より好ましいものは発光層 3 と電子輸送層 6 の間である。

【 0 0 5 5 】

図 2 1 ~ 2 4 で、ホール輸送層 5、ホール注入層 7、電子輸送層 6、電子注入層 8、発光層 3、ホールブロック層 9 のそれぞれの層は、一層構造であっても多層構造であっても良い。

【 0 0 5 6 】

図 1 6 ~ 2 4 は、あくまでも基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の構成はこれに限定されるものではない。

【発明の効果】

【 0 0 5 7 】

本発明のビスホスフィンジオキサイド誘導体は、従来のカルバゾール置換ホスト材料とは異なり、ホールと電子のキャリアーバランスがよい。またキャリアー注入性が高く、駆動電圧を低くすることができるため発光効率（視感効率）が向上する。エネルギーギャップも 3 . 6 e V ~ 4 . 0 e V と十分に広く、発光に多くのエネルギーが必要な青色リン光ドーパントとの組み合わせでも十分な効果が期待できる。

よって、本発明の化合物は、素子を高効率化させるために必要なものであり、工業的に極めて重要なものである。

【実施例】

【 0 0 5 8 】

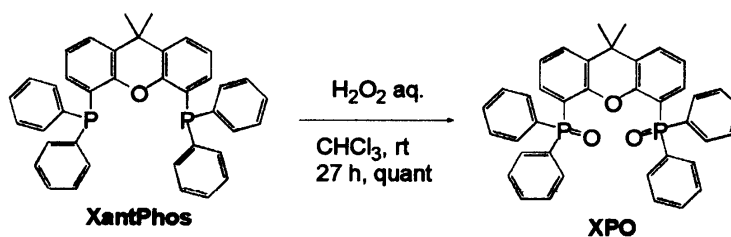
以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【 0 0 5 9 】

実施例 1

4 , 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 9 , 9 - ジメチルキサンテンジオキサイド (略号 X P O) の合成

【化 2 2 】



室温下、4 , 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 9 , 9 - ジメチルキサンテン (略称 X a n t P h o s) 1 . 0 g (1 . 7 2 m m o l)、クロロホルム 3 0 m L に溶かし、これに 3 0 % 過酸化水素水 3 0 m L を加え、2 7 時間撹拌した。反応混合物を食塩水で洗浄し、クロロホルムで有機物を抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾別、濃縮した。減圧下、5 0 °C で 1 2 時間乾燥することにより目的物の 4 , 5 - ビス (ジフェ

ニルホスフィノ) - 9, 9 - ジメチルキサンテンジオキサイド (略号 XPO) を得た。目的物の確認は、 ^1H - NMR、質量分析 (MS) により行った (XPO: 収量 1.19 g, 定量的)。

得られた XPO の ^1H - NMR のチャートを図 1 に、MS のチャートを図 2 (クロマトグラム) および図 3 (スペクトル) に示す。また薄膜状での紫外線吸収スペクトル (UV) とフォトルミネッセンス (PL) の測定結果を図 4 に示す。

さらに熱化学特性と電気化学特性について表 1 にまとめる。

【表 1】

	Tg (°C)	Tm (°C)	Td5 (°C)	Ip (eV)	Ea (eV)	Eg (eV)
XPO	103	n.d.	394	6.30	2.39	3.91

10

Tg: 二次転移温度、

Tm: 融点、

Td5: 5 重量% 分解温度、

Ip: イオン化ポテンシャル、

Ea: エレクトロアフィニティ (電子親和力)、

Eg: エネルギーギャップ、

n. d.: 検出されず

20

Tg (二次転移温度) については、DSC (Differential Scanning Calorimeter 示差熱量計) 中にサンプルを加え、溶融されたものを急冷、溶融し、これを 2 ~ 3 回繰返すとガラス点を示すカーブがチャート上に現れるので、そのカーブを接線で結び、その交点の温度を Tg として採用する。

Tm (融点) は、同じく DSC にサンプルを加え、昇温させていくと急熱カーブが現れるのでその極大のときの温度を読んで、その温度を Tm とする。

Td5 (5 重量% 分解温度) は、DTA (Differential Thermal Analyzer 示差熱分析装置) にサンプルを加え、加熱していくとサンプルが熱によって分解し、重量が減少しだす。その減少が開始し 5 重量% 減少したところの温度を読んでその点を Td とする。

30

エネルギーギャップ (Eg) については、蒸着機で作成した薄膜を紫外 - 可視吸光度計で薄膜の吸収曲線を測定する。その薄膜の短波長側の立ち上がりのところに接線を引き、求めた交点の波長 W (nm) を次の式に代入し目的の値を求める。それによって得た値が Eg になる。

$$Eg = 1240 \div W$$

例えば接線を引いて求めた値 W (nm) が 470 nm だったとしたらこの時の Eg の値は

$$Eg = 1240 \div 470 = 2.63 \text{ (eV)}$$

ということになる。

Ip (イオン化ポテンシャル) は、イオン化ポテンシャル測定装置 (例えば理研計器 ACC-3) を使用して測定し、測定するサンプルがイオン化を開始したところの電圧 (eV) の値を読む。

40

Ea (電子親和力) は、Ip から Eg を引いた値である。

【0060】

実施例 2

実施例 1 で合成したホスト材料である XPO に Firpic 11 wt% をドーブした蒸着膜 (厚み 500 nm) を作成し、ストリークカメラ測定を室温で行った。発光の減衰は完全な一成分で観測され、Firpic のリン光寿命は $\tau = 1.47 \mu\text{s}$ であった。従って、XPO による Firpic の励起子閉じ込め効果は十分であると判断した。測定結果を図 5 に示す。

50

図5のストリークカメラ測定は、リン光ドーパントがホスト中でリン光を発している時間を測定するためのものである。

なお、閉じ込め効果とは、図25の状態を指し、閉じ込め効果が不充分になると例えば、図26や図27の状態になる。

図26の場合は、ドーパントのイオン化ポテンシャル(HOMO)のレベルがホストのイオン化ポテンシャル(HOMO)のレベルより深いため、ホストからドーパントへのホール注入がうまくいかない。図27は、図26の逆で、ドーパントの電子親和力(LUMO)のレベルがホストの電子親和力(LUMO)のレベルより高い位置にあるため、ホストからドーパントに電子の注入がうまくいかない。図26、図27は、いずれの場合もキャリア(ホールまたは電子)の注入がうまくいかないので、励起子の閉じ込めが不完全になる。

10

また、同じく11wt%ドーパ膜の発光量子収率の測定を行ったところ、発光量子収率は極めて高く99%であった。これらの結果から、項間交差確率を100%として331nm励起光条件下での放射失活速度定数(k_r)と無放射失活速度定数(k_{nr})を求めたところ、 $k_r = 6.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{nr} = 1.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ と算出された。

なお、項間交差確率とは、一重項励起エネルギーから三重項励起エネルギーあるいは三重項励起エネルギーから一重項励起エネルギーへ遷移する確率を意味する。また、放射失活とは、励起子が発光して基底状態にもどることであり、無放射失活とは、励起子が発熱などを伴い、基底状態にもどることをいい、この表示は速度で表わされる。

XPOのFirpic11wt%ドーパ膜の発光量子収率の測定結果の図を図6に、その拡大図を図7に示す。

20

【0061】

実施例3および比較例1

実施例1で合成したホスト材料XPOを用いた青色リン光素子を作成した。発光材料はFirpicを使用しドーパ濃度は11%とした。また、比較のためにホスト材料にCBPを用いた素子も作成し両者の比較を行った。

これらの各素子のエネルギーダイアグラムを図8に示す。

図8では、Firpicの励起エネルギーをホストのXPOが閉じ込めているが、CBPがホストの例では、IPが6.10で閉じ込めがうまくいっていないことを示している。

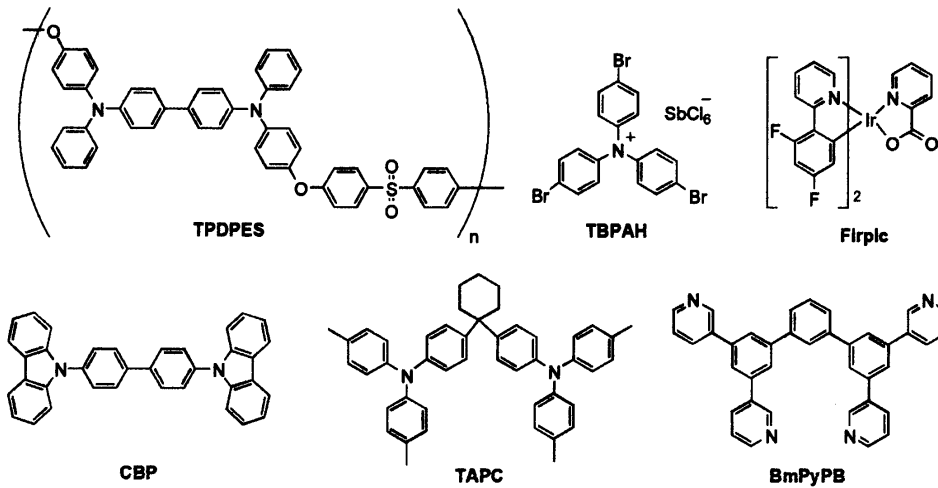
30

また、各素子の構成は下記に示す。

実施例3：[ITO/TPDPES：10wt%TBPAH(20nm)(ホール注入層)/TAPC(30nm)(ホール輸送層)/XPO(ホスト)：11wt%Firpic(ドーパント)(10nm)(発光層)/BmPyPB(50nm)(電子輸送層)/LiF(0.5nm)(電子注入層)/Al(100nm)]

比較例1：[ITO/TPDPES：10wt%TBPAH(20nm)(ホール注入層)/TAPC(30nm)(ホール輸送層)/CBP(ホスト)：11wt%Firpic(ドーパント)(10nm)(発光層)/BmPyPB(50nm)(電子輸送層)/LiF(電子注入層)(0.5nm)/Al(100nm)]

【化 2 3】



10

これらの素子の電流密度 - 電圧特性は図 9 に、

輝度 - 電圧特性は図 10 に、

視感効率 - 電圧特性は図 11 に、

電流効率 - 電圧特性は図 12 に、

視感効率 - 輝度特性は図 13 に、

外部量子効率 - 輝度特性は図 14

20

エレクトロルミネッセンス (EL) スペクトルは図 15 に

それぞれ示す。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】実施例 1 の 4, 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 9, 9 - ジメチルキサンテンジオキサイド (略号 XPO) の ¹H - NMR のチャートを示す。

【図 2】実施例 1 の 4, 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 9, 9 - ジメチルキサンテンジオキサイド (略号 XPO) の MS のチャート (クロマトグラム) を示す。

30

【図 3】実施例 1 の 4, 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 9, 9 - ジメチルキサンテンジオキサイド (略号 XPO) の MS のチャート (スペクトル) に示す。

【図 4】実施例 1 の 4, 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 9, 9 - ジメチルキサンテンジオキサイド (略号 XPO) の薄膜状での紫外線吸収スペクトル (UV) とフォトルミネッセンス (PL) の測定結果を示す。

【図 5】実施例 2 で作成した蒸着膜のストリークカメラ測定結果を示す。

【図 6】実施例 2 で作成した蒸着膜の発光量子収率の測定結果を示す。

【図 7】実施例 2 の発光量子収率の測定結果の拡大図を示す。

【図 8】実施例 3 と比較例 1 のエネルギーダイアグラム図を示す。

【図 9】実施例 3 と比較例 1 の電流密度 - 電圧特性を示す。

40

【図 10】実施例 3 と比較例 1 の輝度 - 電圧特性を示す。

【図 11】実施例 3 と比較例 1 の視感効率 - 電圧特性を示す。

【図 12】実施例 3 と比較例 1 の電流効率 - 電圧特性を示す。

【図 13】実施例 3 と比較例 1 の視感効率 - 輝度特性を示す。

【図 14】実施例 3 と比較例 1 の外部量子効率 - 輝度特性を示す。

【図 15】実施例 3 と比較例 1 のエレクトロルミネッセンス (EL) スペクトルを示す。

【図 16】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

。

【図 17】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

。

50

【図 1 8】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。
【図 1 9】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。
【図 2 0】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。
【図 2 1】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。
【図 2 2】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。
【図 2 3】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。
【図 2 4】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。
【図 2 5】X P O による F I r p i c の励起子閉じ込め効果があったことを示す図である。
【図 2 6】ドーパントのイオン化ポテンシャルのレベルがホストのイオン化ポテンシャルのレベルより深いため、X P O による F I r p i c の励起子閉じ込め効果が不充分であったことを示す図である。
【図 2 7】ドーパントの電子親和力のレベルがホストの電子親和力のレベルより高いため、X P O による F I r p i c の励起子閉じ込め効果が不充分であったことを示す図である。

10

20

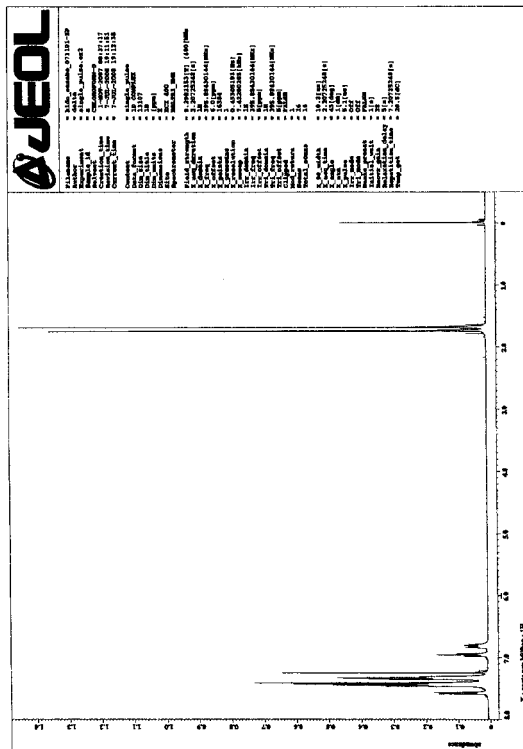
【符号の説明】

【 0 0 6 3 】

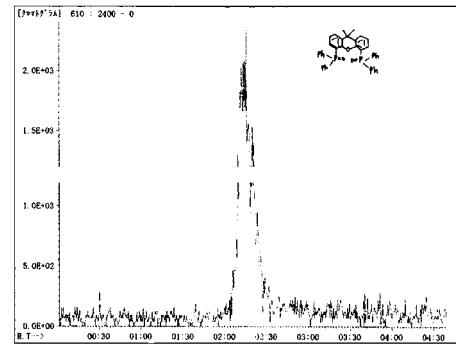
- 1 基板
- 2 陽極 (I T O)
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 正孔 (ホール) 輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 正孔 (ホール) 注入層
- 8 電子注入層
- 9 正孔 (ホール) ブロック層

30

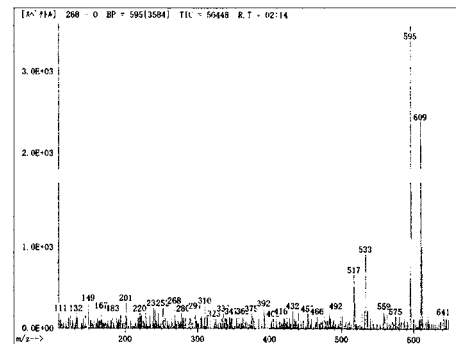
【図 1】



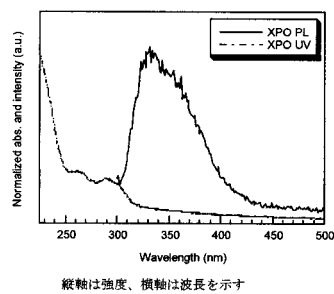
【図 2】



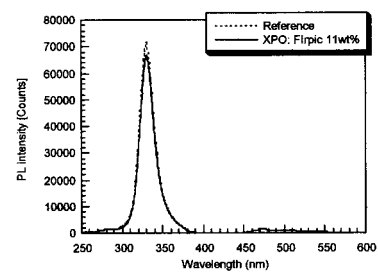
【図 3】



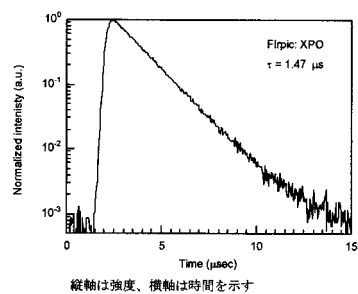
【図 4】



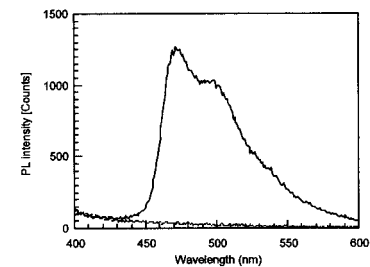
【図 6】



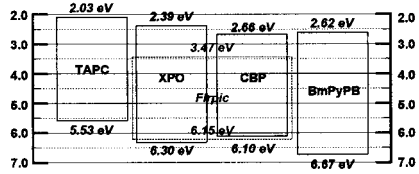
【図 5】



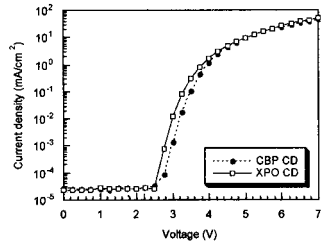
【図 7】



【図 8】

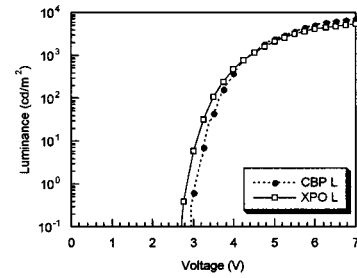


【図 9】



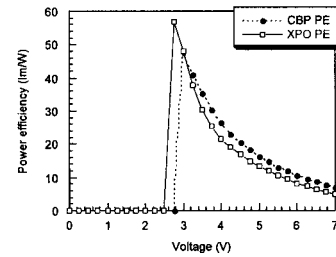
縦軸は電流密度、横軸は電圧を示す。

【図 10】



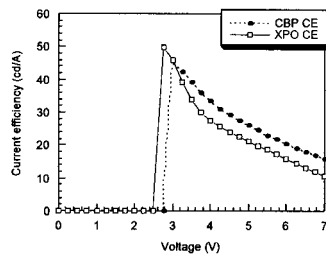
縦軸は輝度、横軸は電圧を示す

【図 11】



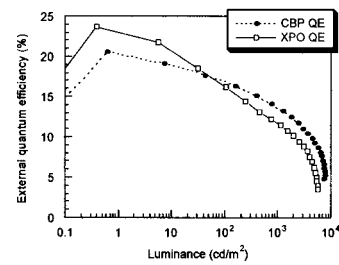
縦軸は視感効率、横軸は電圧を示す

【図 12】



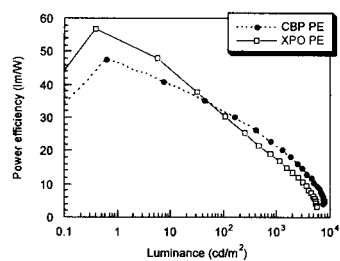
縦軸は電流効率、横軸は電圧をあらわす。

【図 14】



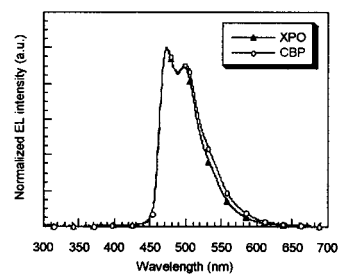
縦軸は外部量子効率、横軸は輝度を示す。

【図 13】



縦軸は視感効率、横軸は輝度を示す。

【図 15】



縦軸はE L強度、横軸は波長を示す。

【図 16】

4
3
5
2
1

【図 17】

4
6
3
5
2
1

【図 18】

4
6
3
5
7
2
1

【図 22】

4
6
9
3
5
7
2
1

【図 23】

4
8
6
9
3
5
2
1

【図 19】

4
8
6
3
5
2
1

【図 20】

4
8
6
3
5
7
2
1

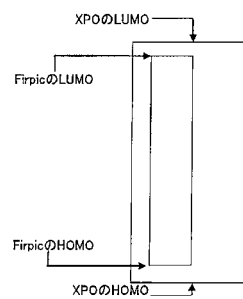
【図 21】

4
6
9
3
5
2
1

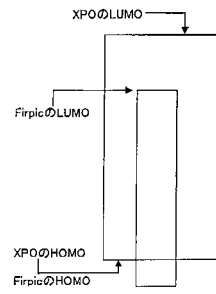
【図 24】

4
8
6
9
3
5
7
2
1

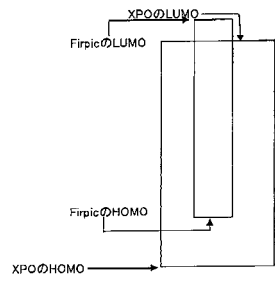
【図 25】



【図 26】



【図 27】



フロントページの続き

審査官 井上 信

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 4 4 0 1 2 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 1 3 7 3 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	包含二磷氧化物衍生物的主体材料和含有二磷氧化物衍生物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP5001914B2	公开(公告)日	2012-08-15
申请号	JP2008191897	申请日	2008-07-25
申请(专利权)人(译)	ケミプロ化成株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	ケミプロ化成株式会社		
[标]发明人	城戸 淳二 笹部 久宏 大前 吉則		
发明人	城戸 淳二 笹部 久宏 大前 吉則		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F9/655		
FI分类号	C09K11/06.690 H05B33/14.B C07F9/655		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 4H050/AA03 4H050/AB92		
审查员(译)	井上 信		
其他公开文献	JP2010031076A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 要解决的问题：提供二磷氧化物衍生物作为提供器件的低压驱动所需的主体材料并提供高效器件和使用该衍生物的有机电致发光器件。由下列通式 (1) 表示的化合物 (其中R 1 至R 6 是独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支链烷基的基团。 , R 7 至R 26 独立地选自氢, 具有1至6个碳原子的直链或支链烷基和芳基。由下式表示的二磷氧化物衍生物：【选择图】无

