

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6688608号
(P6688608)

(45) 発行日 令和2年4月28日 (2020.4.28)

(24) 登録日 令和2年4月8日 (2020.4.8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22

B

C O 7 F 9/53 (2006.01)

H O 5 B 33/14

B

H O 1 L 27/32 (2006.01)

C O 7 F 9/53

G O 9 F 9/30 (2006.01)

H O 1 L 27/32

G O 9 F 9/30

3 6 5

請求項の数 9 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2015-257189 (P2015-257189)
 (22) 出願日 平成27年12月28日 (2015.12.28)
 (65) 公開番号 特開2017-120845 (P2017-120845A)
 (43) 公開日 平成29年7月6日 (2017.7.6)
 審査請求日 平成30年10月10日 (2018.10.10)

(73) 特許権者 000207089
 大電株式会社
 福岡県久留米市南二丁目15番1号
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (74) 代理人 100168114
 弁理士 山中 生太
 (74) 代理人 100162259
 弁理士 末富 孝典
 (74) 代理人 100146916
 弁理士 廣石 雅紀
 (74) 代理人 100177149
 弁理士 佐藤 浩義
 (74) 代理人 100182903
 弁理士 福田 武慶

最終頁に続く

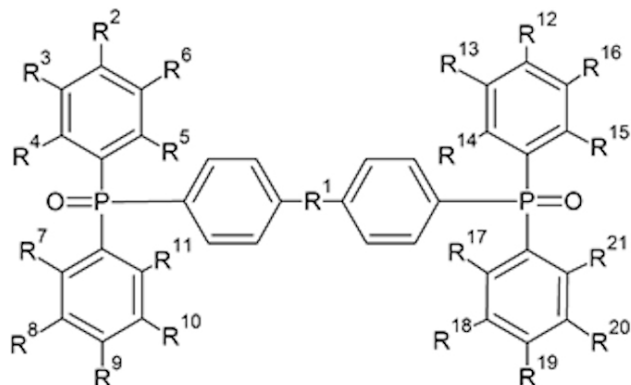
(54) 【発明の名称】 有機電子輸送材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の式(1)で表されるホスフィンオキシド誘導体を含むことを特徴とする有機電子輸送材料。

【化1】



(1)

式(1)において、

R¹ は ヘテロアリール基又は置換ヘテロアリール基を有する原子団を表し、R² ~ R²¹ の少なくとも1つは、ハメットのσ値が正の値を有する電子求引基を有し

ており、

$R^2 \sim R^{2-1}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は前記電子求引基を表す。

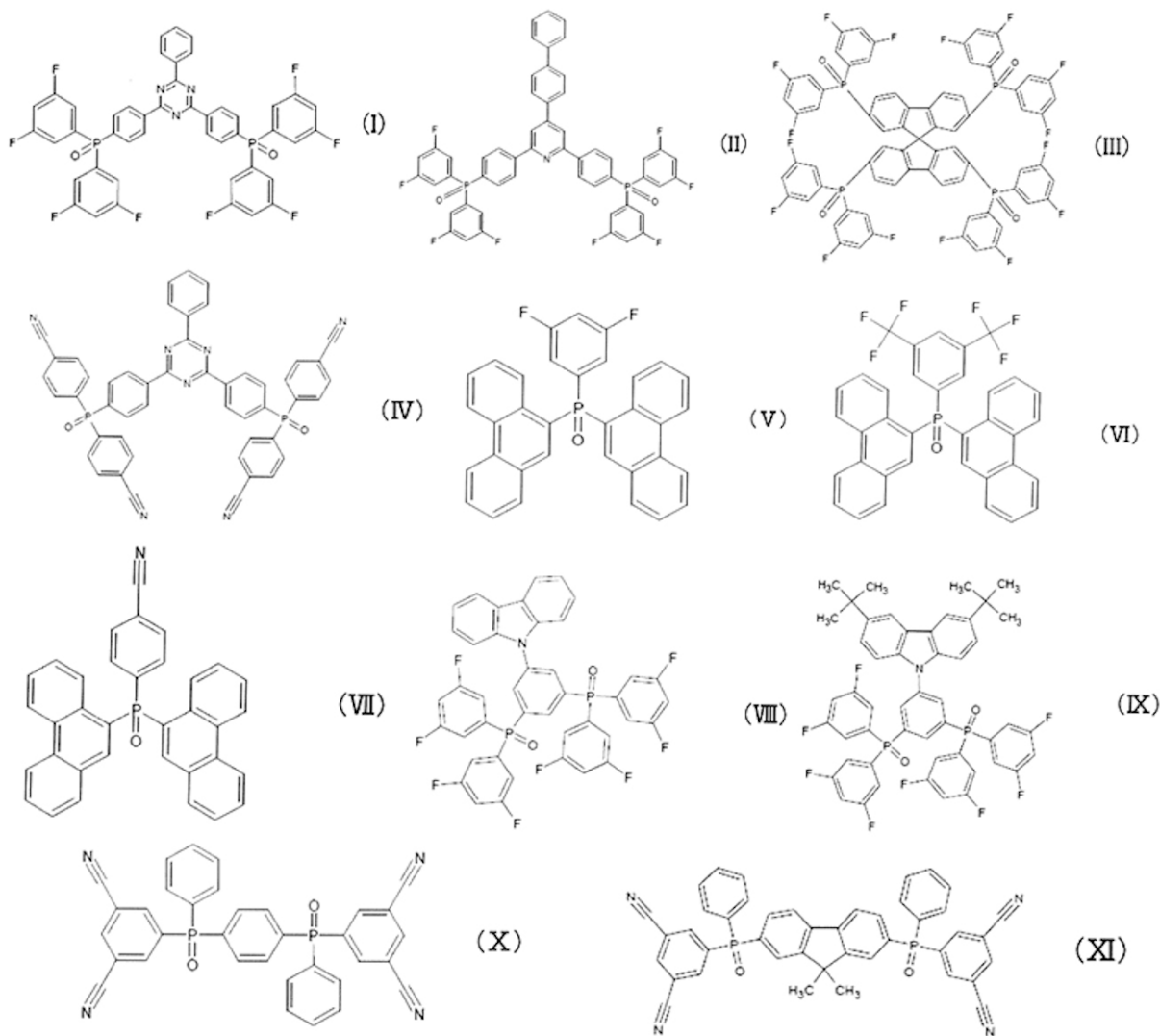
【請求項 2】

前記電子求引基が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ホルミル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基及びトリフルオロメチル基からなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 記載の有機電子輸送材料。

【請求項 3】

下記の式 (I) ~ (XI) で表されるホスフィンオキシド誘導体からなる群から選択されるホスフィンオキシド誘導体を含むことを特徴とする有機電子輸送材料。

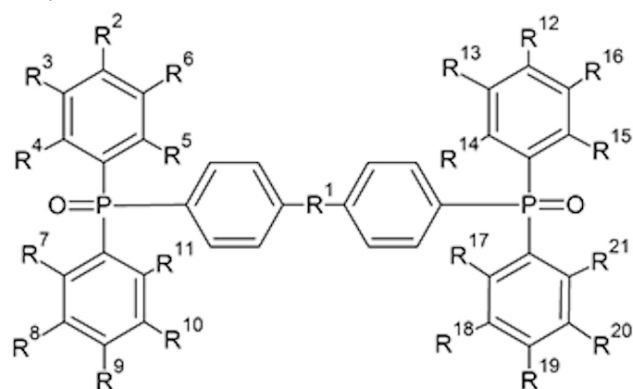
【化 2】



【請求項 4】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する発光層を備える有機電界発光素子において、下記の式 (1) で表されるホスフィンオキシド誘導体を含み、前記発光層の陰極側に接するように配置される電子輸送層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化 3】



(1)

式 (1) において、

R^1 は ヘテロアリール基又は置換ヘテロアリール基を有する原子団を表し、

$R^2 \sim R^{21}$ の少なくとも 1 つは、ハメットの σ 値が正の値を有する電子求引基を有し
ており、

$R^2 \sim R^{21}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は前記電子求引基を表す。

【請求項 5】

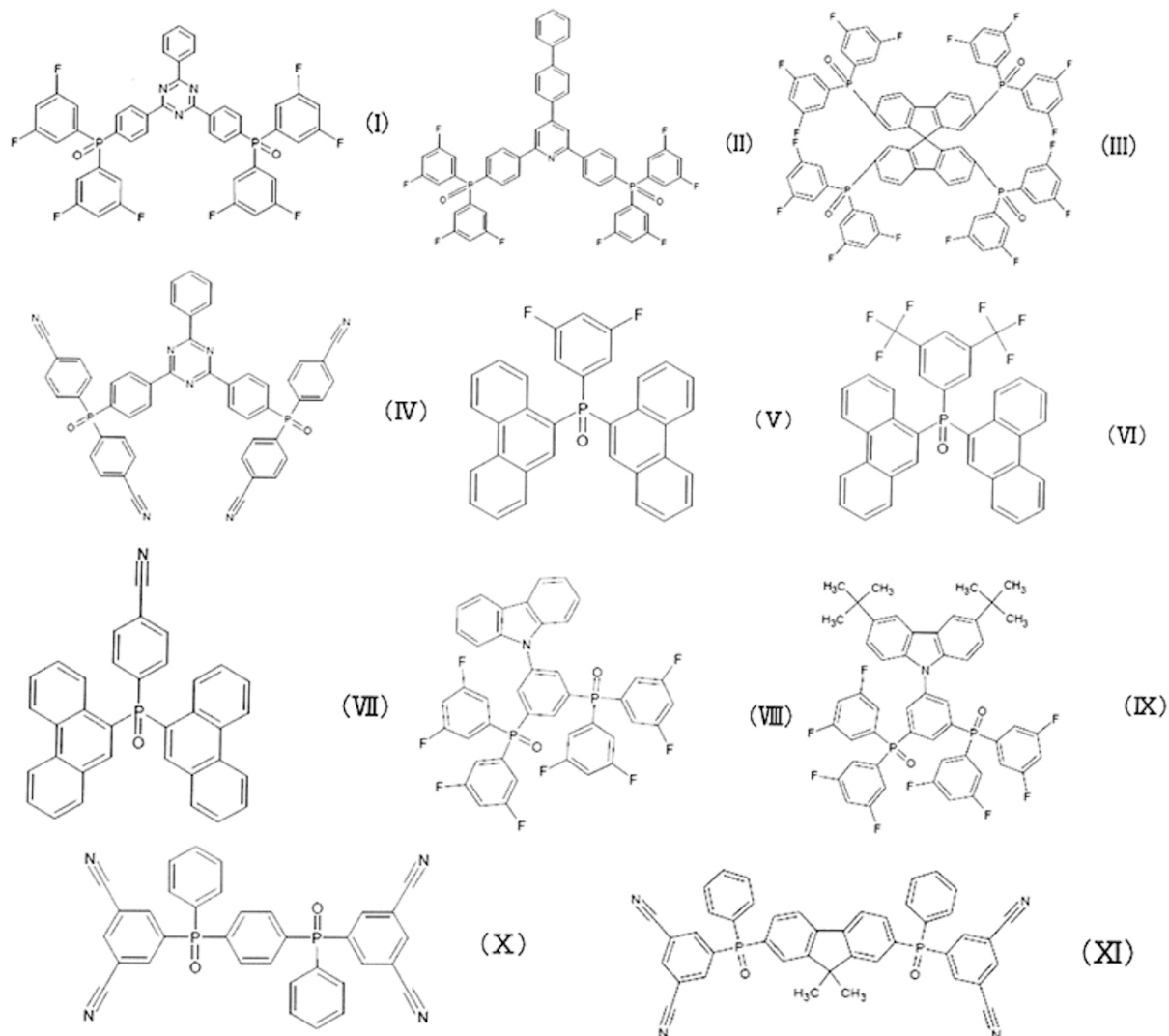
前記電子求引基が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ホルミル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基及びトリフルオロメチル基からなる群より選択されることを特徴とする請求項 4 記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 6】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する発光層を備える有機電界発光素子において、下記の式 (I) ~ (XI) で表されるホスフィンオキシド誘導体からなる群から選択されるホスフィンオキシド誘導体を含み、前記発光層の陰極側に接するように配置される電子輸送層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

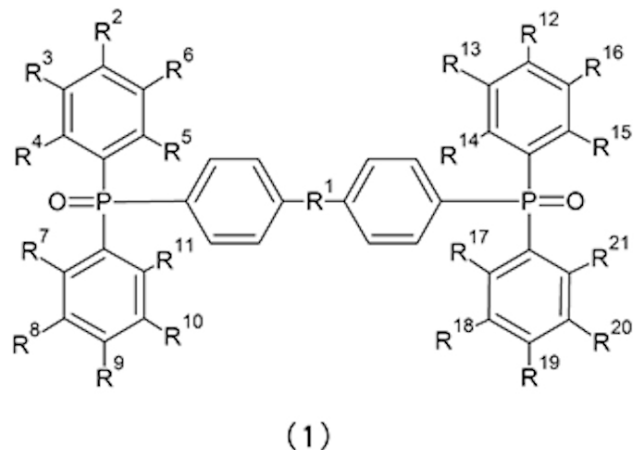
【化 4】



【請求項 7】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する化合物と、下記の式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体を含む発光層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化 5】



式(1)において、

R^1 は ヘテロアリール基又は置換ヘテロアリール基を有する原子団を表し、

10

20

30

40

50

$R^2 \sim R^{2-1}$ の少なくとも 1 つは、ハメットの σ 値が正の値を有する電子求引基を有しており、

$R^2 \sim R^{2-1}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は前記電子求引基を表す。

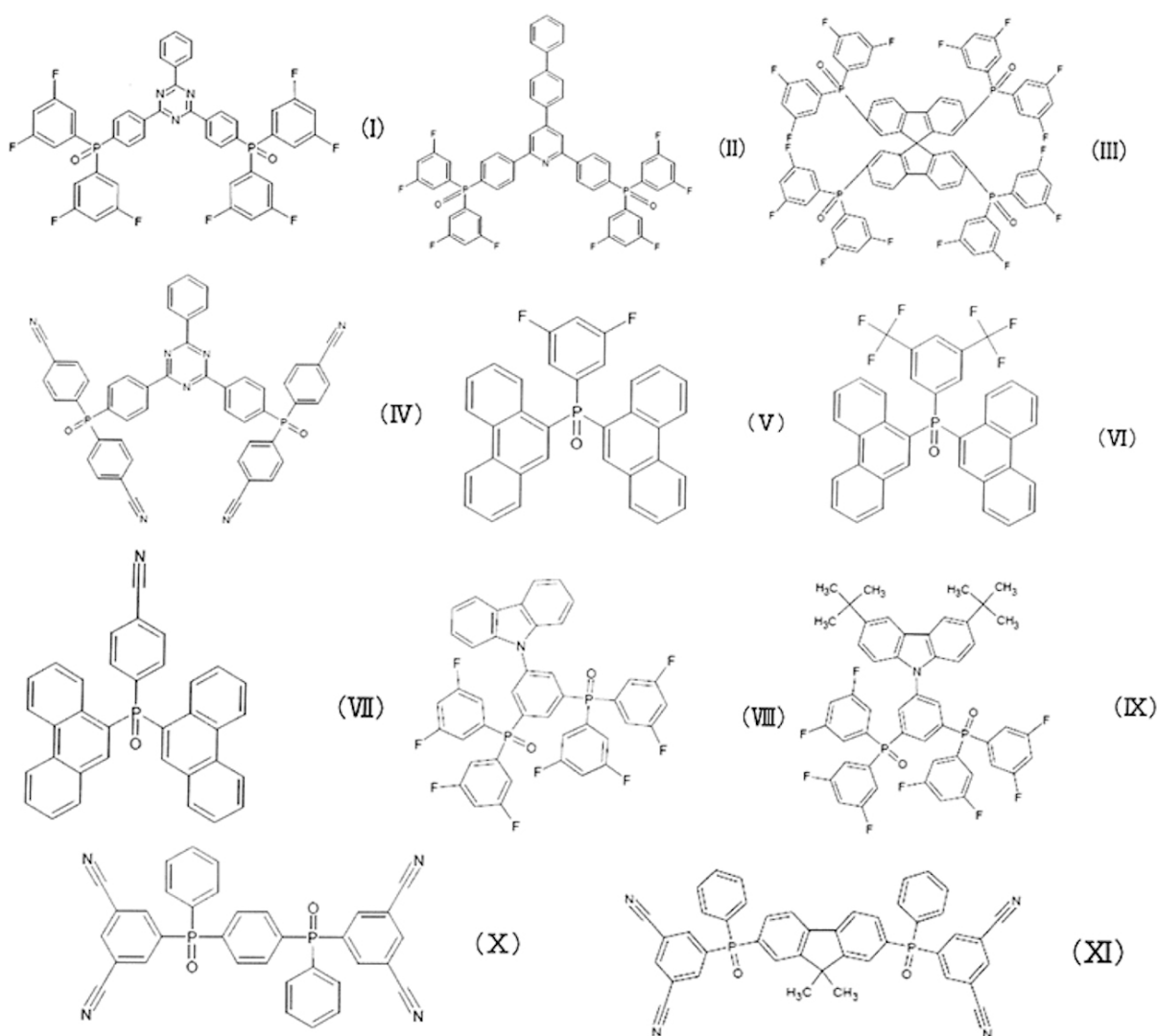
【請求項 8】

前記電子求引基が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ホルミル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基及びトリフルオロメチル基からなる群より選択されることを特徴とする請求項 7 記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する化合物と、下記の式 (I) ~ (XI) で表されるホスフィンオキシド誘導体からなる群から選択されるホスフィンオキシド誘導体を含む発光層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化 6】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定性及び耐久性に優れた新規な有機電子輸送材料及びこれを用いた有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

陽極と陰極との間に発光性有機化合物層（有機エレクトロルミネッセンス層）が設けられた有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子（以下、「有機EL素子」という。）は、無機EL素子に比べ、直流低電圧での駆動が可能であり、輝度及び発光効率が高いという利点を有しており、次世代の表示装置として注目を集めている。最近になってフルカラー表示パネルが市販されるに至り、表示面の大型化、耐久性の向上等に向けて盛んに研究開発が行われている。

【0003】

有機EL素子は、注入した電子とホール（正孔）との再結合により有機化合物を電氣的に励起し発光させる電気発光素子である。有機EL素子の研究は、有機積層薄膜素子が高輝度で発光することを示したコダック社のTangらの報告（非特許文献1参照）以来、多くの企業及び研究機関によりなされている。コダック社による有機EL素子の代表的な構成は、透明陽極であるITO（酸化インジウムスズ）ガラス基板上に正孔輸送材料であるジアミン化合物、発光材料であるトリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）、陰極であるMg:Alを順次積層したもので、10V程度の駆動電圧で約1000cd/cm²の緑色発光が観測された。現在研究及び実用化がなされている積層型有機EL素子は、基本的にはこのコダック社の構成を踏襲している。

【0004】

有機EL素子は、その構成材料により、高分子系有機EL素子と低分子系有機EL素子に大別され、前者は湿式法により、後者は蒸着法等の乾式法又は湿式法により製造される。高分子系有機EL素子は、素子の作製に用いられる導電性高分子材料における正孔輸送特性と電子輸送特性とのバランスを取るのが困難であるため、近年では、電子輸送、正孔輸送及び発光の機能を分離した積層型低分子系有機EL素子が主流となりつつある。

【0005】

インクジェット法等の印刷技術を利用して製造される湿式法では、大面積を一度に塗布することが可能なため、大画面の素子でも容易に作製でき、生産性が高く、乾式法に変わる次世代の有機EL素子の製造法として期待されている。湿式法による積層型低分子系有機EL素子の製造法は2種類に大別され、1つは、下層を製膜後、熱や光により架橋や重合を行い不溶化し上層を製膜する方法、もう1つは、下層と上層で溶解性の大きく違う材料を用いる方法である。前者の方法は、材料の選択の幅が広い反面、架橋又は重合後、反応開始剤や未反応物を取り除くことが困難で耐久性に問題がある。後者の方法は、材料の選択が難しいが不溶化させる方法に比較し化学反応を伴わないため高純度で耐久性の高い素子の構築が可能になる。このような化学反応のリスクを考えると湿式による積層の方式は、材料の選択は難しいが溶解性の違いによる積層が適していると考えられる。しかし、溶解性の違いを利用した積層を難しくしている要因の1つに、導電性高分子やスピコート可能な有機半導体の殆どが、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の比較的溶媒能の高い溶媒にしか溶けないことが挙げられる。多くの場合、積層型有機EL素子は、ITO等の透明な金属酸化物からなる陽極上に、P型有機半導体からなる正孔輸送層、発光層、N型有機半導体からなる電子輸送層を順次積層させることにより製造される。この場合、P型有機半導体高分子で正孔輸送層を製膜した後、同様の溶媒を用いてN型有機半導体高分子をスピコートすると、下地の正孔輸送層が浸食を受けるため、平坦で欠陥の少ないPN界面を有する積層構造を形成できないという問題がある。特にインクジェット法を用いる場合には、溶媒が自然乾燥で除去されるため、正孔輸送層や発光層の浸食が激しくなり、実用上問題のないデバイス特性を得ることが著しく困難になるおそれがある。

【0006】

本発明者らは、湿式法有機ELの製造における上記のような問題を解決するために、優れた電子輸送特性及び電子注入特性を有するホスフィンオキシド誘導体に、電気陰性度の低い（1.6以下）金属を配位させることにより、電子輸送特性及び電子注入特性が更に向上すると共に耐久性が大幅に向上するという知見に基づき、アルコール可溶性のホスフィンオキシド誘導体と電気陰性度が1.6以下の金属とを含む電子輸送材料を開発した（

特許文献 1 参照)。この材料を用いることにより、湿式法による電子輸送層の製膜にアルコールを使用することが可能になり、発光性高分子からなる発光層を損なうことなく電子輸送層を構築することが可能になった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2010-278376 号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】C. W. Tang, S. A. Van Slyke 著、「Organic electroluminescent diodes」、Applied Physics Letters (米国)、米国物理学会 (The American Institute of Physics)、1987 年 9 月 21 日、第 51 巻、第 12 号、p. 913-915

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、金属によるドーピングを行わないホスフィンオキシド誘導体を、電子輸送材料又は発光層のホスト材料として有機 EL 素子に用いた際、非常に短寿命であり、このことがホスフィンオキシド誘導体の発光層への適用を困難にする一つの要因になっている。Linらは、密度汎関数法を用いた第一原理計算結果を元に、電子の注入を受けたアニオン状態における C-P 結合の化学的不安定性が、電子輸送材料又は発光層のホスト材料に用いるホスフィンオキシド誘導体の不安定性の要因であることを報告した (Na Lin, Juan Qiao, Lian Duan, Haifang Li, Liduo Wang, and Yong Qiu, J. Phys. Chem. C, 2012, 116(36), pp 19451-19457)。

20

【0010】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、アニオン状態における C-P 結合の化学的安定性を向上させることにより、安定性及び耐久性に優れた新規な有機電子輸送材料及びそれを用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

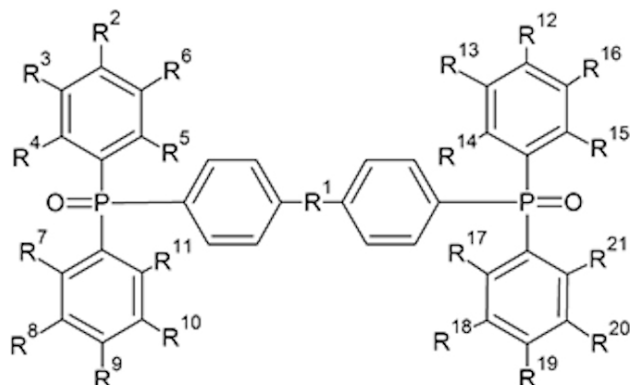
【0011】

30

本発明の第 1 の側面は、下記の式 (1) で表されるホスフィンオキシド誘導体を含むことを特徴とする有機電子輸送材料を提供することにより上記課題を解決するものである。

【0012】

【化 1】



40

(1)

【0013】

式 (1) において、

R^1 は ヘテロアリール基又は置換ヘテロアリール基を有する原子団を表し、

$R^2 \sim R^{21}$ の少なくとも 1 つは、ハメットの σ 値が正の値を有する電子求引基を有し

50

ており、

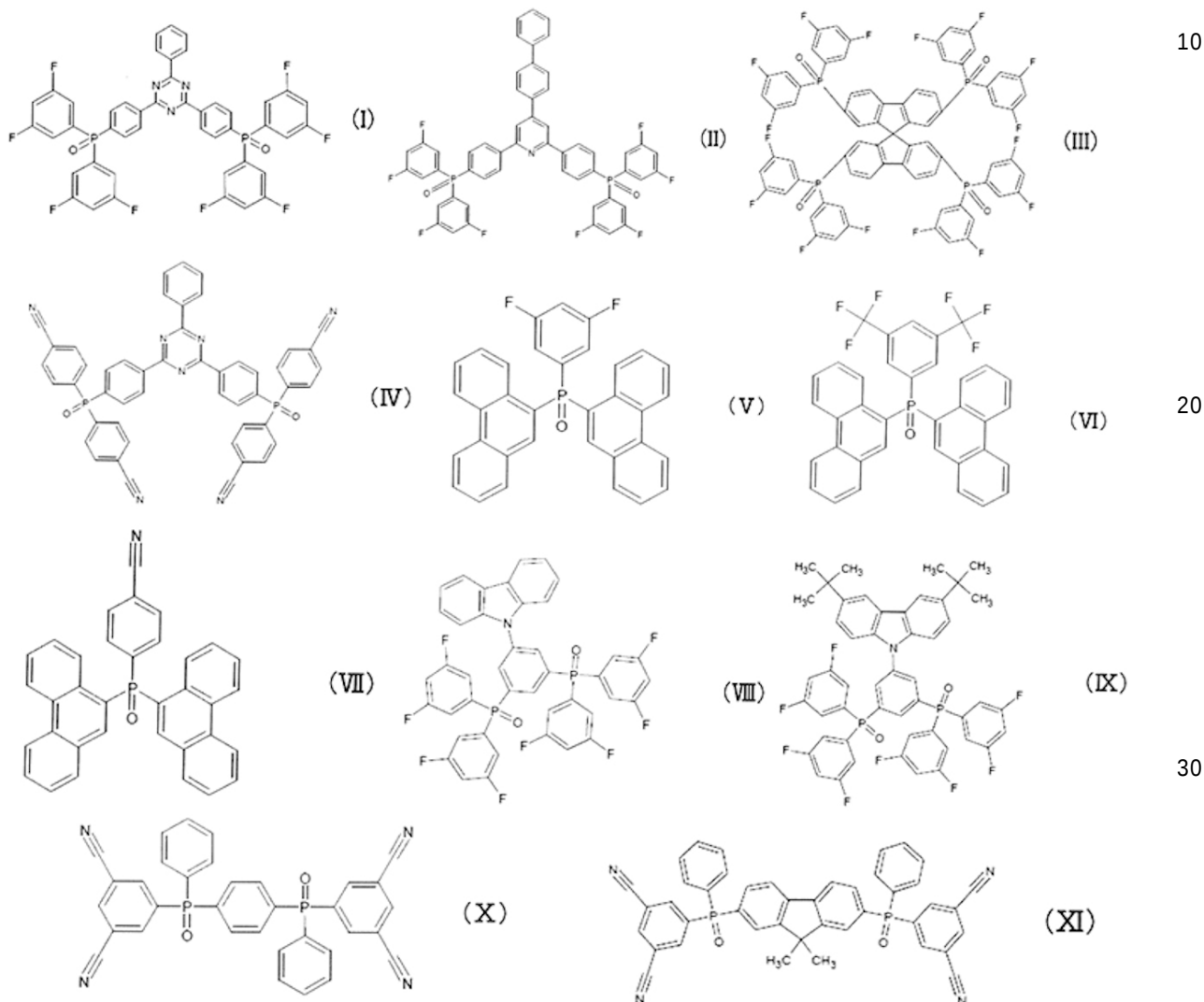
【 0 0 1 5 】

$R^2 \sim R^{2-1}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は前記電子求引基を表す。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 2 の側面は、下記の式 (I) ~ (X I) で表されるホスフィンオキシド誘導体からなる群から選択されるホスフィンオキシド誘導体を含むことを特徴とする有機電子輸送材料を提供することにより上記課題を解決するものである。

【 化 2 】



本発明の第 3 の側面は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する発光層を備える有機電界発光素子において、下記の式 (1) で表されるホスフィンオキシド誘導体を含み、前記発光層の陰極側に接するように配置される電子輸送層を有することを特徴とする有機電界発光素子を提供することにより上記課題を解決するものである。

【 0 0 1 7 】

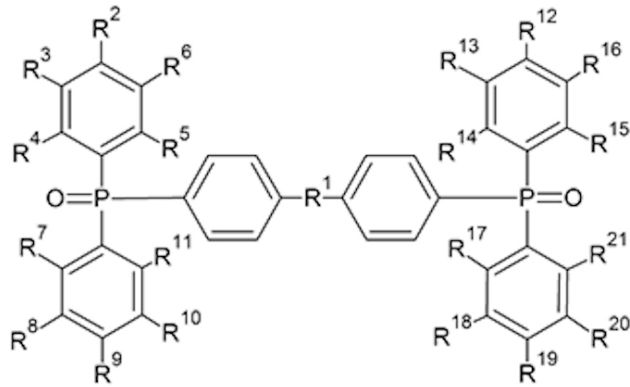
10

20

30

40

【化 3】



(1)

10

【0018】

式(1)において、

R^1 は ヘテロアリール基又は置換ヘテロアリール基を有する原子団を表し、

$R^2 \sim R^{21}$ の少なくとも1つは、ハメットの σ 値が正の値を有する電子求引基を有し
ており、

【0020】

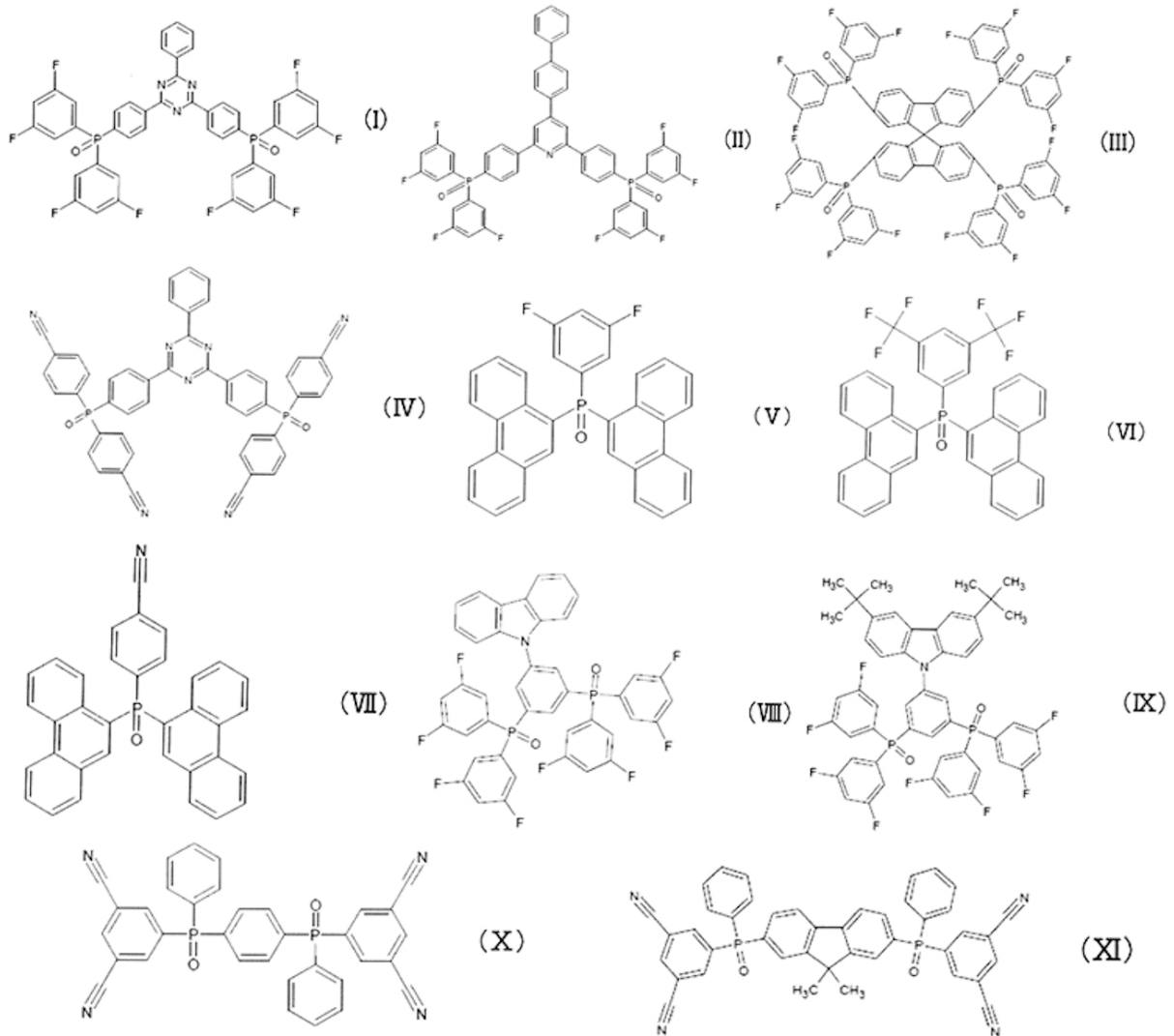
$R^2 \sim R^{21}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は前記電子求引基を表す。

20

【0021】

本発明の第4の側面は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する発光層を備える有機電界発光素子において、下記の式(I)～(XI)で表されるホスフィンオキシド誘導体からなる群から選択されるホスフィンオキシド誘導体を含み、前記発光層の陰極側に接するよう
に配置される電子輸送層を有することを特徴とする有機電界発光素子を提供することにより上記課題を解決するものである。

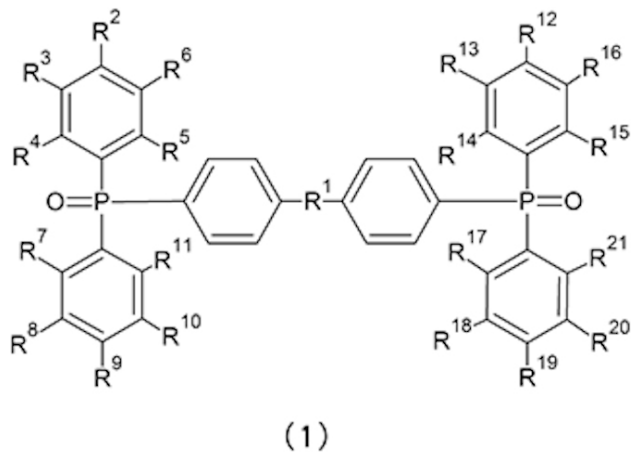
【化 4】



本発明の第5の側面は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する化合物と、下記の式(1)で表されるホスフィンオキサイド誘導体を含む発光層を有することを特徴とする有機電界発光素子を提供することにより上記課題を解決するものである。

【0022】

【化 5】



【0023】

10

20

30

40

50

式(1)において、

R^1 は ヘテロアリール基又は置換ヘテロアリール基を有する原子団を表し、

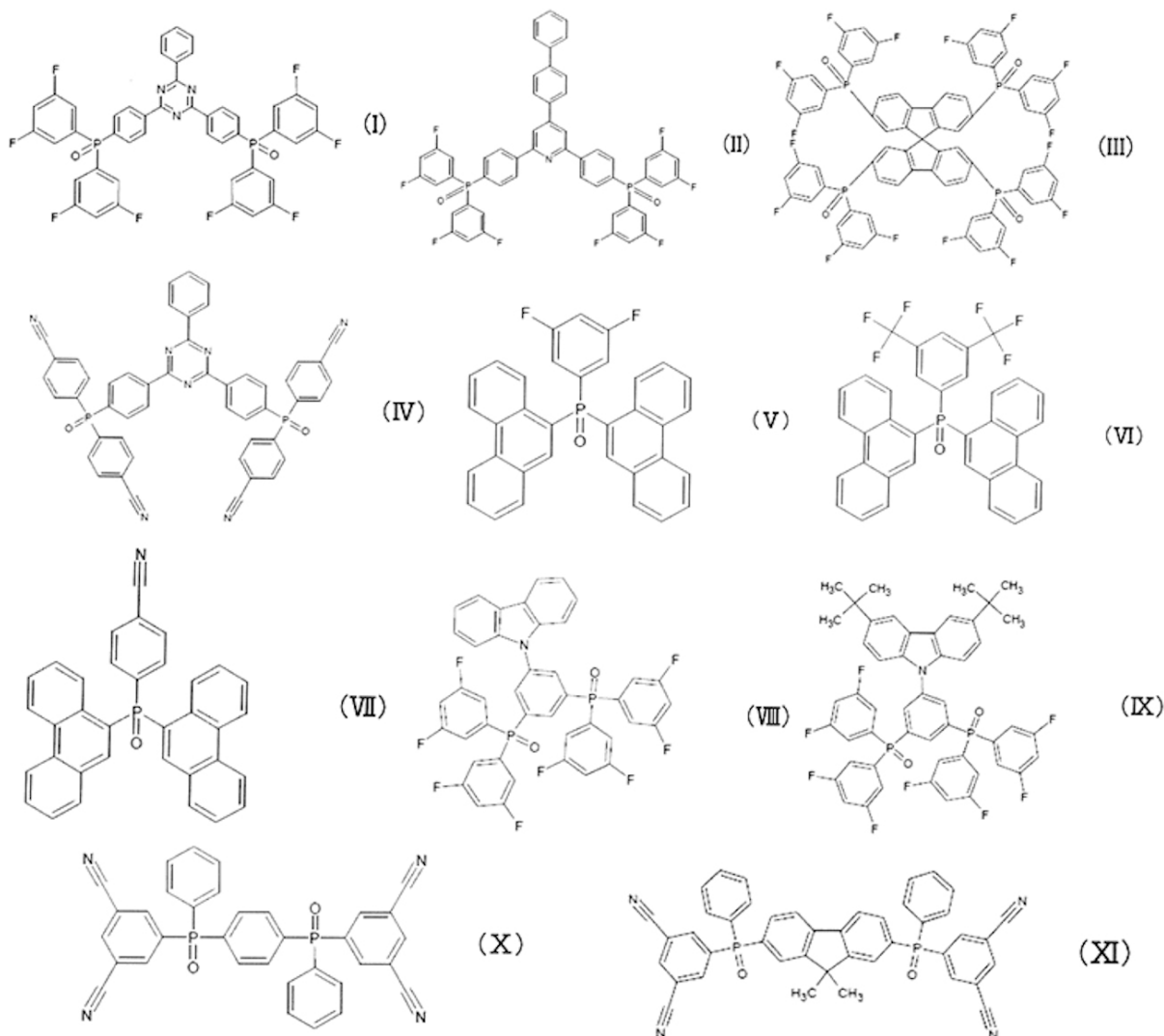
$R^2 \sim R^{21}$ の少なくとも1つは、ハメットの σ 値が正の値を有する電子求引基を有し
ており、

【0025】

$R^2 \sim R^{21}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は前記電子求引基を表す。

本発明の第6の側面は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に、該電極から直接又は他の薄膜層を介して正孔及び電子を注入可能に形成され、前記電極より注入された正孔と電子の再結合により電氣的に励起され発光する化合物と、下記の式(I) ~ (XI) で表されるホスフィンオキシド誘導体からなる群から選択されるホスフィンオキシド誘導体を含む発光層を有することを特徴とする有機電界発光素子を提供することにより上記課題を解決するものである。

【化6】



【0026】

本発明の第1、第3及び第5の側面において、前記電子求引基が、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ホルミル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基及びトリフルオロメチル基からなる群より選択されるものであってもよい。

【発明の効果】

【0027】

本発明によると、アニオン状態におけるC - P結合の化学的安定性が高いので、安定性及び耐久性に優れた新規な有機電子輸送材料及びこれを用いた有機電界発光素子が提供さ

10

20

30

40

50

れる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】本発明の第 2 の実施の形態に係る有機 E L 素子の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について説明する。

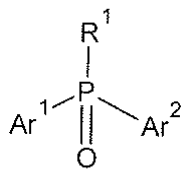
【 0 0 3 0 】

〔第 1 の実施の形態〕

本発明の第 1 の実施の形態に係る有機電子輸送材料（以下、単に「有機電子輸送材料」と略称する場合がある。）、下記の式（1）で表されるホスフィンオキシド誘導体である。

【 0 0 3 1 】

【化 7】



(1)

【 0 0 3 2 】

式（1）において、

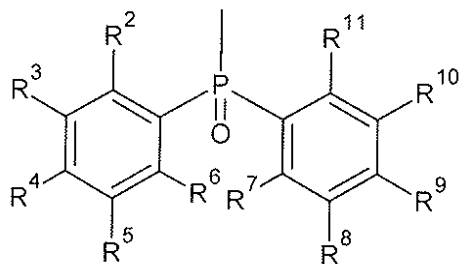
R¹ は 1 又は複数のアリール基及びヘテロアリール基の一方又は双方を有し、前記 1 又は複数のアリール基及びヘテロアリール基の 1 つはリン原子に直接結合しており、任意の 1 又は複数の炭素原子上に下記の式（2）で表されるホスフィンオキシド基を有していてもよい原子団を表し、

Ar¹ 及び Ar² は、それぞれ独立して、任意の 1 又は複数の炭素原子上に下記の式（2）で表されるホスフィンオキシド基を有していてもよいアリール基、ヘテロアリール基、置換アリール基及び置換ヘテロアリール基のいずれかを表し、

R¹、Ar¹ 及び Ar² の少なくとも 1 つは、任意の 1 又は複数の炭素原子上に、ハメットの σ 値が正の値を有する電子求引基を有しており、

【 0 0 3 3 】

【化 8】



(2)

【 0 0 3 4 】

式（2）において、R² ~ R¹¹ は、それぞれ独立して、水素原子又は上述の電子求引基を表す。

【 0 0 3 5 】

R¹ に含まれるアリール基及びヘテロアリール基の炭素数は、特に限定されないが炭素数 2 ~ 30 が好ましい。具体的には、フェニル基等の単環式の芳香族炭化水素基、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、チアゾール環、イミダゾール

10

20

30

40

50

ル環、ピリミジン環等の単環式の複素環基、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、スピロビフルオレン環等の縮合多環式芳香族炭化水素基、チエノ[3, 2-b]フラン環等の縮合多環式の複素環基、ビフェニル環、ターフェニル環等の環集合式の芳香族炭化水素基、ピチオフェン環、ピフラン環等の環集合式の複素環基、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、シロール環等の芳香族環と複素環との組み合わせからなるものが挙げられる。Ar¹及びAr²に含まれるアリール基及びヘテロアリール基としては、上述のR¹に含まれるアリール基及びヘテロアリール基を挙げることができるが、フェニル基又はフェナンチル基（例えば、9-フェナンチル基）が好ましい。Ar¹及びAr²において、アリール基又はヘテロアリール基に置換される原子又は基は、後述する電子吸引基が好ましい。

10

【0036】

電子吸引基とは、ハメットのσ値（ $\log [K_A / K_{A_0}]$ ：K_Aは置換安息香酸のpK_a、K_{A₀}は安息香酸のpK_aである。）が正の値を有するものであり、具体的には、ホスフィンオキシド基に対しm-位に位置するフッ素原子などのハロゲン原子、ホスフィンオキシド基に対しm-位又はp-位に位置するニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、ホルミル基、カルボニル基、アルコキシアルボニル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。

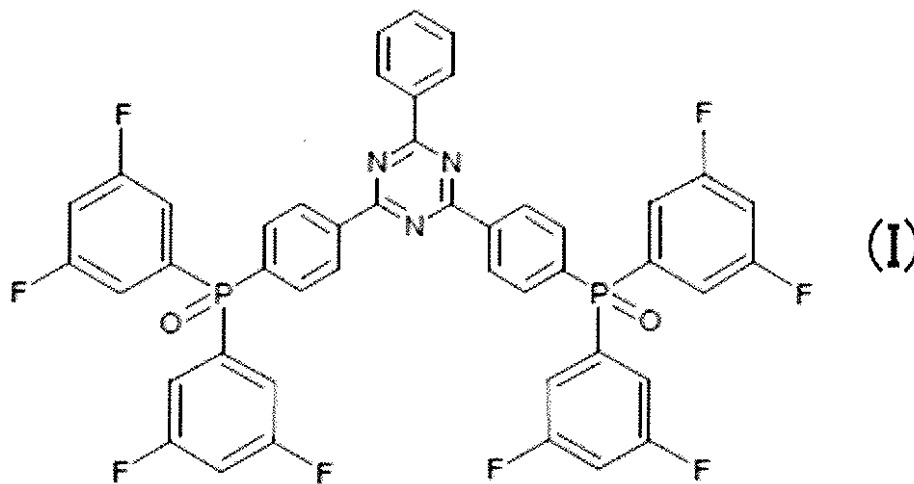
20

【0037】

好ましい電子輸送材料の具体例としては、下記の式(I)～(XI)のいずれかで表されるものが挙げられる。

【0038】

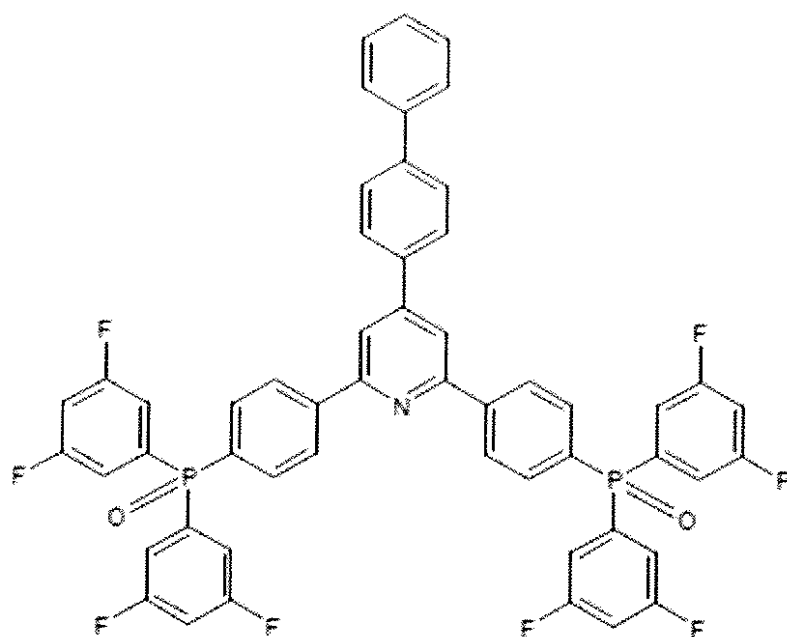
【化9】



30

【0039】

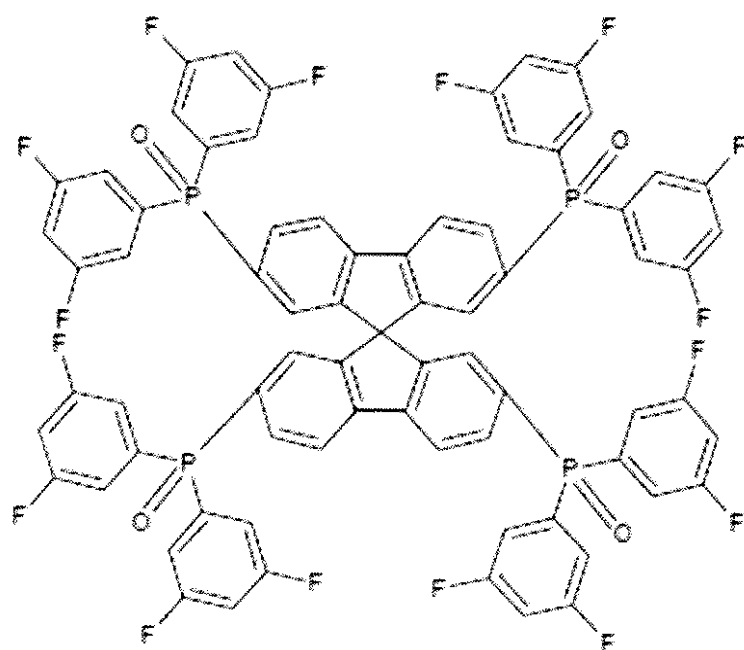
【化 1 0】



(II)

【 0 0 4 0】

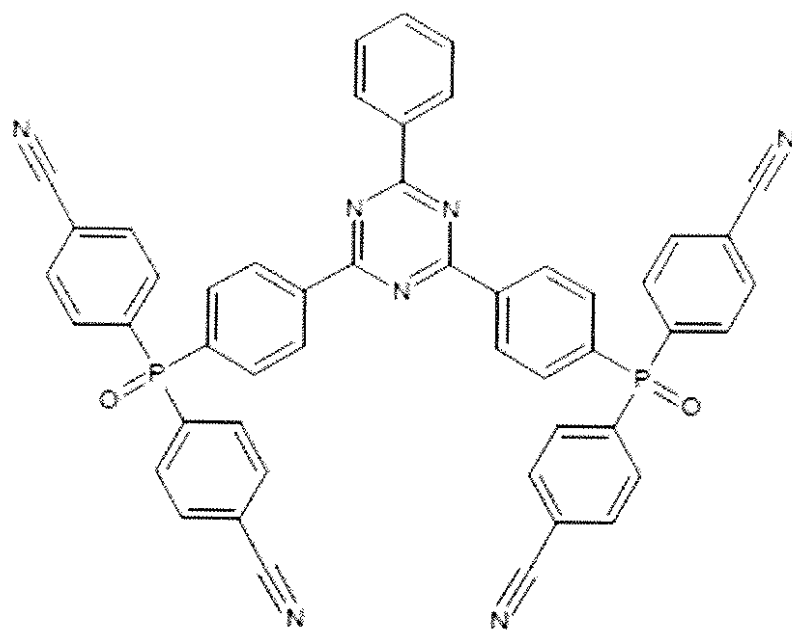
【化 1 1】



(III)

【 0 0 4 1】

【化 1 2】



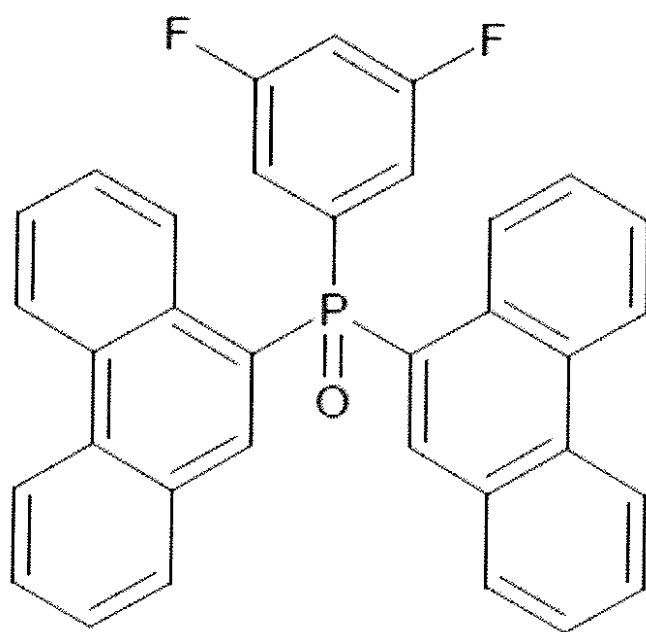
(IV)

10

【 0 0 4 2 】

20

【化 1 3】

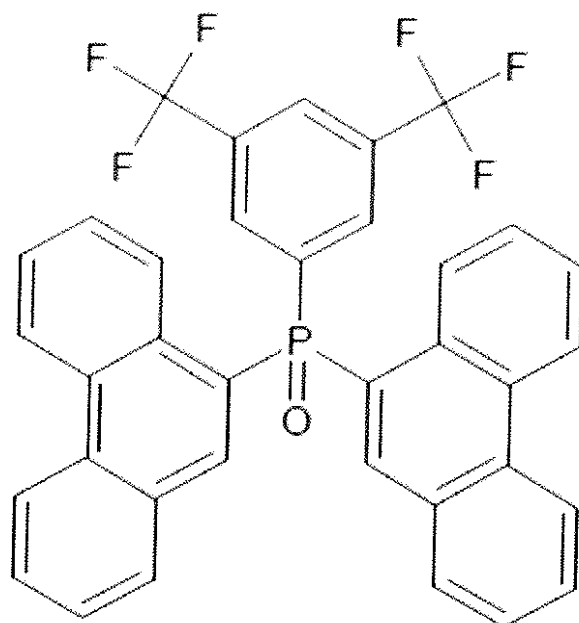


(V)

30

【 0 0 4 3 】

【化 1 4】



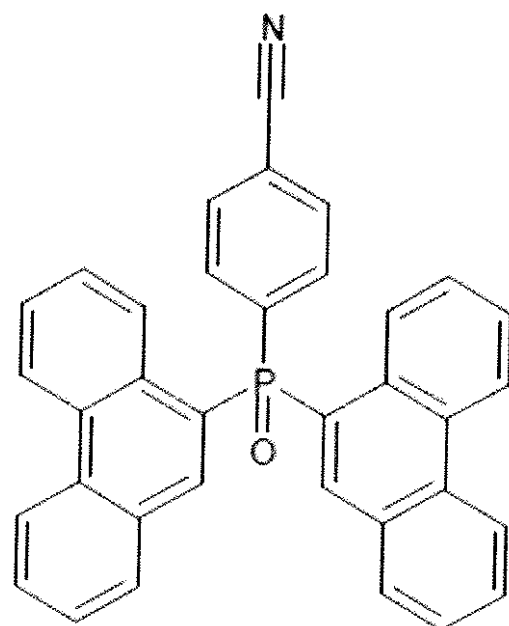
10

(VI)

【 0 0 4 4】

【化 1 5】

20

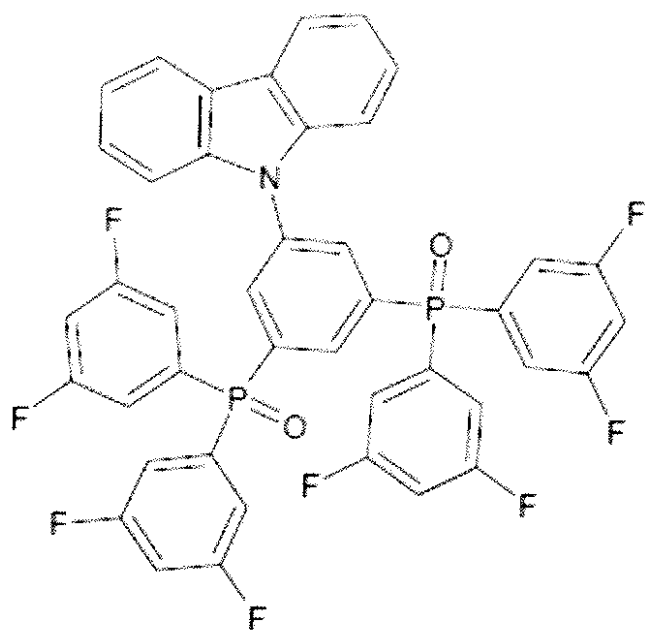


30

(VII)

【 0 0 4 5】

【化 1 6】



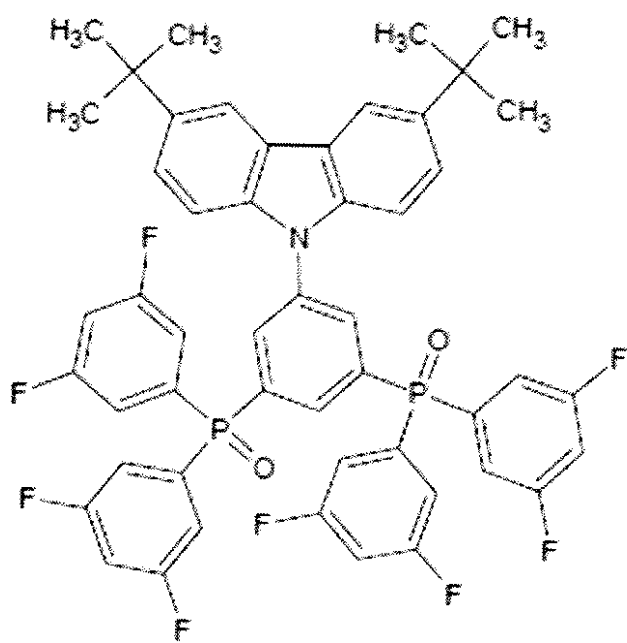
(VIII)

10

【 0 0 4 6】

20

【化 1 7】

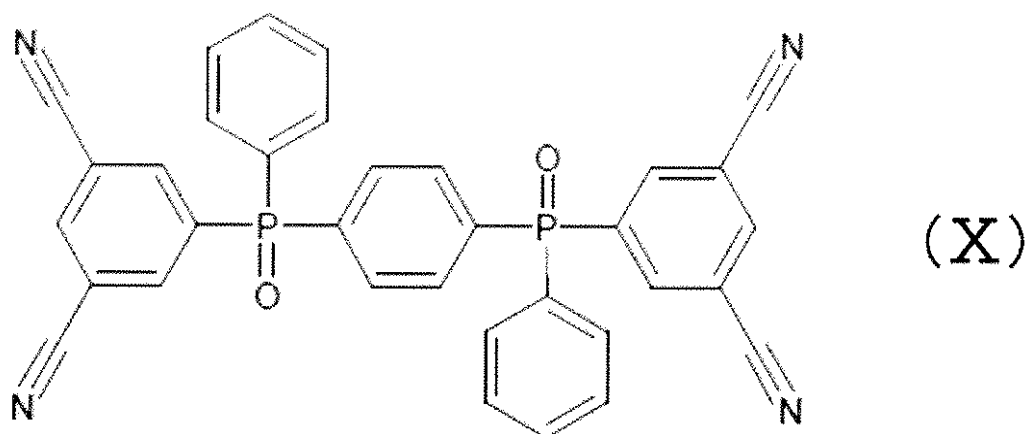


(IX)

30

【 0 0 4 7】

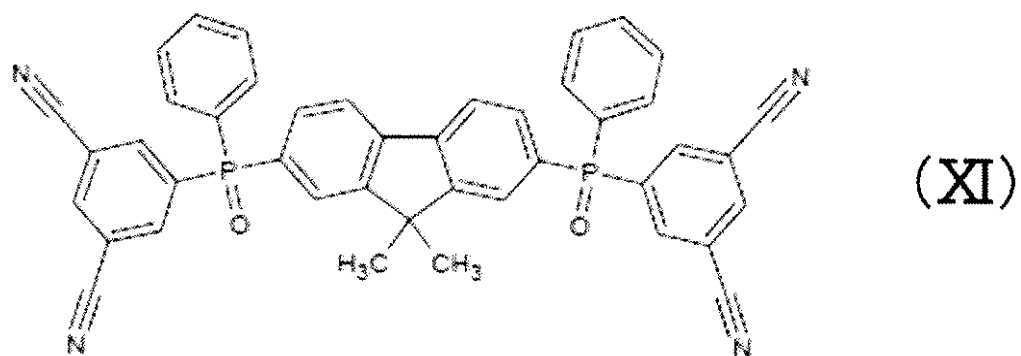
【化 1 8】



10

【 0 0 4 8】

【化 1 9】



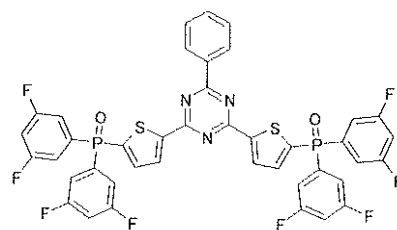
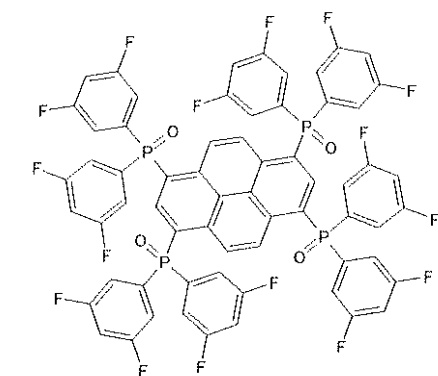
20

【 0 0 4 9】

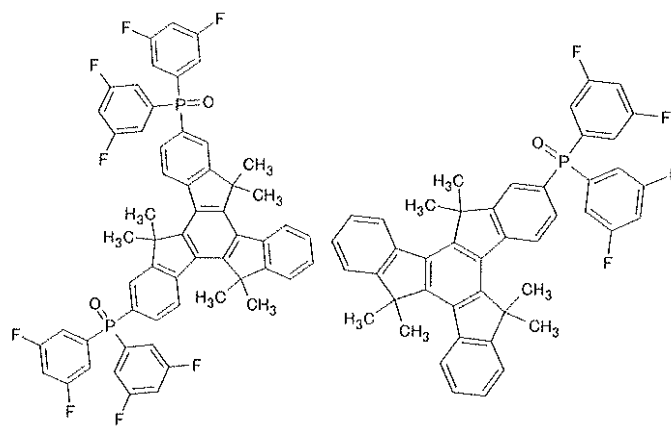
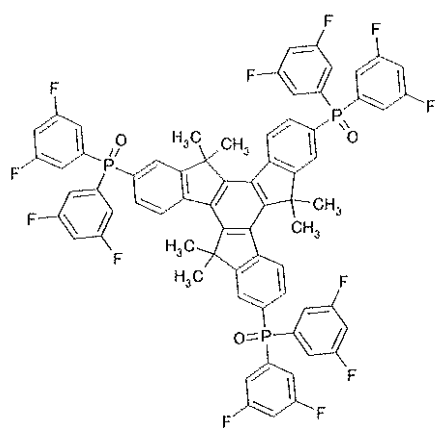
その他、好ましい化合物としては、下記に示すものが挙げられる。

【 0 0 5 0】

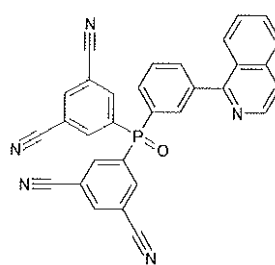
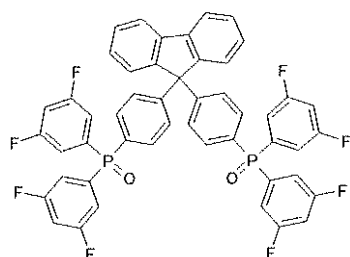
【化 20】



10



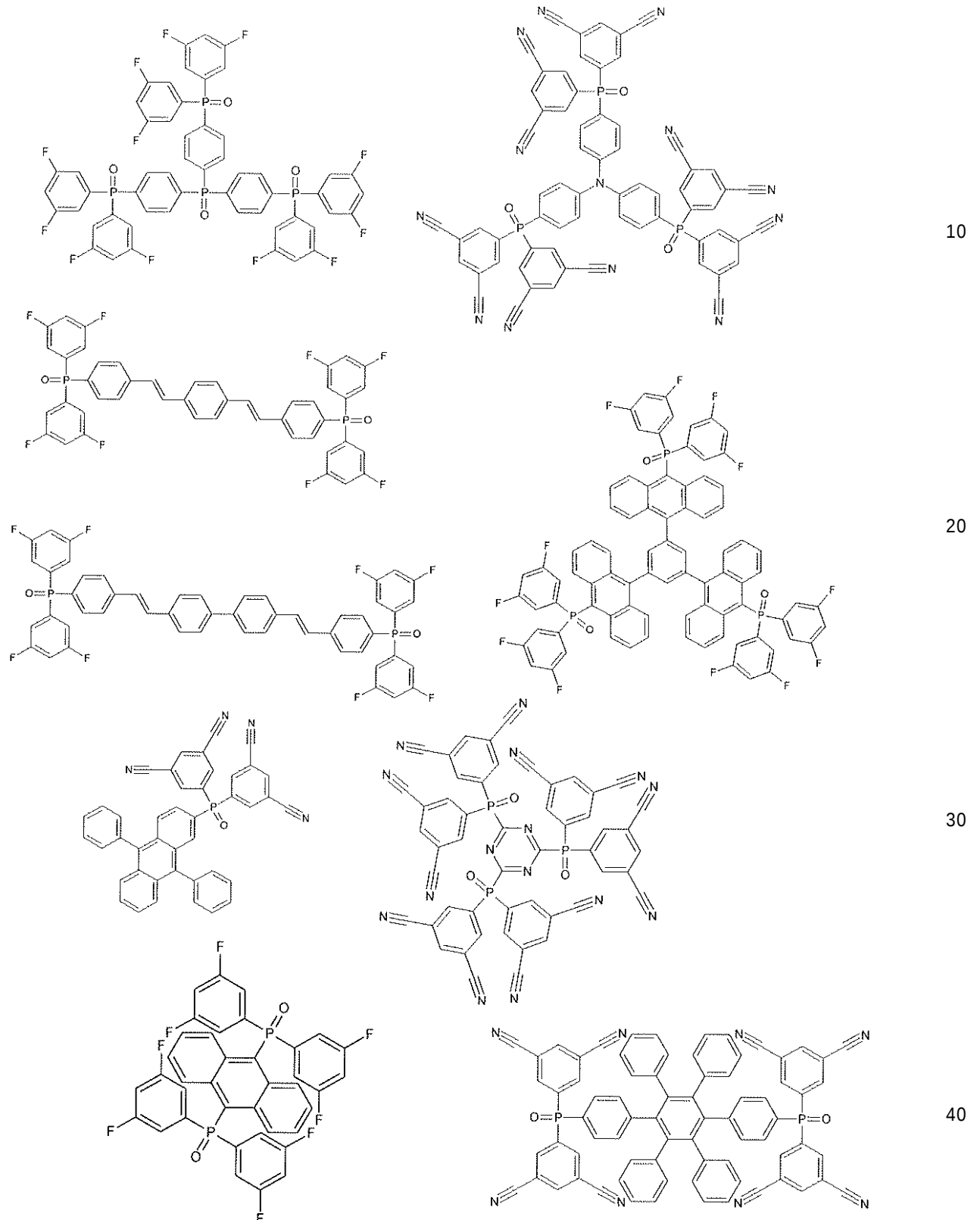
20



30

【 0 0 5 1 】

【化 2 1】

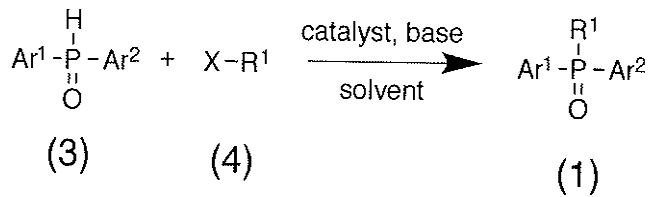


【 0 0 5 2 】

有機電子輸送材料の合成には、公知の方法を適用することができる。有機電子輸送材料は、下記に示すように、一般式(3)で表される化合物(3)(ジアリールホスフィンオキシド誘導体)と、下記一般式(4)で表される化合物(4)とを、溶媒(solvent)中、縮合触媒(catalyst)および/または塩基(base)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。

【 0 0 5 3 】

【 化 2 2 】



【 0 0 5 4 】

上の式では、化合物（４）が１分子当たり１つの脱離基Xを有する場合を示しているが、１分子当たり複数の脱離基Xを有していてもよい。ここで使用できる脱離基Xの具体例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフリル基（トリフルオロメタンスルホキシル基）、トシル基（トルエンスルホキシル基）等が挙げられる。

10

【 0 0 5 5 】

上記の式（１）で表される１置換化合物を得る場合、化合物（４）の１モルに対して、化合物（３）の使用量は１．０～４モル程度である。

ホスフィンオキシドが２個以上置換した化合物の場合は、置換数nに応じて化合物（３）の使用量をn倍すればよい。

【 0 0 5 6 】

上記の溶媒としては、炭素数１～８のアルコール、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れ、これらの中でも、収率の点で、DMSOが好ましい。

20

【 0 0 5 7 】

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[dppp]、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -１，２-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン[dppe]、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -１，４-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン[dppb]、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -dppe、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -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、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -dpppおよび $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -dppbが収率の点から好ましい。

30

【 0 0 5 8 】

その他、一般にクロスカップリングに使用されるテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）、[１，１'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（ⅠⅠ）等も使用可能である。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。

【 0 0 5 9 】

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[DEIA]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[DMAP]のような芳香族第３級アミンが挙げられ、これらの中でも、沸点の点で、DEIAおよびDMAP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、１．０～２モル程度である。

40

【 0 0 6 0 】

反応温度は、８０ から１８０ で行うことが可能である。収率の観点から、１００ から１６０ が好ましい。

【 0 0 6 1 】

より具体的には、有機電子輸送材料は、例えば、下記のスキーム１～１１によって合成され得る。

50

【 0 0 6 2 】

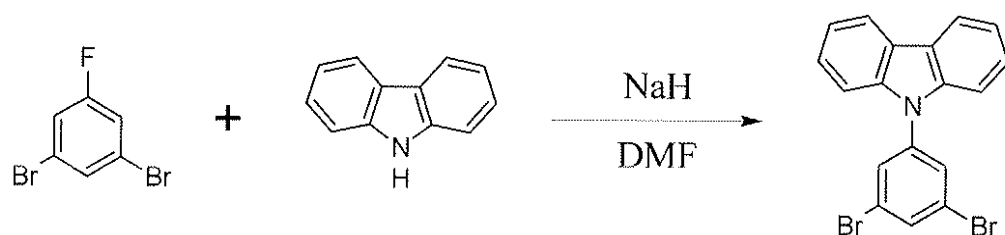
ベンゼン環とカルバゾールの窒素原子とのC - N結合の形成は、水素化ナトリウムの存在下DMF中において、フルオロベンゼン誘導体とカルバゾールとのカップリング反応により行うことができる(スキーム1参照)。2, 4, 6 - トリフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 6 - ジフェニル - 4 - (4 - フェニルフェニル)ピリジン、9, 9' - スピロフルオレンの炭素原子とフッ素原子又はシアノ基を有するジフェニルホスフィンオキシド誘導体のリン原子とのC - P結合の形成は、酢酸パラジウム、dppp、ジイソプロピルエチルアミン、DMSOの存在下において、臭素子によって置換された、2, 4, 6 - トリフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 6 - ジフェニル - 4 - (4 - フェニルフェニル)ピリジン、5 - (カルバゾール - 9 - イル) - ベンゼン、9, 9' - スピロフルオレンと上記ジフェニルホスフィンオキシド誘導体とのカップリング反応により行うことができる(スキーム2 ~ 6参照)。フルオロベンゼン誘導体、ベンゾニトリル誘導体、又はイソフタロニトリル誘導体の炭素原子と1, 4 - ビス(フェニルホスフィノイル)ベンゼン、2, 7 - ビス(フェニルホスフィノイル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン、ジフェナントリルホスフィンオキシドのリン原子とのC - P結合の形成も同様に、酢酸パラジウム、dppp、ジイソプロピルエチルアミン、DMSOの存在下において、臭素原子によって置換された、フルオロベンゼン、ベンゾニトリル、又はイソフタロニトリルと1, 4 - ビス(フェニルホスフィノイル)ベンゼン、2, 7 - ビス(フェニルホスフィノイル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン、ジフェナントリルホスフィンオキシドとのカップリング反応により行うことができる(スキーム7 ~ 11参照)。

【 0 0 6 3 】

スキーム1

【 0 0 6 4 】

【 化 2 3 】

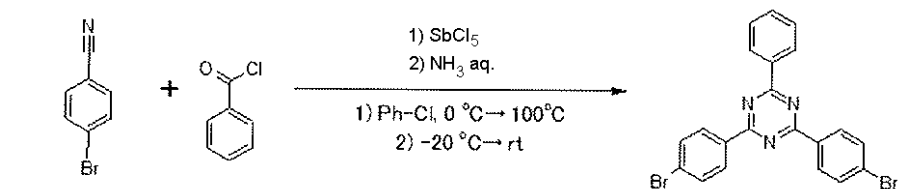


【 0 0 6 5 】

スキーム2

【 0 0 6 6 】

【 化 2 4 】



10

20

30

40

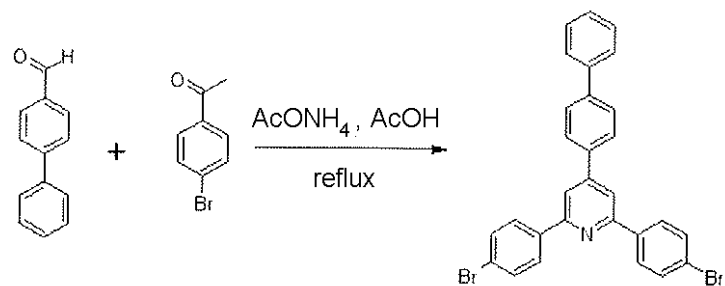
50

【 0 0 6 7 】

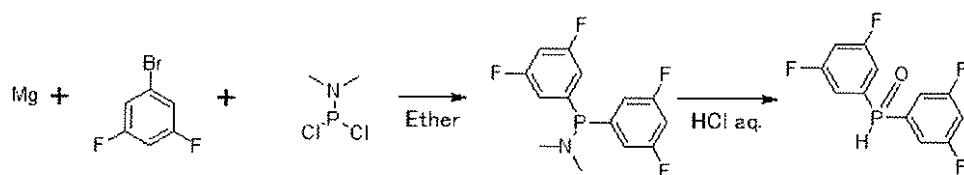
スキーム 3

【 0 0 6 8 】

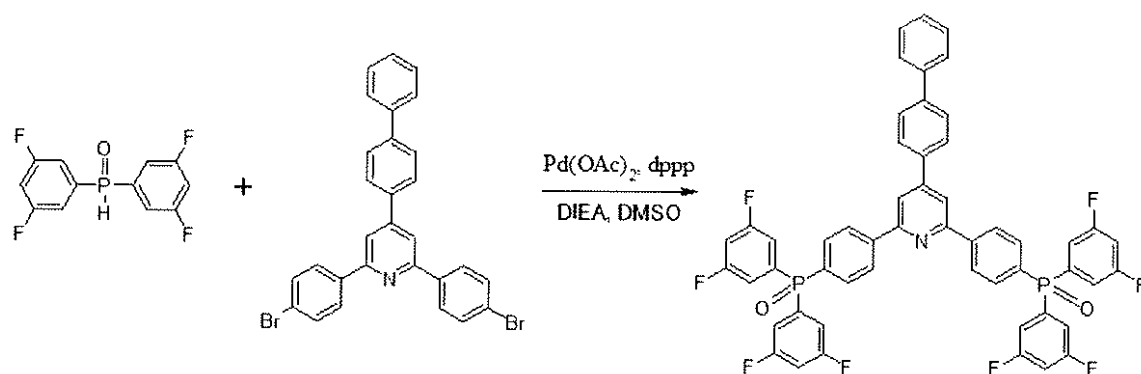
【 化 2 5 】



10



20



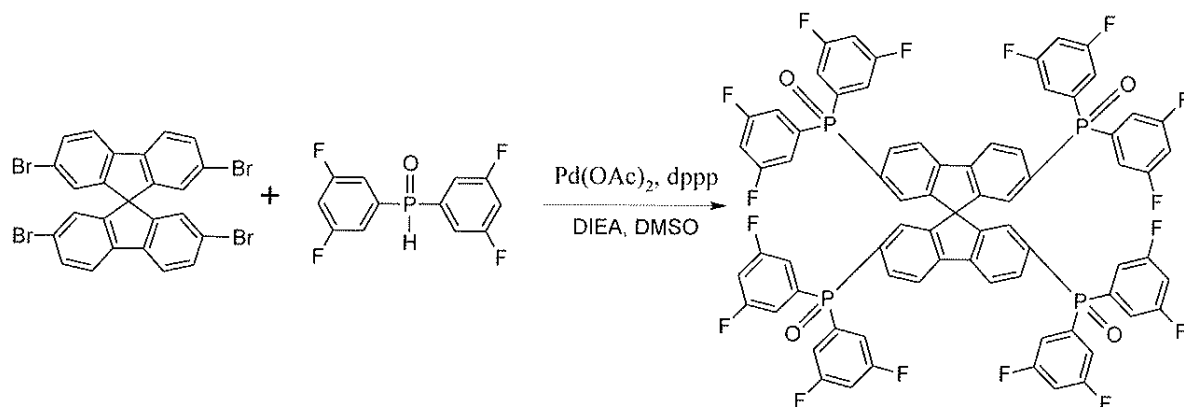
30

【 0 0 6 9 】

スキーム 4

【 0 0 7 0 】

【 化 2 6 】



40

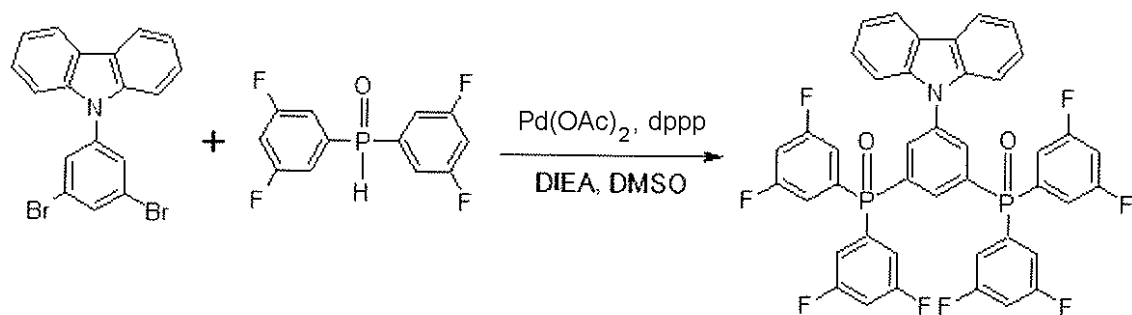
【 0 0 7 1 】

スキーム 5

【 0 0 7 2 】

50

【化 2 7】



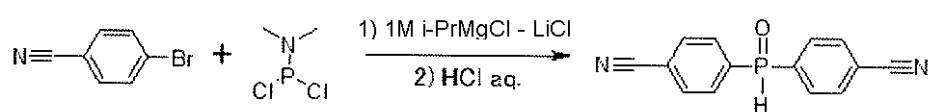
10

【 0 0 7 3】

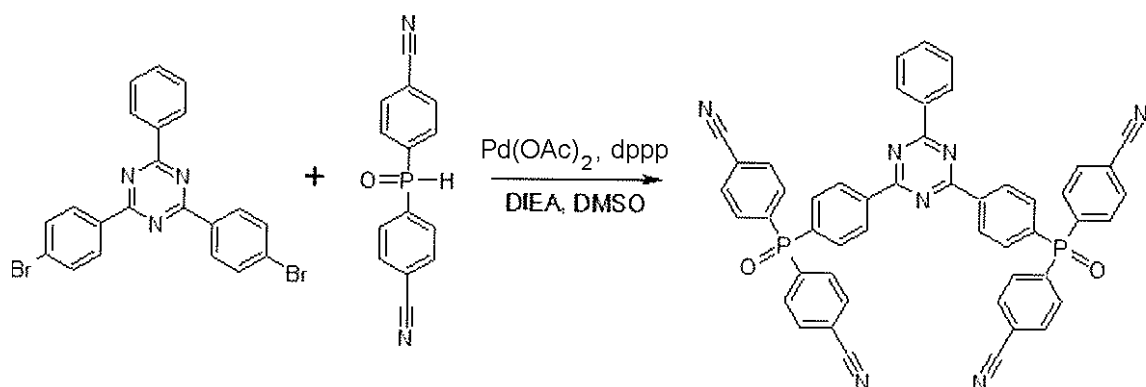
スキーム 6

【 0 0 7 4】

【化 2 8】



20



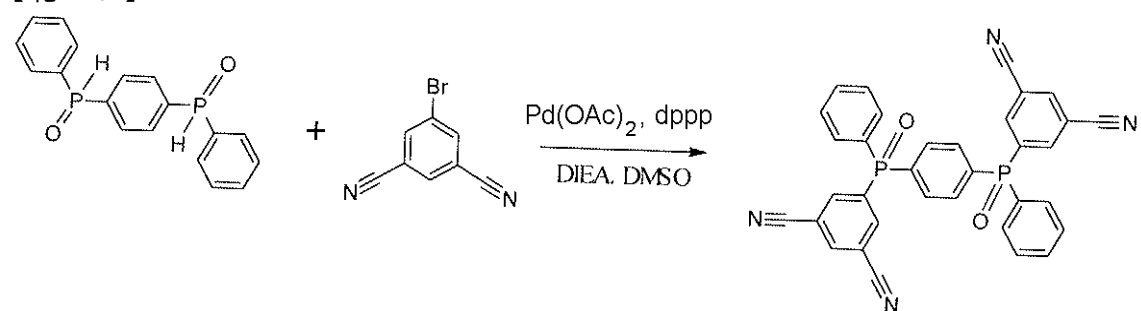
30

【 0 0 7 5】

スキーム 7

【 0 0 7 6】

【化 2 9】



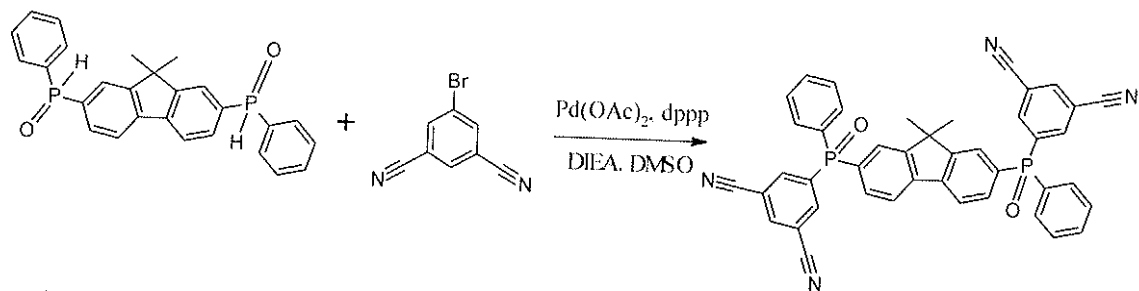
40

【 0 0 7 7】

スキーム 8

【 0 0 7 8】

【化30】

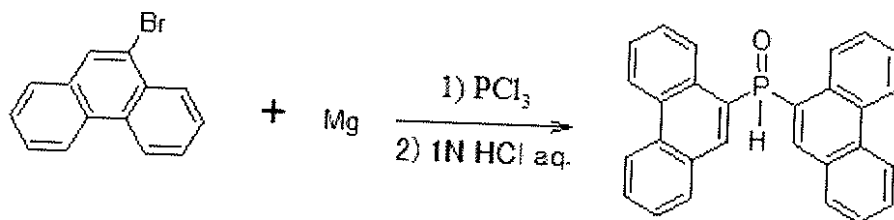


【0079】

スキーム9

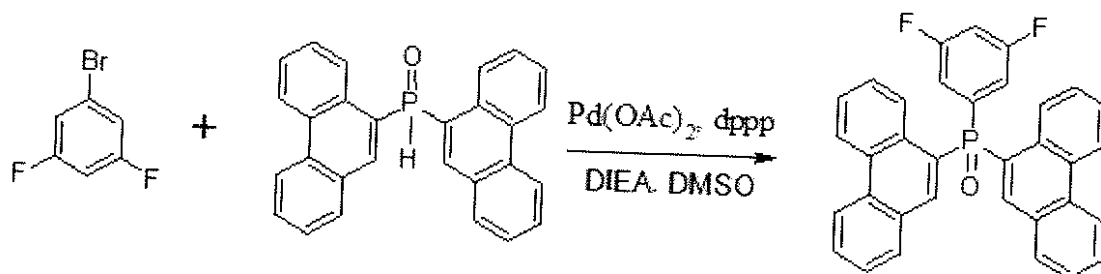
【0080】

【化31】



10

20



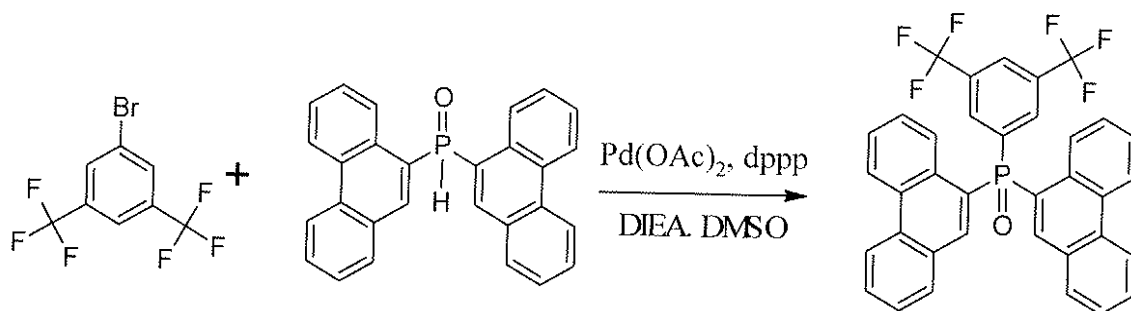
30

【0081】

スキーム10

【0082】

【化32】



40

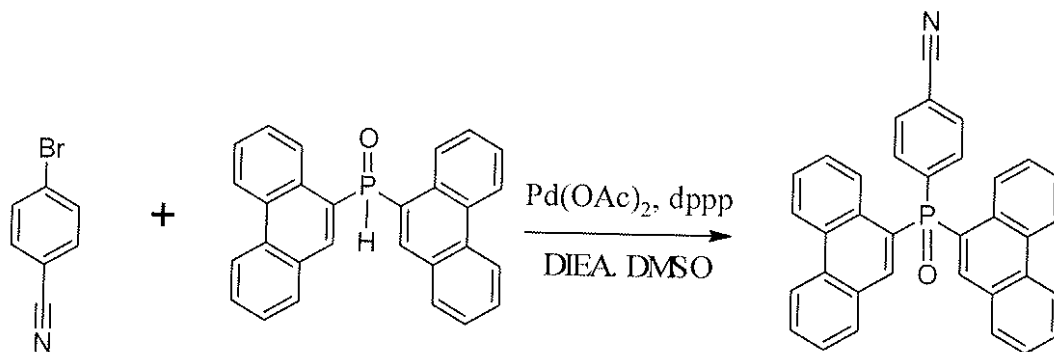
【0083】

スキーム11

【0084】

50

【化 3 3】



10

【0085】

電子輸送材料は、有機EL素子1に代表される有機電界発光素子等において、発光層5のホスト材料（電子輸送材料）や、電子輸送層6の構成材料として、単独で、或いは他の1又は複数の化合物と組み合わせて用いることができる。

【0086】

[第2の実施形態：有機電界発光素子]

本発明の第2の実施の形態に係る有機電界発光素子の一例である有機EL素子1は、透明基板2の上に形成された陽極3と陰極7に挟まれるように積層された複数の有機化合物層（本実施の形態に係る有機EL素子1においては、陽極3側から順に、正孔輸送層4と、発光層5と、電子輸送層6）を有し、その全体が封止部材8で封止されている。

20

なお、以下の説明において用いられている「（電極又は有機化合物層）X上には（電極又は有機化合物層）Yが設けられている」という表現は、「Xの陰極7側の表面上に、Yが、互いに表面を接するように形成されている」ことを意味し、「（電極又は有機化合物層）X上に（電極又は有機化合物層）Yを形成する」という表現は、「Xの陰極7側の表面上に、互いに表面を接するようにYを形成する」ことを意味する。

【0087】

まず、有機EL素子1を構成する透明基板2、陽極3及び陰極7について説明する。

[透明基板2]

透明基板2は、有機EL素子1の支持体となるものである。本実施の形態に係る有機EL素子1は、透明基板2側から光を取り出す構成（ボトムエミッション型）であるため、透明基板2及び陽極3は、それぞれ、実質的に透明（無色透明、着色透明又は半透明）な材料より構成されている。透明基板2の構成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料や、石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

30

【0088】

透明基板2の平均厚さは、特に限定されないが、0.1～30mm程度であるのが好ましく、0.1～10mm程度であるのがより好ましい。なお、有機EL素子1が透明基板2と反対側から光を取り出す構成（トップエミッション型）の場合、透明基板2の代わりに不透明基板が用いられる場合がある。不透明基板の例としては、アルミナ等のセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼等の金属基板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成したもの、樹脂材料で構成された基板等が挙げられる。

40

【0089】

[陽極3]

陽極3は、後述する正孔輸送層4に正孔を注入する電極である。この陽極3の構成材料としては、仕事関数が大きく、導電性に優れる材料を用いるのが好ましい。陽極3の構成材料としては、例えば、ITO（酸化インジウムスズ）、IZO（酸化インジウムジルコニウム）、 In_3O_3 、 SnO_2 、Sb含有 SnO_2 、Al含有 ZnO 等の酸化物、Au

50

、Pt、Ag、Cu又はこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。陽極3の平均厚さは、特に限定されないが、10～200nm程度であるのが好ましく、50～150nm程度であるのがより好ましい。

【0090】

[陰極7]

一方、陰極7は、後述する電子輸送層6に電子を注入する電極であり、電子輸送層6の発光層5と反対側に設けられている。この陰極7の構成材料としては、仕事関数の小さい材料を用いるのが好ましい。陰極7の構成材料としては、例えば、Li、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb、Ag、Cu、Al、Cs、Rb又はこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの1種又は任意の2種以上を組み合わせ（例えば、複数層の積層体等）用いることができる。

10

【0091】

特に、陰極7の構成材料として合金を用いる場合には、Ag、Al、Cu等の安定な金属元素を含む合金、具体的には、MgAg、AlLi、CuLi等の合金を用いるのが好ましい。かかる合金を陰極7の構成材料として用いることにより、陰極7の電子注入効率及び安定性の向上を図ることができる。陰極7の平均厚さは、特に限定されないが、50～1000nm程度であるのが好ましく、80～500nm程度であるのがより好ましい。

【0092】

トップエミッション型の場合、仕事関数の小さい材料、又はこれらを含む合金を5～20nm程度とし、透過性を持たせ、さらにその上面にITO等の透過性の高い導電材料を100～500nm程度の厚さで形成する。

20

なお、本実施の形態に係る有機EL素子1は、ボトムエミッション型であるため、陰極7の光透過性は特に要求されない。

【0093】

次に、有機EL素子を構成する有機化合物層（陽極3側から順に、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6）について説明する。

陽極3上には、正孔輸送層4が設けられている。この正孔輸送層4は、陽極3から注入された正孔を、発光層5まで輸送する機能を有するものである。

【0094】

30

[正孔輸送層4]

正孔輸送層4の構成材料の具体例としては、フタロシアニン、銅フタロシアニン(CuPc)、鉄フタロシアニンのような金属又は無金属のフタロシアニン系化合物、ポリアニリン等のポリアリーールアミン、芳香族アミン誘導体、フルオレン-アリーールアミン共重合体、フルオレン-ピチオフエン共重合体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフエン、ポリアルキルチオフエン、ポリヘキシルチオフエン、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂又はその誘導体等が挙げられる。これらのうちの1種又は2種以上を混合または積層して組み合わせ用いることができる。

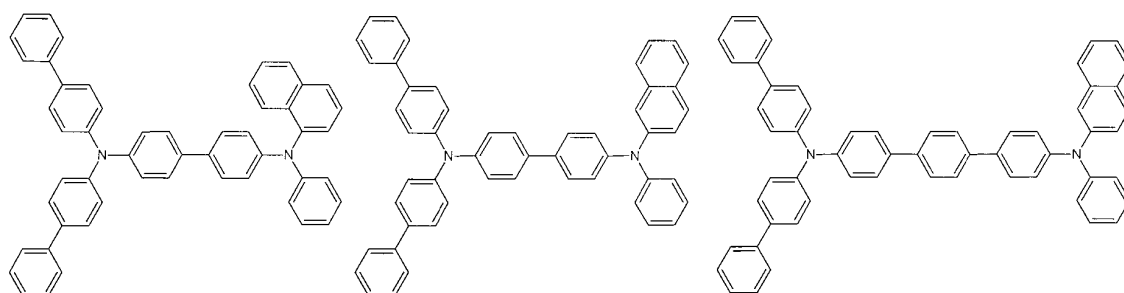
40

【0095】

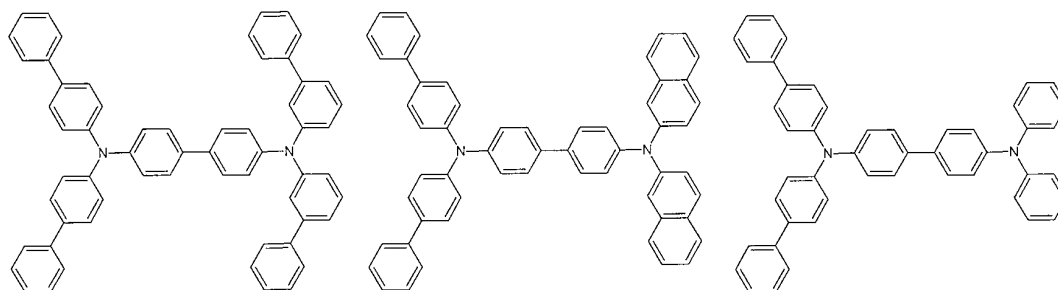
芳香族アミン誘導体の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0096】

【化 3 4】



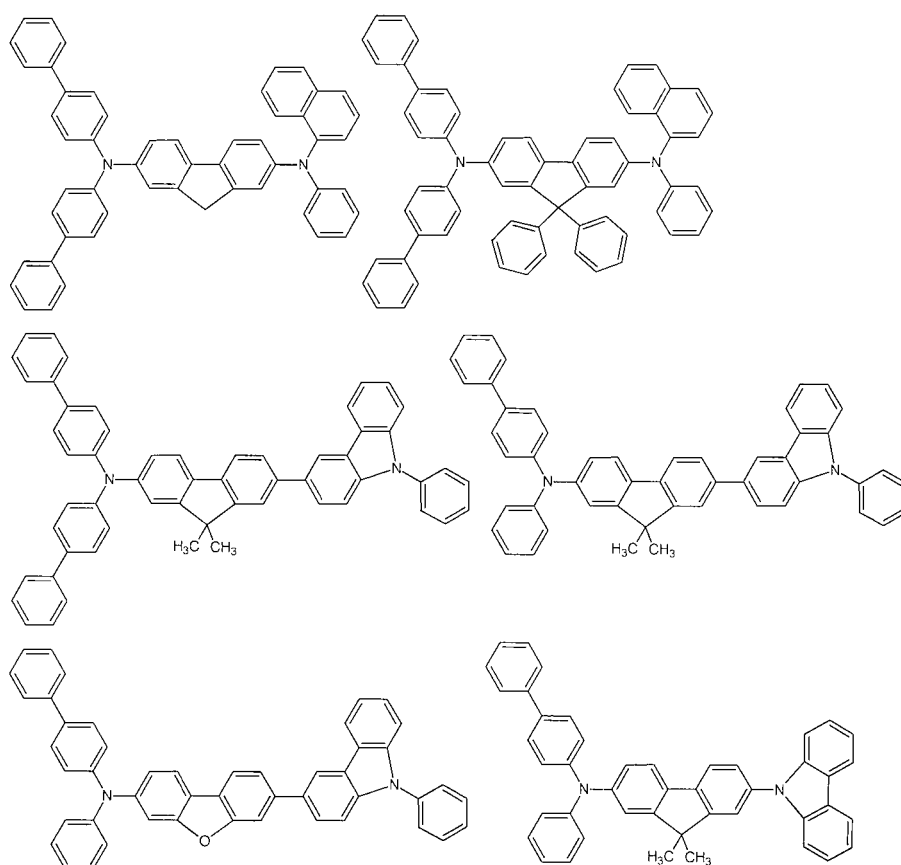
10



【 0 0 9 7 】

20

【化 3 5】

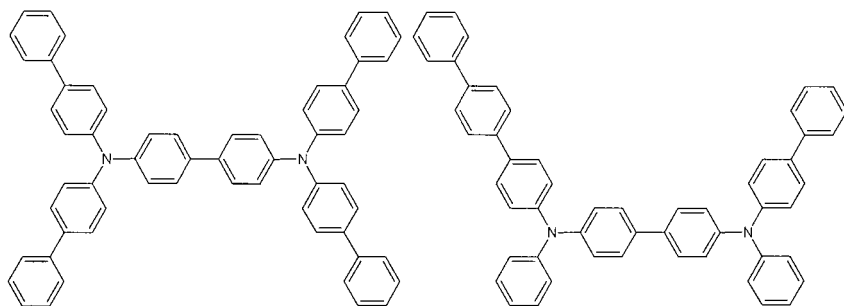


30

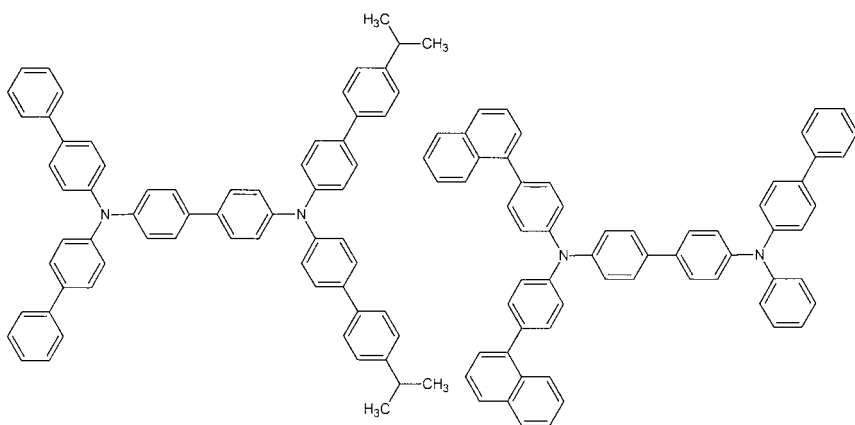
40

【 0 0 9 8 】

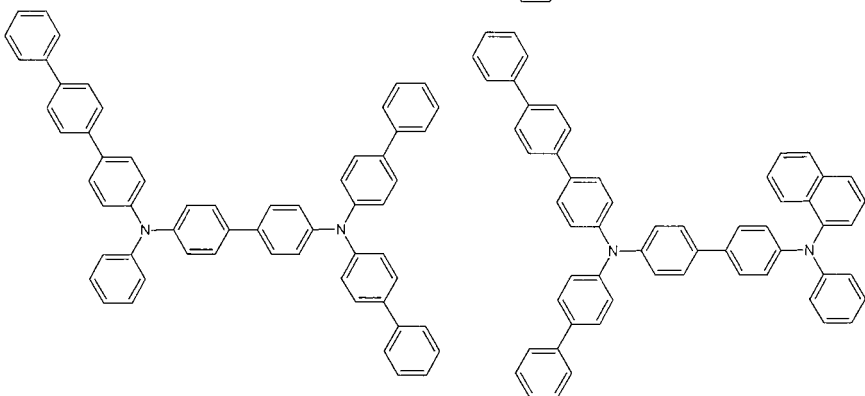
【化 3 6】



10



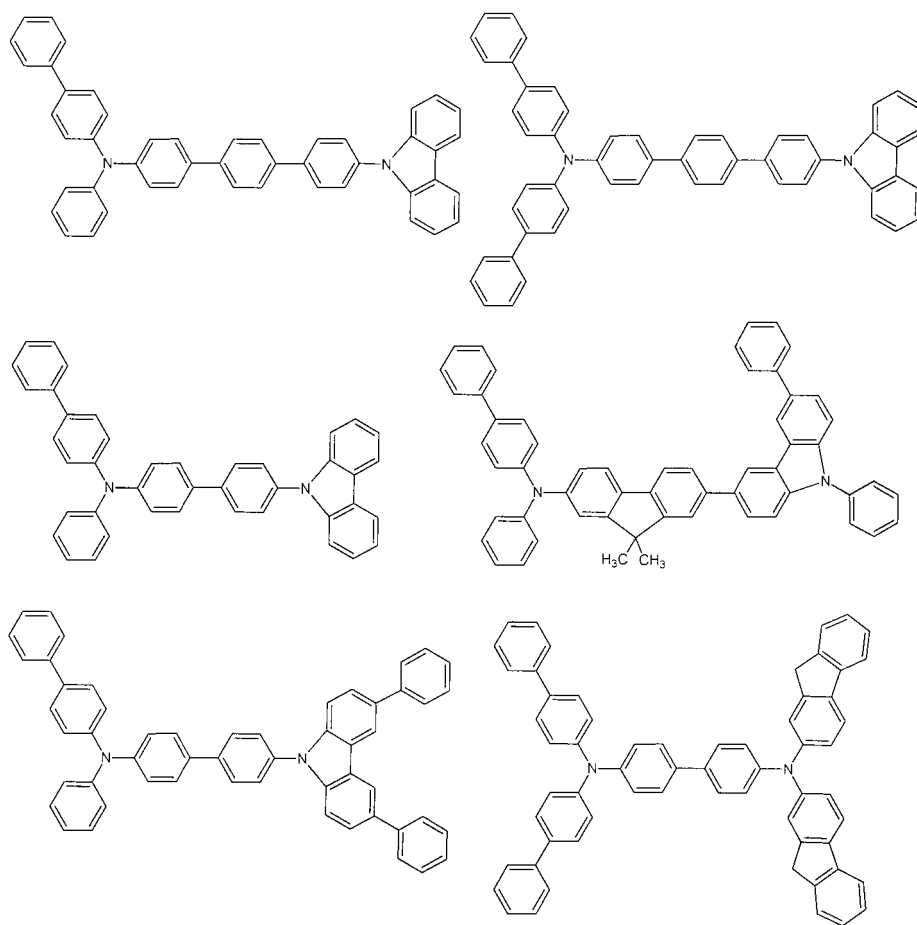
20



30

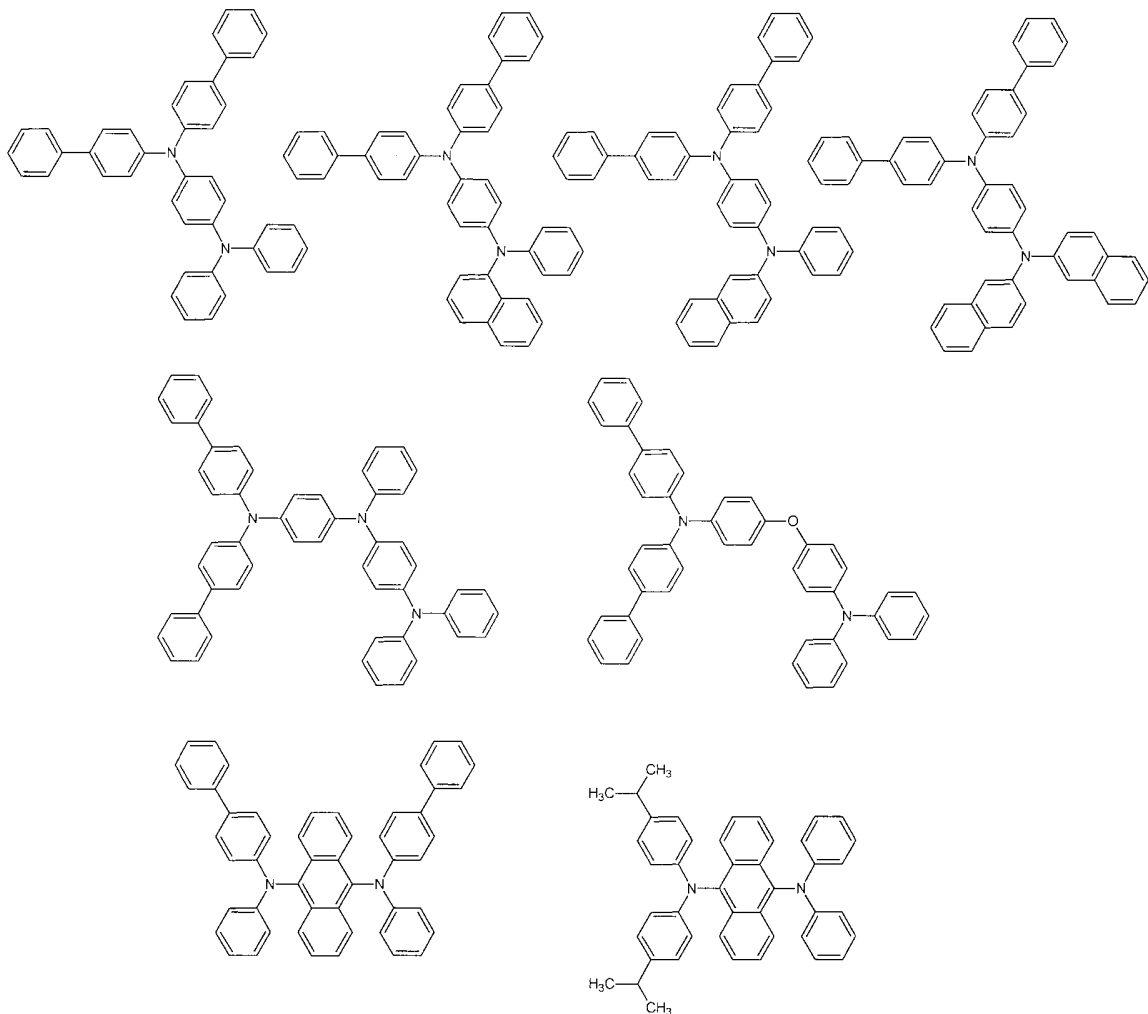
【 0 0 9 9 】

【化 3 7】



【 0 1 0 0 】

【化 3 8】



【0101】

また、上記の化合物は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、ポリチオフェンを含む混合物としては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)等が挙げられる。

【0102】

正孔輸送層4の平均厚さは、特に限定されないが、10~150nm程度であるのが好ましく、50~100nm程度であるのがより好ましい。

【0103】

[発光層5]

正孔輸送層4上、すなわち、正孔輸送層4の陰極7側の表面上には、発光層5が設けられている。この発光層5には、後述する電子輸送層6から電子が、また、前記正孔輸送層4から正孔がそれぞれ供給(注入)される。そして、発光層5内では、正孔と電子とが再結合し、この再結合に際して放出されたエネルギーにより励起子(エキシトン)が生成し、励起子が基底状態に戻る際にエネルギー(蛍光やりん光)が放出(発光)される。

【0104】

発光層5の構成材料のうち、発光機能を担う発光物質(ゲスト材料)の具体例としては、1,3,5-トリス[(3-フェニル-6-トリフルオロメチル)キノキサリン-2-イル]ベンゼン(TPQ1)、1,3,5-トリス[{3-(4-t-ブチルフェニル)-6-トリフルオロメチル}キノキサリン-2-イル]ベンゼン(TPQ2)のようなベンゼン系化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリノレート)アルミニウム(Alq₃)、ファクトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)のような低分子

系のものや、オキサジアゾール系高分子、トリアゾール系高分子、カルバゾール系高分子、ポリフルオレン系高分子、ポリパラフェニレンビニレン系高分子のような高分子系のものが挙げられ、これらの１種又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 1 0 5 】

また、発光層は、電子又は正孔の電荷輸送を担う材料（ホスト材料）として、本発明の第１の実施の形態に係る有機電子輸送材料を含んでいる。ゲスト材料は、ホスト材料中に均一に分布している。ゲスト材料の濃度は、一般に、ホスト材料の 0 . 1 ~ 1 重量 % 程度である。

【 0 1 0 6 】

発光層 5 は、上述のホスト材料及びゲスト材料以外に、電子輸送補助材料及び正孔輸送補助材料を更に含んでもよい。

発光層 5 に添加することができる電子輸送補助材料及び正孔輸送補助材料の具体例としては、正孔輸送層 4 及び後述する電子輸送層 6 の構成材料として用いられる任意の材料及びこれらの任意の 2 以上の組み合わせが挙げられる。

【 0 1 0 7 】

発光層 5 の平均厚さは、特に限定されないが、1 0 ~ 1 5 0 n m 程度であるのが好ましく、5 0 ~ 1 0 0 n m 程度であるのがより好ましい。

【 0 1 0 8 】

[電子輸送層 6]

発光層 5 上には、電子輸送層 6 が設けられている。この電子輸送層 6 は、陰極 7 から注入された電子を、発光層 5 まで輸送する機能を有するものである。

【 0 1 0 9 】

電子輸送層 6 の構成材料の一例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、多環系化合物、バソクプロイン等のヘテロ多環系化合物、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、アントラキノンジメタン誘導体、アントロン誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレントラカルボン酸又はペリレントラカルボン酸等の芳香環テトラカルボン酸の酸無水物、フタロシアニン誘導体、8 - キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等の各種金属錯体、有機シラン誘導体、イリジウム錯体、特開 2 0 1 0 - 2 7 8 3 7 6 号公報記載のアルコール可溶性ホスフィンオキシド誘導体等のホスフィンオキシド誘導体、これらの化合物の任意の 2 以上の組み合わせが挙げられる。或いは、本発明の第１の実施の形態に係る電子輸送材料を、単独で又は上述の他の化合物とを任意に組み合わせたものを、電子輸送層 6 の構成材料として用いてもよい。

【 0 1 1 0 】

電子輸送層 6 の平均厚さは、特に限定されないが、1 ~ 1 0 0 n m 程度であるのが好ましく、1 0 ~ 5 0 n m 程度であるのがより好ましい。

【 0 1 1 1 】

封止部材 8 は、有機 E L 素子 1（陽極 3、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6 及び陰極 7）を覆うように設けられ、これらを気密的に封止し、酸素や水分を遮断する機能を有する。封止部材 8 を設けることにより、有機 E L 素子 1 の信頼性の向上や、変質及び劣化の防止（耐久性向上）等の効果が得られる。

【 0 1 1 2 】

封止部材 8 の構成材料としては、例えば、A l、A u、C r、N b、T a、T i 又はこれらを含む合金、酸化シリコン、各種樹脂材料等を挙げることができる。なお、封止部材 8 の構成材料として導電性を有する材料を用いる場合には、短絡を防止するために、封止部材 8 と有機 E L 素子 1 との間には、必要に応じて、絶縁膜を設けるのが好ましい。また、封止部材 8 は、平板状として、透明基板 2 と対向させ、これらの間を、例えば熱硬化性樹脂等のシール材で封止するようにしてもよい。

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

50

有機EL素子1は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、透明基板2を用意し、この透明基板2上に陽極3を形成する。

陽極3は、例えば、プラズマCVD、熱CVD、レーザーCVDのような化学蒸着法(CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、電界メッキ、浸漬メッキ、無電界メッキ等の湿式メッキ法、溶射法、ゾル・ゲル法、MOD法、金属箔の接合等を用いて形成することができる。

【0114】

次に、陽極3上に正孔輸送層4を形成する。

正孔輸送層4は、真空蒸着法または塗布法を用い成膜することが可能である。塗布法であれば、例えば、溶媒に溶解又は分散媒に分散した正孔輸送材料を陽極3上に供給した後、乾燥(脱溶媒又は脱分散媒)することにより形成することができる。正孔輸送層形成用材料の供給方法としては、例えば、スピコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。このような塗布法を用いることにより、正孔輸送層4を比較的容易に形成することができる。

【0115】

溶解または分散に用いる溶媒又は分散媒は、用いられる正孔輸送材料の溶解性、コスト、入手容易性、乾燥の容易さ及び安全性等に応じて、適宜選択される。溶媒又は分散媒の具体例としては、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール(DEG)、グリセリン等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールエチルエーテル(カルピトール)等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)等のアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン等の一黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、又は、これらを含む混合溶媒等が挙げられる。

なお、乾燥は、例えば、大気圧又は減圧雰囲気中での放置、加熱処理、不活性ガスの吹付け等により行うことができる。

【0116】

また、本工程に先立って、陽極3の上面には、酸素プラズマ処理を施すようにしてもよい。これにより、陽極3の上面に親液性を付与すること、陽極3の上面に付着する有機物を除去(洗浄)すること、陽極3の上面付近の仕事関数を調整すること等を行うことができる。

ここで、酸素プラズマ処理の条件としては、例えば、プラズマパワー:100~800W程度、酸素ガス流量:50~100mL/min程度、被処理部材(陽極3)の搬送速度:0.5~10mm/sec程度、透明基板2の温度:70~90程度とするのが好ましい。

【0117】

次に、正孔輸送層 4 上（陽極 3 の一方の面側）に、発光層 5 を形成する。

発光層 5 は、真空蒸着法または塗布法を用い成膜することが可能である。塗布法であれば、例えば、溶媒に溶解又は分散媒に分散したホスト材料及びゲスト材料を、正孔輸送層 4 上に供給した後、乾燥（脱溶媒又は脱分散媒）することにより形成することができる。用いられる溶媒又は分散媒は、正孔輸送層 4 を溶解、浸食又は膨潤させないものを選択して用いることが望ましい。

【0118】

溶媒に溶解又は分散媒に分散したホスト材料及びゲスト材料の供給方法及び乾燥の方法は、前記正孔輸送層 4 の形成で説明したのと同様である。

【0119】

次に、発光層 5 上（陽極 3 の一方の面側）に、電子輸送層 6 を形成する。

電子輸送層 6 は、正孔輸送層 4 及び発光層 5 と同様に真空蒸着法または塗布法を用い成膜することが可能である。塗布法であれば、溶媒に溶解又は分散媒に分散した電子輸送材料を発光層 5 上に供給した後乾燥することにより、電子輸送層 6 が得られる。用いられる溶媒又は分散媒は、発光層 5 を溶解、浸食又は膨潤させないものを選択して用いることが望ましい。溶媒に溶解又は分散媒に分散した電子輸送材料の供給方法及び乾燥の方法は、前記正孔輸送層 4 及び発光層 5 の形成で説明したのと同様であるため、詳しい説明を省略する。

【0120】

次に、電子輸送層 6 上（発光層 5 と反対側）に、陰極 7 を形成する。

陰極 7 は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、金属箔の接合、金属微粒子インクの塗布及び焼成等を用いて形成することができる。

最後に、得られた有機 EL 素子 1 を覆うように封止部材 8 を被せ、透明基板 2 に接合する。

以上のような工程を経て、有機 EL 素子 1 が得られる。

【0121】

以上のような製造方法によれば、有機層（正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6）の形成や、金属微粒子インクを使用する場合は陰極 7 の形成においても、真空装置等の大掛かりな設備を要しないため、有機発光素子 1 の製造時間及び製造コストの削減を図ることができる。また、インクジェット法（液滴吐出法）を適用することで、大面積の素子の作製や多色の塗り分けが容易となる。

【0122】

なお、本実施の形態では、液相法を用いて正孔輸送層 4 及び発光層 5 を製造する場合について説明したが、用いる正孔輸送材料及び発光材料の種類に応じて、これらの層を、例えば、真空蒸着法等の気相プロセスにより形成するようにしてもよい。

【0123】

このような有機 EL 素子 1 は、例えば光源等として使用することができる。また、複数の有機 EL 素子 1 をマトリックス状に配置することにより、ディスプレイ装置を構成することができる。なお、ディスプレイ装置の駆動方式としては、特に限定されず、アクティブマトリックス方式、パッシブマトリックス方式のいずれであってもよい。

【0124】

有機 EL 素子 1 に供給される電気エネルギー源としては、主に直流電流であるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値及び電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにすべきである。

【0125】

ディスプレイ装置を構成する「マトリックス」とは、表示のための画素（ピクセル）が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパーソナルコンピュータ、モニター、テレビの画像及び文字表示には、通常一辺が 300 μm 以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルの

10

20

30

40

50

ような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的には、デルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリックスの駆動方法としては、パッシブマトリックス方式及びアクティブマトリックス方式のどちらでもよい。前者には、構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、後者のアクティブマトリックスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0126】

有機EL素子1は、セグメントタイプの表示装置であってもよい。「セグメントタイプ」とは、予め決められた情報を表示するように所定形状のパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器等の動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。マトリックス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0127】

有機EL素子1は、自発光しない表示装置の視認性を向上させるために、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識等に使用されるバックライトであってもよい。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパーソナルコンピュータ用途のバックライトとしては、蛍光灯や導光板からなる従来のものに比べ、薄型化、軽量化が可能になる。

【0128】

このような有機EL素子1は、例えば光源等として使用することができる。また、複数の有機EL素子1をマトリックス状に配置することにより、ディスプレイ装置を構成することができる。

なお、ディスプレイ装置の駆動方式としては、特に限定されず、アクティブマトリックス方式、パッシブマトリックス方式のいずれであってもよい。

【0129】

有機EL素子1において、陰極7と電子輸送層6の間には、図示しない電子注入層を設けることができる。電子注入層は、陰極7から電子輸送層6へ電子注入の効率向上、すなわち駆動電圧の低下のために用いられる。電子注入層は、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩、アルカリ土類金属及び炭酸水素塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニドなどで構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、酸化リチウム(Li_2O)、酸化カリウム(K_2O)、硫化ナトリウム(Na_2S)、セレン化ナトリウム(Na_2Se)及び酸化ナトリウム(Na_2O)が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化ベリリウム(BeO)、硫化バリウム(BaS)及びセレン化カルシウム(CaSe)が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、フッ化リチウム(LiF)、フッ化ナトリウム(NaF)、フッ化カリウム(KF)、塩化リチウム(LiCl)、塩化カリウム(KCl)及び塩化ナトリウム(NaCl)などが挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、フッ化カルシウム(CaF_2)、フッ化バリウム(BaF_2)、フッ化ストロンチウム(SrF_2)、フッ化マグネシウム(MgF_2)及びフッ化ベリリウム(BeF_2)などのフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

上記の無機化合物の他に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含む有機金属錯体も使用可能である。好ましい有機金属錯体の具体例としては、アセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン等のβ-ジケトン類、8-ヒドロキシLノリン、2-ピコリン酸等の複素環を含む配位子とアルカリ金属及び

10

20

30

40

50

アルカリ土類金属との錯体などが挙げられる。

【0130】

また、発光層5と電子輸送層6との間に、図示しない正孔ブロッキング層を設けてもよい。正孔ブロッキング層を設けることによって、電子輸送層6への正孔の流入を抑制でき、発光効率を高めることができるとともに、有機EL素子1の寿命を延長することもできる。ここで、正孔ブロッキング層は、前述の電子輸送材料を用いて設けることができ、2つ以上の種類の電子輸送材料を共蒸着などにより混合して積層された混合層とすることが好ましい。正孔ブロッキング層に含有する電子輸送材料は、そのイオン化ポテンシャルを発光層5のイオン化ポテンシャルよりも大きくすることが好ましい。

【0131】

また、正孔輸送層4と陽極3との間に、図示しない正孔注入層を設けてもよい。正孔注入層の構成材料としては、前述した正孔輸送層4の構成材料の具体例から適宜選択した任意のものを用いることができるが、正孔輸送層4の構成材料よりも低い電界強度で正孔を発光層5に輸送する材料が好ましい。

【実施例】

【0132】

次に、本発明の作用効果を確認するために行った実施例について説明する。

【0133】

実施例1：密度汎関数法を用いた第一原理計算による、アニオン状態におけるホスフィンオキシド誘導体の安定性の評価

【0134】

計算プログラムにGAMESSを用い、ワークステーション上で、下記の条件により構造の最適化及び生成熱の計算を行った。

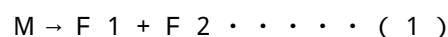
・中性分子、カチオン、アニオンフラグメント：RHF（制限閉殻法）/6-31G(d)/B3LYP

・カチオン、アニオン分子、中性フラグメントは、UHF（非制限開殻法）/6-31G(d)/B3LYP

以上の内フラグメント分子は、親イオンの配座のまま1点計算した。

【0135】

これらの生成熱より、下式(1)で示される解離反応の結合解離エネルギー(BDE: Bond Dissociation Energy)を計算した。



【0136】

この時の結合解離エネルギーは、下記の式(2)で求められる。

$$BDE = H_M - (H_{F_1} + H_{F_2}) \cdots \cdots (2)$$

BDE：結合解離エネルギー

H_M ：親分子の生成熱

H_{F_1} 、 H_{F_2} ：それぞれのフラグメント分子の生成熱

【0137】

モデル化合物系において、Linらの計算結果が再現できることを確認し、下記の化合物について、結合解離エネルギーの計算を行った。Linらの例示化合物CzPO2と電子吸引基であるフッ素を導入したF4CzPO2のリン原子と外殻フェニル基/ジフルオロフェニル基のP-C結合の結合解離エネルギーの計算結果を表1に示す。ホスフィンオキシド誘導体残基に電子求引基のフッ素原子を導入すると、アニオンのBDEが約10 kcal/mol向上することがわかった。

【0138】

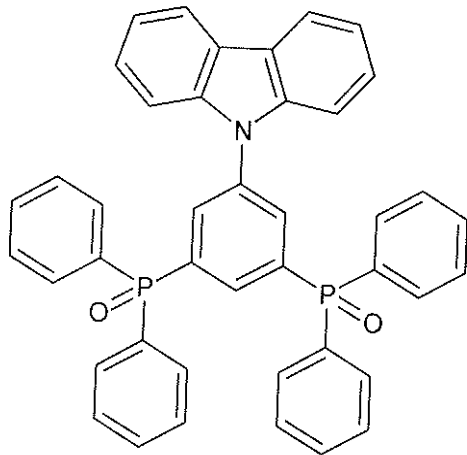
10

20

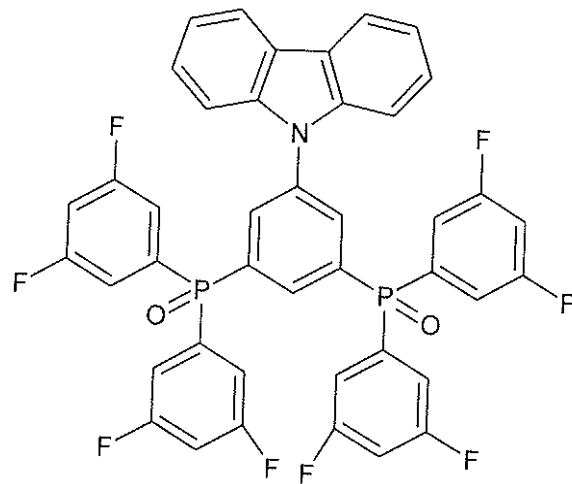
30

40

【化 3 9】



CzPO2



F4CzPO2

10

【0139】

【表 1】

20

表 1. CzPO2 とフッ素置換した F4CzPO2 の BDE の比較

	BDE of neutral	BDE of cation	BDE of anion
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
CzPO2	89.05	93.59	52.33
F4CzPO2	86.69	94.66	63.19

【0140】

実施例 2：電子輸送材料の基本骨格の合成

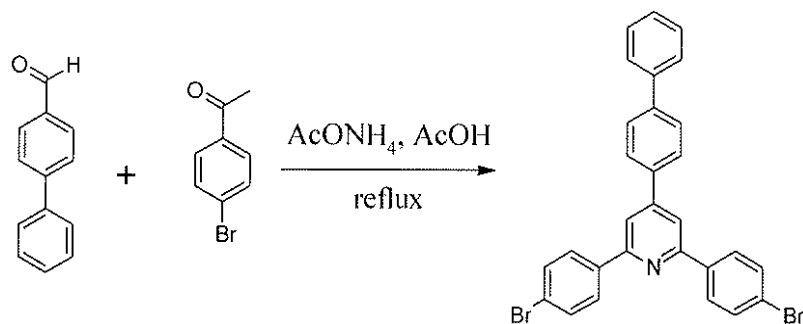
30

【0141】

2, 6 - (p - ブロモフェニル) - 4 - ビフェニルピリジンの合成

【0142】

【化 4 0】



40

【0143】

4 - フェニルベンズアルデヒド (4.61 g、25.3 mmol)、4' - ブロモアセトフェノン (10.1 g、50.6 mmol)、酢酸アンモニウム (25.1 g、325 mmol) を酢酸 (63.4 mL) に加え 9 時間還流させた。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ取り、エタノールで洗浄した。結晶はジクロロメタン / IPA で再結晶を行い、表題化合物 4.42 g (収率: 32%) を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=538, 540, 542

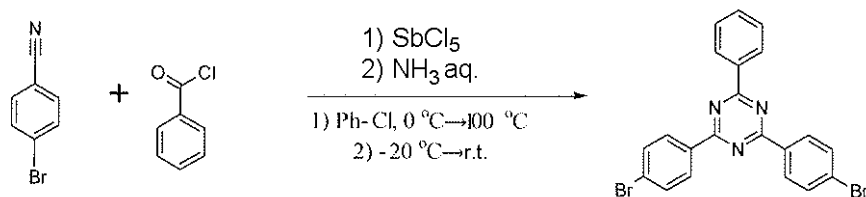
50

【 0 1 4 4 】

2, 4 - ビス (4 - ブロモフェニル) - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジンの合成

【 0 1 4 5 】

【 化 4 1 】



10

【 0 1 4 6 】

塩化ベンゾイル (3.51 g、25 mmol)、4 - ブロモベンゾニトリル (9.10 g、50 mmol) をクロロベンゼン (37.5 mL) に溶解し、0 に冷却した。この溶液に塩化アンチモン (V) (7.48 g、25 mmol) を滴下し、室温で 20 分、100 で 2 時間撹拌した。反応終了後、-20 に冷却し、激しく撹拌しながら 25 % アンモニア水 (20 mL) を加えクエンチした。室温でクロロベンゼン (25 mL) を加え、共沸により水を取り除いた。残渣は 130 に加熱して熱時ろ過した。ろ紙上の残留物はクロロホルム (25 mL) に加え、加熱して再度熱時ろ過した。得られたろ液はメタノール (50 mL) を加え、生じた沈殿をろ取し、表題化合物 7.00 g (収率 : 60 %) を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=465, 467, 469

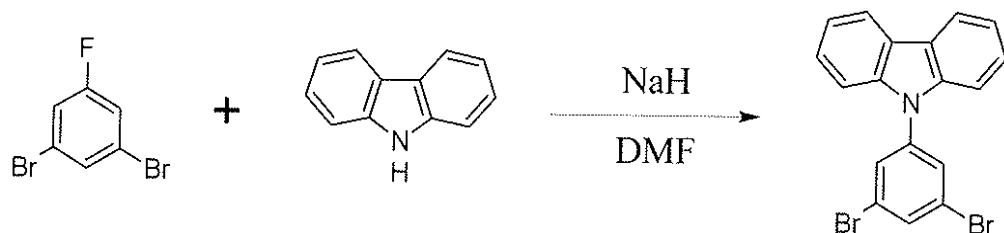
20

【 0 1 4 7 】

1, 3 - ジブロモ - 5 - (カルバゾール - 9 - イル) - ベンゼンの合成

【 0 1 4 8 】

【 化 4 2 】



30

【 0 1 4 9 】

55 % 水素化ナトリウム (500 mg、1.5 mmol) を DMF (20 mL) に懸濁させ、カルバゾール (1.67 g、10 mmol) を加え、この懸濁液を 80 に加熱して溶解させた。続いて 1, 3 - ジブロモ - 5 - フルオロベンゼン (2.54 g、10 mmol) を滴下して 100 で 16 時間加熱撹拌を行った。反応混合物は室温に冷却し、氷水でクエンチした。この水溶液をジクロロメタンを用いて抽出し、得られた有機層は硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘプタンより再結晶を行い、表題化合物 1.63 g (収率 : 41 %) を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=402

40

【 0 1 5 0 】

2, 6 - ビス (4 - (ビス (3, 5 - ジフルオロフェニル) ホスフィノイル) フェニル) - 4 - (4 - フェニルフェニル) ピリジンの合成

【 0 1 5 1 】

【化 4 3】



【0152】

10

2,4-ビス(4-ブロモフェニル)-4-フェニル-1,3,5-トリアジン(572 mg、1.0 mmol)、ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィンオキシド(F2DPPPO)(572 mg、2.4 mmol)、酢酸パラジウム(22.5 mg、0.10 mmol)、dppp(82.5 mg、0.20 mmol)、ジイソプロピルエチルアミン(3.2 mL)をDMSO(6.4 mL)に加え、100℃で20時間化攪拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーで精製し、淡緑色固体634 mgを得た。得られた固体はシクロヘキサン/エタノールより再結晶を行い、表題化合物348 mg(収率:44%)を得た。FAB-MS(*m/z*)=782

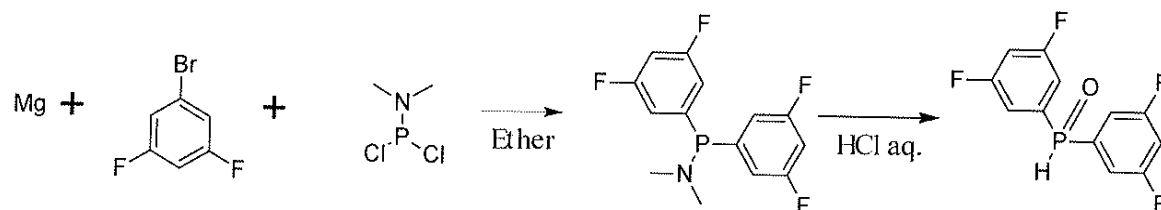
【0153】

20

ビス(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィンオキシド(F4DPPPO)の合成

【0154】

【化 4 4】



30

【0155】

Mg(3.16 g、130 mmol)に1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン(25.0 g、130 mmol)-エーテル溶液65 mLを30分間かけて滴下した。滴下終了後室温で2時間攪拌した。続いて-20℃に冷却し、ジクロロ(ジメチルアミノ)ホスフィン(9.49 g、65 mmol)を加え-20℃で15分間、室温で1時間攪拌した。続いて氷浴で冷却し12 N塩酸(24 mL、780 mmol)を加え、0℃で20分間、室温で17時間攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで希釈し、水、飽和NaHCO₃水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーで精製し、表題化合物10.0 g(収率:38%)を得た。APCI-TOF-MS(*m/z*)=275

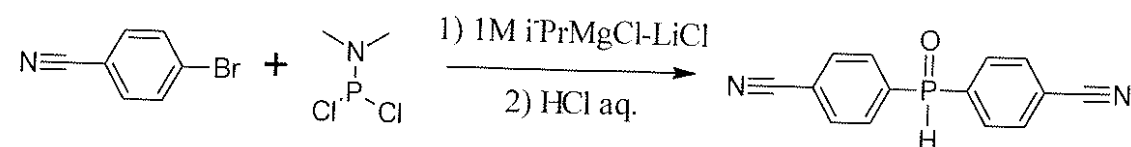
40

【0156】

ジ(4-シアノフェニル)ホスフィンオキシドの合成

【0157】

【化 4 5】



【0158】

50

1 M 塩化ジイソプロピルマグネシウム - 塩化リチウム錯体 - THF 溶液 (34 mL、34 mmol) を 0 に冷却し、4 - ブロモベンゾニトリル (6.19 g、34 mmol) を加え 0 で攪拌した。4 時間後 1.5 M ジクロロジメチルアミドホスフィン - THF 溶液 (13 mL、19.5 mmol) を滴下し、2 時間攪拌した。続いて 12 N HCl (8 mL) を加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮し、得られた残渣を、カラムクロマトグラフィーにより精製した。得られた固体はシクロヘキサンで再結晶を行い、表題化合物 1.10 g (収率: 26%) を得た。

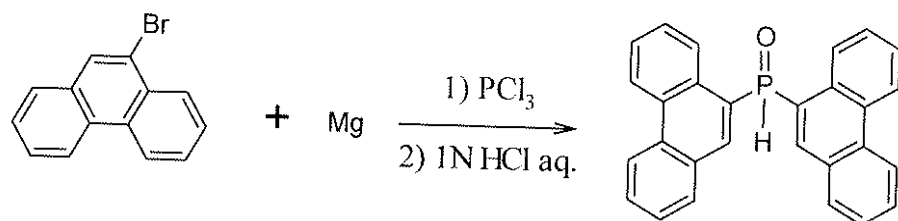
【0159】

ジ - 9 - フェナントリルホスフィンオキシド (DPhe n PO) の合成

10

【0160】

【化46】



【0161】

20

Mg (2.43 g、100 mmol) に 9 - ブロモフェナントレン (25.7 g、100 mmol) - THF 溶液 (50 mL) を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、還流した。2 時間後、室温まで冷却し、THF (30 mL) を加え、0 に冷却した三塩化リン (7.55 g、50 mmol) - THF 溶液 (30 mL) に 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で 18 時間攪拌した。続いて 1 N 塩酸 (100 mL) を加え、1 時間室温で攪拌した。生じた沈殿はろ取し、さらに沈殿はトルエンで洗浄し、減圧下で乾燥後、表題化合物 13.4 g (収率: 60%) を得た。

APCI-TOF-MS(m/z)=403

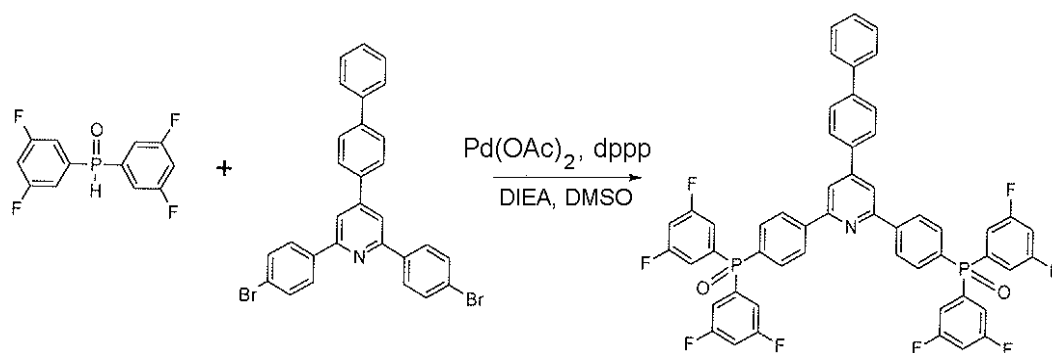
【0162】

2,6 - ビス (4 - (ビス (3,5 - ジフルオロフェニル) ホスフィノイル) フェニル) - 4 - (4 - フェニルフェニル) ピリジンの合成

30

【0163】

【化47】



40

【0164】

2,6 - ビス (4 - ブロモフェニル) - 4 - (4 - フェニルフェニル) ピリジン (498 mg、0.92 mmol)、F4DPP O (603 mg、2.2 mmol)、酢酸パラジウム (20.7 mg、0.092 mmol)、dppp (75.9 mg、0.184 mmol)、ジイソプロピルエチルアミン (2.9 mL) を DMSO (5.8 mL) に加え、100 で 22 時間攪拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得ら

50

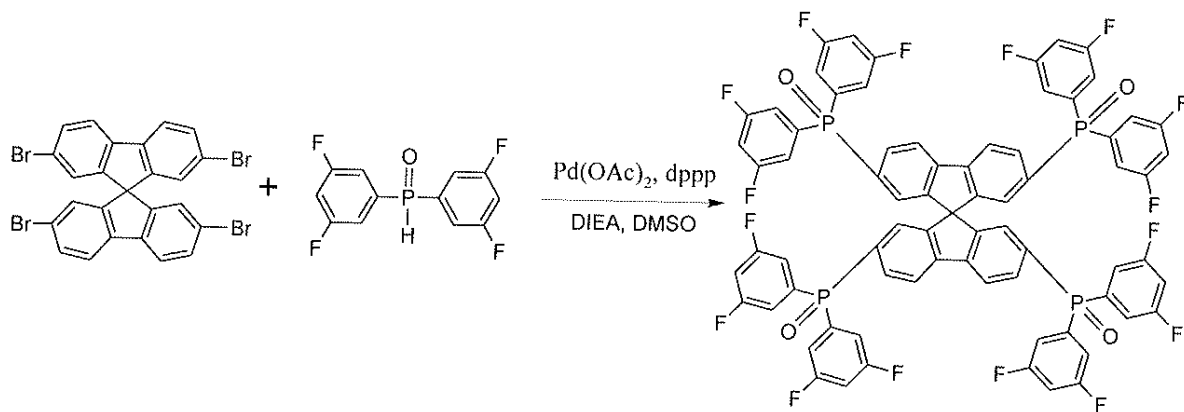
れた残渣はカラムクロマトグラフィーで精製し、淡緑色固体 758 mg を得た。得られた固体はヘプタン/エタノールより再結晶を行い、表題化合物 341 mg (収率: 40%) を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=928

【0165】

2, 2', 7, 7' - テトラキス (ビス (3, 5 - ジフルオロフェニル) ホスフィノイル) - 9, 9' - スピロビフルオレンの合成

【0166】

【化48】



10

【0167】

2, 2', 7, 7' - テトラブロモ - 9, 9' - スピロビフルオレン (134 mg、0.21 mmol)、F4DPPO (348 mg、1.27 mmol)、酢酸パラジウム (20.7 mg、0.092 mmol)、dppp (75.9 mg、0.184 mmol)、ジイソプロピルエチルアミン (1.34 mL) を DMSO (2.8 mL) に溶解し、100 で 24 時間撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体 132 mg を得た。得られた結晶はさらにヘプタン/エタノールより再結晶を行い、表題化合物 102 mg (収率: 35%) を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=1405

20

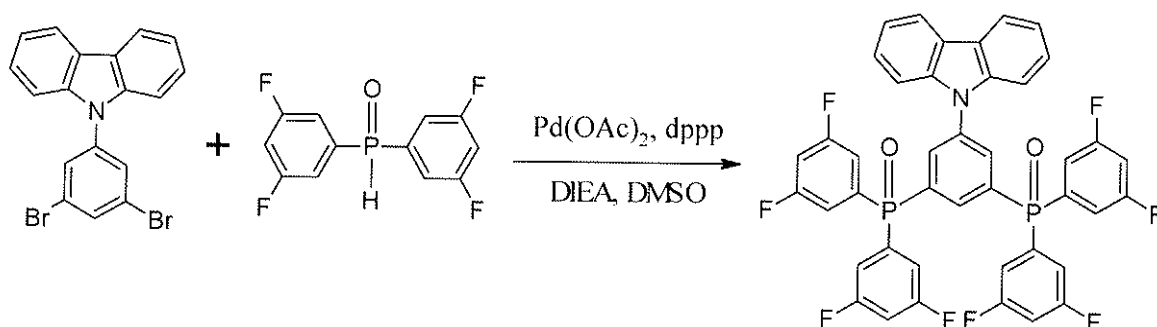
【0168】

1, 3 - ビス (ビス (3, 5 - ジフルオロフェニル) ホスフィノイル) - 5 - (カルバゾール - 9 - イル) ベンゼンの合成

30

【0169】

【化49】



40

【0170】

1, 3 - ジブロモ - 5 - (カルバゾール - 9 - イル) - ベンゼン (800 mg、2.0 mmol)、ビス (3, 5 - ジフルオロフェニル) ホスフィンオキシド (1.32 g、4.8 mmol)、酢酸パラジウム (45 mg、0.2 mmol)、dppp (170 mg、0.4 mmol)、DIEA (0.52 g、4 mmol) を DMSO (8.0 mL) に加え、100 で 24 時間撹拌した。反応終了後、水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層は硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラム

50

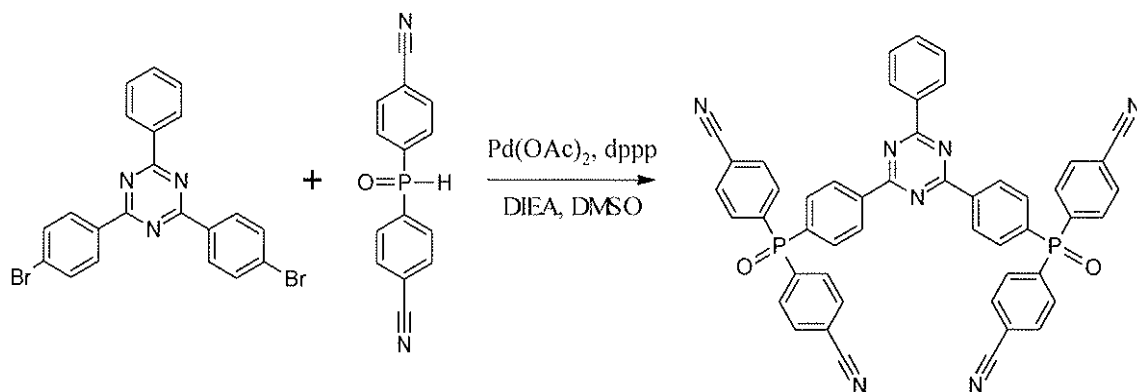
クロマトグラフィーで精製し、得られた固体はトルエン/メタノールより再結晶を行い、表題化合物 950 mg (収率: 60%) を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=788

【0171】

1-2,2,4-ビス(4-(ビス(4-シアノフェニル)ホスフィノイル)フェニル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジンの合成

【0172】

【化50】



10

【0173】

2,4-ビス(4-ブロモフェニル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン (561 mg、1.2 mmol)、2pCNPPh-PhO (908 mg、3.6 mmol)、酢酸パラジウム (8.1 mg、0.036 mmol)、dppp (29.7 mg、0.072 mmol)、DIEA (1.3 mL) を DMSO (4.8 mL) に加え、100 °C で一晩攪拌した。反応混合物は水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られた固体はトルエン/メタノールより再結晶を行い、表題化合物 311 mg (収率: 32%) を得た。

20

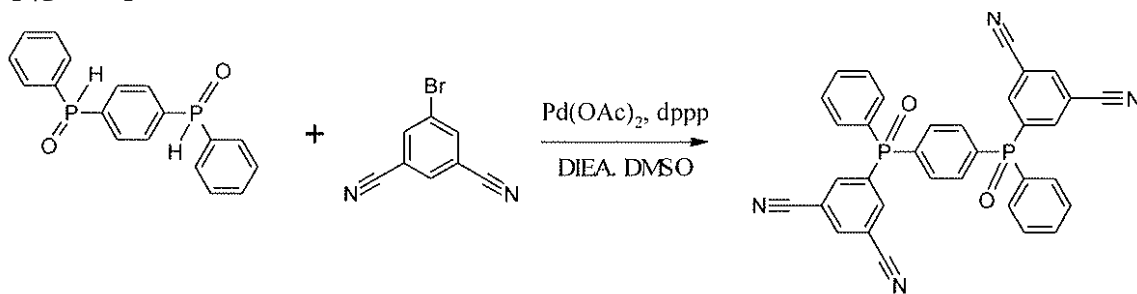
【0174】

1,4-ビス(3,5-ジシアノフェニル(フェニル)ホスフィノイル)ベンゼンの合成

30

【0175】

【化51】



40

【0176】

1,4-ビス(フェニルホスフィノイル)ベンゼン (219 mg、0.672 mmol)、5-ブロモ-1,3-ベンゼンジカルボニトリル 418 mg、2.02 mmol)、酢酸パラジウム (15.1 mg、0.0672 mmol)、dppp (55.3 mg、0.134 mmol)、DIEA (2.2 mL) を DMSO (4.4 mL) に加え、100 °C で一晩攪拌した。反応終了後、水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた固体はシクロヘキサン/エタノールより再結晶を行い、表題化合物 271 mg (収率: 31%) を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=579

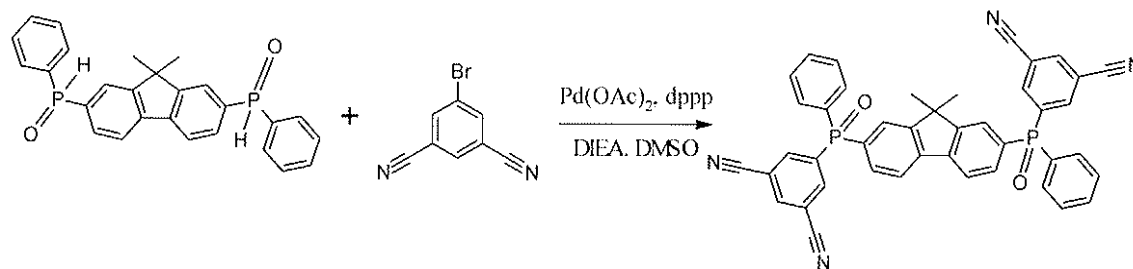
【0177】

50

2,7-ビス(3,5-ジシアノフェニル(フェニル)ホスフィノイル)-9,9-ジメチルフルオレンの合成

【0178】

【化52】



10

【0179】

2,7-ビス(フェニルホスフィノイル)-9,9-ジメチルフルオレン(371 mg、0.838 mmol)、5-ブロモ-1,3-ベンゼンジカルボニトリル(520 mg、2.51 mmol)、酢酸パラジウム(28.1 mg、0.125 mmol)、dppp(103 mg、0.251 mmol)、DIEA(4.2 mL)をDMSO(8.4 mL)に加え、100°Cで24時間攪拌した。反応終了後、水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、得られた固体は昇華精製により精製し、表題化合物240 mg(収率:41%)を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=694

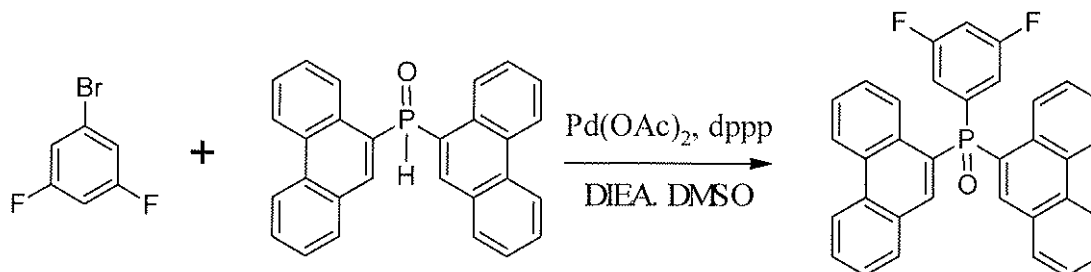
20

【0180】

3,5-ジフルオロフェニル-ジフェナントリルホスフィンオキシドの合成

【0181】

【化53】



30

【0182】

3,5-ジフルオロフェニル-1-ブロモベンゼン(579 mg、3.0 mmol)、ジフェナントリルホスフィンオキシド(1.01 mg、2.5 mmol)、酢酸パラジウム(16.8 mg、0.075 mmol)、dppp(61.9 mg、0.15 mmol)、DIEA(1.7 mL)をDMSO(3.3 mL)に加え、100°Cで24時間攪拌した。反応終了後、水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、得られた固体はトルエンより再結晶を行い、表題化合物411 mg(収率:32%)を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=515

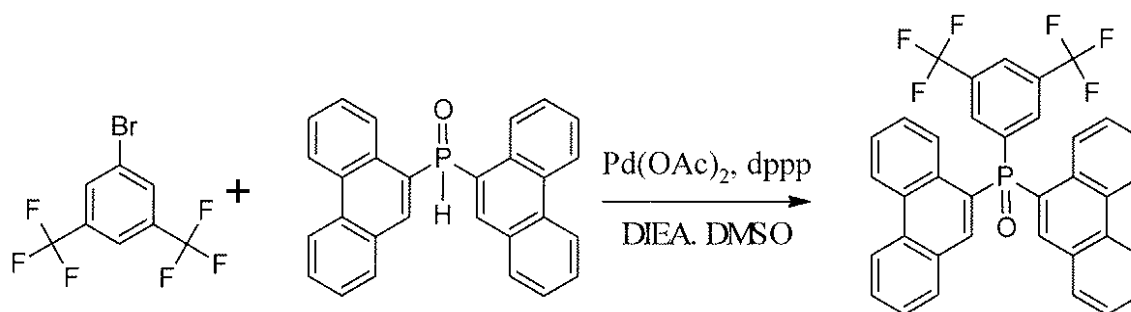
40

【0183】

3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル-ジフェナントリルホスフィンオキシドの合成

【0184】

【化 5 4】



10

【0185】

3,5-ジフルオロフェニル-1-ブロモベンゼン(879mg、3.0mmol)、ジフェナントリルホスフィンオキシド(1.01g、2.5mmol)、酢酸パラジウム(16.8mg、0.075mmol)、dppp(61.9mg、0.15mmol)、DIEA(1.7mL)をDMSO(3.3mL)に加え、100℃で24時間撹拌した。反応終了後、水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、得られた固体はトルエンより再結晶を行い、表題化合物430mg(収率:28%)を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=615

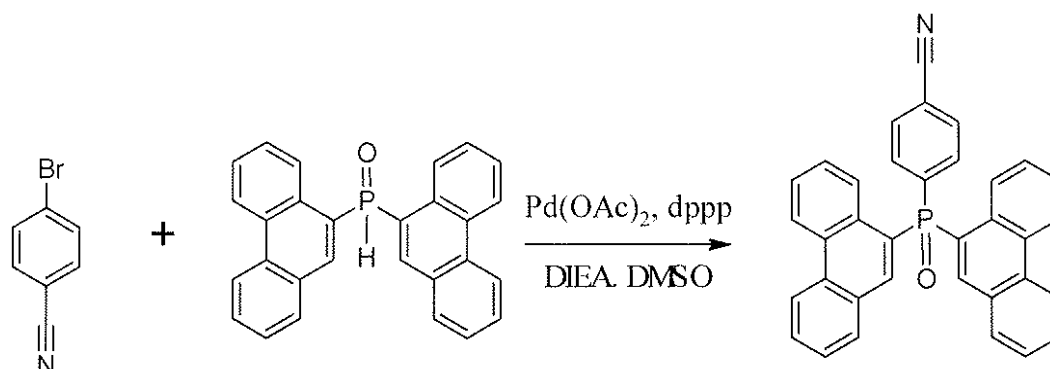
【0186】

4-シアノフェニル-ジフェナントリルホスフィンオキシドの合成

20

【0187】

【化 5 5】



30

【0188】

3,5-ジフルオロフェニル-1-ブロモベンゼン(546mg、2.5mmol)、ジフェナントリルホスフィンオキシド(1.01g、3.0mmol)、酢酸パラジウム(16.8mg、0.075mmol)、dppp(61.9mg、0.15mmol)、DIEA(1.7mL)をDMSO(3.3mL)に加え、100℃で24時間撹拌した。反応終了後、水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣はカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、得られた固体はトルエンより再結晶を行い、表題化合物504mg(収率:40%)を得た。APCI-TOF-MS(m/z)=504

40

【0189】

実施例3：積層型有機EL素子(有機電界発光素子)の作製及び評価

1. 積層型有機EL素子(有機電界発光素子)の作製

150nmのITOガラス(□50mm ジオマテック製)上に0.023cm²の積層型有機EL素子(赤色リン光素子又は緑色蛍光素子)を作製した。基板はアルカリ洗剤(関東化学製)、超純水、アセトン(和光純薬製)にて超音波洗浄(各5分)、2-プロパノール(和光純薬製)にて煮沸洗浄(5分)、次いでUV/O₃洗浄(15分)を行った。

50

【0190】

(1) 赤色リン光素子

正孔注入層の有機膜は、スピンコート法、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層の有機膜は、真空蒸着法にて、陽極であるITOガラス上に成膜した。各層の材料、成膜条件は以下の通りである。ドーピングを行っている発光層及のホスト材料とゲスト材料の比は、水晶振動子膜厚計でモニターし蒸着速度を調整することにより調整した。

【0191】

- ・正孔注入層：PEDOT-PSS (AI4083 (Heraeus製)) (40nm)
スピンコート 2700rpm × 45sec (大気雰囲気)
バーク 200 60min (大気雰囲気) 10
- ・正孔輸送層：α-NPD (N, N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ジフェニル-ベンジジン：下式参照) (40nm)
蒸着速度 1 / 秒、チャンバー圧 < 1×10^{-4} Pa
- ・発光層 (30nm)
ホスト材料：実施例2において合成した有機電子輸送材料
発光材料 (ゲスト材料)：Ir(piq)₃ (下式参照)、6重量%
蒸着速度 1 / 秒、チャンバー圧 < 1×10^{-4} Pa
- ・正孔ブロック層：BCP (2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニルフェナントロリン：下式参照) (10nm)
蒸着速度 1 / 秒、チャンバー圧 < 1×10^{-4} Pa 20
- ・電子輸送層：Alq₃ (トリス(8-キノリノラート)アルミニウム：下式参照) (30nm)
蒸着速度 1 / 秒、チャンバー圧 < 1×10^{-4} Pa

【0192】

(2) 緑色蛍光素子

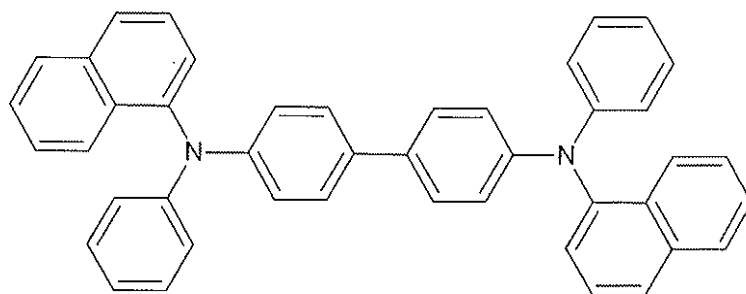
正孔輸送層、発光層、電子輸送層の有機膜は、真空蒸着法にて、陽極であるITOガラス上に成膜した。各層の材料、成膜条件は以下の通りである。ドーピングを行っている電子輸送層のホスト材料とゲスト材料の比は、水晶振動子膜厚計でモニターし蒸着速度を調整することにより調整した。

【0193】

- ・正孔輸送層：α-NPD (40nm)
蒸着速度 1 / 秒、チャンバー圧 < 1×10^{-4} Pa
- ・発光層：Alq₃ (20nm)
蒸着速度 1 / 秒、チャンバー圧 < 1×10^{-4} Pa
- ・電子輸送層：実施例2において合成した有機電子輸送材料 (30nm) または、合成した有機電子輸送材料にLiqドープ10重量%ドープ

【0194】

【化56】



α-NPD

【0195】

10

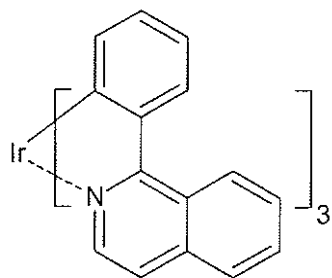
20

30

40

50

【化 5 7】

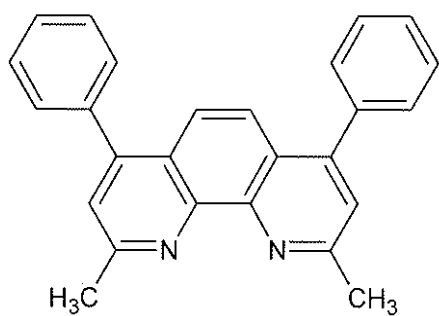


10

I r (p i q) ₃

【 0 1 9 6 】

【化 5 8】

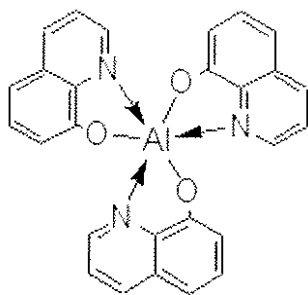


20

BCP

【 0 1 9 7 】

【化 5 9】

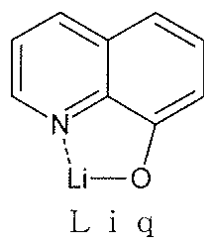


30

Alq₃

【 0 1 9 8 】

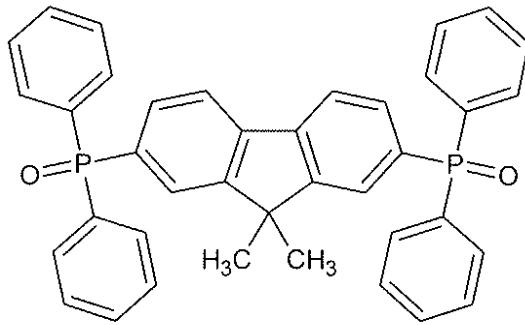
【化 6 0】



40

【 0 1 9 9 】

【化 6 1】



10

DPPO2DMF1u

【0200】

陰極（LiF/Al）の蒸着には、チャンバー圧 $<1 \times 10^{-4}$ Paの高真空蒸着装置を用いた。蒸着速度は、LiFについては $0.1 \text{ \AA/s}$ 、Alについては $5 \text{ \AA/s}$ とした。全ての素子において N_2 雰囲気下で封止を行った。陰極の成膜が完了後、素子を窒素置換したグローブボックス（vac製、水分濃度1 ppm以下、酸素濃度1 ppm以下）内に直ちに移動し、乾燥シート剤（ダイニック製）を貼ったガラスキャップ（クライミング製）で素子を封止した。

【0201】

2．積層型有機EL素子の寿命の測定

20

積層型有機EL素子を25℃一定の恒温槽内に設置し、定電流連続駆動に伴う輝度、電圧の変化を、寿命評価測定装置（九州計測器製）を用いて測定した。

【0202】

3．結果

上記測定結果を表2及び表3に示す。表2は、赤色リン光素子における有機電子輸送材料（I）～（XI）の評価結果を示す。表3は、緑色蛍光素子における有機電子輸送材料（I）～（XI）の評価結果を示す。また、DPPO2DMF1uを有機電子輸送材料として用いた比較例の結果も合わせて示す。なお、表2及び表3における半減寿命実測欄のカッコ内の表示は測定途中で短絡したことを表す。下記の表から分かるように、有機電子輸送材料（I）～（XI）では、高い寿命を有し、耐久性に優れる。

30

【0203】

【表2】

材料	半減寿命 (相対値)
I	236
II	53
III	154
IV	586
V	19
VI	2.3
VII	18
X	57
XI	168
比較例	4.3

40

【0204】

50

【表 3】

材料	半減寿命 (相対値)
I	115
I : Liq	558
II	163
II : Liq	105
III	53
III : Liq	196
比較例	1

10

【 0 2 0 5 】

なお、本発明は、本発明の広義の精神と範囲を逸脱することなく、様々な実施形態及び変形が可能とされるものである。また、上述した実施形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。つまり、本発明の範囲は、実施形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。そして、特許請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

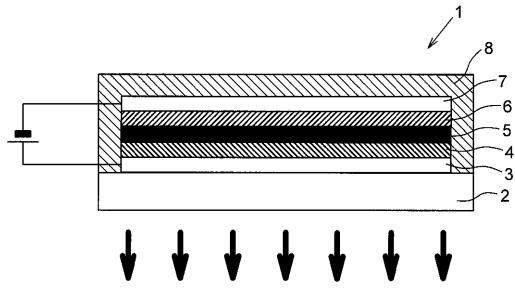
【符号の説明】

20

【 0 2 0 6 】

- 1 有機 E L 素子
- 2 透明基板
- 3 陽極
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極
- 8 封止部材

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 渡辺 正敬
福岡県久留米市南二丁目15番1号 大電株式会社内
- (72)発明者 小坪 正信
福岡県久留米市南二丁目15番1号 大電株式会社内
- (72)発明者 福嶋 智子
福岡県久留米市南二丁目15番1号 大電株式会社内
- (72)発明者 槇 泉
福岡県久留米市南二丁目15番1号 大電株式会社内
- (72)発明者 納戸 光治
福岡県久留米市南二丁目15番1号 大電株式会社内

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 韓国公開特許第10-2013-0129543(KR,A)
国際公開第2014/057873(WO,A1)
特表2009-513737(JP,A)
特表2008-545630(JP,A)
特開2013-006788(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50-51/56
H05B 33/00-33/28
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电子传输材料和使用该材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP6688608B2	公开(公告)日	2020-04-28
申请号	JP2015257189	申请日	2015-12-28
[标]申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
[标]发明人	渡辺正敬 小坪正信 福嶋智子 模泉 納戸光治		
发明人	渡辺 正敬 小坪 正信 福嶋 智子 模 泉 納戸 光治		
IPC分类号	H01L51/50 C07F9/53 H01L27/32 G09F9/30		
CPC分类号	C07F9/5325 C07F9/5329 C07F9/5728 C07F9/58 C07F9/60 C07F9/6521 C07F9/65586 C09K11/06 H01L51/0037 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L51/0056 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.B C07F9/53 H01L27/32 G09F9/30.365		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC21 3K107/DD74 3K107/DD78 4H050/AA03 4H050/AB92		
代理人(译)	木村充 孝德Suetomi 广石 雅纪 佐藤 浩义		
审查员(译)	高桥 纯平		
其他公开文献	JP2017120845A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

R 1表示具有芳基和杂芳基中的一个或两个以上的原子的基团，并且可以具有一个或多个氧化膦基团，R 2至R 11各自独立地表示原子或选自氢原子的原子团 卤素原子，氰基，硝基，羧基，甲酰基，羰基，烷氧基羰基和三氟甲基。

(51) Int. Cl.			F I		
<i>H O 1 L</i>	<i>51/30</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 5 B	33/22	B
<i>C O 7 F</i>	<i>9/53</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 5 B	33/14	B
<i>H O 1 L</i>	<i>27/32</i>	<i>(2006. 01)</i>	C O 7 F	9/53	
<i>G O 9 F</i>	<i>9/30</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 L	27/32	
			G O 9 F	9/30	3 6 5

請求項の数 9 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2015-257189 (P2015-257189)	(73) 特許権者	000207089
(22) 出願日	平成27年12月28日 (2015. 12. 28)		大電株式会社
(65) 公開番号	特開2017-120845 (P2017-120845A)		福岡県久留米市南二丁目 1 5 番 1 号
(43) 公開日	平成29年7月6日 (2017. 7. 6)	(74) 代理人	100095407
審査請求日	平成30年10月10日 (2018. 10. 10)		弁理士 木村 満
		(74) 代理人	100168114
			弁理士 山中 生太
		(74) 代理人	100162259
			弁理士 末富 孝典
		(74) 代理人	100146916
			弁理士 廣石 雅紀
		(74) 代理人	100177149
			弁理士 佐藤 浩義
		(74) 代理人	100182903
			弁理士 福田 武慶

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電子輸送材料及びこれを用いた有機電界発光素子