



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102106017 A

(43) 申请公布日 2011.06.22

(21) 申请号 200980129245.1  
 (22) 申请日 2009.08.12  
 (30) 优先权数据  
 2008-208358 2008.08.13 JP  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2011.01.26  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/JP2009/064273 2009.08.12  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02010/018851 JA 2010.02.18  
 (71) 申请人 三菱化学株式会社  
 地址 日本东京都  
 (72) 发明人 冈部一毅 高桥敦史 安部智宏  
 鹤谷泰之 佐藤秀树  
 (74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
 代理人 丁香兰 张志楠

(51) Int. Cl.  
*H01L 51/50* (2006.01)  
*C08L 65/00* (2006.01)  
*C08L 79/02* (2006.01)  
*H05B 33/10* (2006.01)

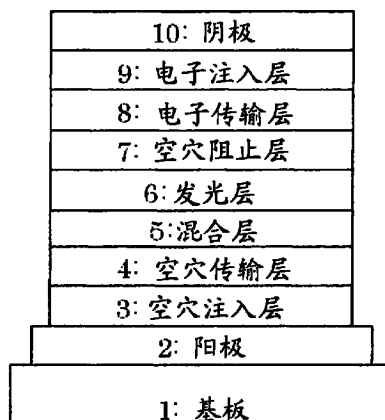
权利要求书 2 页 说明书 49 页 附图 3 页

(54) 发明名称

有机电致发光元件、有机电致发光显示装置以及有机电致发光光源

(57) 摘要

本发明提供一种驱动电压低、且具有高电流效率和电压效率的有机电致发光元件。该有机电致发光元件具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层，其特征在于，该有机层包括：在含使不溶化聚合物不溶化而成的不溶聚合物的膜中含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物的混合层；以及与该混合层相邻接的层，该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含不溶聚合物。



1. 一种有机电致发光元件,其具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层,所述有机电致发光元件的特征在于,

该有机层包括:

混合层,该混合层在含使不溶化聚合物不溶化而成的不溶聚合物的膜中含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物;以及

与该混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含不溶聚合物。

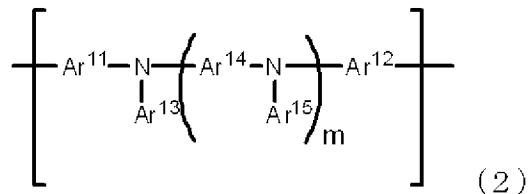
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其特征在于,

所述不溶化聚合物是交联性聚合物、解离性聚合物以及离去性聚合物中的任意一种。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光元件,其特征在于,

所述不溶化聚合物是具有以下述式 (2) 表示的重复单元的聚合物,

【化学式 1】



式中, m 表示 0 ~ 3 的整数,

Ar<sup>11</sup> 和 Ar<sup>12</sup> 彼此独立地表示直接键合、可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基,

Ar<sup>13</sup> ~ Ar<sup>15</sup> 彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基,

其中, Ar<sup>11</sup> 和 Ar<sup>12</sup> 不会均为直接键合。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的有机电致发光元件,其特征在于,

所述交联性聚合物所具有的交联性基团个数为每 10,000 分子量 0.5 个 ~ 10 个,

其中,分子量是从该交联性聚合物上扣除其末端基团后根据投料单体的摩尔比和结构式计算出的值。

5. 一种有机电致发光显示装置,其特征在于,其使用了权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的有机电致发光元件。

6. 一种有机电致发光光源,其特征在于,其使用了权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的有机电致发光元件。

7. 一种有机电致发光元件的制造方法,该有机电致发光元件具备阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层,所述制造方法的特征在于,

该有机层经由如下工序形成:

对含有不溶化聚合物的膜照射活性能量而形成不溶膜的工序;以及

在该不溶膜上涂布含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物以及溶剂的组合物而成膜的工序。

8. 一种有机电致发光元件,其具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层,所述有机电致发光元件的特征在于,

该有机层包括：

至少含有聚合物和发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物的混合层；以及

与该混合层相邻接的层，该层含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物、且不含聚合物，

其中，该含有聚合物的层在水中于 20 ~ 25℃ 下浸渍 60 秒之后，与浸渍前相比较，残留 95% 以上的膜厚，

该含有聚合物的层在苯甲酸乙酯中于 20 ~ 25℃ 下浸渍 60 秒之后，与浸渍前相比较，残留 95% 以上的膜厚，

该含有聚合物的层在烃类溶剂中于 20 ~ 25℃ 下浸渍 60 秒之后，与浸渍前相比较，残留 95% 以上的膜厚。

## 有机电致发光元件、有机电致发光显示装置以及有机电致发光光源

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件、有机电致发光显示装置以及有机电致发光光源。

### 背景技术

[0002] 近年来,正在开展使用有机薄膜的电致发光元件(有机电致发光元件)的开发。

[0003] 尤其,为了提高有机电致发光元件的性能,正在积极开发具有层积了多层有机薄膜的结构(下面称为“多层层积结构”)的有机电致发光元件。

[0004] 在具有多层层积结构的有机电致发光元件中,存在两种以上组成不同的层。在各层的界面上产生了电离势差或电子亲和力差,这将在层间注入电荷(空穴或电子)时成为障碍。这种情况是导致有机电致发光元件中的驱动电压升高的原因之一。

[0005] 但是,作为有机电致发光元件中的有机薄膜的形成方法,可以举出真空蒸镀法和湿式成膜法。

[0006] 对于使用真空蒸镀法的有机电致发光元件的开发,例如在专利文献 1 中公开了如下方法:即,作为真空蒸镀法采用共蒸镀法来形成多层层积结构,以减少上述的电荷注入障碍。

[0007] 另一方面,湿式成膜法存在如下优点:无需真空工艺,且容易进行大面积化,容易在一个层(组合物)中混合入具有各种功能的 2 种以上材料,等等。例如,在专利文献 2、专利文献 3 中公开了一种采用湿式成膜法来形成空穴注入层和发光层的有机电致发光元件的发明,但与通过真空蒸镀法形成的元件相比,存在电流效率和 / 或功率系数低、驱动电压高、并且发光效率低的问题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本特开 2002-324680 号公报

[0011] 专利文献 2:日本特开 2007-110093 号公报

[0012] 专利文献 3:日本特开 2007-335852 号公报

### 发明内容

[0013] 本发明的课题在于,提供一种驱动电压低、且具有高电流效率和功率系数的有机电致发光元件。

[0014] 本发明人进行了深入研究,其结果发现,在有机电致发光元件中,由于有机层具有一种混合层,该混合层在使具有不溶化基团的聚合物不溶化而成的膜中含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物,因此能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及一种有机电致发光元件及其制造方法、以及有机 EL(Organic Electro-Luminescence,有机电致发光)显示装置和有机 EL 光源,所述有机电致发光元件具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层,该有机电致发光元件的特征在

于,该有机层包括:混合层,该混合层在使至少具有不溶化基团的聚合物不溶化而成的膜中含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物;以及与该混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含不溶化后的不溶性聚合物。

[0016] 本发明的有机电致发光元件由于具有一种混合层,该混合层在使不溶化聚合物不溶化而成的膜中含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物,因此驱动电压低,并具有高功率系数和电流效率。

[0017] 因此,本发明的有机电致发光元件可以应用于平板显示屏(例如办公自动化计算机、壁挂式电视机)、发挥作为面发光体的特征的光源(例如,复印机的光源、液晶显示屏、仪器类的背光光源)、显示板、标识灯,其技术价值高。

### 附图说明

[0018] 图1是示意性地表示本发明的有机电致发光元件的结构的一例的截面图。

[0019] 图2是表示在实施例2中制作的元件的发光光谱(虚线)和在比较例1中制作的元件的发光光谱(实线)的图,纵轴表示归一化发光光谱强度,横轴表示波长(nm)。

[0020] 图3是表示在实施例4中制作的元件的发光光谱(虚线)和在比较例2中制作的元件的发光光谱(实线)的图,纵轴表示归一化发光光谱强度,横轴表示波长(nm)。

[0021] 图4是表示在实施例6中制作的元件的发光光谱的图,纵轴表示归一化发光光谱强度,横轴表示波长(nm)。

[0022] 图5是表示在实施例8中制作的元件的发光光谱的图,纵轴表示归一化发光光谱强度,横轴表示波长(nm)。

[0023] 图6是表示在实施例9中制作的元件的发光光谱(虚线)和在比较例4中制作的元件的发光光谱(实线)的图,纵轴表示归一化发光光谱强度,横轴表示波长(nm)。

[0024] 图7是表示在实施例10的[参考例]中制作的元件的深度剖析(depth profiling),纵轴表示光谱强度(任意单位),横轴表示溅射时间(秒)。

[0025] 附图标记说明

[0026] 1 基板;2 阳极;3 空穴注入层;4 空穴传输层;5 混合层;6 发光层;7 空穴阻止层;8 电子传输层;9 电子注入层;10 阴极

### 具体实施方式

[0027] 详细说明本发明的有机电致发光元件、其制造方法、以及有机EL显示装置和有机EL光源的实施方式,但下面记载的构成要件的说明是本发明的实施方式的一例(代表例),本发明只要不超出其要点,不限于这些内容。

[0028] [基本构成]

[0029] 本发明的有机电致发光元件(下面有时称为“本发明的有机电致发光元件A”)是具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层的有机电致发光元件,其特征在于,该有机层包括:混合层,该混合层在使不溶化聚合物不溶化而成的膜(下面有时称为“不溶膜”)中含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物;以及与该混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含不溶聚合

物。

[0030] 并且,本发明的有机电致发光元件(下面有时称为“本发明的有机电致发光元件B”)是具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层的有机电致发光元件,其特征在于,该有机层包括:至少含有聚合物、发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的混合层;以及与该混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物、且不含聚合物,该含有聚合物的层分别在水、苯甲酸乙酯以及烃类溶剂中于20~25°C下浸渍60秒之后,与浸渍前相比较,残留95%以上的膜厚。

[0031] 另外,“本发明的有机电致发光元件”是指“本发明的有机电致发光元件A”和“本发明的有机电致发光元件B”这两者。

[0032] [术语说明]

[0033] 不溶化聚合物(insolubilizing polymer):具有不溶化基团(insolubilizing group)的聚合物。

[0034] 不溶聚合物(insolubilized polymer):使不溶化聚合物不溶化之后的聚合物。

[0035] 不溶膜(insolubilized film):使具有不溶化基团(insolubilizing group)的聚合物不溶化而成的膜。

[0036] 混合层(mixed layer):不溶膜中含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的区域。

[0037] 不溶层(insolubilized layer):不溶膜中不含发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的区域。

[0038] 发光层(light emitting layer):与混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含具有不溶化后的不溶化基团的聚合物。

[0039] 在上述中,不溶化基团为交联性基团(cross-linking group)、解离基团(dissociating group)以及离去性保护基(eliminable protecting group)的情况下,对不溶化聚合物、不溶聚合物、不溶膜以及不溶层如下称呼。

[0040] 即,不溶化基团为交联性基团的情况下,将“不溶化聚合物”替换为“交联性聚合物(cross-linking polymer)”,将“不溶聚合物”替换为“交联聚合物(cross-linked polymer)”,将“不溶膜”替换为“交联膜(cross-linked film)”,将“不溶层”替换为“交联膜(cross-linked layer)”;

[0041] 不溶化基团为解离基团的情况下,将“不溶化聚合物”替换为“解离性聚合物(dissociating polymer)”,将“不溶聚合物”替换为“解离聚合物(dissociated polymer)”,将“不溶膜”替换为“解离膜(dissociated film)”,将“不溶层”替换为“解离层(dissociated layer)”;

[0042] 不溶化基团为离去性保护基的情况下,将“不溶化聚合物”替换为“离去性聚合物(eliminating polymer)”,将“不溶聚合物”替换为“脱离聚合物(eliminated polymer)”,将“不溶膜”替换为“脱离膜(eliminated film)”,将“不溶层”替换为“脱离膜(eliminated layer)”。在上述混合层和发光层也表示相同意思。

[0043] [具有不溶化基团的聚合物(不溶化聚合物:insolubilizing polymer)]

[0044] 本发明中的具有不溶化基团的聚合物(下面有时称为“不溶化聚合物”)是指具有一个以上不溶化基团的聚合物。另外,聚合物只要是具有重复单元的结构即可,也可以具有

2 种以上不同重复单元的结构。

[0045] 本发明中的不溶化聚合物是指具有 1 种或 2 种以上重复单元的聚合物,至少具有适合于电荷传输的部分结构(电荷传输性部位)。

[0046] (不溶化基团:insolubilizing group)

[0047] 本发明中的不溶化基团是指,通过热和/或活性能量射线的照射来进行反应的基团,是具有相比于反应前使反应后的聚合物在有机溶剂或水中的溶解性降低的效果的基团。

[0048] 在本发明中,不溶化基团优选交联性基团、解离基团、或者离去性保护基。

[0049] 此外,从不溶化后的结构(下面称为“不溶聚合物:insolubilized polymer”)特别稳定的方面出发,其中优选交联性基团和解离基团。

[0050] [交联性聚合物:cross-linking polymer]

[0051] 对于本发明中的不溶化聚合物,从在通过热和/或活性能量射线的照射引起的反应(交联反应)的前后、聚合物在有机溶剂中的溶解性能发生较大差异的方面出发,优选具有交联性基团作为不溶化基团。

[0052] 即,本发明的不溶化聚合物优选为具有交联性基团的聚合物(下面有时称为“交联性聚合物”)。

[0053] 本发明中的交联性聚合物是指具有 1 个以上交联性基团的聚合物。另外,聚合物只要是具有重复单元的结构即可,也可以具有 2 种以上不同重复单元的结构。

[0054] 本发明中的交联性聚合物是指具有 1 种或 2 种以上重复单元的聚合物,至少具有适合于电荷传输的部分结构(电荷传输性部位)。

[0055] 本发明中的交联性聚合物通常在常温下、于甲苯中溶解 0.1 重量%以上,交联性聚合物在甲苯中的溶解性优选为 0.5 重量%以上,更优选为 1 重量%以上。

[0056] (交联性基团:cross-linking group)

[0057] 本发明中的交联性基团是指,与位于其附近的其他分子的相同或不同的基团反应来生成新的化学键的基团。例如,可以举出如下的基团,即,通过热和/或活性能量射线的照射,或者,从增感剂等其他分子接受能量,由此与位于其附近的其他分子的相同或不同的基团反应来生成新的化学键的基团。

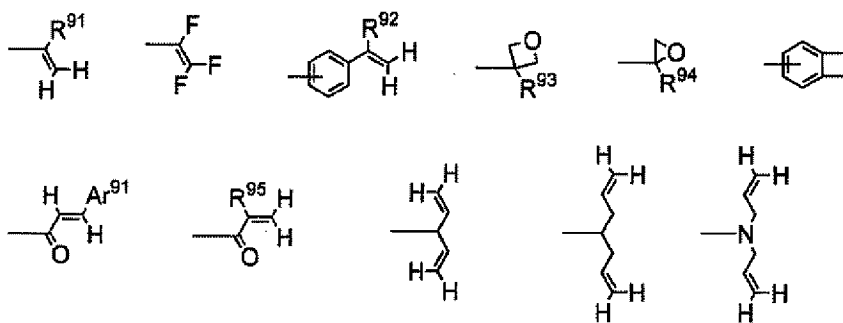
[0058] 作为交联性基团,没有限制,优选含有不饱和双键、环状醚结构、苯并环丁烯环等的基团。

[0059] 尤其,作为交联性基团,从容易不溶化的方面出发,优选选自下述交联性基团组 A 的基团。

[0060] 交联性基团组 A:

[0061] 【化学式 1】

[0062]



[0063] (式中,  $R^{91} \sim R^{95}$  彼此独立地表示氢原子或烷基。

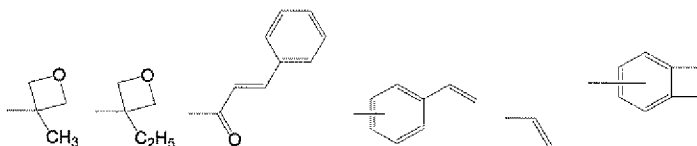
[0064]  $Ar^{91}$  表示可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基。)

[0065] 特别是,作为交联性基团,从电化学耐久性优异的方面出发,优选选自下述交联性基团组 A' 的基团。

[0066] 交联性基团组 A' :

[0067] 【化学式 2】

[0068]



[0069] 此外,上述交联性基团组 A' 中,从交联后的结构特别稳定的方面出发,特别优选由苯并环丁烯环衍生的基团。

[0070] 交联性聚合物具有交联性基团的位置可以是在交联性聚合物的重复单元中,并且,也可以是在交联性聚合物的末端。

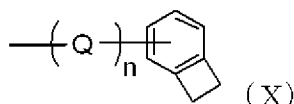
[0071] 并且,作为侧链,交联性基团可以键合在后述的适合电荷传输的部分结构上,也可以键合在该适合电荷传输的部分结构以外的部分上。并且,优选为适合电荷传输的部分结构之中的至少一部分在侧链上具有交联性基团的交联性聚合物。

[0072] 此外,作为侧链,交联性基团可以直接键合在主链上,并且,也可以通过如下二价基团进行键合:该二价基团是由 1 个 ~ 30 个选自  $-O-$  基、 $-C(=O)-$  基或(可以具有取代基的)  $-CH_2-$  基的基团以任意的顺序连结而成的。

[0073] 更具体地说,优选具有以下述式 (X) 表示的基团的聚合物。

[0074] 【化学式 3】

[0075]



[0076] (式 (X) 中,二价基团 Q 表示选自由  $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^3-$  以及  $-S-$  组成的组中的基团, n 表示 2 ~ 30 的整数。

[0077]  $R^1 \sim R^3$  彼此独立地表示氢原子或可以具有取代基的烷基。

[0078] 并且, n 个 Q 可以相同,也可以不同。

[0079] 并且,除了二价基团 Q 以外,式 (X) 中的苯并环丁烯环还可以具有取代基。)

[0080] (1. 对于 Q)

[0081] 式 (X) 中,从加热时苯并环丁烯环能够自由移动的方面,以及在交联反应后、交联的主链彼此能够充分分离的方面出发,二价基团 Q 表示选自自由  $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}_3-$  以及  $-\text{S}-$  组成的组中的基团。其中,从电气耐久性优异的方面出发,优选含有  $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 。并且,从电气耐久性优异的方面出发, Q 更优选由  $-\text{CR}^1\text{R}^2-$  构成的基团。

[0082] 另外, n 个 Q 可以相同,也可以互不相同。

[0083] (2. 关于  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ )

[0084] 式 (X) 中的  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  是氢原子或可以具有取代基的烷基,作为烷基,可以是直链状、支链状或环状中的任意一种。

[0085] 并且,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  为可以具有取代基的烷基的情况下,可以举出包括取代基在内的碳原子数通常为 1 以上、并且通常为 20 以下、优选为 10 以下的烷基。作为具体例,可以举出甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、环己基等,其中,优选甲基、乙基。

[0086] 从进一步提高电荷传输能力的方面,以及在进行交联反应时,膜不易产生裂纹 (crack),聚合物主链不易凝聚的方面出发,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  优选为氢原子。

[0087] 并且,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  为可以具有取代基的烷基的情况下,作为该烷基可以具有的取代基,可以举出烷基、烷氧基、由苯并环丁烯环衍生的基团等。

[0088] (3. 关于 n)

[0089] n 表示整数,通常为 2 以上,优选为 4 以上,并且通常为 30 以下,优选为 20 以下。

[0090] 若低于该下限值,则在进行交联反应时,膜可能容易产生裂纹,或聚合物主链容易凝聚;若高于该上限值,则有时电荷传输能力降低,耐热性降低。

[0091] 以式 (X) 表示的基团的分子量还包括其取代基在内,通常为 130 以上,通常为 500 以下,优选为 300 以下。

[0092] 若在上述范围内,则在进行交联反应时,膜不易产生裂纹,聚合物主链不易凝聚,并且不会影响电荷传输能力,从而优选。

[0093] (关于交联性聚合物所具有的交联性基团数)

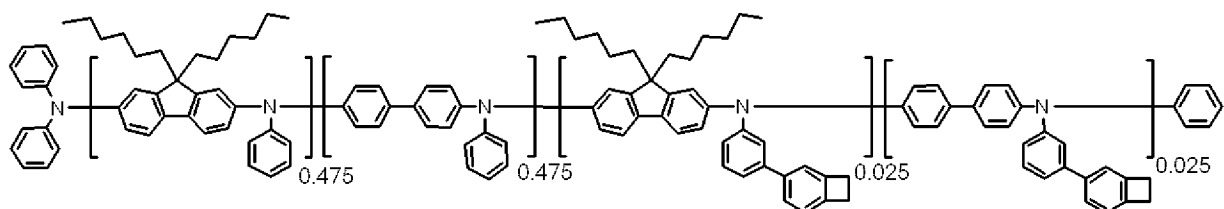
[0094] 本发明的交联性聚合物的交联性基团数表示每 10,000 分子量的个数。

[0095] 此处,分子量使用由扣除了末端基团的投料单体比计算出的值。即,交联性聚合物的交联性基团数能够通过合成交联性聚合物时的投料单体比和结构式求出。

[0096] 例如,以在后述的实施例 1 中使用的交联性聚合物 (H1) 为例进行说明。

[0097] 【化学式 4】

[0098]



(H1)

[0099] 在交联性聚合物 (H1) 中,由扣除了末端基团的投料单体比计算出的分子量为 338.57,并且,平均每 1 个分子的交联性基团数为 0.05 个。若单纯通过比例对其进行换算,则每 10,000 的分子量的交联性基团数算出为 1.5 个。

[0100] 本发明中的交联性聚合物所具有的交联性基团数每 10,000 分子量通常为 10 个以

下,优选为 8 个以下,进一步优选为 6 个以下,特别优选为 3.5 个以下,并且通常为 0.5 个以上,优选为 1 个以上,进一步优选为 1.5 个以上。

[0101] 若高于该上限值,则由于裂纹而不能得到平坦的膜,或者交联密度过大,难以形成混合层,并且,在交联膜中未反应的交联性基团增加,有时对所得到的元件的寿命有影响。

[0102] 而且,若低于该下限值,则有时交联膜的不溶化不足,不能采用湿式成膜法形成多层层积结构。

[0103] (关于分子量)

[0104] 本发明中的交联性聚合物的重均分子量通常为 500 以上,优选为 2000 以上,更优选为 4000 以上,并且通常为 2,000,000 以下,优选为 500,000 以下,更优选为 200,000 以下的范围。

[0105] 若本发明中的交联性聚合物的重均分子量低于该下限值,则含有该聚合物的组合物的成膜性有可能降低,并且,由于交联性聚合物的玻璃化转变温度、熔点和气化温度降低,耐热性有可能显著受损。

[0106] 并且,若重均分子量大于该上限值,则有可能因杂质的高分子量化而导致难以对交联性聚合物进行精制。

[0107] 并且,该聚合物的分散度  $M_w/M_n$  ( $M_w$ :重均分子量、 $M_n$ :数均分子量)通常为 3.0 以下,优选为 2.5 以下,更优选为 2.0 以下,优选为 1.0 以上,进一步优选为 1.1 以上,特别优选为 1.2 以上。若该聚合物的分散度大于该上限,则有可能出现难以进行精制、溶剂溶解性降低、电荷传输性降低等问题。

[0108] 本发明中的重均分子量(和数均分子量)通过 SEC(尺寸排除色谱法)测定来确定。在 SEC 测定中,越是高分子量成分,溶出时间越短,越是低分子量成分,溶出时间越长,使用由已知分子量的聚苯乙烯(标准试样)的溶出时间计算出的校正曲线,将样品的溶出时间换算成分子量,从而计算出重均分子量(和数均分子量)。

[0109] (关于电荷传输性部位)

[0110] 本发明中的交联性聚合物优选作为其重复单元之中的至少一部分单元具有适合于电荷传输的部分结构。

[0111] 作为适合于电荷传输的部分结构,可以举出例如由三芳基胺结构、芴环、萸环、茈环、咪唑环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环、吩噻嗪环、菲咯啉环等 3 环以上的芳香环结构;吡啶环、吡嗪环、三嗪环、喹啉环、噻吩环、噻咯环、咪唑环、吡唑环、噁二唑环、苯并噻二唑环等芳香族杂环结构;以及金属络合物结构等衍生的 1 价以上的基团。

[0112] 尤其是,从本发明的交联性聚合物中的 HOMO(最高被占分子轨道)和/或 LUMO(最低空分子轨道)适当地非局域化、且提高电化学稳定性和电荷传输性的方面出发,优选含有由三芳基胺结构和/或芴环衍生的 1 价以上的基团。

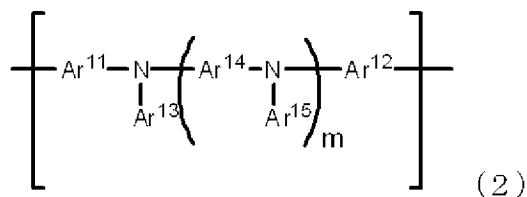
[0113] 本发明的交联性聚合物中,主链整体上或局部上形成共轭时,能够对提高电荷传输性做出贡献,因而优选。

[0114] (关于式(2))

[0115] 从提高电化学稳定性和电荷传输性的方面出发,本发明中的交联性聚合物优选具有以下述式(2)表示的重复单元作为适合于电荷传输的部分结构的聚合物。

[0116] 【化学式 5】

[0117]



[0118] (式中, m 表示 0 ~ 3 的整数,

[0119] Ar<sup>11</sup> 和 Ar<sup>12</sup> 彼此独立地表示直接键合、可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基,[0120] Ar<sup>13</sup> ~ Ar<sup>15</sup> 彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基。[0121] 其中, Ar<sup>11</sup> 和 Ar<sup>12</sup> 不会均为直接键合。)[0122] (关于 Ar<sup>11</sup> ~ Ar<sup>15</sup>)[0123] 式 (2) 中, Ar<sup>11</sup> 和 Ar<sup>12</sup> 彼此独立地表示直接键合、可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基, Ar<sup>13</sup> ~ Ar<sup>15</sup> 彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基。

[0124] 作为可以具有取代基的芳香族烃基, 可以举出例如由苯环、萘环、蒽环、菲环、二萘嵌苯环、并四苯环、芘环、苯并芘环、1,2- 苯并菲环 (chrysene)、苯并 [9,10] 菲环、芘环、荧蒽环、芴环等 6 元环的单环或 2 ~ 5 稠环衍生的基团。

[0125] 作为可以具有取代基的芳香族杂环基, 可以举出由例如呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、吡嗪环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡啶环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噻唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、苯并咪唑环、萘嵌间二氮杂苯环、喹啉环、喹啉酮环、甘菊环等 5 元环或 6 元环的单环或 2 ~ 4 稠环衍生的基团。

[0126] 从在溶剂中的溶解性以及耐热性的方面出发, Ar<sup>11</sup> ~ Ar<sup>15</sup> 彼此独立地表示选自自由苯环、萘环、蒽环、菲环、苯并 [9,10] 菲环、芘环、噻吩环、吡啶环以及芴环组成的组中的环的衍生基团。[0127] 并且, 作为 Ar<sup>11</sup> ~ Ar<sup>15</sup>, 优选将选自上述组的 1 种或 2 种以上的环直接键合、或通过 -CH = CH- 基连结的二价基团, 进一步优选为亚联苯基和三聚苯基。[0128] 作为 Ar<sup>11</sup> ~ Ar<sup>15</sup> 中的芳香族烃基和芳香族杂环基除后述不溶化基团以外还可以具有的取代基, 没有特别限制, 然而, 可以举出例如选自下述 [取代基组 Z] 的 1 种或 2 种以上。

[0129] [取代基组 Z]

[0130] 甲基、乙基等优选碳原子数为 1 ~ 24、进一步优选碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;

[0131] 乙烯基等优选碳原子数为 2 ~ 24、进一步优选碳原子数为 2 ~ 12 的链烯基;

[0132] 乙炔基等优选碳原子数为 2 ~ 24、进一步优选碳原子数为 2 ~ 12 的炔基;

[0133] 甲氧基、乙氧基等优选碳原子数为 1 ~ 24、进一步优选碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基;

[0134] 苯氧基、萘氧基、或者吡啶氧基等优选碳原子数为 4 ~ 36、进一步优选碳原子数为

5 ~ 24 的芳氧基或者杂芳氧基；

[0135] 甲氧基羰基、乙氧基羰基等优选碳原子数为 2 ~ 24、进一步优选碳原子数为 2 ~ 12 的烷氧基羰基；

[0136] 二甲氨基、二乙氨基等优选碳原子数为 2 ~ 24、进一步优选碳原子数为 2 ~ 12 的二烷基氨基；

[0137] 二苯基氨基、二甲苯基氨基、N- 咔唑基等优选碳原子数为 10 ~ 36、进一步优选碳原子数为 12 ~ 24 的二芳基氨基；

[0138] 苯基甲基氨基等优选碳原子数为 6 ~ 36、进一步优选碳原子数为 7 ~ 24 的芳烷基氨基；

[0139] 乙酰基、苯甲酰基等优选碳原子数为 2 ~ 24、进一步优选碳原子数为 2 ~ 12 的酰基；

[0140] 氟原子、氯原子等卤原子；

[0141] 三氟甲基等优选碳原子数为 1 ~ 12、进一步优选碳原子数为 1 ~ 6 的卤烷基；

[0142] 甲硫基、乙硫基等优选碳原子数为 1 ~ 24、进一步优选碳原子数为 1 ~ 12 的烷硫基；

[0143] 苯硫基、萘硫基、或者吡啶硫基等优选碳原子数为 4 ~ 36、进一步优选碳原子数为 5 ~ 24 的芳硫基或者杂芳硫基；

[0144] 三甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等优选碳原子数为 2 ~ 36、进一步优选碳原子数为 3 ~ 24 的甲硅烷基；

[0145] 三甲基甲硅烷氧基、三苯基甲硅烷氧基等优选碳原子数为 2 ~ 36、进一步优选碳原子数为 3 ~ 24 的甲硅烷氧基；

[0146] 氰基；

[0147] 苯基、萘基等优选碳原子数为 6 ~ 36、进一步优选碳原子数为 6 ~ 24 的芳香族烃基；

[0148] 噻吩基、吡啶基等优选碳原子数为 3 ~ 36、进一步优选碳原子数为 4 ~ 24 的芳香族杂环基。

[0149] 上述各取代基还可以具有其他取代基，作为其例子，可以举出在上述取代基组 Z 中例示的基团。

[0150] 作为在 Ar<sup>11</sup> ~ Ar<sup>15</sup> 中的芳香族烃基和芳香族杂环基中除后述不溶化基团以外还可以具有的取代基的分子量，包括进一步取代的基团在内，优选为 500 以下，进一步优选为 250 以下。

[0151] 从在溶剂中的溶解性的方面出发，作为 Ar<sup>11</sup> ~ Ar<sup>15</sup> 中的芳香族烃基和芳香族杂环基可以具有的取代基，彼此独立地优选碳原子数为 1 ~ 12 的烷基和碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基。

[0152] 另外，m 为 2 以上的情况下，以上述式 (2) 表示的重复单元具有 2 个以上的 Ar<sup>14</sup> 和 Ar<sup>15</sup>。该情况下，Ar<sup>14</sup> 彼此和 Ar<sup>15</sup> 彼此可以相同，也可以不同。此外，Ar<sup>14</sup> 彼此、Ar<sup>15</sup> 彼此可以相互直接键合而形成环状结构，也可以经由连结基团键合而形成环状结构。

[0153] (关于 m)

[0154] 式 (2) 中的 m 表示 0 ~ 3 的整数。

[0155] 从能够提高交联性聚合物在有机溶剂中的溶解性和成膜性的方面出发, 优选  $m$  为 0。

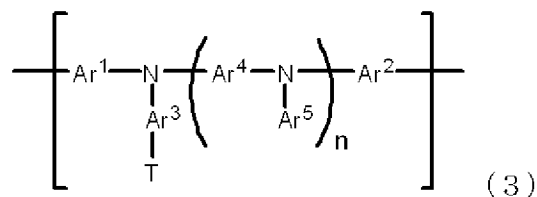
[0156] 并且, 从提高聚合物的空穴传输能力的方面出发, 优选的是,  $m$  为 1 ~ 3, 优选为 2 以下。

[0157] (关于式 (3))

[0158] 从进行交联反应时, 膜不易产生裂纹, 聚合物主链不易凝聚的方面出发, 交联性聚合物优选含有以下述式 (3) 表示的重复单元。

[0159] 【化学式 6】

[0160]



[0161] (式中,  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基、可以具有取代基的芳香族杂环基或直接键合,

[0162]  $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$  彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基。

[0163]  $n$  表示 0 ~ 3 的整数。

[0164] 并且,  $\text{T}$  表示交联性基团。)

[0165] (关于  $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ )

[0166]  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基、可以具有取代基的芳香族杂环基或直接键合,  $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$  彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基、或者可以具有取代基的芳香族杂环基。

[0167]  $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  的具体例可以举出上述的例子 (分别与  $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$  对应的例子)。并且, 对于优选的基团也相同。

[0168] ( $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  可以具有的取代基)

[0169] 作为  $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  可以具有的取代基的具体例, 可以举出上述 (取代基组 Z)。并且, 对于优选的基团也相同。

[0170] (关于  $n$ )

[0171] 式 (3) 中的  $n$  表示 0 ~ 3 的整数。

[0172] 从提高交联性聚合物在溶剂中的溶解性和成膜性的方面出发, 优选  $n$  为 0。

[0173] 并且, 从提高交联性聚合物的空穴传输能力的方面出发, 优选  $n$  为 1 ~ 3, 优选为 2 以下。

[0174] (关于  $\text{T}$ )

[0175] 式 (3) 中的  $\text{T}$  表示交联性基团, 作为交联性基团, 优选选自上述 <交联性基团组 A> 的基团, 进一步优选选自 <交联性基团组 A'> 的基团。

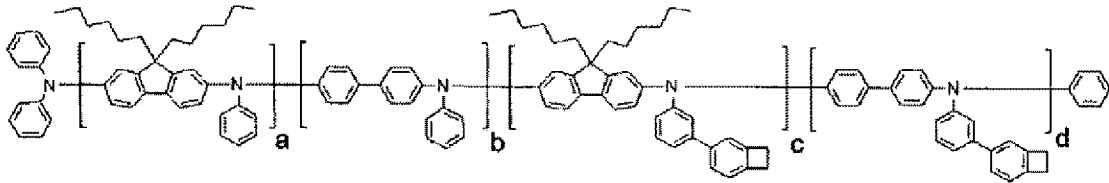
[0176] 并且, 交联性基团  $\text{T}$  可以直接键合在  $\text{Ar}^3$  上, 并且, 也可以通过二价基团键合在  $\text{Ar}^3$  上, 该二价基团是由 1 个 ~ 30 个选自 -O- 基、-C(=O)- 基或 (可以具有取代基的) -CH<sub>2</sub>- 基的基团以任意顺序连结而成的。

[0177] [交联性聚合物的具体例]

[0178] 并且,下面示出本发明中的交联性聚合物的优选的具体例,但本发明不限于此。

[0179] 【化学式 7】

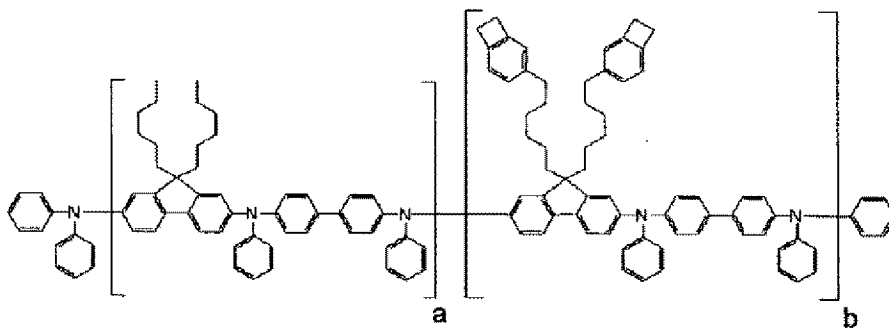
[0180]



[0181] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.475$ 、 $b = 0.475$ 、 $c = 0.025$ 、 $d = 0.025$  的聚合物。)

[0182] 【化学式 8】

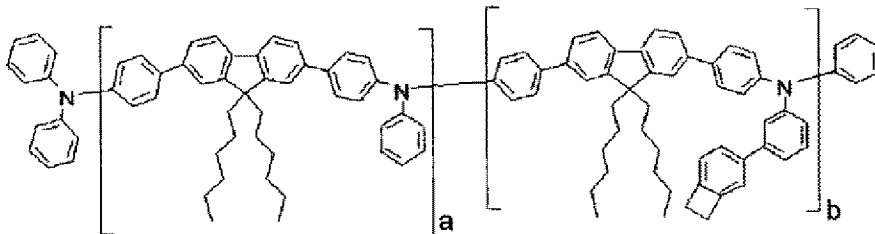
[0183]



[0184] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.9$ 、 $b = 0.1$  的聚合物。)

[0185] 【化学式 9】

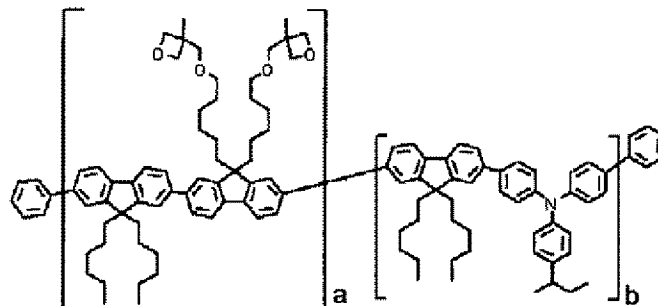
[0186]



[0187] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.8407$ 、 $b = 0.1593$  的聚合物。)

[0188] 【化学式 10】

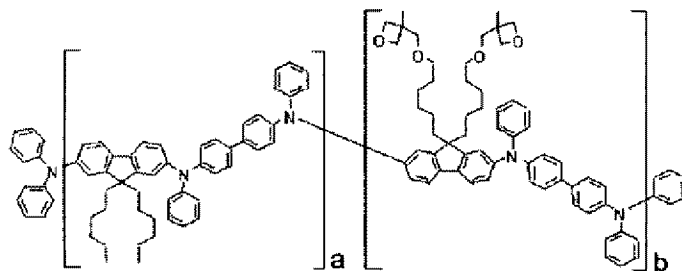
[0189]



[0190] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.1$ 、 $b = 0.9$  的聚合物。)

[0191] 【化学式 11】

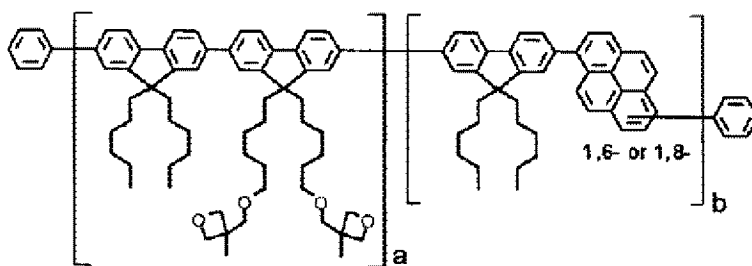
[0192]



[0193] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.9, b = 0.1$  的聚合物。)

[0194] 【化学式 12】

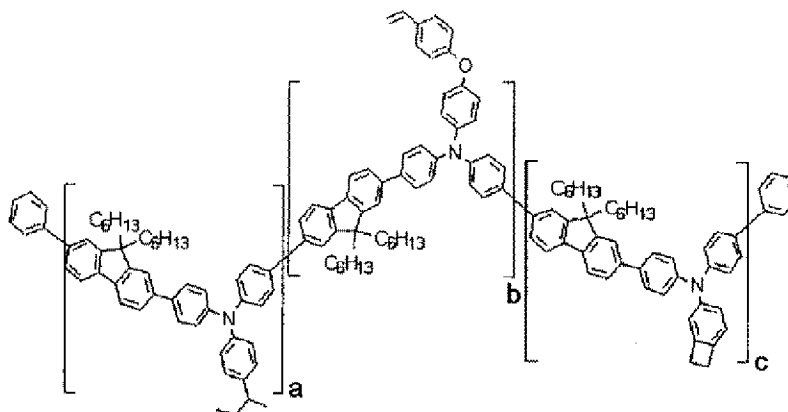
[0195]



[0196] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.1, b = 0.9$  的聚合物。)

[0197] 【化学式 13】

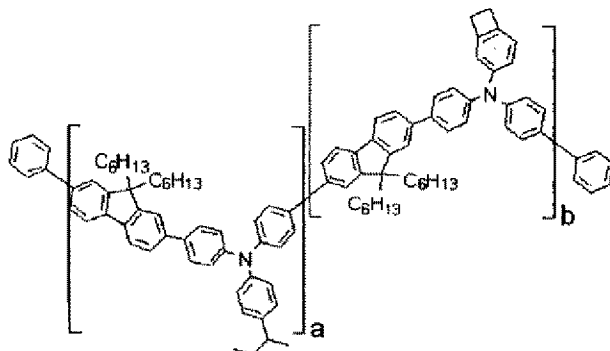
[0198]



[0199] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.8, b = 0.1, c = 0.1$  的聚合物。)

[0200] 【化学式 14】

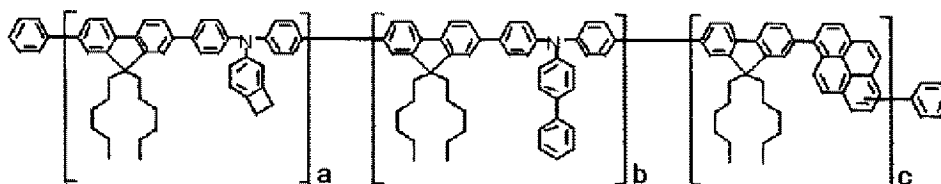
[0201]



[0202] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.8, b = 0.2$  的聚合物。)

[0203] 【化学式 15】

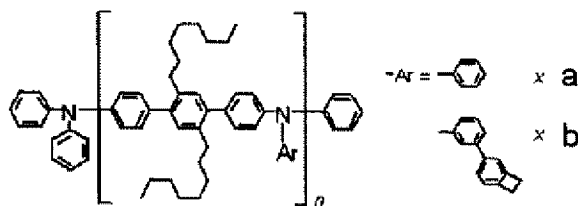
[0204]



[0205] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.2$ 、 $b = 0.5$ 、 $c = 0.3$  的聚合物。)

[0206] 【化学式 16】

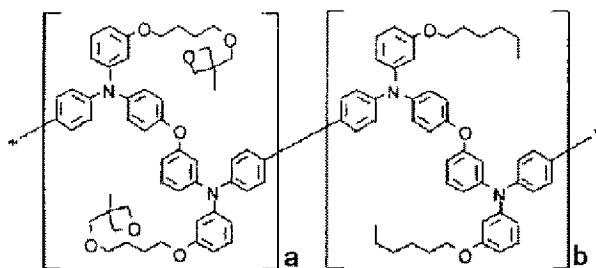
[0207]



[0208] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.9442$ 、 $b = 0.0558$  的聚合物。)

[0209] 【化学式 17】

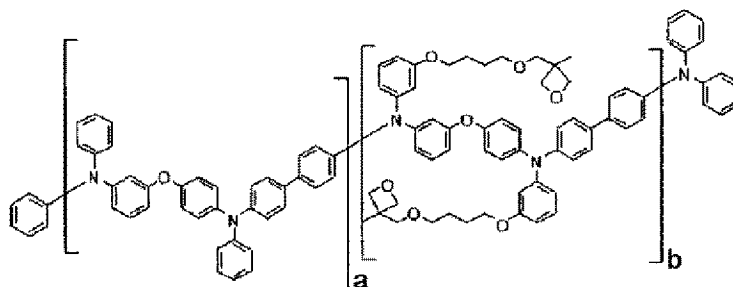
[0210]



[0211] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.1$ 、 $b = 0.9$  的聚合物。)

[0212] 【化学式 18】

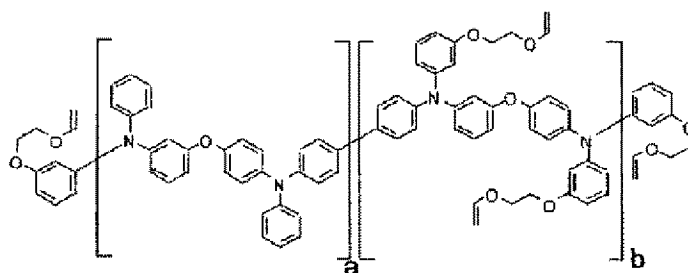
[0213]



[0214] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.9$ 、 $b = 0.1$  的聚合物。)

[0215] 【化学式 19】

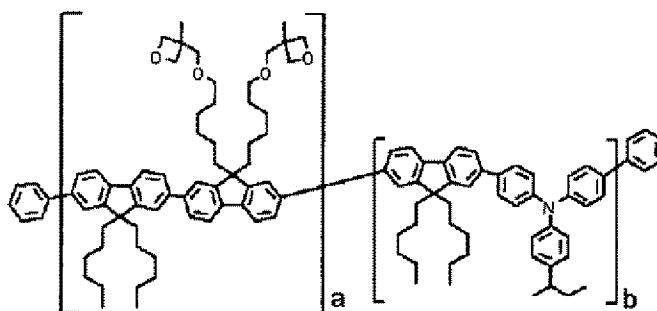
[0216]



[0217] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.94$ 、 $b = 0.06$  的聚合物。)

[0218] 【化学式 20】

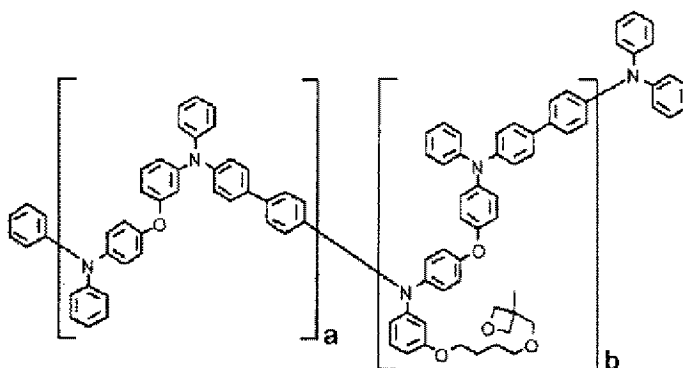
[0219]



[0220] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.9$ 、 $b = 0.1$  的聚合物。)

[0221] 【化学式 21】

[0222]



[0223] (可以举出,在上述式中例如  $a = 0.9$ 、 $b = 0.1$  的聚合物。)

[0224] [ 交联膜形成用组合物 ]

[0225] 交联膜通常使用交联膜形成用组合物来形成。

[0226] 本发明中的交联膜形成用组合物含有至少一种上述交联性聚合物。并且,交联膜形成用组合物中含有的交联性聚合物可以单独使用任意一种,并且,也可以以任意比例和组合含有不同的两种以上聚合物。

[0227] 交联膜形成用组合物含有上述交联性聚合物,通常还含有溶剂。

[0228] ( 溶剂 )

[0229] 该溶剂优选能够溶解上述交联性聚合物的物质,通常为溶解 0.1 重量%以上、优选 0.5 重量%以上、进一步优选 1 重量%以上交联性聚合物的溶剂。

[0230] 本发明中的交联膜形成用组合物中,交联性聚合物的含量通常为 0.01 重量%以上,优选为 0.05 重量%以上,更优选为 0.1 重量%以上,并且通常为 50 重量%以下,优选为

20 重量%以下,更优选为 10 重量%以下。

[0231] 作为本发明中的交联膜形成用组合中含有的溶剂,没有特别限制,由于需要使上述交联性聚合物溶解,所以优选地可以举出甲苯、二甲苯、均三甲苯、环己基苯等芳香族类溶剂;1,2-二氯乙烷、氯苯、邻二氯苯等含卤素溶剂;乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-单甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚;1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚等醚类溶剂;乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯等脂肪族酯;乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯等酯类溶剂;等有机溶剂。这些物质可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0232] 本发明中的交联膜形成用组合中含有的溶剂的组合中的浓度通常为 40 重量%以上,优选为 60 重量%以上,更优选为 80 重量%以上。

[0233] 另外,水分有可能导致有机电致发光元件的性能劣化,尤其有可能促进连续驱动时的亮度降低,所以为了尽量减少涂膜中残留的水分,在上述的溶剂之中,优选在 25℃的水中的溶解度为 1 重量%以下、更优选为 0.1 重量%以下的溶剂。

[0234] 作为本发明中的交联膜形成用组合中含有的溶剂,优选在 20℃时的表面张力通常小于 40dyn/cm、优选为 36dyn/cm 以下、更优选为 33dyn/cm 以下、20dyn/cm 以上的溶剂。

[0235] 即,在通过湿式成膜法形成交联膜时,与衬底之间的亲和性很重要。膜质的均匀性对有机电致发光元件的发光均匀性、稳定性影响很大,所以对于湿式成膜法中使用的组合要求表面张力低,以便能形成流平性(平滑性)高且均匀的涂膜。通过使用这种溶剂,能够形成含有上述交联性聚合物的均匀的层。

[0236] 作为这种低表面张力的溶剂的具体例,可以举出上述的甲苯、二甲苯、均三甲苯、环己基苯等芳香族类溶剂;苯甲酸乙酯等酯类溶剂;苯甲醚等醚类溶剂;三氟甲氧基苯甲醚;五氟甲氧基苯;3-(三氟甲基)苯甲醚;(五氟苯甲酸)乙酯等。

[0237] 另外,作为本发明中的交联膜形成用组合中含有的溶剂,除了上述溶剂以外,必要时,还可以含有各种其他溶剂。作为这种其他溶剂,可以举出例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类;二甲基亚砷等。

[0238] 并且,本发明中的交联膜形成用组合中,必要时,还可以含有电子接受性化合物、用于促进交联反应的添加物等添加剂。该情况下,作为溶剂,优选使用将上述交联性聚合物和添加剂这两者溶解至 0.1 重量%以上、优选为 0.5 重量%以上、进一步优选为 1 重量%以上的溶剂。

[0239] 作为本发明中的交联膜形成用组合中含有的、促进上述交联性聚合物的交联反应的添加物,可以举出烷基苯酮化合物、酰基膦氧化物化合物、茂金属化合物、肟酯化合物、偶氮化合物、鎗盐等聚合引发剂、聚合促进剂、稠合多环烃、卟啉化合物、二芳基酮化合物等光敏剂等。这些添加剂可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0240] 并且,作为本发明中的交联膜形成用组合中含有的电子接受性化合物,能够使用在后述的<有机电致发光元件>[空穴注入层]的(电子接受性化合物)项中记载的 1 种或 2 种以上化合物。

[0241] 除此之外,本发明中的交联膜形成用组合还可以含有各种添加剂,例如,流平剂(leveling agent)、消泡剂等涂布性改良剂,等等。并且,也可以含有后述的混合层中含有

的发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物。

[0242] [ 交联膜 (cross-linked film) 的形成方法 ]

[0243] 本发明中的交联膜采用如下方式获得, 即将上述交联膜形成用组合物成膜后, 使交联性聚合物进行交联, 从而得到交联膜。

[0244] (1. 成膜方法)

[0245] 采用湿式成膜法, 在基板、其他层上等形成交联膜形成用组合物。

[0246] 在本发明中, 湿式成膜法是指例如旋涂法、浸涂法、模涂法、棒涂法、刮板涂布法、辊涂法、喷涂法、毛细管柱涂布法、喷嘴印刷法、喷墨法、丝网印刷法、凹版印刷法、苯胺印刷法等以湿式进行成膜的方法。在这些成膜方法之中, 优选旋涂法、喷涂法、喷嘴印刷法、喷墨法。这是因为, 符合在有机电致发光元件中使用的湿式成膜用组合物特有的液性。

[0247] 在使用湿式成膜法的情况下, 将交联性聚合物、必要时使用的其他成分 ( 促进交联反应的添加物、湿式成膜性改良剂等 ) 溶解到适当的溶剂中, 制备上述交联膜形成用组合物。通过上述的成膜法, 在基板、其他层上将该组合物成膜。

[0248] 还可以对成膜后的膜进行加热干燥、减压干燥等。

[0249] (2. 交联方法)

[0250] 如上所述进行涂布后, 通过加热和 / 或活性能量射线的照射, 使交联性聚合物发生交联反应, 得到交联膜。

[0251] 交联方法采用加热的情况下, 加热手法没有特别限制, 然而, 作为加热条件, 通常在 120℃ 以上, 优选 400℃ 以下对形成的膜进行加热。作为加热时间, 通常为 1 分钟以上, 优选为 24 小时以下。

[0252] 并且, 作为加热方式, 没有特别限制, 可以采用将具有所形成的膜的基板或层积体放到加热板上进行加热, 或在烘箱内进行加热等方式。例如, 能够采用在加热板上于 120℃ 以上加热 1 分钟以上等条件。

[0253] 交联方法采用活性能量射线的照射的情况下, 可以举出直接使用超高压水银灯、高压水银灯、卤素灯、红外灯等紫外、可见、红外光源进行照射的方法; 或者使用内置上述光源的掩模对准器 (mask aligner)、传送带型光照射装置进行照射的方法等。并且, 可以举出例如使用照射由磁控管产生的微波的装置、所谓微波炉进行照射的方法。作为照射时间, 优选设定为了降低膜溶解性所需的条件, 通常照射 0.1 秒以上, 优选为 10 小时以下。

[0254] 加热和 / 或活性能量射线的照射可以分别单独进行, 也可以组合进行。在组合进行情况下, 实施顺序没有特别限制。

[0255] 为了降低实施后层中含有的水分和 / 或吸附在层表面的水分的量, 加热和 / 或活性能量射线的照射优选在氮气气氛等不含水分的气氛下进行。基于同样的目的, 在组合进行加热和 / 或活性能量射线的照射的情况下, 特别优选在氮气气氛等不含水分的气氛下至少进行形成上层之前的工序。

[0256] 采用这种方式形成的本发明中的交联膜的膜厚通常为 3nm 以上, 优选为 5nm 以上, 更优选为 10nm 以上, 并且通常为 100nm 以下, 优选为 80nm 以下, 进一步优选为 50nm 以下。

[0257] [ 解离性聚合物 :dissociating polymer]

[0258] 对于本发明中的聚合物, 从不溶化后 ( 解离反应后 ) 的电荷传输能力优异的方面出发, 优选具有解离基团作为不溶化基团。

[0259] 即,本发明的不溶化聚合物优选为具有解离基团的聚合物(下面有时称为“解离性聚合物”)。

[0260] 本发明中的解离性聚合物是指具有 1 个以上解离基团的聚合物。另外,聚合物只要是具有重复单元的结构即可,也可以具有 2 种以上不同的重复单元。

[0261] 本发明中的解离性聚合物是具有 1 种或 2 种以上重复单元的聚合物,至少具有适合于电荷传输的部分结构(电荷传输性部位)。

[0262] 本发明中的解离性聚合物通常在常温下于甲苯中溶解 0.1 重量%以上。聚合物在甲苯中的溶解性优选为 0.5 重量%以上,更优选为 1 重量%以上。

[0263] (解离基团:dissociating group)

[0264] 解离基团是指,对溶剂显示出可溶性的基团,表示在 70°C 以上从与其键合着的基团(例如烃环)上热解离的基团。并且,由于解离基团发生解离,聚合物在溶剂中的溶解度降低。

[0265] 只是,解离基团不包括解离后通过其他原子键合的反应、例如水解反应等而解离的基团等。作为通过水解解离的基团,可以举出例如后述的离去性保护基等。

[0266] 这种解离基团键合在烃环上,该烃环优选与不具有极性基团的芳香族烃环稠合,更优选为通过逆狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder 反应)进行热解离的基团。

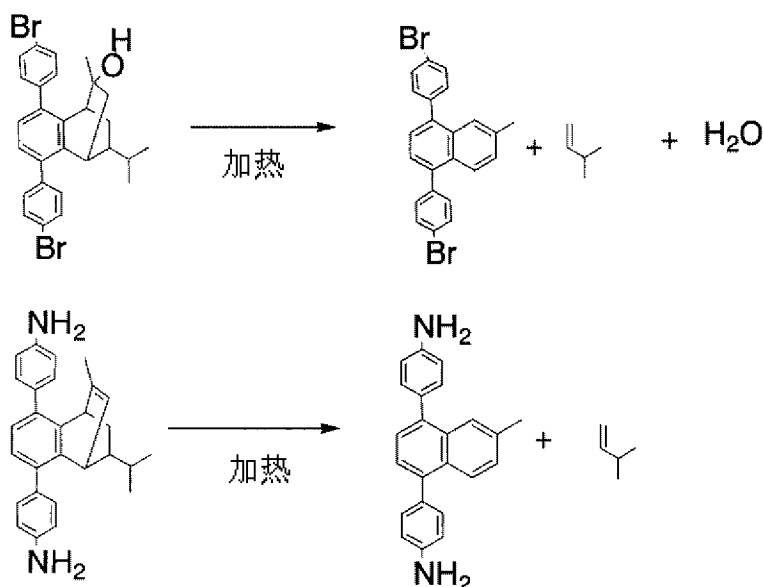
[0267] 并且,热解离的温度优选为 100°C 以上,进一步优选为 120°C 以上,并且优选为 300°C 以下,进一步优选为 240°C 以下。

[0268] 若在上述范围内,则容易合成聚合物,并且,在成膜时,不易引起化合物分解等。

[0269] 并且,特别是,从可溶性优异的方面出发,优选具有抑制分子间堆积(stacking)的立体结构的基团。下面示出解离基团从化合物脱离的反应的一例。

[0270] 【化学式 22】

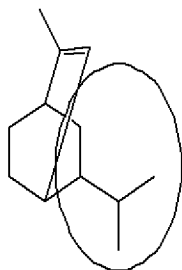
[0271]



[0272] 另外,在上述反应式的情况下,解离基团是指在下面所示的结构中用圆框围起的部分。

[0273] 【化学式 23】

[0274]



[0275] 作为这种解离基团的解离的例子,可以举出例如脱亚磺酰基乙酰胺(参见 J. Am. Chem. Soc., V124, No. 30, 2002, 8813)、脱烯炔、脱醇以及脱烷基(参见 H. Kwart and K. King, Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, Delaware 19771, p415-447 (1967), O. Diels and K. Alder, Ber., 62, 554 (1929) 和 M. C. Kloetzel, Org. Reactions, 4, 6 (1948))、脱 1,3-间二氧杂环戊烯(参见 N. D. Field, J. Am. Chem. Soc., 83, 3504 (1961))、脱二烯(参见 R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, and H. Knupfer, Tetrahedron, 17, 3 (1962))、脱异噁唑(参见 R. Huisgen and M. Christi, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 5, 456 (1967))、脱三唑(参见 R. Kreher and J. Seubert, Z. Naturforsch., 20B, 75 (1965))等。

[0276] 在本发明中,从解离基团更稳定、容易进行合成的方面出发,特别优选解离基团所键合的烃环是含有亚乙烯基(etheno)或桥亚乙基(ethano)的环。

[0277] 这种解离基团在加热处理前因其大体积的分子结构,所以能够防止分子间堆积,且使得该聚合物在有机涂布溶剂中具有良好的溶解性。并且,通过加热处理,解离基团从该聚合物脱离,所以能够显著抑制加热后的化合物在溶剂中的溶解性,能够对含有该化合物的有机层赋予耐有机溶剂涂布性。因此,容易进一步通过湿式成膜法,在使用本发明的聚合物形成的有机层上层积形成有机薄膜。

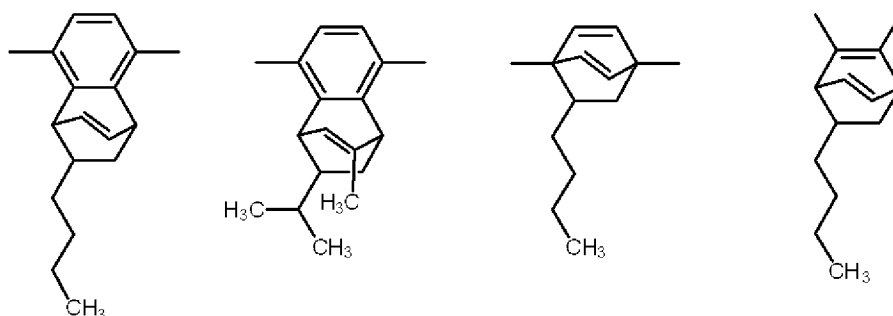
[0278] 含有解离基团的基团的具体例如下,但本发明并不限于此。

[0279] 含有解离基团的基团为二价基团时的具体例如下面的〈含有二价解离基团的基团组 A〉所示。

[0280] 〈含有二价解离基团的基团组 A〉

[0281] 【化学式 24】

[0282]

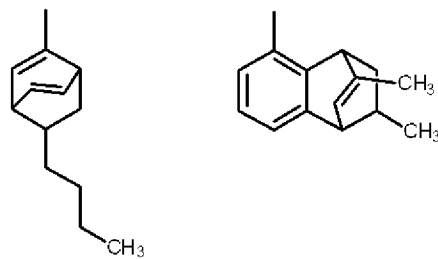


[0283] 解离基团为 1 价基团时的具体例如下面的〈1 价解离基团组 B〉所示。

[0284] 〈含有 1 价解离基团的基团组 B〉

[0285] 【化学式 25】

[0286]



[0287] [重复单元的排列和比例等]

[0288] 解离性聚合物只要在其结构中具有解离基团即可,其重复单元等结构没有特别限制,然而优选在重复单元内具有芳香环,在与该芳香环键合的烃环上键合有上述解离基团。

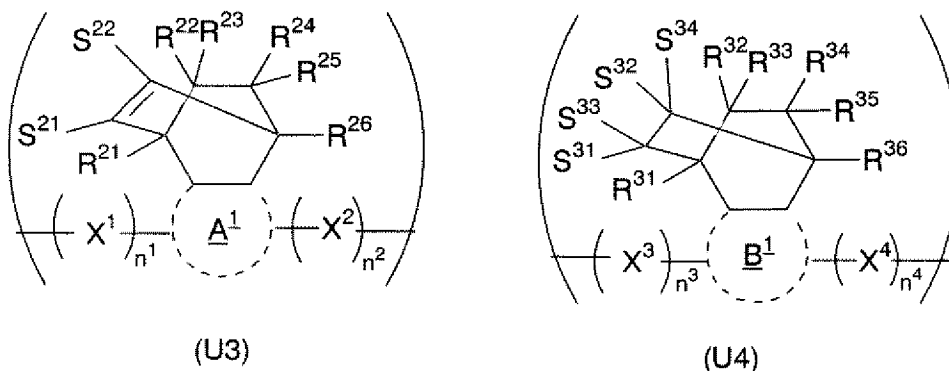
[0289] 其中,从成膜性优异的方面出发,优选解离性聚合物中含有的重复单元具有与包括亚乙烯基或桥亚乙基的解离基团键合的部分结构。

[0290] 另外,亚乙烯基或桥亚乙基优选被包含在烃环中,进一步优选该烃环为6元环。

[0291] 本发明中的解离性聚合物中优选含有以下述化学式(U3)或(U4)表示的重复单元作为具有与解离基团键合的部分结构的重复单元。这种情况下,聚合物链中的重复单元(U3)或(U4)的含量优选为10摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。

[0292] 【化学式26】

[0293]



[0294] (式(U3)中,环A<sup>1</sup>表示芳香环。上述芳香环可以具有取代基。并且,上述取代基彼此可以直接形成环,或者可以经由二价连结基团形成环。

[0295] S<sup>21</sup>、S<sup>22</sup>以及R<sup>21</sup>~R<sup>26</sup>彼此独立地表示氢原子、羟基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳香族烃环基、可以具有取代基的芳香族杂环基、可以具有取代基的芳烷基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的酰基、可以具有取代基的链烯基、可以具有取代基的炔基、可以具有取代基的酰氧基、可以具有取代基的芳基氨基、可以具有取代基的杂芳基氨基、或者可以具有取代基的酰氨基。

[0296] X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>彼此独立地表示可以具有取代基的碳原子数为6~50的二价芳香族烃环基、或者可以具有取代基的碳原子数为5~50的二价芳香族杂环基。

[0297] 式(U4)中,环B<sup>1</sup>表示芳香环。上述芳香环可以具有取代基。并且,上述取代基彼此可以直接形成环,或者可以经由二价连结基团形成环。

[0298] S<sup>31</sup>~S<sup>34</sup>、R<sup>31</sup>~R<sup>36</sup>、X<sup>3</sup>和X<sup>4</sup>分别独立地与上述S<sup>21</sup>、S<sup>22</sup>、R<sup>21</sup>~R<sup>26</sup>、X<sup>3</sup>和X<sup>4</sup>表示的结构相同。

[0299] n<sup>1</sup>~n<sup>4</sup>彼此独立地表示0~5的整数。)

[0300] 化学式(U3)和(U4)中的环A<sup>1</sup>和环B<sup>1</sup>分别表示与解离基团键合的芳香环,可以是

芳香族烃环,也可以是芳香族杂环。其中,从电化学稳定性优异以及电荷不易形成局域化的方面出发,优选芳香族烃环。并且,该芳香环可以具有取代基。并且,该取代基彼此可以直接形成环,或者可以经由二价连结基团形成环。

[0301] 在环 A<sup>1</sup> 和环 B<sup>1</sup> 为芳香族烃环的情况下,该芳香族烃环的核碳原子数通常为 6 以上。并且,通常为 40 以下,优选为 30 以下,更优选为 20 以下。并且,环 A<sup>1</sup> 和环 B<sup>1</sup> 为芳香族杂环的情况下,该芳香族杂环的核碳原子数通常为 3 以上,优选为 4 以上,更优选为 5 以上。并且,通常为 50 以下,优选为 30 以下,更优选为 20 以下。

[0302] 作为该芳香族烃环,可以举出例如苯环、萘环、蒽环、菲环、二萘嵌苯环、并四苯环、芘环、苯并芘环、1,2- 苯并菲环、苯并屈环、苯并 [9,10] 菲环、荧蒽环、芴环等。

[0303] 上述之中,环 A<sup>1</sup> 和环 B<sup>1</sup> 彼此独立地优选选自苯环、萘环、蒽环和并四苯环组成的组。

[0304] 并且,作为芳香族杂环,可以举出呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、咪唑啉环、吡咯并咪唑啉环、吡咯并吡啶环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噁唑啉环、苯并异噻唑啉环、苯并咪唑啉环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环、萘嵌间二氮杂苯环、喹唑啉环、喹唑啉酮环等。

[0305] 并且,上述化学式 (U3) 和 (U4) 中的环 A<sup>1</sup> 和环 B<sup>2</sup> 还能够采用如下结构:同种或不同的 2 种以上的环结构单元 1 ~ 10 个直接连结的结构;或者同种或不同的 2 种以上的环结构单元 1 ~ 10 个经由二价连结基团连结的结构,该二价连结基团选自任选含有氧原子、氮原子、硫原子以及核碳原子数的合计为 1 ~ 20 的杂原子的链状基、以及碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族基的 1 种以上。另外,作为被连结的环结构单元,可以为与上述芳香族烃环、芳香族杂环相同或不同的芳香族烃环、芳香族杂环。并且,这些芳香族烃环和芳香族杂环可以具有取代基。

[0306] 作为环 A<sup>1</sup> 或环 B<sup>1</sup> 的取代基,可以举出甲基、乙基、正丙基、2- 丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数为 1 ~ 10 的直链或支链的烷基;乙烯基、烯丙基、1- 丁烯基等碳原子数为 1 ~ 8 的链烯基;乙炔基、炔丙基等碳原子数为 1 ~ 8 的炔基;苄基等碳原子数为 2 ~ 8 的芳烷基;苯基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基等芳基氨基;吡啶基氨基、噻吩基氨基、二噻吩基氨基等杂芳基氨基;乙酰基氨基、苯甲酰基氨基等酰氨基;甲氧基、乙氧基、丁氧基等碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基;丙烯酰氧基、甲基羧基氧基、乙基羧基氧基、羟基羧基甲基羧基氧基、羟基羧基乙基羧基氧基、羟基羧基羧基氧基等碳原子数为 1 ~ 15 的酰氧基;苯基氧基、1- 萘基氧基、2- 萘基氧基等碳原子数为 10 ~ 20 的芳氧基;等。这些取代基可以相互直接形成环状结构,或者经由 -O-、-S-、>C=O、>S=O<sub>2</sub>、-(C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>)-、-O-(C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>)-、取代或无取代的碳原子数为 2 ~ 20 的次烷基、可以具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的亚烷基等二价连结基团键合来形成环状结构。上述 x 和 y 分别表示 1 ~ 20 的整数。

[0307] 这些取代基可以仅 1 种以 1 个或 2 个以上取代在环 A<sup>1</sup> 或环 B<sup>1</sup> 上,或以 2 种以上以任意的组合取代在环 A<sup>1</sup> 或环 B<sup>1</sup> 上。

[0308] 上述化学式 (U3) 和化学式 (U4) 中的 S<sup>21</sup>、S<sup>22</sup>、R<sup>21</sup> ~ R<sup>26</sup>、S<sup>31</sup> ~ S<sup>34</sup> 以及 R<sup>31</sup> ~ R<sup>36</sup> 彼此独立地表示氢原子;羟基;甲基、乙基、正丙基、2- 丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等可以具有取代基的碳原子数通常为 1 以上、通常为 50 以下、优选为 10 以下的直链或支链的烷基;

可以具有取代基的核碳原子数通常为 5~50 的芳香族烃环基;可以具有取代基的核碳原子数为 5~40 的芳香族杂环基;苄基等可以具有取代基的核碳原子数通常为 6 以上、优选为 7 以上、通常为 50 以下、优选为 8 以下的芳烷基;甲氧基、乙氧基、丁氧基等可以具有取代基的碳原子数通常为 1 以上、通常为 50 以下、优选为 8 以下的烷氧基;苯基氧基、1-萘基氧基、2-萘基氧基等可以具有取代基的核碳原子数通常为 5 以上、优选为 6 以上、通常为 50 以下、优选为 15 以下的芳氧基;可以具有取代基的核碳原子数通常为 2~50 的酰基;乙烯基、烯丙基、1-丁烯基等可以具有取代基的碳原子数通常为 1~8 的链烯基;乙炔基、丙炔基等可以具有取代基的碳原子数通常为 1~8 的炔基;丙烯酰氧基、甲基羧酰氧基、乙基羧酰氧基、羟基羧基甲基羧酰氧基、羟基羧基乙基羧酰氧基、羟苯基羧酰氧基等可以具有取代基的核碳原子数通常为 2 以上、通常为 50 以下、优选为 15 以下的酰氧基;苯基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基等可以具有取代基的核碳原子数通常为 6~50 的芳基氨基;吡啶基氨基、噻吩基氨基、二噻吩基氨基等可以具有取代基的核碳原子数通常为 5~50 的杂芳基氨基;或者,乙酰基氨基、苯甲酰基氨基等可以具有取代基的碳原子数通常为 2~50 的酰氨基。

[0309] 本发明的解离性聚合物优选包含以上述式 (2) 表示的重复单元。

[0310] (热解离性可溶性基团的比例)

[0311] 在上述解离性聚合物的重复单元以外的部分可以含有解离基团。解离性聚合物的一个聚合物链中含有的解离基团优选为平均 5 个以上,更优选为平均 10 个以上,进一步优选为平均 50 个以上。

[0312] 从能够充分降低解离膜在有机溶剂中的溶解性、并且容易形成混合层的方面出发,优选热解离性可溶性基团的比例在上述范围内。

[0313] (解离性聚合物的分子量)

[0314] 解离性聚合物的重均分子量通常为 3,000,000 以下,优选为 1,000,000 以下,更优选为 500,000 以下,并且通常为 1,000 以上,优选为 2,500 以上,更优选为 5,000 以上。

[0315] 而且,数均分子量通常为 2,500,000 以下,优选为 750,000 以下,更优选为 400,000 以下,而且通常为 500 以上,优选为 1,500 以上,更优选为 3,000 以上。

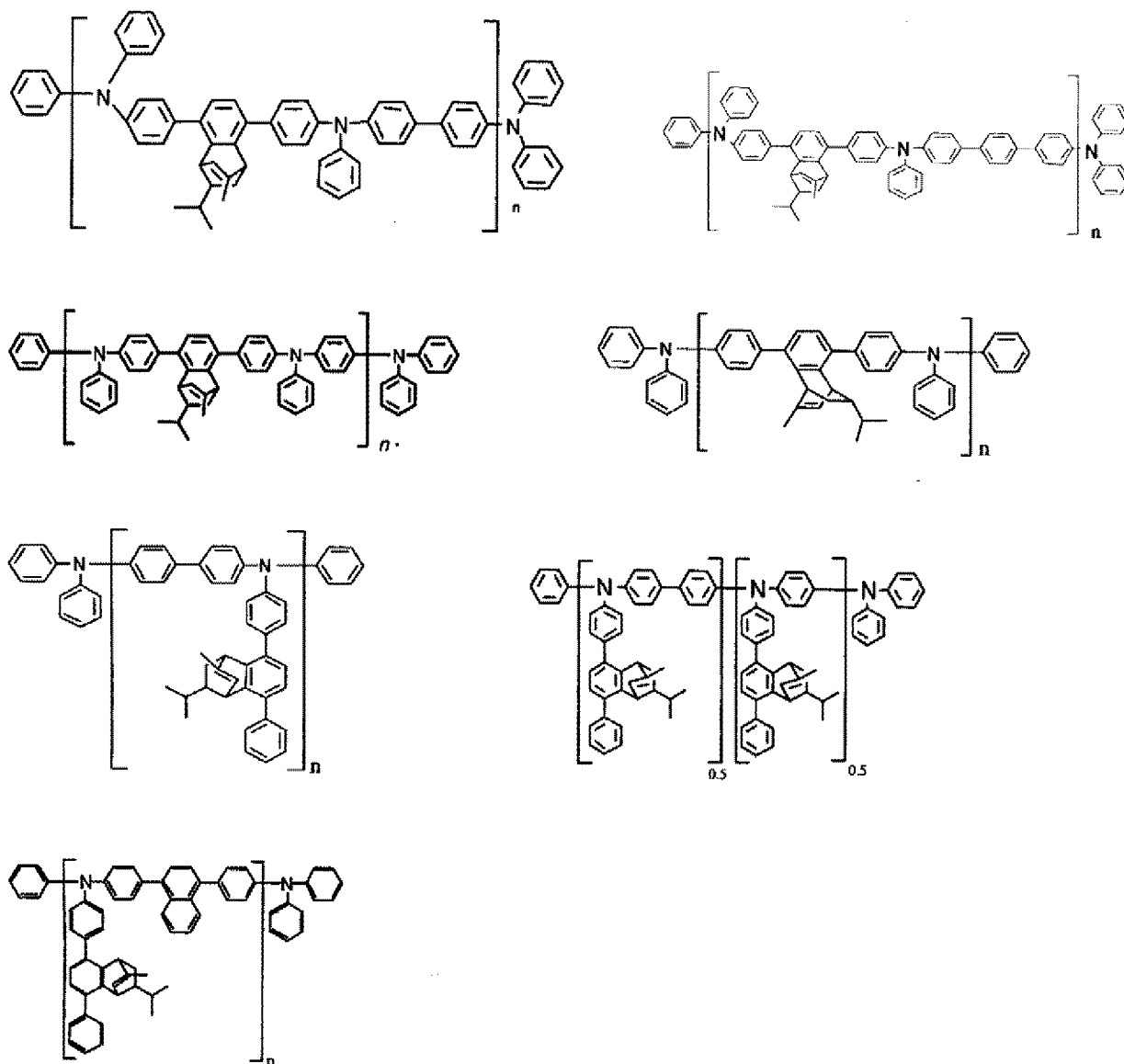
[0316] 若解离性聚合物的分子量在上述范围内,则含有解离性聚合物的组合物的成膜性良好,且解离性聚合物的玻璃化转变温度、熔点和气化温度高,耐热性良好。

[0317] (具体例)

[0318] 下面示出本发明中的解离性聚合物的优选的具体例,但本发明不限于此。

[0319] 【化学式 27】

[0320]



[0321] 上述式中,  $n$  为任意的整数。

[0322] [解离膜形成用组合物]

[0323] 解离膜通常使用解离膜形成用组合物来形成。

[0324] 本发明中的解离膜形成用组合物含有至少一种上述解离性聚合物。并且,解离膜形成用组合物中含有的解离性聚合物可以单独使用任意一种,并且也可以以任意的比例和组合含有不同的两种以上。

[0325] 解离膜形成用组合物中含有的解离性聚合物以外的物质与上述 [交联膜形成用组合物] 一项中记载的物质相同。优选方式也同样。

[0326] [解离膜 (dissociated film) 的形成方法]

[0327] 解离膜的形成方法与上述 [交联膜的形成方法] 一项中记载的方法相同。优选方式也相同。

[0328] [离去性聚合物 :eliminating polymer]

[0329] 对于本发明中的聚合物,从能够通过加热处理使保护基脱离,从而带来分子结构的改变,并改变在有机溶剂中的溶解性的方面出发,优选具有离去性保护基作为不溶化基

团。

[0330] 即,本发明的不溶化聚合物优选为具有离去性保护基的聚合物(下面有时称为“离去性聚合物”)。

[0331] 本发明中的离去性聚合物是指具有1个以上离去性保护基的聚合物。另外,聚合物只要是具有重复单元的结构即可,也可以具有2种以上不同的重复单元。

[0332] 本发明中的解离性聚合物是具有1种或2种以上的重复单元的聚合物,至少具有适合于电荷传输的部分结构(电荷传输性部位)。

[0333] (离去性保护基:eliminable protecting group)

[0334] 本发明中的离去性保护基是指,通过加热与高活性基团的氢原子置换的低活性基团,并且是对溶剂显示出可溶性的基团。不同之处在于,热解离性基团只是通过热进行解离,相对于此,离去性保护基通过热(主要)与来自水的H进行置换。

[0335] 具有氨基的材料作为有机EL元件的空穴注入材料和传输材料广泛使用,作为该氨基的保护基,可以举出例如叔丁氧基羰基、苯甲酰基、苄基羰基、烯丙氧基羰基或甲氧基甲基等。

[0336] (离去性保护基的比例)

[0337] 在离去性聚合物的重复单元以外的部分可以含有离去性保护基。离去性聚合物的一个聚合物链中含有的离去性保护基优选为平均5个以上,更优选为平均10个以上,进一步优选为平均50个以上。

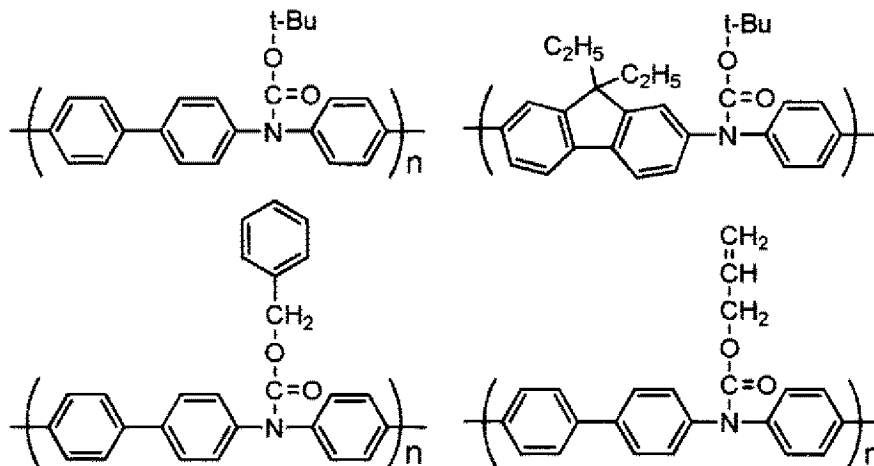
[0338] 若在上述范围内,则脱离膜的不溶化充分,并且容易形成混合层,因而优选。

[0339] <具体例>

[0340] 以下示出本发明中的离去性聚合物的优选具体例,本发明不限于此。

[0341] 【化学式28】

[0342]



[0343] 上述式中, n 为任意的整数。

[0344] [脱离膜形成用组合物]

[0345] 脱离膜通常使用脱离膜形成用组合物来形成。

[0346] 本发明中的脱离膜形成用组合物含有至少一种上述离去性聚合物。并且,脱离膜形成用组合物中含有的离去性聚合物可以单独使用任意一种,并且也可以以任意的比例和组合含有不同的两种以上。

[0347] 脱离膜形成用组合中含有的除离去性聚合物以外的物质与上述 [ 交联膜形成用组合 ] 一项中记载的物质相同。优选方式也相同。

[0348] [ 脱离膜的形成方法 ]

[0349] 脱离膜的形成方法与上述 [ 交联膜的形成方法 ] 一项中记载的方法相同。优选方式也相同。

[0350] [ 发光性低分子化合物 ]

[0351] 作为发光性低分子化合物,只要是以单一的分子量规定的、具有发光性质的化合物即可,没有特别限制,可以采用公知的材料。例如,可以是荧光发光性低分子化合物,也可以是磷光发光性低分子化合物,从内部量子效率的角度出发,优选磷光发光性低分子化合物。

[0352] 另外,从提高在溶剂中的溶解性的目的出发,优选降低发光性低分子化合物的分子的对称性、刚性,或者导入烷基等亲油性取代基。

[0353] 下面举出在发光性低分子化合物之中的荧光发光性低分子化合物的例子,荧光发光性低分子化合物不限于以下的例示物。

[0354] 作为产生蓝色发光的荧光发光性低分子化合物(蓝色荧光发光性低分子化合物),可以举出例如蔡、二蔡嵌苯、芘、葱、香豆素、1,2-苯并菲、对双(2-苯基乙烯基)苯和它们的衍生物等。

[0355] 作为产生绿色发光的荧光发光性低分子化合物(绿色荧光发光性低分子化合物),可以举出例如喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、 $Al(C_9H_6NO)_3$  等铝络合物等。

[0356] 作为产生黄色发光的荧光发光性低分子化合物(黄色荧光发光性低分子化合物),可以举出例如红荧烯、扑米酮(Primidone)衍生物等。

[0357] 作为产生红色发光的荧光发光性低分子化合物(红色荧光发光性低分子化合物),可以举出例如DCM(4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃)类化合物、苯并吡喃衍生物、若丹明衍生物、苯并噻吨衍生物、氮杂苯并噻吨(アザベンゾチオキサテン)等。

[0358] 作为磷光发光性低分子化合物,可以举出例如含有选自长周期型周期表(下面,在没有特别注明的情况下,“周期表”是指长周期型周期表。)第7~11族的金属的有机金属络合物。

[0359] 作为选自周期表第7~11族的金属,优选地举出钷、铈、钇、银、镧、铕、铽、铂、金等。

[0360] 作为络合物的配位体,优选(杂)芳基吡啶配位体、(杂)芳基吡唑配位体等(杂)芳基与吡啶、吡唑、菲咯啉等连结的配位体,特别优选苯基吡啶配位体、苯基吡唑配位体。此处,(杂)芳基表示芳基或杂芳基。

[0361] 作为磷光发光性低分子化合物,具体地说,可以举出三(2-苯基吡啶)铈、三(2-苯基吡啶)钷、三(2-苯基吡啶)钇、双(2-苯基吡啶)铂、三(2-苯基吡啶)铕、三(2-苯基吡啶)镧、八乙基卟啉铂、八苯基卟啉铂、八乙基卟啉钇、八苯基卟啉钇等。

[0362] 作为发光性低分子化合物使用的化合物的分子量在不显著损害本发明的效果的范围内任意,然而,通常为10000以下,优选为5000以下,更优选为4000以下,进一步优选为3000以下,并且通常为100以上,优选为200以上,更优选为300以上,进一步优选

为 400 以上的范围。若发光性低分子化合物的分子量过小,则有时耐热性显著降低,导致产生气体,导致形成膜时的膜质降低,或带来迁移等引起的有机电致发光元件的形态学(morphology)变化。另一方面,若发光性低分子化合物的分子量过大,则存在难以对发光性低分子化合物进行精制、溶解到溶剂中时需要较长时间等倾向。

[0363] 另外,上述的发光性低分子化合物可以仅使用 1 种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0364] [电荷传输性低分子化合物]

[0365] 本发明中的电荷传输性低分子化合物是指,具有空穴传输性、电子传输性等电荷传输性的化合物,并且是以单一的分子量规定的化合物。

[0366] 在本发明中,电荷传输性低分子化合物可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0367] 在发光层中,作为掺杂剂(dopant)材料,优选使用发光性低分子化合物,作为宿主(host)材料,优选使用电荷传输性低分子化合物。

[0368] 电荷传输性低分子化合物只要是以往在有机电致发光元件的发光层中使用的化合物即可,尤其优选作为发光层的宿主材料使用的化合物。

[0369] 作为电荷传输性低分子化合物,具体地说,可以举出芳香族胺类化合物、酞菁类化合物、卟啉类化合物、低聚噻吩类化合物、聚噻吩类化合物、苄基苯基类化合物、在苄基上连接了叔胺的化合物、胺类化合物、硅氮烷类化合物、硅氮烷类化合物、磷酰胺类化合物、喹吡啶酮类化合物、葱类化合物、茈类化合物、咪唑类化合物、吡啶类化合物、菲咯啉类化合物、噁二唑类化合物、噻咯类化合物等。

[0370] 可以举出例如,以 4,4'-双[N-(1-萘基)N-苯基氨基]联苯为代表的、具有 2 个以上叔胺且 2 个以上的稠芳环取代在氮原子上的芳香族二胺(日本特开平 5-234681 号公报)、4,4',4''-三(1-萘基苯基氨基)三苯胺等具有星爆式(star burst)结构的芳香族胺类化合物(J. Lumin., 72-74 卷、985 页、1997 年)、由三苯胺的四聚体形成的芳香族胺类化合物(Chem. Commun., 2175 页、1996 年)、2,2',7,7'-四-(二苯基氨基)-9,9'-螺双苄等苄类化合物(Synth. Metals, 91 卷、209 页、1997 年)、4,4'-N, N'-二咪唑联苯等咪唑类化合物、2-(4-联苯基)-5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(tBu-PBD)、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)等噁二唑类化合物、2,5-双(6'-(2',2''-联吡啶))-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯(PyPySPyPy)等噻咯类化合物、红菲绕啉(BPhen)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP、浴铜灵)等菲咯啉类化合物等。

[0371] [混合层]

[0372] 本发明的有机电致发光元件具有在不溶膜(insolubilized film)中含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的混合层。

[0373] 混合层例如通过如下方式形成:在形成不溶膜后,采用湿式成膜法,在该膜上涂布含有上述发光性低分子化合物、电荷传输性低分子化合物和溶剂的组合物(下面详述的发光层用组合物)。由此,发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物溶胀并渗润到所形成的不溶膜中,从而形成混合层。

[0374] 在这样形成的情况下,可以使不溶膜整体为本发明中的混合层,或者,也可以仅使与发光层的界面较近的部分区域为混合层,而远离该界面的区域为不溶层(insolubilized

layer)。

[0375] 并且,混合层也可以采用如下方式形成:使上述不溶膜形成用组合物含有上述发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物,采用与上述不溶膜相同的方式形成膜,从而形成在不溶膜中含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的混合层。

[0376] 采用这种方式形成的情况下,通常不溶膜整体成为本发明中的混合层。

[0377] 该情况下,不溶膜用组合物中发光性低分子化合物的含量通常为 0.05 重量%以上,优选为 0.1 重量%以上,进一步优选为 0.5 重量%以上,并且通常为 20 重量%以下,优选为 15 重量%以下,进一步优选为 10 重量%以下。

[0378] 并且,同样地,电荷传输性低分子化合物的含量通常为 0.1 重量%以上,优选为 0.5 重量%以上,进一步优选为 1 重量%以上,并且通常为 50 重量%以下,优选为 40 重量%以下,进一步优选为 20 重量%以下。

[0379] 并且,在发光层用组合物中,发光性低分子化合物与电荷传输性低分子化合物的含量(重量%)之比(发光性低分子化合物/电荷传输性低分子化合物)通常为 0.001 以上,优选为 0.01 以上,并且通常为 0.5 以下,优选为 0.2 以下。

[0380] 此外,由于在不溶聚合物(insolubilized polymer)与电荷传输性低分子化合物之间的电荷授受变得有利,因而驱动电压降低且电流效率提高,从这方面出发,优选在混合层中含有电荷传输性化合物。

[0381] 并且,通过采用本发明的构成,电荷的传输性、向相邻层的电荷注入性以及发光的功能分离进一步高度进行。其结果,本发明的有机电致发光元件具有高发光效率。

[0382] [发光层]

[0383] 本发明中的发光层是在混合层上与其相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含不溶聚合物。

[0384] 发光层可以使用含有发光性低分子化合物、电荷传输性低分子化合物和溶剂的组合物(发光层用组合物)进行成膜来形成,并且也可以通过将发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物蒸镀来成膜。

[0385] 如上所述,从能够通过在不溶膜上直接将发光层用组合物成膜来形成混合层的方面出发,发光层优选使用发光层用组合物来形成。

[0386] 发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物分别可以使用在上述[发光性低分子化合物]和[电荷传输性低分子化合物]一项中记载的化合物。

[0387] 并且,溶剂只要是能够良好地溶解发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的溶剂即可,没有特别限制。

[0388] 作为溶剂的溶解性,在常温、常压下,将发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物分别溶解通常 0.01 重量%以上,优选 0.05 重量%以上,进一步优选 0.1 重量%以上。

[0389] 下面举出溶剂的具体例,但不限于此,只要不损害本发明的效果的范围即可。

[0390] 可以举出例如正癸烷、环己烷、乙基环己烷、十氢化萘、二环己烷等链烷烃类;甲苯、二甲苯、均三甲苯、环己基苯、四氢化萘等芳香族烃类;氯苯、二氯苯、三氯苯等卤代芳香族烃类;1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、二苯基醚等芳香族醚类;乙酸

苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯类；环己酮、环辛酮、葑酮等脂环族酮类；环己醇、环辛醇等脂环族醇类；甲乙酮、二丁酮等脂肪族酮类；丁醇、己醇等脂肪族醇类；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 等脂肪族醚类；等等。

[0391] 其中, 优选链烷烃类、芳香族烃类。这些溶剂可以单独使用一种, 也可以以任意的组合和比例使用两种以上。

[0392] 并且, 为了得到更均匀的膜, 优选溶剂能够以适当的速度从刚进行成膜之后的液膜蒸发。因此, 溶剂的沸点通常为 80°C 以上, 优选为 100°C 以上, 更优选为 120°C 以上, 并且通常为 270°C 以下, 优选为 250°C 以下, 更优选沸点为 230°C 以下。

[0393] 溶剂的用量在不显著损害本发明的效果的范围内任意, 相对于 100 重量份的发光层用组合物, 优选为 10 重量份以上, 更优选为 50 重量份以上, 特别优选为 80 重量份以上, 并且优选为 99.95 重量份以下, 更优选为 99.9 重量份以下, 特别优选为 99.8 重量份以下。含量低于下限时, 粘性过高, 成膜作业性有可能降低。另一方面, 高于上限时, 成膜后除去溶剂而得到的膜的厚度不能发挥作用, 所以存在难以成膜的倾向。另外, 作为发光层用组合物, 混合 2 种以上的溶剂来使用的情况下, 使这些溶剂的合计满足该范围。

[0394] 并且, 以提高成膜性为目的, 本发明中的发光层用组合物还可以含有流平剂、消泡剂等各种添加剂。

[0395] 本发明中的发光层用组合物中, 发光性低分子化合物的含量通常为 0.01 重量% 以上, 优选为 0.05 重量% 以上, 进一步优选为 0.1 重量% 以上, 并且通常为 20 重量% 以下, 优选为 10 重量% 以下, 进一步优选为 5 重量% 以下。

[0396] 本发明中的发光层用组合物中, 电荷传输性低分子化合物的含量通常为 0.1 重量% 以上, 优选为 0.5 重量% 以上, 进一步优选为 1 重量% 以上, 并且通常为 20 重量% 以下, 优选为 10 重量% 以下, 进一步优选为 5 重量% 以下。

[0397] 并且, 在发光层用组合物中, 发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的含量 (重量%) 之比 (发光性低分子化合物 / 电荷传输性低分子化合物) 通常为 0.01 以上, 优选为 0.03 以上, 并且通常为 0.5 以下, 优选为 0.2 以下。

[0398] (发光层的形成方法)

[0399] 对于本发明中的发光层的形成方法, 在形成混合层时, 从工业上比较有利的方面出发, 优选以湿式成膜法进行。

[0400] 在涂布用于制造发光层的发光层用组合物之后, 对得到的涂膜进行干燥, 除去发光层用溶剂, 由此形成发光层。湿式成膜法的方式没有特别限制, 只要不显著损害本发明的效果即可, 可以举出例如上述的 [交联膜的形成方法] (1. 成膜方法) 中记载的、本发明中的湿式成膜法, 其中优选旋涂法、喷嘴印刷法和喷墨法。

[0401] 为了使与混合层相邻接的发光层存在, 优选在玻璃上将发光层组合物湿式成膜而成的发光层的膜厚大于在玻璃上将不溶膜形成用组合物湿式成膜而成的不溶膜的膜厚。

[0402] 从有机电致发光元件的效率、耐久性的方面出发, 优选玻璃上的发光层的膜厚比玻璃上的不溶膜的膜厚大 10nm 以上。

[0403] 尤其, 交联性聚合物 (cross-linking polymer) 的情况下, 若增加交联性聚合物的每 10,000 分子量的交联基团数, 则能够抑制交联性聚合物与发光层之间的混合, 具有发光

层进一步增厚的倾向。

[0404] 因此,可调整发光层与交联层之间的关系、以及交联性聚合物的每 10,000 分子量的交联性基团数,而形成与混合层相邻接的发光层。

[0405] 发光层的膜厚在不显著损害本发明的效果的范围内任意,然而通常为 3nm 以上,优选为 5nm 以上,并且通常为 200nm 以下,优选为 100nm 以下的范围。发光层的膜厚过薄时,膜上有可能产生缺陷;过厚时,驱动电压有可能升高。

[0406] 发光层中发光性低分子化合物的比例在不显著损害本发明的效果的范围内任意,然而通常为 0.05 重量%以上,优选为 0.3 重量%以上,更优选为 0.5 重量%以上,并且通常为 35 重量%以下,优选为 25 重量%以下,进一步优选为 20 重量%以下。发光性低分子化合物过少时,有可能产生发光不均;过多时,发光效率有可能降低。另外,在并用 2 种以上的发光性低分子化合物的情况下,使它们的合计含量处于上述范围内。

[0407] 并且,发光层中电荷传输性低分子化合物的比例在不显著损害本发明的效果的范围内任意,然而通常为 0.1 重量%以上,优选为 0.5 重量%以上,更优选为 1 重量%以上,并且通常为 99.95 重量%以下,优选为 95 重量%以下,进一步优选为 90 重量%以下。另外,在并用 2 种以上的发光性低分子化合物的情况下,使它们的合计含量处于上述范围内。

[0408] [发挥本发明的效果的理由]

[0409] 在本发明中,使用了在具有不溶化基团的聚合物之中特别优选的交联性聚合物(cross-linking polymer)和解离性聚合物(dissociating polymer)的情况下,能够发挥本发明的效果的理由推测如下。

[0410] (为交联膜的理由)

[0411] 在使用交联性聚合物形成的膜中,聚合物链彼此通过交联键而固定。因此,通过采用湿式成膜法在交联膜上使用发光层用组合物来涂布,从而能够使发光层用组合物均匀地溶胀并渗润到交联膜中,形成均匀的混合层。

[0412] 另一方面,使用不具有交联性基团等不溶化基团的聚合物形成的膜(聚合膜)与使用了交联性聚合物的情况不同,聚合物链彼此仅靠分子间相互作用来固定。因此,若采用湿式成膜法在聚合膜上使用发光层用组合物来涂布,则聚合物彼此不会固定,所以发光层用组合物难以均匀地溶胀并渗润到交联膜中,而会溶解到涂布溶剂中,或溶解的聚合物因涂布时的剪切力而移动,并且不易形成均匀的混合层。

[0413] (为解离膜的理由)

[0414] 解离基团通过热而从键合着的基团(例如烃环)上解离,聚合物整体上变为高平面性的结构。此处,若解离基团解离之后的基团为含有多个 sp<sup>2</sup> 碳原子的结构,则膜中的聚合物链彼此借助  $\pi-\pi$  堆积作用,能量上稳定地固定。因此,通过采用湿式成膜法在解离膜上使用发光层用组合物来均匀涂布,从而能够使发光层用组合物均匀地溶胀并渗润到解离膜中,能够形成均匀的混合层。

[0415] [混合层的确认方法]

[0416] 混合层的确认例如采用如下方法进行。

[0417] 首先,在玻璃基板上涂布发光层用组合物,决定用于形成所需厚度的发光层涂布膜的条件。接着,在与决定条件相同的条件下,在不溶膜上涂布发光层用组合物,制作元件。求出所得到的有机电致发光元件的发光光谱。改变膜厚,进行该操作,观测发光光谱的变

化,由此能够确认到混合层的形成。

[0418] 有机电致发光元件的EL(电致发光)光谱通过对光谱进行分光而得到。具体地说,对制作出的元件施加预定的电流,使用瞬间多通道测光系统MCPD-2000(大塚电子社制造)测定所得到的EL光谱。

[0419] 另外,所使用的测定设备只要能够进行与上述相同的测定即可,不限于上述的测定设备,还可以使用其他的测定设备。

[0420] 并且,可通过TOF-SIMS(飞行时间二次离子质谱)来确认混合层。

[0421] (基于深度剖析(depth profiling)的方法)

[0422] 使用TOF-SIMS,对深度方向的分子、原子的构成成分进行分析,从而能够进行混合层的判断。

[0423] TOF-SIMS法使用TOF-SIMS IV(ION-TOF社制造)进行测定。

[0424] 测定方法如下:即,通过溅射离子对测定试样进行蚀刻,在蚀刻后,照射一次离子,从试样放出二次离子,测定该二次离子的TOF-SIMS光谱,为正离子的情况下,采用正离子模式进行测定,为负离子的情况下,采用负离子模式进行测定。作为一次离子,使用铯三聚体簇的二价正离子,作为溅射离子,使用氩的正离子。并且,蚀刻面积为 $300\mu\text{m}^2$ ,溅射分析面积设为 $150\mu\text{m}^2$ 。反复进行蚀刻和TOF-SIMS测定,对从试样表面至深度方向的各种离子的分布进行评价。

[0425] 例如,对于仅在发光材料中含有的离子的光谱强度,使发光材料渗透到发光层中观测到的光谱强度为20分之1左右的部分。

[0426] (基于与精密倾斜切削技术的组合的方法)

[0427] 将使用SAICAS(精密倾斜切削装置)等的精密倾斜切削技术与TOF-SIMS组合,从而能够进一步以高分辨率确认深度方向的分布。

[0428] 具体地说,通过进行精密倾斜切削,从而虚拟地形成将深度方向的距离放大500倍以上的切削面。通过TOF-SIMS对所得到的切削膜表面进行分析,对检测到的分子离子进行离子强度匹配。从发光层检测到了发光材料的分子离子,从混合区域检测到了发光材料和电荷传输材料的分子离子,该检测强度之比与各材料的存在大致成比例,所以能够划分发光层和混合区域。

[0429] 以上,作为混合层的确定方法,可以举出上述3种方法,然而只要满足任意一个即可。

[0430] 另外,在本发明中用于确定成分的测定设备只要能够进行与上述相同的测定即可,不限于上述的测定设备,可以使用其他的测定设备,然而优选使用上述的测定设备。

[0431] (有机电致发光元件B)

[0432] 本发明的有机电致发光元件B是具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层的有机电致发光元件,其特征在于,该有机层包括:至少含有聚合物、发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的混合层;以及与该混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物、且不含聚合物,该含有聚合物的层分别在水、苯甲酸乙酯以及烃类溶剂中于 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 下浸渍60秒之后,与浸渍前相比较,残留95%以上的膜厚。浸渍温度只要在 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 之间即可,例如可以在 $25^\circ\text{C}$ 下浸渍。

[0433] 作为烃类溶剂,可以举出甲苯、二甲苯以及环己基苯,优选对于这些溶剂的任意一

种,在浸渍前后,均残留 95%以上的膜厚。

[0434] [发光光谱的最大发射光波长]

[0435] 本发明的有机电致发光元件的特征在于,有机电致发光元件的发光光谱中的最大发射光波长  $\lambda_{EL}$  和光激发产生的上述发光性低分子化合物的发光光谱中的最大发射光波长  $\lambda_{PL}$  满足下述式 (1)。

$$[0436] \quad \lambda_{PL}-5nm \leq \lambda_{EL} \leq \lambda_{PL}+5nm \quad (1)$$

[0437] 下面示出光激发产生的发光性低分子化合物的最大发射光波长的测定方法。

[0438] (测定样品的制作)

[0439] 使用下面详述的测定样品用组合物,采用湿式成膜法,在玻璃基板上进行成膜,从而制作测定样品。

[0440] 测定样品的膜厚在不显著影响测定的范围内任意,通常形成为 50nm 左右。

[0441] (测定样品用组合物)

[0442] 测定样品用组合物含有在有机电致发光元件的发光层中含有的发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物,还含有溶剂。测定样品用组合物中含有的发光性低分子化合物与电荷传输性低分子化合物之比与发光层用组合物相同。

[0443] 作为溶剂,没有特别限制,然而优选使用与发光层用组合物相同的溶剂。

[0444] 此外,作为还可以含有的物质,只要是在发光层用组合物中含有的物质即可。

[0445] 并且,在制作测定样品时的成膜方法可以与形成有机电致发光元件的发光层的方法相同,也可以不同,然而优选采用相同的方法成膜。

[0446] 不同时的成膜方法没有特别限制,可以采用上述 [交联膜的形成方法] (成膜方法) 一项中记载的任意方法,例如旋涂法或喷墨法。

[0447] (测定方法)

[0448] 发光光谱例如采用分光光度计 F-4500 (日立制作所社制造) 进行测定。

[0449] 首先,在 300 ~ 800nm 的波长区域中选择测定样品显示出最大吸光度的波长 (下面称为“激发光波长”)。

[0450] 此外,对于被所选择的激发光波长激发而从测定样品发出的光,在扫描速度 1200nm/分钟、激发侧狭缝 5.0nm、荧光侧狭缝 5.0nm、光电倍增管电压 400V 的条件下、在从激发光波长至 800nm 的波长范围进行测定,得到测定样品的发光光谱。由此,能够得到光激发产生的测定样品的发光光谱中的最大发射光波长。

[0451] 另外,只要能够进行与上述相同的测定即可,不限于上述的测定设备,也可以采用其他测定设备,然而优选使用上述的测定设备。

[0452] 通过满足式 (1) 而能够提高电流效率的理由推测如下。

[0453] 不满足式 (1) 的有机电致发光元件在本发明的混合层中发生电子与空穴的再结合。即,在有机电致发光元件中,在通过施加电压而由生成的化合物的激发状态发出的发光,不仅产生来自发光性低分子化合物的发光,还产生来自不溶聚合物 (insolubilized polymer) 的发光,或者,仅产生来自不溶聚合物 (insolubilized polymer) 的发光。

[0454] 即,施加电压,本应赋予给发光性低分子化合物的能量被赋予给不溶聚合物 (insolubilized polymer),其结果,导致元件的电流效率降低。

[0455] 并且,根据元件构成,同样还可以想到以下原因。

[0456] 在形成不溶膜 (insolubilized film) 后,采用湿式成膜法,使用上述发光层用组合物在该不溶膜上进行成膜,形成混合层和发光层,由此发光性低分子化合物或电荷传输性低分子化合物溶胀并渗透到不溶膜中,形成混合层。在该混合层和发光层的形成方法中,有时不能以充分的厚度形成发光层,而仅形成混合层。该情况下,进一步使用具有电子传输性的化合物在发光层上形成层,具有该层的元件的情况下,不溶聚合物 (insolubilized polymer) 与电子传输性化合物接近,有时会形成电荷转移络合物。由此,施加了电压时的有机电致发光元件的发光是来自电荷转移络合物的发光,与上述相同,导致电流效率降低。

[0457] 在形成不溶膜后,使用上述发光层用组合物在该膜上进行湿式成膜来形成混合层和发光层,对采用这种方法制作满足式 (1) 的元件的情况下进行详细叙述。

[0458] 并且,发光层用组合物的发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的浓度优选使用在上述 [发光层用组合物] 一项中记载的浓度。

[0459] 即,通过控制上述 2 点,作为,适宜地形成发光层,所得到的元件的发光层的膜厚为上述 [发光层] (发光层的形成方法) 一项中记载的膜厚,得到满足式 (1) 的元件。

[0460] 并且,作为混合层的形成方法,使上述交联膜用组合物含有上述发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物,与上述交联膜同样地形成膜,由此在交联膜中含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物,形成混合层,该情况下,以在上述 [发光层] (发光层的形成方法) 一项中记载的膜厚作为所得到的元件的发光层的膜厚而形成发光层,得到满足式 (1) 的元件。

[0461] < 有机电致发光元件的制造方法 >

[0462] 本发明的有机电致发光元件的制造方法是具备阳极、阴极、以及配置于该阳极与阴极之间的有机层的有机电致发光元件的制造方法 (下面称为“本发明的制造方法”),该有机层优选通过如下工序制造,对含有不溶化聚合物的膜照射活性能量而形成不溶膜的工序;以及在该不溶膜上涂布含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物以及溶剂的组合物而成膜的工序。

[0463] 本发明的制造方法中的、使不溶化聚合物不溶化来形成不溶膜的工序可采用上述的 [交联膜的形成方法] [解离膜的形成方法] [脱离膜的形成方法] 一项中记载的方法,并且在该不溶膜上涂布含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物以及溶剂的组合物而成膜的工序可采用在上述的 [发光层] (发光层的形成方法) 一项中记载的方法。

[0464] 并且,在本发明的制造方法中,除了上述工序之外,还可以具备一个或二个以上的其他工序。其他工序的实施时期是任意的。

[0465] < 有机电致发光元件 >

[0466] 本发明的有机电致发光元件 A 是具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层的有机电致发光元件,其特征在于,该有机层包括:混合层,该混合层在至少含有使不溶化聚合物 (insolubilizing polymer) 不溶化而成的不溶聚合物 (insolubilized polymer) 的膜中含有发光性低分子化合物和 / 或电荷传输性低分子化合物;以及与该混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含不溶聚合物。

[0467] 并且,本发明的有机电致发光元件 B 是具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极

之间的有机层的有机电致发光元件,其特征在于,该有机层包括:至少含有聚合物、发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的混合层;以及与该混合层相邻接的层,该层含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物、且不含聚合物,该含有聚合物的层分别在水、苯甲酸乙酯以及烃类溶剂中于20~25℃下浸渍60秒之后,与浸渍前相比较,残留95%以上的膜厚。

[0468] 下面,使用图1,具体地说明本发明的有机电致发光元件和有机电致发光元件的制造方法的详细情况。

[0469] 图1是示意性地表示本发明的一实施方式的有机电致发光元件的层构成的截面图。图1所示的有机电致发光元件通过在基板上层积阳极、空穴注入层、空穴传输层、混合层、发光层、空穴阻止层、电子传输层、电子注入层和阴极而构成。

[0470] 在本发明的有机电致发光元件A中,图1所示的元件的情况下,空穴传输层相当于不溶层(insolubilized layer)。

[0471] [基板]

[0472] 基板构成有机电致发光元件的支承体,可以使用石英或玻璃的板、金属板、金属箔、塑料膜或薄片等。特别优选玻璃板、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醚砜等透明的合成树脂板。在使用合成树脂基板的情况下,需要留意气体阻隔性。若基板的气体阻隔性过小,则由于通过基板的外气而导致有机电致发光元件劣化,因而不理想。因此,在合成树脂基板的至少单面设置致密的氧化硅膜等,以确保气体阻隔性的方法也是优选的方法之一。

[0473] [阳极]

[0474] 在基板上设置阳极。阳极起到向发光层侧的层(空穴注入层等)注入空穴的作用。

[0475] 该阳极通常由铝、金、银、镍、钨、铂等金属;钨和/或锡的氧化物等金属氧化物;碘化铜等卤化金属;炭黑;或;聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子等构成。

[0476] 阳极通常大多采用溅射法、真空蒸镀法等来形成。并且,在使用银等金属微粒、碘化铜等微粒、炭黑、导电性的金属氧化物微粒、导电性高分子微粉末等形成阳极的情况下,将其分散到适当的粘结剂树脂溶液之中之后,涂布到基板上,从而能够形成阳极。此外,阳极采用导电性高分子形成的情况下,也可通过电解聚合直接在基板上形成薄膜,或者在基板上涂布导电性高分子,也可形成阳极(Appl. Phys. Lett., 60卷,2711页,1992年)。

[0477] 阳极通常为单层结构,但也可以根据希望,形成为由多种材料构成的层积结构。

[0478] 阳极的厚度根据所需的透明性而不同。在需要透明性的情况下,可见光的透过率通常为60%以上,优选为80%以上。在这种情况下,阳极的厚度通常为5nm以上,优选为10nm以上,并且通常为1000nm以下,优选为500nm以下。在可以不透明的情况下,阳极的厚度任意,可以与基板相同。并且,还可以进一步在上述的阳极上层积不同的导电材料。

[0479] 为了除去附着在阳极上的杂质,并调整电离势以提高空穴注入性,优选对阳极表面进行紫外线(UV)/臭氧处理,或氧等离子体处理,或者氩等离子体处理。

[0480] [空穴注入层]

[0481] 本发明的空穴注入层的形成方法没有特别限制,然而从减少黑点的方面出发,优选通过湿式成膜形成空穴注入层。并且,湿式成膜法与以往的真空蒸镀法相比,在能够得到均质而无缺陷的薄膜、形成时间短等工业面上优异。

[0482] 在此,本发明中的湿式成膜(法)是指旋涂法、浸涂法、模涂法、棒涂法、刮板涂布

法、辊涂法、喷涂法、毛细管柱涂布法、喷嘴印刷法、喷墨法、丝网印刷法、凹版印刷法、苯胺印刷法、胶版印刷等使用含有溶剂的油墨进行成膜的方法。从图案形成的容易性的方面出发,优选模涂法、辊涂法、喷涂法、喷墨法或苯胺印刷法。

[0483] 在通过湿式成膜来形成空穴注入层的情况下,通常将空穴注入层的材料与适当的溶剂(空穴注入层用溶剂)混合,准备成膜用组合物(空穴注入层用组合物),采用适当的手法,在相当于空穴注入层之下层的层(通常为阳极)上涂布该空穴注入层用组合物而成膜,进行干燥,从而形成空穴注入层。

[0484] (空穴传输材料)

[0485] 在空穴注入层用组合物通常至少含有空穴传输材料和溶剂作为空穴注入层的材料。空穴传输材料只要是通常在有机电致发光元件的空穴注入层中使用的、具有空穴传输性的化合物即可,可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物。

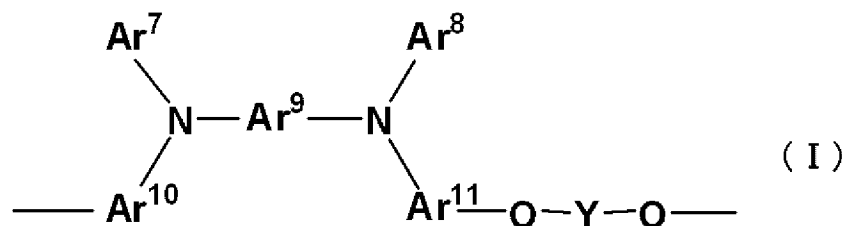
[0486] 作为低分子化合物,只要是以单一的分子量规定的、具有空穴传输性质的化合物即可,没有特别限制,可采用公知的材料,可以举出例如以 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯为代表的、含有 2 个以上叔胺且 2 个以上的稠芳环取代在氮原子上的芳香族二胺(日本特开平 5-234681 号公报)、4,4',4''-三(1-萘基苯基氨基)三苯胺等具有星爆式结构的芳香族胺化合物(Journal of Luminescence,1997 年,Vol. 72-74, pp. 985)、由三苯胺的四聚体构成的芳香族胺化合物(Chemical Communications,1996 年, pp. 2175)、2,2',7,7'-四-(二苯基氨基)-9,9'-螺双芴等螺环化合物(Synthetic Metals,1997 年, Vol. 91, pp. 209)等。

[0487] 并且,作为空穴传输材料,从阳极向空穴注入层的电荷注入障碍的方面出发,优选电离势为 4.5eV ~ 6.0eV 的化合物。作为空穴传输材料的例子,可以举出芳香族胺化合物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、低聚噻吩衍生物、聚噻吩衍生物、苄基苯基化合物、用芴基连结叔胺的化合物、腈化合物、硅氮烷化合物、硅氮烷衍生物、磷酰胺衍生物、喹吡啉酮化合物、酞菁衍生物等。

[0488] 作为高分子化合物,从非晶质性、可见光的透过率的方面出发,优选芳香族胺化合物。特别优选芳香族叔胺化合物。此处,芳香族叔胺化合物是指具有芳香族叔胺结构的化合物,还包括含有由芳香族叔胺衍生的基团的化合物。芳香族叔胺化合物的种类没有特别限制,然而从表面平滑化效果产生的均匀发光的方面出发,更优选重均分子量为 1000 ~ 1000000 的高分子化合物(重复单元相连的聚合物)。作为芳香族叔胺高分子化合物的优选例,可以举出具有以下述式(I)表示的重复单元的高分子化合物。

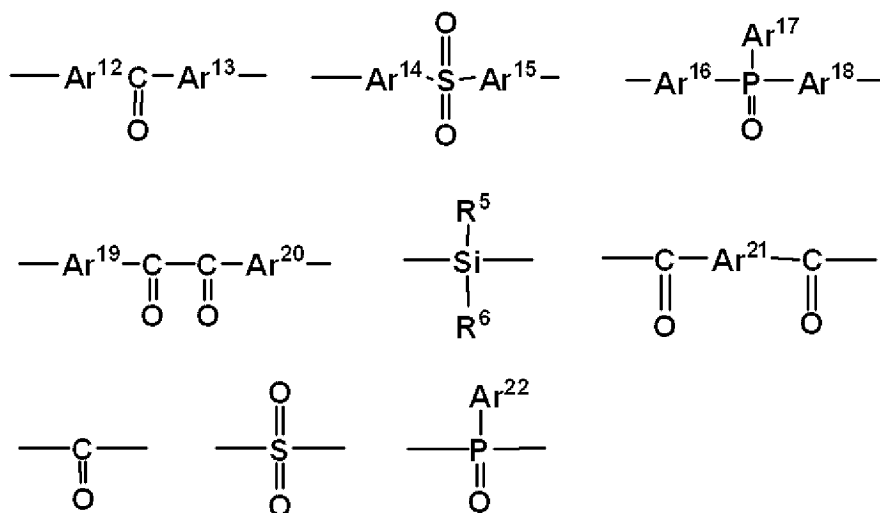
[0489] 【化学式 29】

[0490]



[0491] 【化学式 30】

[0492]



[0493] 在上述式中, Ar<sup>12</sup> ~ Ar<sup>22</sup> 彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基, 或者可以具有取代基的芳香族杂环基, R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 彼此独立地氢原子、或者任意的取代基。

[0494] 在式 (I) 中, Ar<sup>7</sup> ~ Ar<sup>11</sup> 彼此独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基, 或者可以具有取代基的芳香族杂环基。它们可以相同, 也可以互不相同。Ar<sup>7</sup> ~ Ar<sup>22</sup> 的芳香族烃基和 / 或芳香族杂环基还可以具有取代基。作为取代基的分子量, 通常为 400 以下, 其中优选 250 以下左右。作为 Ar<sup>7</sup> 和 Ar<sup>8</sup>, 从芳香族叔胺高分子化合物的溶解性、耐热性、空穴注入性和传输性的方面出发, 彼此独立地优选由苯环、萘环、菲环、噻吩环、吡啶环衍生的基团, 优选苯基 (由苯环衍生的基团)、萘基 (由萘环衍生的基团)。

[0495] 并且, 作为 Ar<sup>9</sup> ~ Ar<sup>11</sup>, 从耐热性、包括氧化还原电位在内的空穴注入性和传输性的方面出发, 彼此独立地优选为从苯环、萘环、苯并 [9, 10] 菲环、菲环衍生的基团, 优选亚苯基 (由苯环衍生的基团)、亚联苯基 (由苯环衍生的基团)、亚萘基 (由萘环衍生的基团)。

[0496] 作为具有以式 (I) 表示的重复单元的芳香族叔胺高分子化合物的具体例, 可以举出例如国际公开第 2005/089024 号小册子中记载的物质。

[0497] 另外, 空穴传输性化合物可以是在下述 [空穴传输层] 一项中记载的交联性聚合物。对于使用了该交联性聚合物时的成膜方法也相同。

[0498] 空穴注入层的材料使用的空穴传输材料可以单独含有这种化合物之中的任意一种, 也可以含有 2 种以上。在含有 2 种以上空穴传输材料的情况下, 其组合可以是任意的, 然而优选将 1 种或 2 种以上的芳香族叔胺高分子化合物和 1 种或 2 种以上的其他空穴传输材料组合使用。

[0499] (电子接受性化合物)

[0500] 空穴注入层用组合物优选含有电子接受性化合物。电子接受性化合物优选具有氧化力、具有从上述的空穴传输材料接受一电子的能力的化合物, 具体地说, 优选电子亲和力为 4eV 以上的化合物, 更优选为 5eV 以上的化合物。作为电子接受性化合物, 可以举出例如选自自由三芳基硼化合物、卤化金属、路易斯酸、有机酸、镧盐、芳基胺与卤化金属的盐以及芳基胺与路易斯酸的盐组成的组中的 1 种或 2 种以上的化合物等。此外, 具体地说, 可以举出 4- 异丙基 -4'- 甲基二苯基碘镧四 (五氟苯基) 硼酸盐、三苯基镧四氟硼酸盐等被有机基团取代的镧盐 (国际公开第 2005/089024 号小册子); 氯化铁 (III) (日本特开平 11-251067 号公报)、过氧化二硫酸铵等高原子价的无机化合物; 四氰基乙烯等氰化合物、三 (五氟苯

基)硼(日本特开 2003-31365 号公报)等芳香族硼化合物;富勒烯衍生物;碘等。这些电子接受性化合物,通过将空穴传输材料氧化,从而能够提高空穴注入层的电导率。电子接受性化合物相对于空穴传输材料的含量通常为 0.1 摩尔%以上,优选为 1 摩尔%以上。其中,通常为 100 摩尔%以下,优选为 40 摩尔%以下。

[0501] (溶剂)

[0502] 在湿式成膜法中使用的溶剂之中的至少一种溶剂优选为能够溶解空穴注入层的材料的化合物。溶剂的沸点通常为 110℃以上,优选为 140℃以上,更优选为 200℃以上,通常为 400℃以下,更优选为 300℃以下。若有机溶剂的沸点过低,则干燥速度变快,膜质有可能变差。并且,若有机溶剂的沸点过高,则需要提高干燥工序的温度。因此,有可能对其他层、玻璃基板带来不良影响。作为溶剂,可以举出例如醚类溶剂、酯类溶剂、芳香族烃类溶剂、酰胺类溶剂等。具体地说,作为醚类溶剂,可以举出例如乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-单甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚;1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚;等等。

[0503] 作为酯类溶剂,可以举出例如乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯;等等。

[0504] 作为芳香族烃类溶剂,可以举出例如甲苯、二甲苯、环己基苯、3-异丙基联苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,4-二异丙基苯、环己基苯、甲基萘等。

[0505] 作为酰胺类溶剂,可以举出例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。

[0506] 除此之外,可以使用二甲基亚砷等。

[0507] 这些溶剂可以仅使用 1 种,也可以以任意的组合和比例使用 2 种以上。

[0508] 在上述的溶剂之中,优选溶解空穴注入层的材料的能力(溶解能力)、或者与材料之间的亲和性高的溶剂。其原因在于,能够任意设定空穴注入层用组合物的浓度,制备成膜工序的效率优异的浓度的组合物。

[0509] (浓度)

[0510] 空穴注入层用组合物中的空穴传输材料的浓度在不显著损害本发明的效果的范围内任意,然而从膜厚的均匀性的方面出发,通常为 0.01 重量%以上,优选为 0.1 重量%以上,进一步优选为 0.5 重量%以上,并且通常为 70 重量%以下,优选为 60 重量%以下,进一步优选为 50 重量%以下。若浓度过大,则有可能发生膜厚不均,并且,若浓度过小,则有可能在成膜的有机层中产生缺陷。

[0511] (其他还可以含有的物质)

[0512] 作为空穴注入层的材料,只要不显著损害本发明的效果,除了空穴传输材料、电子接受性化合物之外,还可以含有其他的成分。作为其他成分的例子,可以举出各种发光材料、电子传输性化合物、粘结剂树脂、涂布性改良剂等。另外,其他成分可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0513] 制备空穴注入层用组合物之后,通过湿式成膜,将该组合物涂布到相当于空穴注入层之下层的层(通常为阳极)上而成膜并进行干燥,从而形成空穴注入层。

[0514] 成膜后,通常通过加热等进行干燥。在加热工序中使用的加热单元没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果即可。作为加热单元的例子,可以举出无尘烘箱、加热板、红

外线、卤素加热器、微波照射等。其中,为了对整个膜均等地赋予热,优选无尘烘箱和加热板。

[0515] 另外,在通过真空蒸镀来形成层的情况下,将1种或2种以上材料(空穴传输材料、电子接受性化合物等)加入到设置于真空容器内的坩埚中(使用2种以上材料的情况下分别加入各自的坩埚中),使用适当的真空泵对真空容器内进行排气,直到 $10^{-4}$ Pa(表压力,以下相同。)左右。然后,加热坩埚(在使用2种以上材料的情况下,对各个坩埚进行加热),一边控制蒸发量,一边进行蒸发(在使用2种以上材料的情况下,彼此独立地控制蒸发量,进行蒸发),在与坩埚相对向设置的基板的阳极上形成空穴注入层。另外,在使用2种以上材料的情况下,将这些混合物加入到坩埚中,进行加热,使其蒸发,从而也能够用于形成空穴注入层。

[0516] 空穴注入层的膜厚通常为5nm以上,优选为10nm以上,并且通常为1000nm以下,优选为500nm以下的范围。

[0517] 另外,在形成交联膜之后,通过湿式成膜法,使用上述发光层用组合物,在该膜上进行成膜,从而形成混合层的情况下,空穴注入层也可以采用在上述的[交联膜的形成方法]中记载的化合物和方法来形成层。

[0518] [空穴传输层]

[0519] 在空穴注入层上形成空穴传输层。

[0520] 空穴传输层具有将以阳极、空穴注入层的顺序注入的空穴注入到发光层的功能,并且具有抑制电子从发光层注入到阳极侧而引起发光效率降低的功能。

[0521] 另外,在形成交联膜之后,通过湿式成膜法,使用上述发光层用组合物,在该膜上进行成膜,从而形成混合层的情况下,空穴传输层可以采用上述的[交联膜的形成方法]中记载的化合物和方法来形成层。

[0522] 另外,在此,在有机电致发光元件中的阳极-发光层之间的层是一层的情况下,将其称为“空穴传输层”,存在2个以上层的情况下,将与阳极接触的层称为“空穴注入层”,将其他层总称为“空穴传输层”。并且,有时将设置于阳极-发光层之间的层总称为“空穴注入和传输层”。

[0523] 空穴传输层的膜厚通常为0.1nm以上,优选为5nm以上,并且通常为300nm以下,优选为100nm以下。

[0524] [发光层]

[0525] 图1所示的层构成的情况下,空穴传输层上设置有发光层。发光层在施加了电场的电极间被从阳极注入的空穴与从阴极注入的电子再结合激发,而成为主要的发光源。

[0526] 发光层可以使用上述的发光层用组合物以湿式成膜法形成,并且,也可以采用真空蒸镀法形成。在采用真空蒸镀法形成发光层的情况下,可以使用上述的发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物,并且,其方法可以采用公知的方法。

[0527] [空穴阻止层]

[0528] 在发光层与后述的电子注入层之间可以设置空穴阻止层。空穴阻止层是层积在发光层上并使其与发光层的阴极侧的界面接触的层。

[0529] 该空穴阻止层具有阻止从阳极移动过来的空穴到达阴极的作用、以及将从阴极注入的电子高效率地向发光层方向传输的作用。

[0530] 作为构成空穴阻止层的材料所需的物性,可以举出电子迁移度高且空穴迁移度低、能隙(HOMO与LUMO之差)大、激发三重态能级(T1)高。作为满足这种条件的空穴阻止层的材料,可以举出例如二(2-甲基-8-羟基喹啉)(苯酚)合铝、二(2-甲基-8-羟基喹啉)(三苯基硅烷醇)络铝等混合配位体络合物、双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝- $\mu$ -氧代-二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝双核金属络合物等金属络合物;二苯乙烯基联苯衍生物等苯乙烯基化合物(日本特开平11-242996号公报)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑等三唑衍生物(日本特开平7-41759号公报)、浴铜灵等菲咯啉衍生物(日本特开平10-79297号公报)等。此外,国际公开第2005-022962号小册子中记载的具有至少1个在2,4,6位带取代基的吡啶环的化合物,也优选作为空穴阻止层的材料。

[0531] 另外,空穴阻止层的材料可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0532] 空穴阻止层的形成方法没有限制。因此,能够采用湿式成膜法、蒸镀法、及其他方法来形成。

[0533] 空穴阻止层的膜厚在不显著损害本发明的效果的范围内任意,然而通常为0.3nm以上,优选为0.5nm以上,并且通常为100nm以下,优选为50nm以下。

[0534] [电子传输层]

[0535] 在发光层和后述的电子注入层之间可以设置电子传输层。

[0536] 电子传输层是为了进一步提高元件的发光效率而设置的,并且其由能够在施加了电场的电极间将从阴极注入的电子高效率地向发光层方向传输的化合物形成。

[0537] 作为在电子传输层中使用的电子传输性化合物,通常使用从阴极或电子注入层注入电子的效率高、且电子迁移度高、并能够高效率地传输被注入的电子的化合物。作为满足这种条件的化合物,可以举出例如8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物(日本特开昭59-194393号公报)、10-羟基苯并[h]喹啉的金属络合物、噁二唑衍生物、二苯乙烯基联苯衍生物、噻咯衍生物、3-羟基黄酮金属络合物、5-羟基黄酮金属络合物、苯并噁唑金属络合物、苯并噻唑金属络合物、三苯并咪唑基苯(美国专利第5645948号说明书)、喹啉化合物(日本特开平6-207169号公报)、菲咯啉衍生物(日本特开平5-331459号公报)、2-叔丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亚胺、n型氢化非晶碳化硅、n型硫化锌、n型硒化锌等。

[0538] 另外,电子传输层的材料可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0539] 电子传输层的形成方法没有限制。因此,能够采用湿式成膜法、蒸镀法、及其他方法来形成。

[0540] 电子传输层的膜厚在不显著损害本发明的效果的范围内任意,然而通常为1nm以上,优选为5nm以上,并且通常为300nm以下,优选为100nm以下的范围。

[0541] [电子注入层]

[0542] 电子注入层起到将从阴极注入的电子高效率地注入到发光层的作用。为了高效率地进行电子注入,形成电子注入层的材料优选功函低的金属。作为具体例,可以使用钠、铯等碱金属;钡、钙等碱土金属等,其膜厚通常为0.1nm以上,优选为5nm以下。

[0543] 此外,通过在红菲绕啉等含氮杂环化合物、8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物所代表的有机电子传输化合物中掺杂钠、钾、铯、锂、铷等碱金属(日本特开平10-270171号

公报、日本特开 2002-100478 号公报、日本特开 2002-100482 号公报等中记载), 能够提高电子注入性和传输性, 并得到优异的膜质, 因此优选。该情况下的膜厚通常为 5nm 以上, 优选为 10nm 以上, 并且通常为 200nm 以下, 优选为 100nm 以下。

[0544] 另外, 电子注入层的材料可以仅使用一种, 也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0545] 电子注入层的形成方法没有限制。因此, 能够采用湿式成膜法、蒸镀法、及其他方法来形成。

[0546] [ 阴极 ]

[0547] 阴极起到向发光层侧的层 ( 电子注入层或发光层等 ) 注入电子的作用。

[0548] 作为阴极的材料, 可以使用用于上述阳极的材料, 然而为了高效率地进行电子注入, 优选功函低的金属, 使用例如锡、镁、铟、钙、铝、银等适当的金属或它们的合金。作为具体例, 可以举出镁 - 银合金、镁 - 铟合金、铝 - 锂合金等低功函的合金电极。

[0549] 另外, 阴极的材料可以仅使用一种, 也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0550] 阴极的膜厚通常与阳极相同。

[0551] 此外, 为了保护由低功函的金属构成的阴极, 若进一步在阴极上层积功函高且相对于大气稳定的金属层, 则元件的稳定性增加, 因而优选。为此目的, 可以使用例如铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属。另外, 这些材料可以仅使用 1 种, 也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0552] [ 其他的层 ]

[0553] 本发明的有机电致发光元件还可以在不脱离本发明的宗旨的范围内具有其他结构。例如, 在不损害本发明的性能的范围, 在阳极和阴极之间设置除上述说明的层之外的任意的层, 并且也可以省略任意的层。

[0554] < 电子阻止层 >

[0555] 作为上述任意的层, 可以举出例如电子阻止层。

[0556] 电子阻止层设置于空穴注入层或空穴传输层与发光层之间, 具有如下作用: 阻止从发光层移动来的电子到达空穴注入层, 从而提高发光层内空穴与电子的再结合概率, 将生成的激子封闭在发光层内; 将从空穴注入层注入的空穴高效率地向发光层的方向传输。尤其在作为发光材料使用磷光材料或使用蓝色发光材料的情况下, 设置电子阻止层很有效果。

[0557] 作为电子阻止层所要求的特性, 可以举出高空穴传输性、大能隙 (HOMO 与 LUMO 之差大)、高激发三重态能级 (T1) 等。此外, 在本发明中, 在采用湿式成膜法制作发光层的情况下, 也要求电子阻止层适合于湿式成膜。作为用于这种电子阻止层的材料, 可以举出以 F8-TFB 为代表的二辛基苄与三苯胺的共聚物 ( 国际公开第 2004/084260 号小册子 ) 等。

[0558] 另外, 电子阻止层的材料可以仅使用一种, 也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0559] 电子阻止层的形成方法没有限制。因此, 能够采用湿式成膜法、蒸镀法、及其他方法来形成。

[0560] 此外, 在阴极与发光层或电子传输层之间的界面插入由例如氟化锂 (LiF)、氟化镁 (MgF<sub>2</sub>)、氧化锂 (Li<sub>2</sub>O)、碳酸铯 (II) (CsCO<sub>3</sub>) 等形成的超薄绝缘膜 (0.1 ~ 5nm), 这也是一种

有效提高元件效率的方法（参见 Applied Physics Letters, 1997 年, Vol. 70, pp. 152 ; 日本特开平 10-74586 号公报 ; IEEE Transactions on Electron Devices, 1997 年, Vol. 44, pp. 1245 ; SID 04 Digest, pp. 154 等）。

[0561] 并且,在以上说明的层构成中,也可以以相反的顺序层积基板以外的构成要件。例如,只要是图 1 的层结构,也可以在基板上按照阴极、电子注入层、电子传输层、空穴阻止层、发光层、混合层、空穴传输层、空穴注入层、阳极的顺序层积其他构成要件。

[0562] 此外,通过在至少一方具有透明性的 2 片基板之间层积除基板以外的构成要件,也能够构成本发明所涉及的有机电致发光元件。

[0563] 并且,还可以采用重叠多段除基板以外的构成要件（发光单元）而成的结构（层积多个发光单元的结构）。该情况下,替代各段之间（发光单元之间）的界面层（阳极为 ITO（铟锡氧化物）透明导电膜、阴极为 Al 的情况下,界面层乃这 2 层）,设置例如由五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 等构成的电荷生成层 (Carrier Generation Layer : CGL), 则段之间的阻碍减少,从发光效率、驱动电压的方面出发更优选。

[0564] 此外,本发明的有机电致发光元件可以作为单一的有机电致发光元件来构成,也可以应用于 2 个以上有机电致发光元件配置成阵列 (array) 状的结构,还可以采用阳极和阴极配置成 X-Y 矩阵状的结构。

[0565] 并且,只要在不显著损害本发明的效果的范围内上述各层还可以含有上述说明的材料之外的成分。

[0566] < 有机 EL 显示装置和有机 EL 光源 >

[0567] 本发明的有机 EL 显示装置和有机 EL 光源使用了如上所述的本发明的有机电致发光元件。对于本发明的有机 EL 显示装置和有机 EL 光源的型式或结构,没有特别限制,可使用本发明的有机电致发光元件,依照常规方法进行组装。

[0568] 例如,采用在《有机 EL 表示装置》(Ohmsha、平成 16 年 8 月 20 日发行、时任静士、安达千波矢、村田英幸著) 中记载的方法,形成本发明的有机 EL 显示装置和有机 EL 光源。

## 实施例

[0569] 下面,通过实施例,更具体地说明本发明,然而本发明只要不超出其要点,不限定解释为下面的实施例的记载。

[0570] [ 有机电致发光元件的制作 ]

[0571] ( 实施例 1 )

[0572] 制作图 1 所示的有机电致发光元件。

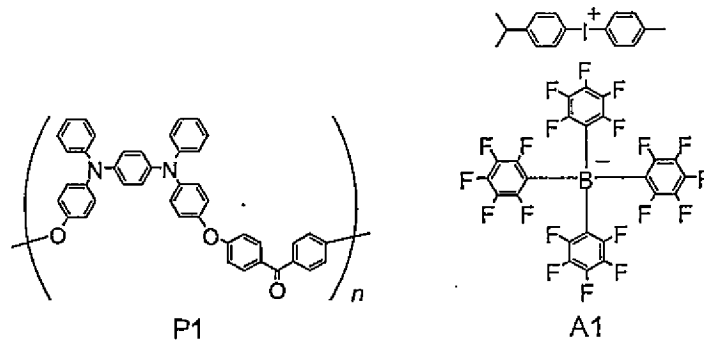
[0573] 在玻璃基板上将铟锡氧化物 (ITO) 透明导电膜堆积至 120nm 厚,得到成膜品 ( 三容真空社制造、溅射成膜品 ), 使用通常的光刻技术和盐酸蚀刻,将所得到的成膜品图案化成 2mm 宽的条纹,从而形成阳极。按照采用表面活性剂水溶液进行超声波清洗、采用超纯水进行水洗、采用超纯水进行超声波清洗、采用超纯水进行水洗的顺序,对形成图案的 ITO 基板进行清洗之后,利用压缩空气进行干燥,最后进行紫外线臭氧清洗。

[0574] 首先,制备空穴注入层用组合物,该空穴注入层用组合物含有具有以下述结构式 (P1) 表示的重复结构的空穴传输性高分子化合物 ( 重均分子量 : 26500, 数均分子量 : 12000 )、以结构式 (A1) 表示的 4- 异丙基 -4'- 甲基二苯基碘鎓四 ( 五氟苯基 ) 硼酸盐和苯

甲酸乙酯。在下述条件下,通过旋涂方式,在阳极上将该组合物成膜,得到膜厚为 30nm 的空穴注入层。

[0575] 【化学式 31】

[0576]



[0577] < 空穴注入层用组合物 >

[0578] 溶剂 苯甲酸乙酯

[0579] 组合物浓度 (P1) :2.0 重量%

[0580] (A1) :0.8 重量%

[0581] < 空穴注入层的成膜条件 >

[0582] 旋涂器转速 1500rpm

[0583] 旋涂器旋转时间 30 秒

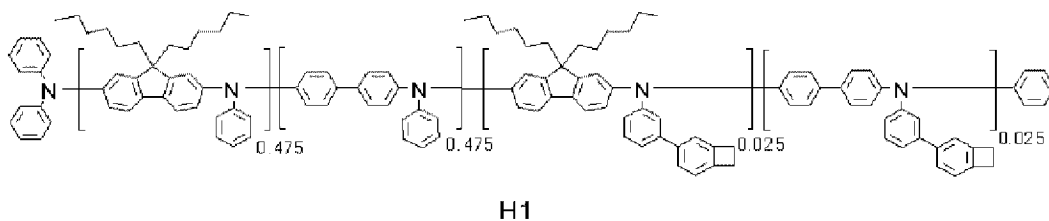
[0584] 旋涂气氛 大气中

[0585] 加热条件 大气中 230℃ 3 小时

[0586] 接着,制备含有以下述结构式表示的交联性聚合物 (H1) (重均分子量:76000) 的交联膜形成用组合物,在下述条件下采用旋涂法进行涂布。然后,通过加热进行交联,形成膜厚为 20nm 的交联膜 (相当于空穴传输层)。

[0587] 【化学式 32】

[0588]



[0589] < 交联膜形成用组合物 >

[0590] 溶剂 甲苯

[0591] 固体成分浓度 0.4 重量%

[0592] < 成膜条件 >

[0593] 旋涂器转速 1500rpm

[0594] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0595] 旋涂气氛 氮气中

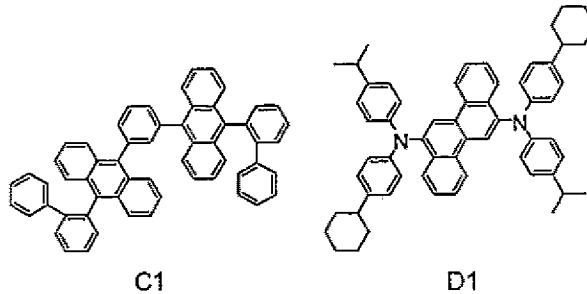
[0596] 加热条件 氮气中、230℃、1 小时

[0597] 接着,在形成发光层和混合层时,使用下述的电荷传输性低分子化合物 (C1) 和发

光性低分子化合物 (D1), 制备如下所示的发光层用组合物, 在下面所示的条件下, 通过旋涂法, 在交联膜上得到发光层和混合层。另外, 对于发光层的膜厚, 在玻璃板上成膜时的膜厚为 40nm。

[0598] 【化学式 33】

[0599]



[0600] < 发光层用组合物 >

[0601] 溶剂 甲苯

[0602] 组合物浓度 (C1) :0.75 重量%

[0603] (D1) :0.08 重量%

[0604] < 发光层的成膜条件 >

[0605] 旋涂器转速 1500rpm

[0606] 旋涂器旋转时间 30 秒

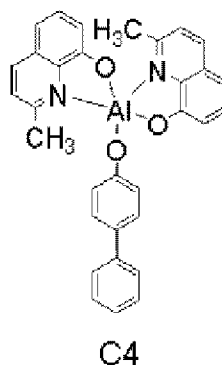
[0607] 旋涂气氛 氮气中

[0608] 加热条件 减压下 (0.1MPa)、130°C、1 小时

[0609] 此处, 将成膜到发光层的基板转移至与氮气手套箱连结的真空蒸镀装置内, 进行排气, 直到真空蒸镀装置内的真空度达到  $2.4 \times 10^{-4}$ Pa 以下, 然后, 通过真空蒸镀法层积以下所示的 BA1q (C4), 得到空穴阻止层。将蒸镀速度控制在  $0.7 \sim 0.8 \text{ \AA} / \text{秒}$  的范围, 在发光层上进行层积, 形成膜厚为 10nm 的空穴阻止层。蒸镀时的真空度为  $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ Pa。

[0610] 【化学式 34】

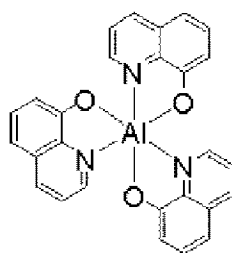
[0611]



[0612] 接着, 对下面所示的 Alq3 (C3) 进行加热, 进行蒸镀, 使电子传输层成膜。蒸镀时的真空度控制在  $0.4 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ Pa, 蒸镀速度控制在  $1.0 \sim 1.5 \text{ \AA} / \text{秒}$  的范围, 在空穴阻止层上进行层积, 形成膜厚为 30nm 的电子传输层。

[0613] 【化学式 35】

[0614]



C3

[0615] 此处,将实施直到电子传输层的蒸镀后的元件在真空中搬运到与蒸镀空穴阻止层和电子传输层的腔室连结的腔室中,作为阴极蒸镀用的掩模,使用 2mm 宽的条纹状荫罩,使该荫罩以与阳极的 ITO 条纹正交的方式密合在元件上。

[0616] 作为电子注入层,首先,使用钼舟,控制为蒸镀速度 $0.1\sim 0.4\text{\AA}/\text{秒}$ 、真空度 $3.2\sim 6.7\times 10^{-4}\text{Pa}$ ,以 0.5nm 的膜厚在电子传输层上将氟化锂 (LiF) 成膜。接着,作为阴极,通过钼舟同样地对铝进行加热,控制为蒸镀速度 $0.7\sim 5.3\text{\AA}/\text{秒}$ 、真空度 $2.8\sim 11.1\times 10^{-4}\text{Pa}$ ,形成膜厚为 80nm 的铝层。在进行上述 2 个层的蒸镀时的基板温度保持在室温。

[0617] 接着,为了防止元件在保存期间因大气中的水分等而劣化,采用下面记载的方法进行封装处理。

[0618] 在氮气手套箱中,在尺寸为  $23\text{mm}\times 23\text{mm}$  的玻璃板的外周部上,以约 1mm 的宽度涂布光固化性树脂 (ThreeBond 公司制造 30Y-437),在中央部设置水分吸附片 (dynic 社制造)。将结束阴极形成的基板以蒸镀面与干燥剂片相对向的方式粘贴到吸附片上。之后,仅对涂布了光固化性树脂的区域照射紫外光,使树脂固化。

[0619] 采用这种方式,得到发光面积部分的尺寸为  $2\text{mm}\times 2\text{mm}$  的有机电致发光元件。将该元件的发光特性列于表 1。

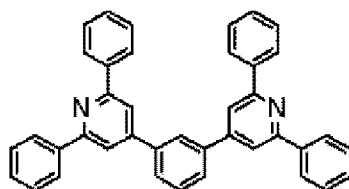
[0620] 由表 1 的结果可知,具有混合层的本发明的有机电致发光元件的驱动电压低,并且电流效率高。

[0621] (实施例 2)

[0622] 在实施例 1 中,在玻璃板上进行成膜时的膜厚为 20nm 的条件下形成发光层,使用以下述结构式表示的化合物 (C5),形成膜厚为 5nm 的空穴阻止层,并且使  $\text{Alq}_3$  的膜厚为 10nm 来形成电子传输层,除此之外,采用与实施例 1 相同的方式,制作有机电致发光元件。

[0623] 【化学式 36】

[0624]



C5

[0625] 该元件的发光光谱的测定结果见图 2。其是最大波长为 460nm 的有机电致发光元件。

[0626] (比较例 1)

[0627] 在实施例 2 中,在玻璃板上进行成膜时的膜厚为 15nm 的条件下形成发光层,除此之外,采用与实施例 2 相同的方式,制作有机电致发光元件。

[0628] 该元件的发光光谱的测定结果见图 2。

[0629] 该元件的发光光谱与显示出在 460nm 处存在谱峰的蓝色发光的实施例 2 不同, 显示出在 516nm 处存在谱峰的绿色发光。

[0630] 这表示, 通过在交联膜上将发光层用组合物成膜来使发光性低分子化合物、电荷传输性低分子化合物渗润到交联膜中, 由此制作出混合层, 处于不存在与混合层相邻接且含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的层的状态, 进行交联之后的交联性聚合物 (H1) 与用于形成空穴阻止层的化合物 (C5) 靠近到形成电荷转移络合物的程度。即, 在比较例 1 中, 在玻璃板上进行成膜时的膜厚为 15nm 的发光层于交联膜上形成的情况下, 形成与交联膜的混合层, 其膜厚为 15nm。

[0631] 另一方面, 在实施例 2 中制作的元件中存在发光光谱为 516nm、与混合层相邻接且含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的层。并且, 在实施例 2 中, 在玻璃板上进行成膜时的膜厚为 20nm 的条件下形成发光层。即, 该元件的混合层的膜厚为 20nm 以下。

[0632] 由此, 使用与实施例 2 和比较例 1 中的交联性聚合物、发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物相同的化合物制作元件的实施例 1 的元件具有膜厚为 15 ~ 20nm 的混合层。并且, 由于在玻璃板上进行成膜时, 在膜厚为 40nm 的条件下形成发光层, 所以也具有发光层。

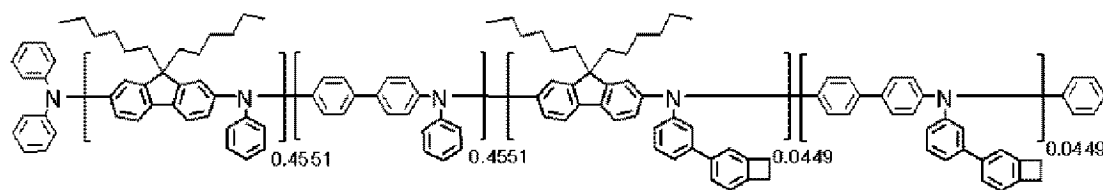
[0633] (实施例 3)

[0634] 在实施例 1 中, 采用下述方式形成交联膜, 除此之外, 采用与实施例 1 相同的方式, 制造图 1 所示的有机电致发光元件。

[0635] 制备含有以下述结构式表示的交联性聚合物 (H2) (重均分子量: 61000) 的交联膜形成用组合物, 在下述条件下, 通过旋涂方式进行涂布, 通过加热使其进行交联, 形成膜厚为 20nm 的交联膜。

[0636] 【化学式 37】

[0637]



H2

[0638] < 交联膜形成用组合物 >

[0639] 溶剂 甲苯

[0640] 组合物浓度 0.4 重量%

[0641] < 成膜条件 >

[0642] 旋涂器转速 1500rpm

[0643] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0644] 旋涂气氛 氮气中

[0645] 加热条件 氮气中、230℃、1 小时

[0646] 采用上述方式, 得到发光面积部分的尺寸为 2mm×2mm 的有机电致发光元件。该元

件的发光特性列于表 1。

[0647] 由表 1 的结果可知,具有混合层的本发明的有机电致发光元件的驱动电压低,并且电流效率高。

[0648] (实施例 4)

[0649] 在实施例 3 中,形成膜厚为 15nm 的发光层,使用化合物 (C5),形成膜厚为 5nm 的空穴阻止层,使  $Alq_3$  (C3) 的膜厚为 10nm 来形成电子传输层,除此之外,采用与实施例 3 相同的方式,形成有机电致发光元件。

[0650] 该元件的发光光谱的测定结果见图 3。

[0651] (比较例 2)

[0652] 在实施例 4 中,形成膜厚为 10nm 的发光层,除此之外,采用与实施例 4 相同的方式,形成有机电致发光元件。

[0653] 该元件的发光光谱的测定结果见图 3。

[0654] 该元件的发光光谱与显示出在 460nm 处存在谱峰的蓝色发光的实施例 2 不同,显示出在 516nm 处存在谱峰的绿色发光。

[0655] 这表示,通过在交联膜上将发光层用组合物成膜来使发光性低分子化合物、电荷传输性低分子化合物渗润到交联膜中,由此制作出混合层,处于不存在与混合层相邻接且含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的层的状态,进行交联之后的交联性聚合物 (H2) 与用于形成空穴阻止层的化合物 (C5) 靠近到形成电荷转移络合物的程度。即,在比较例 2 中,在玻璃板上进行成膜时的膜厚为 10nm 的发光层于交联膜上形成的情况下,形成与交联膜的混合层,其膜厚为 10nm。

[0656] 另一方面,在实施例 4 中制作的有机电致发光元件中存在发光光谱为 516nm、与混合层相邻接且含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的层。并且,在实施例 4 中,在玻璃板上进行了成膜时的膜厚为 15nm 的条件下形成发光层。即,该元件的混合层的膜厚在 15nm 以下。

[0657] 如上所述,实施例 3 的元件是使用与实施例 4 和比较例 2 中的交联性聚合物、发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物相同的化合物制作的,实施例 3 的元件具有膜厚为 10 ~ 15nm 的混合层。并且,由于在玻璃板上进行了成膜时的发光层的膜厚为 40nm 的条件下形成,所以也具有发光层。

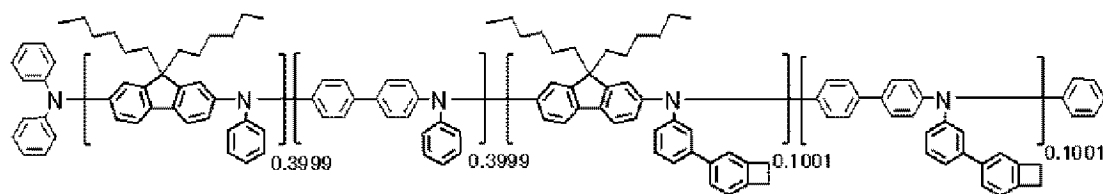
[0658] (实施例 5)

[0659] 在实施例 1 中,采用如下方式形成交联膜,除此之外,采用与实施例 1 相同的方式,制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0660] 制备含有以下述结构式表示的交联性聚合物 (H3) (重均分子量:76000) 的交联膜形成用组合物,在下述条件下,通过旋涂方式进行涂布,通过加热使其进行交联,形成膜厚为 20nm 的交联膜。

[0661] 【化学式 38】

[0662]



H3

[0663] < 交联膜形成用组合物 >

[0664] 溶剂 甲苯

[0665] 组合物浓度 0.4 重量%

[0666] < 成膜条件 >

[0667] 旋涂器转速 1500rpm

[0668] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0669] 旋涂气氛 氮气中

[0670] 加热条件 氮气中、230℃、1 小时

[0671] 采用上述方式,得到发光面积部分的尺寸为 2mm×2mm 的有机电致发光元件。该元件的发光特性列于表 1。

[0672] 由表 1 的结果可知,具有混合层的本发明的有机电致发光元件的驱动电压低,并且电流效率高。

[0673] ( 实施例 6)

[0674] 在实施例 5 中,形成膜厚为 10nm 的发光层,使用化合物 (C5),形成膜厚为 5nm 的空穴阻止层,使 Alq<sub>3</sub> (C3) 的膜厚为 10nm 来形成电子传输层,除此之外,采用与实施例 5 相同的方式,形成有机电致发光元件。

[0675] 该元件的发光光谱的测定结果见图 4。

[0676] 该元件的发光光谱显示出在 460nm 处存在谱峰的蓝色发光。这表示,通过在交联膜上将发光层用组合物成膜,由此发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物渗透到交联膜中,形成混合层,然而也形成了发光层。即,混合层的膜厚在 10nm 以下。

[0677] 以上,与实施例 6 相同,使用与交联性聚合物、发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物相同的化合物制作的实施例 5 的元件由于在玻璃板上进行成膜时,在膜厚为 40nm 的条件下形成发光层,所以是具有混合层和发光层的元件。并且,混合层的膜厚在 10nm 以下。

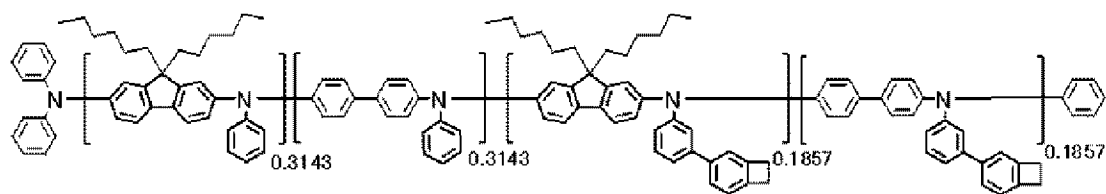
[0678] ( 实施例 7)

[0679] 在实施例 1 中,采用下述方式形成交联膜,除此之外,采用与实施例 1 相同的方式,制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0680] 制备含有以下述结构式表示的交联性聚合物 (H4) (重均分子量:125000) 的有机电致发光元件用组合物,在下述条件下,通过旋涂方式进行成膜,通过加热使其进行交联,形成膜厚为 20nm 的交联膜。

[0681] 【化学式 39】

[0682]



H4

[0683] < 交联膜形成用组合物 >

[0684] 溶剂 甲苯

[0685] 固体成分浓度 0.4 重量%

[0686] < 成膜条件 >

[0687] 旋涂器转速 1500rpm

[0688] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0689] 旋涂气氛 氮气中

[0690] 加热条件 氮气中、230℃、1 小时

[0691] 采用上述方式,得到发光面积部分的尺寸为 2mm×2mm 的有机电致发光元件。该元件的发光特性列于表 1。

[0692] 由表 1 的结果可知,具有混合层的本发明的有机电致发光元件的驱动电压低,并且电流效率高。

[0693] ( 实施例 8)

[0694] 在实施例 7 中,形成膜厚为 10nm 的发光层,使用化合物 (C5),形成膜厚为 5nm 的空穴传输层,使 Alq<sub>3</sub> (C3) 的膜厚为 10nm 来形成电子传输层,除此之外,采用与实施例 7 相同的方式,形成有机电致发光元件。

[0695] 该元件的发光光谱的测定结果见图 5。

[0696] 该元件的发光光谱显示出在 460nm 处存在谱峰的蓝色发光。通过在交联膜上将发光层用组合物成膜,发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物渗润到交联膜中,形成混合层,然而也形成了发光层。即,混合层的膜厚在 10nm 以下。

[0697] 以上,与实施例 8 相同,使用与交联性聚合物、发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物相同的化合物制作的实施例 7 的有机电致发光元件由于在玻璃板上进行成膜时,在膜厚为 40nm 的条件下形成发光层,所以是具有混合层和发光层的有机电致发光元件。并且,混合层的膜厚在 10nm 以下。

[0698] ( 比较例 3)

[0699] 在实施例 1 中,采用下述方式形成发光层,除此之外,采用与实施例 1 相同的方式,制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0700] 将成膜到空穴传输层的基板转移至与氮气手套箱连结的真空蒸镀装置内,进行排气,直到真空蒸镀装置内的真空度达到  $2.4 \times 10^{-4}$  Pa 以下。通过真空蒸镀法,将上述的电荷传输性低分子化合物 (C1) 和上述的发光性低分子化合物 (D1) 共蒸镀,形成膜厚为 40nm 的发光层。进行蒸镀时,控制 (C1) 的蒸镀速度为  $0.7 \sim 0.8 \text{ \AA} / \text{秒}$ 、(D1) 的蒸镀速度为  $0.07 \sim 0.08 \text{ \AA} / \text{秒}$  的范围,蒸镀时的真空度为  $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$  Pa。

[0701] 采用上述方式,得到发光面积部分的尺寸为 2mm×2mm 的有机电致发光元件。该元件的发光特性列于表 1。

[0702] 并且,由于该元件采用真空蒸镀法来形成发光层,所以不具有混合层。

[0703] 【表 1】

	发光层的膜厚 (nm)	100cd/cm <sup>2</sup> 时的		
		电流效率 [cd/A]	电压 [V]	功率系数 [lm/W]
[0704] 实施例 1	25	2.0	5.7	1.1
实施例 3	30	1.5	6.2	0.7
实施例 5	30~40	0.9	7.5	0.4
实施例 7	30~40	0.7	8.1	0.3
比较例 3	0	0.8	8.2	0.3

[0705] 表 1 中,在各实施例中制作的元件所具有的发光层的膜厚如下求出。

[0706] 实施例 1:与实施例 2 和比较例 1 相比,能够形成 15nm 的混合层,所以实施例 1 的发光层的实质膜厚为 25nm。

[0707] 实施例 3:与实施例 4 和比较例 2 相比,能够形成 10nm 的混合层,所以实施例 3 的发光层的实质膜厚为 30nm。

[0708] 实施例 5:与实施例 6 相比,能够形成 10nm 以下的混合层,所以实施例 3 的发光层的实质膜厚为 30 ~ 40nm。

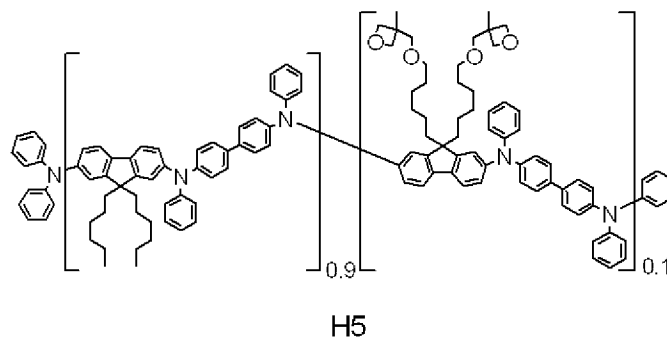
[0709] 实施例 7:与实施例 8 相比,能够形成 10nm 以下的混合层,所以实施例 3 的发光层的实质膜厚为 30 ~ 40nm。

[0710] 由表 1 可知,本发明的有机电致发光元件的电流效率高,且驱动电压低,此外功率系数高。

[0711] (实施例 9)

[0712] 【化学式 40】

[0713]



[0714] < 有机电致发光元件用组合物 >

[0715] 溶剂 甲苯

[0716] 固体成分浓度 0.4 重量%

[0717] < 空穴传输层 4 的成膜条件 >

[0718] 旋涂器转速 1500rpm

[0719] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0720] 旋涂气氛 氮气中

[0721] 加热条件 氮气中、230℃、1 小时

[0722] 该元件的发光光谱的测定结果见图 6。其为在 462nm 处具有最大发射光波长的有机电致发光元件。

[0723] (比较例 4)

[0724] 在实施例 9 中,在玻璃板上形成发光层时,以膜厚为 8nm 的条件形成,除此之外,采用与实施例 9 相同的方式,制作有机电致发光元件。

[0725] 该元件的发光光谱的测定结果见图 6。

[0726] 该元件的发光光谱与显示出在 462nm 处存在谱峰的蓝色发光的实施例 9 不同,显示出在 520nm 处存在谱峰的绿色发光。

[0727] 这表示,通过在交联膜上将发光层用组合物成膜来使发光性低分子化合物、电荷传输性低分子化合物渗润到交联膜中,由此制作出混合层,处于不存在与混合层相邻接且含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的层的状态,进行交联之后的交联性聚合物 (H5) 与用于形成空穴阻止层的化合物 (C5) 靠近到形成电荷转移络合物的程度。即,在比较例 4 中,在玻璃板上进行成膜时的膜厚为 8nm 的发光层于交联膜上形成的情况下,形成与交联膜的混合层,其膜厚为 8nm。

[0728] 另一方面,在实施例 9 中制作的元件中存在发光光谱为 462nm、与混合层相邻接且含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物的层。并且,在实施例 9 中,在玻璃板上进行成膜时的膜厚为 18nm 的条件下,形成发光层。即,该元件的混合层的膜厚小于 18nm。

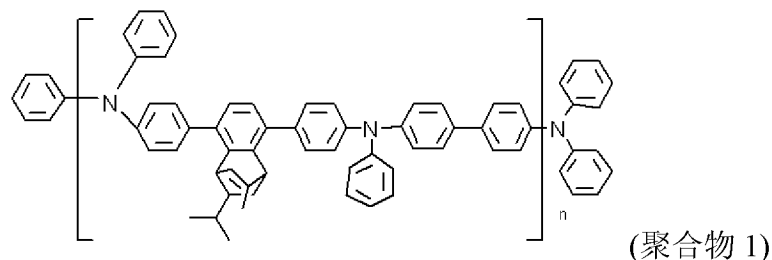
[0729] (实施例 10)

[0730] 到空穴注入层为止采用与实施例 1 相同的方式形成。

[0731] [空穴传输层]

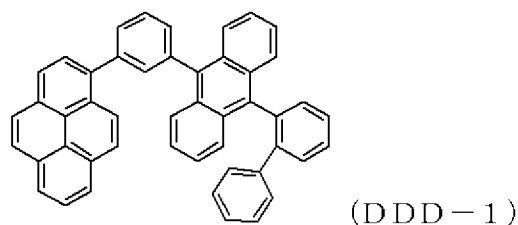
[0732] 【化学式 41】

[0733]



[0734] 【化学式 42】

[0735]

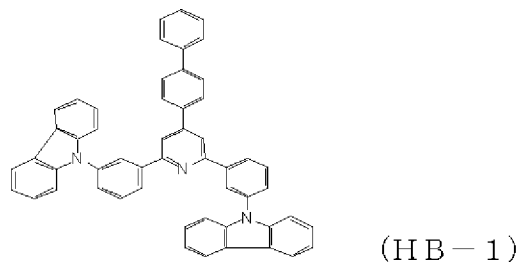


[0736] [空穴阻止层和电子传输层]

[0737] 接着,在形成的发光层上形成空穴阻止层,进一步在空穴阻止层上形成电子传输层。作为空穴阻止层的材料,使用下面所示的 HB-1,通过真空蒸镀法来形成膜厚为 10nm 的空穴阻止层。

[0738] 【化学式 43】

[0739]



[0740] [ 电子注入层和阴极 ]

[0741] 接着,在电子传输层上形成电子注入层,进一步在电子注入层上形成阴极。

[0742] 电子注入层使用氟化锂 (LiF),采用与电子传输层相同的方式,通过真空蒸镀法来形成膜厚为 0.5nm 的电子注入层。

[0743] 并且,使用铝作为阴极的材料,将膜厚为 80nm 的阴极分别层积成与作为阳极的 ITO 条纹正交的形状的 2mm 宽的条纹状。

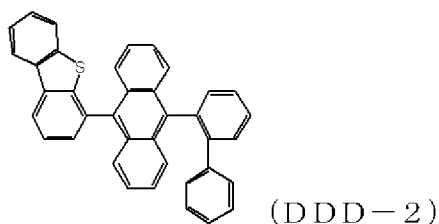
[0744] 对通过以上操作制作的、发光面积部分的尺寸为 2mm×2mm 的有机电致发光元件施加 7V 电压,评价此时有无作为发光元件进行发光以及发光色。

[0745] 其结果,从使用化合物 DDD-1 制作的有机电致发光元件得到蓝色发光。此外,在以 100cd/cm<sup>2</sup> 发光时的驱动电压为 7.0V。

[0746] [ 参考例 ] 确认形成混合层

[0747] 【化学式 44】

[0748]



[0749] 使用 TOF-SIMS,确认该多层膜的深度方向(膜厚方向)的分布。结果见图 7。

[0750] 由图 7 可知,从发光层与由聚合物形成的空穴传输层的界面附近起,来自 DDD-2 的 S(硫)的信号慢慢地减少,在空穴传输层的约一半(约 10nm)处不能观测到信号(噪音成分除外)。即,估计在发光层与空穴传输层之间形成约 10nm 混合区域。

[0751] 工业实用性

[0752] 本发明的有机电致发光元件可以适合地在使用有机电致发光元件的各种领域中使用,例如平板显示屏(例如,办公自动化计算机、壁挂式电视机)、活用了作为面发光体的特征的光源(例如,复印机的光源、液晶显示屏、仪器类的背光光源)、显示板、标识灯等领域。

[0753] 另外,2008 年 8 月 13 日提交的日本专利申请 2008-208358 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容引用至此,作为本发明的说明书的公开内容记入本申请中。

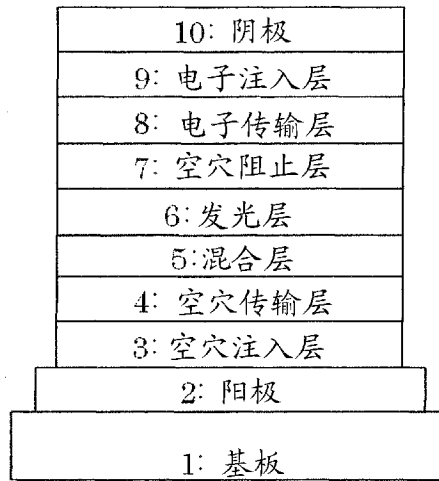


图 1

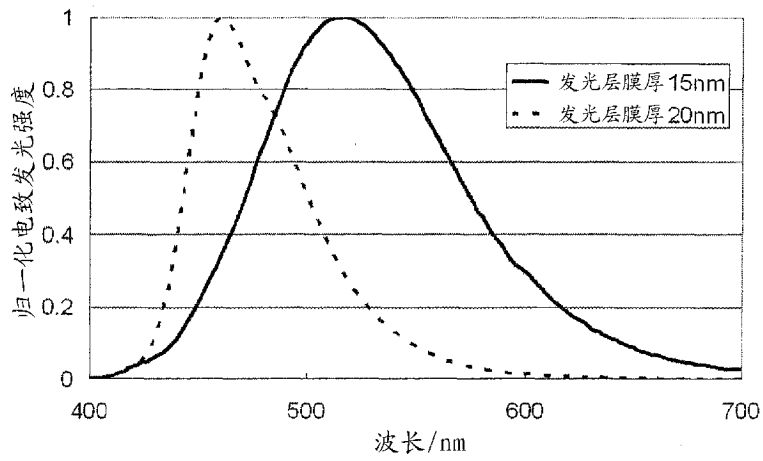


图 2

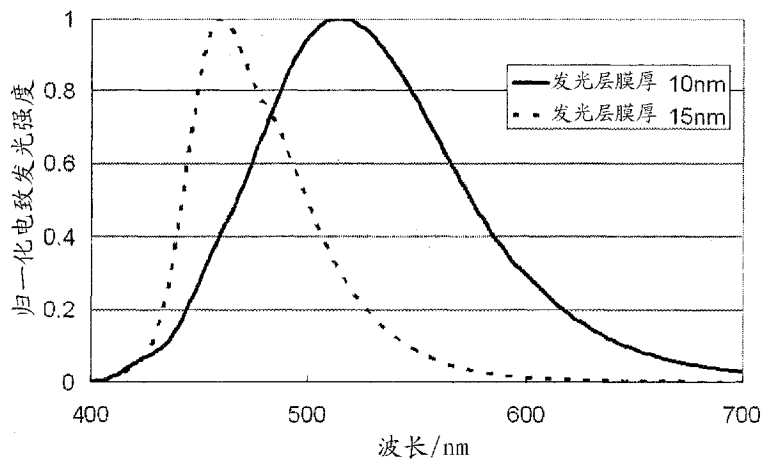


图 3

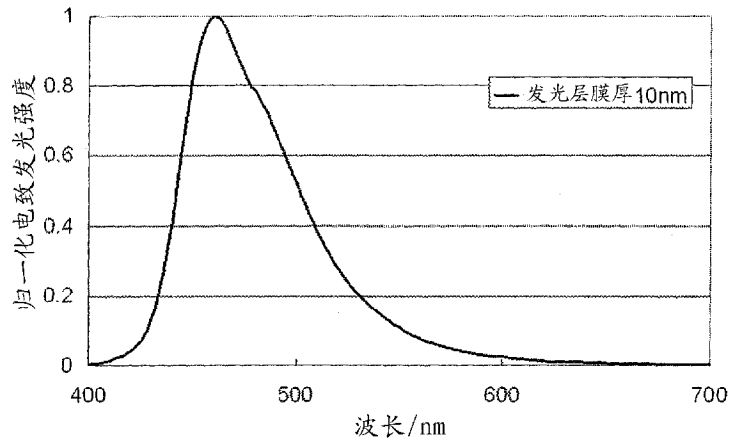


图 4

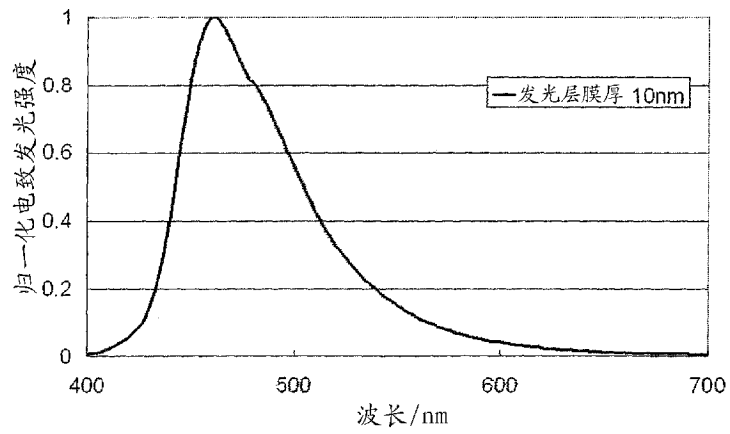


图 5

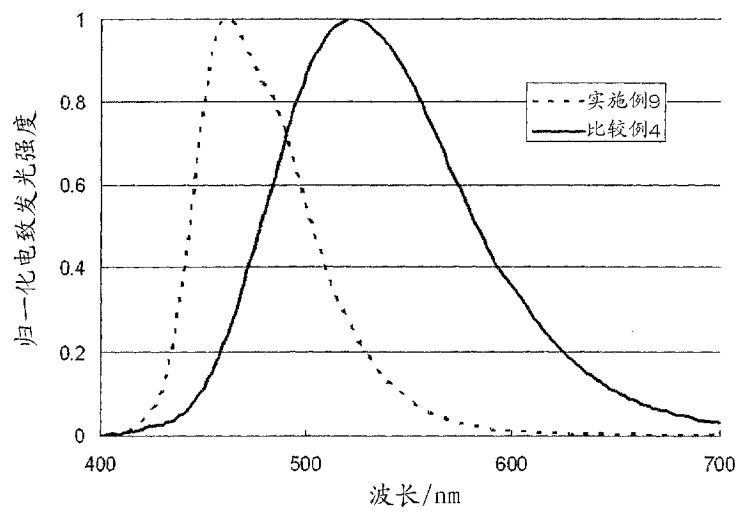


图 6

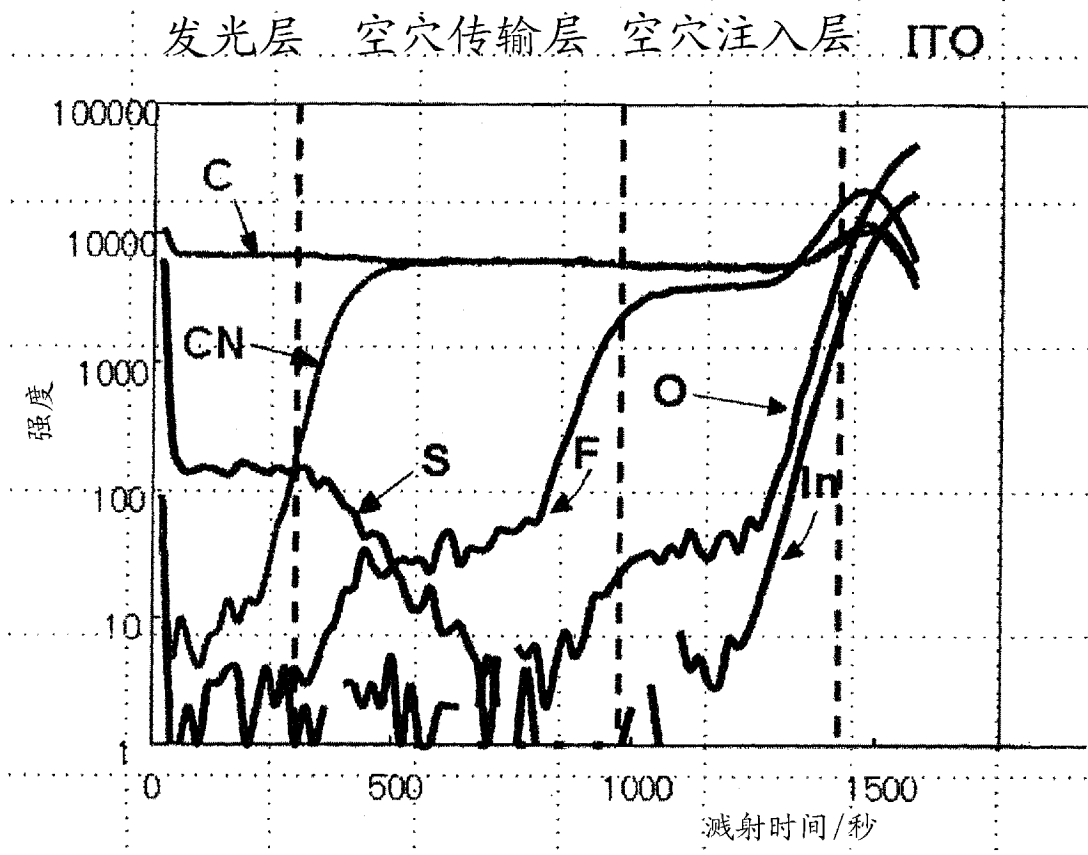


图 7

专利名称(译)	有机电致发光元件、有机电致发光显示装置以及有机电致发光光源		
公开(公告)号	<a href="#">CN102106017A</a>	公开(公告)日	2011-06-22
申请号	CN200980129245.1	申请日	2009-08-12
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	冈部一毅 高桥敦史 安部智宏 鹤谷泰之 佐藤秀树		
发明人	冈部一毅 高桥敦史 安部智宏 鹤谷泰之 佐藤秀树		
IPC分类号	H01L51/50 C08L65/00 C08L79/02 H05B33/10		
CPC分类号	C08G73/026 C09K2211/1433 H01L51/008 C09K11/06 C08G2261/3162 H01L51/0035 H01L51/0067 H01L51/5012 H01L51/0058 C08G2261/135 C08G2261/1424 C08L65/00 C08G61/12 C08G2261/141 H01L51/0081 C08L79/02 H01L51/5048 H01L51/006 H01L51/0043 H05B33/14		
代理人(译)	张志楠		
优先权	2008208358 2008-08-13 JP		
其他公开文献	CN102106017B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种驱动电压低、且具有高电流效率和电压效率的有机电致发光元件。该有机电致发光元件具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层，其特征在于，该有机层包括：在含使不溶化聚合物不溶化而成的不溶聚合物的膜中含有发光性低分子化合物和/或电荷传输性低分子化合物的混合层；以及与该混合层相邻接的层，该层含有发光性低分子化合物和电荷传输性低分子化合物、且不含不溶聚合物。

