

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 33/14 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480021673.X

[43] 公开日 2006年9月6日

[11] 公开号 CN 1830231A

[22] 申请日 2004.7.29

[21] 申请号 200480021673.X

[30] 优先权

[32] 2003.8.5 [33] JP [31] 286948/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/010836 2004.7.29

[87] 国际公布 WO2005/022961 日 2005.3.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.26

[71] 申请人 东洋油墨制造株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 成广治宪 玉野美智子 对马希

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟 晶

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图 18 页

[54] 发明名称

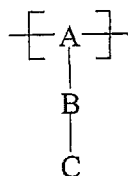
有机电致发光元件用材料及使用该材料的有机电致发光元件

[57] 摘要

一种有机电致发光元件用材料及使用该材料的有机电致发光元件，该材料含有共聚物，该共聚物含有主链上具有非共轭的 3 价有机残基，1 价有机残基通过 2 个或 2 个以上的基团共轭结合的结构而结合在主链上形成的单元；以及具有氨基的单元。

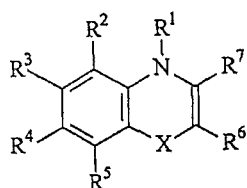
1. 一种有机电致发光元件用材料, 其特征为含有共聚物, 该共聚物含有以下述通式[1]表示的单元和具有氨基的单元:

通式[1]:



(式中, A 表示非共轭的 3 价有机残基, B 表示从取代或未取代的亚芳基, 以及取代或未取代的亚杂芳基所构成群组中选择出的二个或其以上的基团共轭结合后形成的 2 价有机残基, C 表示以下述通式[2]表示的一价有机残基)

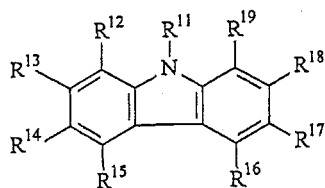
通式[2]:



(式中, $R^1 \sim R^7$ 表示结合部位、氢原子或者取代基, X 表示直接连接、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^8-$ (R^8 表示烷基或者芳基)、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$, $R^1 \sim R^7$ 也可以互相结合形成芳基环, 该芳基环上还可有取代基)。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件用材料, 其中以通式[2]表示的一价有机残基为以下述通式[3]表示的一价有机残基:

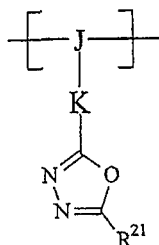
通式[3]:



(式中, $R^{11} \sim R^{19}$ 表示结合部位、氢原子或者取代基)。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光元件用材料, 其中该共聚物还含有以下述通式[7]表示的单元:

通式[7]:



(式中, J 表示非共轭的 3 价有机残基, K 表示直接连接, 从取代或未取代的亚芳基与取代或未取代的亚杂芳基所构成群组中选择出的 2 价的有机残基, 或者为从取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚杂芳基与取代或未取代的亚乙烯基所构成群组中选择出的二个或其以上的基团结合形成的 2 价有机残基, 但是, 在选择取代或未取代的亚乙烯基的情况下, 该亚乙烯基是在亚芳基和/或亚杂芳基之间的基团。另外, R^{21} 表示氢原子或者取代基)。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的有机电致发光元件用材料, 其中该共聚物还含有至少一种选自由来自 N-乙烯基吡啉或者 N-乙烯基吡啉衍生物的单元、来自苯乙烯或者苯乙烯衍生物的单元、来自(甲基)丙烯酸或者(甲基)丙烯酸衍生物的单元、来自马来酸或者马来酸衍生物的单元, 以及来自有机酸乙烯基酯的单元所构成的群组中的单元。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的有机电致发光元件用材料, 其还含有可以由三重态激子发光的发光材料。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的有机电致发光元件用材料, 其还含有电子传输材料。

7. 一种有机电致发光元件, 其特征为, 该元件为在一对电极间形成发光层或者含有发光层的多层有机化合物薄膜的有机电致发光元件, 其中, 所述层中至少一层含有上述权利要求 1~6 中任一项所述的有机电致发光元件用材料。

有机电致发光元件用材料及使用该材料的有机电致发光元件

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光元件用材料，以及使用这种材料的高发光效率的有机电致发光（EL）元件。

背景技术

目前，对于利用有机物质的电致发光元件作为固体发光型的价廉的大面积全彩显示元件的用途受到重视，正在进行着各式各样的开发。一般，有机电致发光元件由发光层和夹住该层的一对相向电极构成。发光是通过在两电极间施加电场，从阴极侧注入电子，从阳极侧注入空穴，然后在发光层中电子与空穴重新结合，能级由传导带回到价电子带时能量以光形式释放出现象。

以往的有机电致发光元件与无机电致发光（EL）元件相比，驱动电压较高，而发光亮度和发光率较低。另外，其特性劣化情形显著，所以无法实用化。近年来受到重视的是，在 10V 或更低的低电压下，含有高萤光量子效率的有机化合物的薄膜叠层成有机电致发光元件（例如，参照下述非专利文献 1）。在该方法中，将金属配位化合物用于发光层，将胺系化合物用于空穴注入层以得到高亮度的绿色发光，其在 6~7V 的直流电压下亮度可达到数 1000cd/m²。然而，在通过有机化合物蒸镀操作进行制作有机电致发光元件的过程中，生产上仍存有问题，因此从制造工序的简化、大面积化的观点来看，希望以涂布的方式来制作元件。

在生产性有利的以涂布方式进行的有机电致发光元件的制作中所使用的有机电致发光元件的发光材料，已知有共轭系聚合物发光材料，例如聚亚苯基亚乙烯基（ポリフェニレンビニレン）系聚合物（例如，参照下述非专利文献 2 及 3）。然而，聚亚苯基亚乙烯基系聚合物由于聚合物主链上具有发光部分，所以其发光材料的浓度较难控制，且色调与发光强度皆难精确的控

制。使用涂布方式的有机电致发光元件，有采用色素分散系聚合物的例子。使用该色素分散系聚合物的元件的代表例，例如在聚乙烯基吡啶中分散低分子量色素等的元件（例如，参照下述专利文献 1）。在使用这些色素分散系聚合物的元件中，可将具有电子传输性、电子注入性、空穴传输性、空穴注入性、发光性等各种功能的材料混合在发光元件中使用。

聚乙烯基吡啶，由于玻璃化转变温度高，所以具有比较高的耐久性，但因其驱动电压高，空穴移动性以及制膜性也不充分，所以发光效率较低，不利于实际上应用。为了改善这样的聚乙烯基吡啶的问题，出现了各种吡啶衍生物的聚合物、共聚物。例如吡啶衍生物和二胺衍生物的共聚物（例如，参照下述专利文献 2 及 3）、吡啶衍生物和恶二吡啶衍生物的共聚物（例如，参照下述专利文献 4~7）、其它特殊的具有吡啶单元的聚合物（例如，参照下述专利文献 8~10），但是每一种的发光亮度、发光效率都低，寿命也短。

[专利文献 1] 日本特开平 4-212286 号公报

[专利文献 2] 日本特开 2002-124390 号公报

[专利文献 3] 日本特开 2002-37817 号公报

[专利文献 4] 日本特开平 11-60660 号公报

[专利文献 5] 日本特开平 11-307253 号公报

[专利文献 6] 日本特开 2000-159846 号公报

[专利文献 7] 日本特开 2001-126875 号公报

[专利文献 8] 日本特开 2002-105445 号公报

[专利文献 9] 日本特开 2002-363227 号公报

[专利文献 10] 日本特开 2002-302516 号公报

[非专利文献 1] Appl. Phys. Lett., 51 卷、913-915 页、1987 年

[非专利文献 2] Polymer Bulletin, 38 卷、167-176 页、1997 年

[非专利文献 3] Macromolecules, 32 卷、1476-1481 页、1999 年

使用上述聚乙烯基吡啶或者其衍生物聚合物的色素分散型元件的驱动电压比使用共轭系的聚合物发光材料例如聚亚苯基亚乙烯基衍生物的有机电致发光元件的驱动电压高。这被认为是因为用于色素分散型元件的非共轭系聚合物材料的载体的移动性较低缘故。在显示元件中，需要的是小的耗电

能，所以驱动电压是受到重视的特性之一，因此在用于色素分散型元件的上述聚乙烯基吡啶或者使用其衍生物聚合物的色素分散型元件中也希望具有低驱动电压的特性。

发明内容

鉴于上述状况，本发明的目的即在于提供一种低驱动电压、高发光效率的有机电致发光元件及该元件中使用的有机电致发光元件用材料。

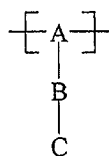
另外，本发明的另一目的在于提供一种通过涂布或者印刷方式形成有机电致发光元件时，能形成制膜性优良或者耐久性优良的覆膜的有机电致发光元件用材料以及耐久性优良、高品质的有机电致发光元件。

本发明的上述目的是通过使用含有由下述通式[1]表示的单元及具有氨基的单元的共聚物作为用于有机电致发光元件用材料的聚合物而实现的。

即，本发明涉及以下述 1~6 表示的有机电致发光元件用材料和以下述 7 表示的有机电致发光元件。

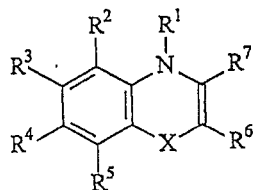
1. 有机电致发光元件用材料，其特征是含有下述通式[1]表示的单元及具有氨基的单元的共聚物：

通式[1]：



(式中，A 表示非共轭的 3 价有机残基，B 表示从取代或者未取代的亚芳基，以及取代或者未取代的亚杂芳基中选择出的二个或其以上的基团共轭结合而形成的 2 价有机残基，C 是用下述通式[2]表示的 1 价有机残基)

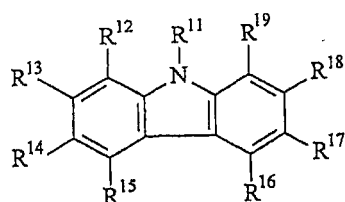
通式[2]：



(式中, $R^1 \sim R^7$ 表示结合部位、氢原子或者取代基, X 表示直接连接、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^8-$ (R^8 表示烷基或者芳基)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$, $R^1 \sim R^7$ 也可以互相结合形成芳基环, 进而该芳基环上也可有取代基。)

2. 有机电致发光元件用材料, 其中在上述 1 所述的有机电致发光元件用材料中, 用通式[2]表示的一价有机残基是用下述通式[3]表示的一价有机残基。

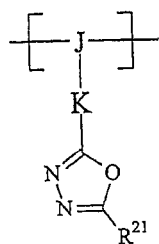
通式[3]:



(式中, $R^{11} \sim R^{19}$ 表示结合部位、氢原子或者取代基)

3. 有机电致发光元件用材料, 在上述 1 或 2 所述的有机电致发光元件用材料中, 其特征是上述共聚物还具有以下述通式[7]表示的单元。

通式[7]:



(式中, J 表示非共轭的 3 价有机残基, K 表示是直接连接、从取代或者未取代的亚芳基, 和取代或者未取代的亚杂芳基所构成之群组中选择出的 2 价的有机残基, 或者从取代或未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基, 和取代或者未取代的亚乙烯基所构成之群组中选择出的二个或其以上的基团结合形成的 2 价有机残基。但是, 在选择取代或未取代的亚乙烯基的情况下, 该亚乙烯基是在亚芳基和/或亚杂芳基之间的基团。另外, R^{21} 表示氢原子或者取代基。)

4. 有机电致发光元件用材料, 在上述 1~3 任何一项所述的有机电致发光元件用材料中, 其特征是上述共聚物还具有从以下单元中选择出的至少一种单元: 来自 N-乙烯基吡啶或者 N-乙烯基吡啶衍生物的单元、来自苯乙烯基或者苯乙烯衍生物的单元、来自(甲基)丙烯酸或者(甲基)丙烯酸衍生物的单元、来自马来酸或者马来酸衍生物的单元、或有机酸乙烯基酯的单元。

5. 有机电致发光元件用材料, 在上述 1~4 所述的有机电致发光元件用材料中, 其特征是还含有可以由三重态激子发光的发光材料。

6. 有机电致发光元件用材料, 在上述 1~5 任何一项所述的有机电致发光元件用材料中, 其特征是还含有电子传输材料。

7. 有机电致发光元件, 其特征是, 其是在一对电极间形成发光层或者含有发光层的多层有机化合物薄膜的有机电致发光元件, 其中, 上述层中至少一层含有上述 1~6 任何一项所述的有机电致发光元件用材料。

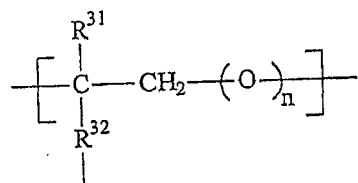
由通式[1]的单元及具有氨基的单元构成的共聚物, 以及在该共聚物中含有以 N-乙烯基吡啶或者来自其衍生物的单元作为共聚单元的共聚物, 发光性、空穴传输性较佳。另外, 在上述各共聚物中的共聚单元, 进一步包含通式[7]的单元时, 除了发光性、空穴传输性较佳外, 电子传输性也较佳。进一步来说, 在这些共聚物中, 通过含有来自苯乙烯及其衍生物、(甲基)丙烯酸及其衍生物、马来酸及其衍生物、有机酸乙烯酯等的单元作为共聚单元, 可以调整共聚物的物性, 例如可以容易形成制膜性优良即平滑性优良的涂膜。另外, 这些共聚物的耐热性、其薄膜状态的稳定性也较佳。因此, 本发明的共聚物作为有机电致发光元件的发光材料、空穴传输材料、电子传输材料等是优良的材料。而将其单独地或者与其它的材料一同作为本发明的有机电致发光元件用材料时, 可以形成驱动电压低、发光效率高的电致发光元件。

本发明的有机电致发光元件用材料, 其特征是含有由上述通式[1]表示的单元以及具有氨基的单元的共聚物。另外, 本发明的有机电致发光元件, 其特征是使用含有该共聚物的有机电致发光元件用材料作为元件的层构成材料。

在构成上述共聚物的单元通式[1]中, 基团 A 表示在侧链上具有基团 B、

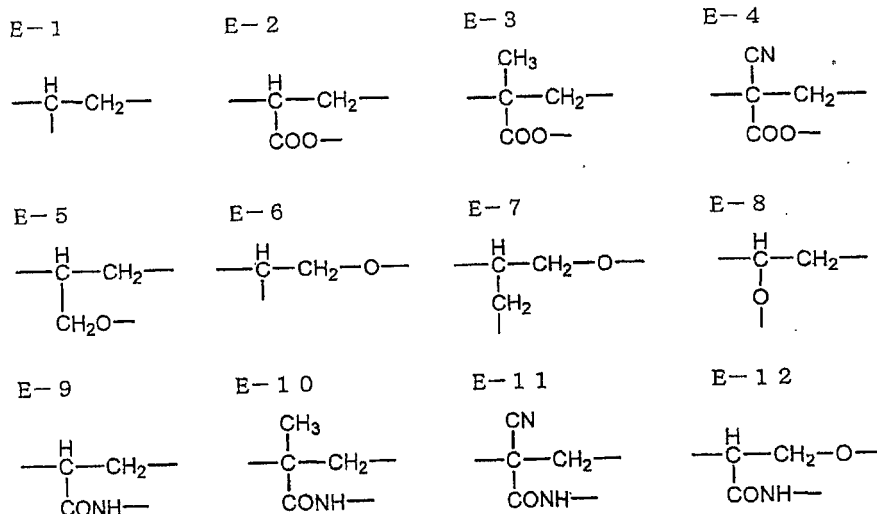
基团 C 的、可形成非共轭主链骨架的任意的 3 价有机残基。作为可形成基团 A 的非共轭主链骨架的 3 价基团，例如可举出用以下的通式[8]表示的基团。

通式[8]:



(式中, R^{31} 表示氢原子、甲基或 $-CN$, R^{32} 表示直接连接、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONH-$, n 表示 0 或 1。)

用通式[8]表示的 3 价的有机残基的例子表示在下述 E-1~E-12 中, 但是基团 A 不受此限制。



通式[1]的基团 B 表示从取代或者未取代的亚芳基, 以及取代或者未取代的亚杂芳基所组成的族群中选出的二个或其以上的基团共轭地结合形成的 2 价有机残基。能够构成基团 B 的一部分的上述未取代的亚芳基, 较佳的是碳原子数为 6~60 的单环或稠环的亚芳基, 更佳的是碳原子数为 6~40 的亚芳基, 最佳的是碳原子数为 6~30 的亚芳基。作为具体例子, 可举出亚苯基、萘二基、蒽二基、菲咯啉二基、芘二基、9,10-苯并菲二基、苯并菲咯啉二基、花二基、戊芬二基 (ペンタフェニレンジイル)、并五苯二基等。取代亚芳基,

例如为在这些亚芳基中具有取代基的基团。

另外，上述未取代亚杂芳基，较佳的是碳原子数 4~60 的单环或稠环的芳香族杂环基，更佳的是含有氮原子、氧原子或硫原子中的至少一个原子的碳原子数 4~60 的单环或稠环的芳香族杂环基，最佳的是碳原子数 4~30 的 5 元或者 6 元的芳香族杂环基。作为芳香族杂环基的具体例子，可举出吡咯二基、呋喃二基、噻吩二基、吡啶二基、哒嗪二基、嘧啶二基、吡嗪二基、喹啉二基、异喹啉二基、噌啉二基、喹唑啉二基、喹喔啉二基、酞嗪二基、喋啶二基、吡啶二基、吩嗪二基、菲咯啉二基等。取代亚杂芳基，例如可举出在这些亚芳基中具有取代基的基团。

作为上述亚芳基及亚杂芳基的取代基，可为卤素原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的硫代烷氧基、氰基、氨基、单或二取代的氨基、羟基、巯基、取代或者未取代的芳氧基、取代或者未取代的芳硫基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂芳基。另外，就取代基而言，邻接的取代基之间可形成取代或者未取代的环。像这样的邻接的取代基之间形成的环，例如可举出 5~7 元环的，可以含有氧原子、氮原子、硫原子等的脂肪族、碳环芳香族、杂环芳香族、杂环等。这些环还可在任意位置上进一步具有取代基。

在上述取代基中，作为取代或者未取代的烷基，可为甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、异辛基、硬脂基、三氯甲基、三氟甲基、环丙基、环己基、1,3-环己二烯基、2-环戊烯-1-基、2,4-环戊二烯-1-基(シクロペンタジエン-1-イリデニル)等。

作为取代或者未取代的烷氧基，可为甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、2-乙基己氧基、硬脂氧基、三氟甲氧基等。

作为取代或者未取代的硫烷氧基，可为甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基等。

另外，作为单或者二取代氨基，可为甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、双(乙酰氧甲基)氨

基、双(乙酰氧乙基)氨基、双(乙酰氧丙基)氨基、双(乙酰氧丁基)氨基、二苄基氨基等。

取代或者未取代的芳氧基,可为苯氧基、对叔丁基苯氧基、3-氟苯氧基等。

取代或者未取代的芳硫基,可为苯硫基、3-氟苯硫基等。

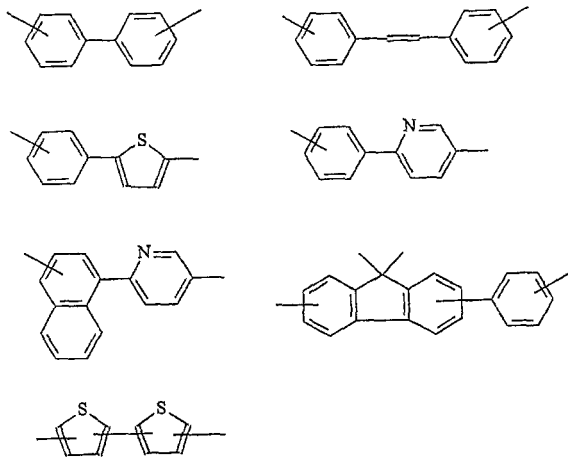
取代或者未取代的芳基具体的例子,例如可为苯基、联苯基(ビフェニル基)、苯并菲基、并四苯基、3-硝基苯基、4-甲基硫苯基、3,5-二氰基苯基、邻、间及对甲苯基、二甲苯基、邻、间及对异丙苯基、三甲苯基、戊搭烯基、茛基、萘基、蒽基、萹基、庚搭烯基、茈烯基、1,8-苯嵌萘基(フェナレニル基)、芴基、蒽基、蒽醌基、3-甲基蒽基、菲基、芘基、屈基、2-乙基-1-屈基、苝基、花基、6-氯-花基、戊芬基、并五苯基、并四苯基、己芬基、并六苯基、玉红省基、晕苯基、联三萘基、庚芬基、并七苯基、吡蒽基、卵苯基等。

取代或者未取代的杂芳基具体的例子,例如可为亚硫酰基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吲哚基、喹啉基、异喹啉基、酞嗪基、喹喔啉基、喹唑啉基、咔唑基、吡啶基、吩嗪基、糠基、异噻唑基、异恶唑基、呋咱基、吩恶嗪基、苯并噻唑基、苯并恶唑基、苯并咪唑基、2-甲基吡啶基、3-氰基吡啶基等。

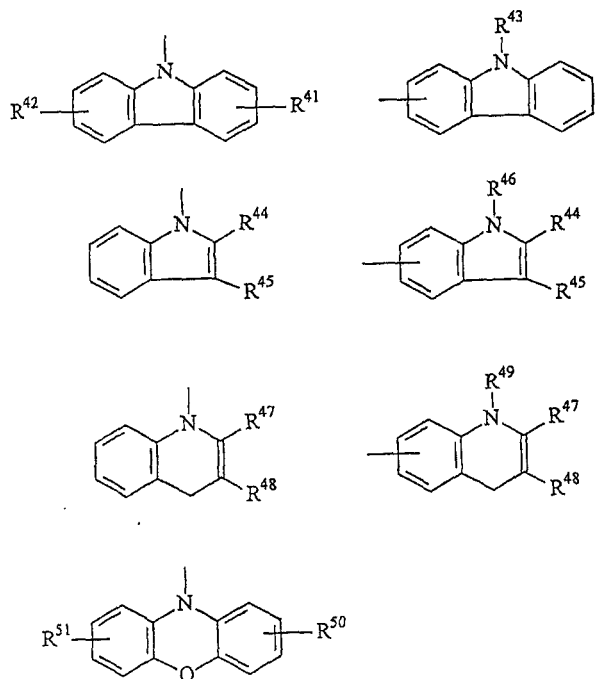
亚芳基及亚杂芳基的较佳的取代基是碳原子数1~20的烷基或烷氧基、苯基、氰基等。

基团B可以是由上述取代或者未取代的亚芳基及取代或者未取代的亚杂芳基所组成的族群中选出的二个或其以上的基团直接,或者例如通过亚乙烯基等共轭地连接形成的2价的有机残基。即,本发明的通式[1]的基团B是从取代或者未取代的亚芳基与取代或者未取代的亚杂芳基中选出的二个或其以上的基团直接结合而成的2价的基团,或者根据需要将上述亚芳基或者亚杂芳基通过亚乙烯基等相互结合而成的2价基团。上述亚芳基或者亚杂芳基具有取代基时,取代基之间也可成为一体形成新的环。以下列举几个例子说明,从取代或者未取代的亚芳基与取代或者未取代的亚杂芳基所组成族群中选出的二个或其以上的基团直接或者根据需要通过亚乙烯基连接形成的2价有机

残基的基本骨架。以下举例仅为方便详细说明本发明，本发明的基团 **B** 不限于下述例子或者下述基本骨架被取代基取代的基团。另外，作为亚乙烯基，例如有亚乙烯基、1-甲基亚乙烯基、1-乙基亚乙烯基等。



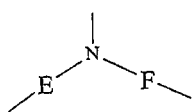
通式[1]的基团 **C** 是用上述通式[2]表示的基团，较佳的是用上述通式[3]表示的基团。作为通式[2] 及通式[3]的 $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{11} \sim R^{19}$ 的取代基，可举出与上述亚芳基或者亚杂芳基的取代基相同的基团。以下列出用通式[2]或通式[3]表示的较佳基团的具体例子，用通式[2] 或通式[3]表示的基团不受以下例子的限制。



上述式中, $R^{41} \sim R^{51}$ 是氢原子或取代基, 取代基表示与 $R^1 \sim R^7$ 及 $R^{11} \sim R^{19}$ 相同的基团。作为 $R^{41} \sim R^{51}$ 的取代基, 较佳的是甲基、乙基等的烷基, 甲氧基、乙氧基等的烷氧基, 二甲基氨基等的取代氨基与苯基等的芳基等。

另一方面, 在构成本发明的共聚物的具有氨基的单元中, 氨基存在于共聚物的主链或侧链上。该具有氨基的单元, 较佳的是在单元内具有以下述通式[4]表示的结构。

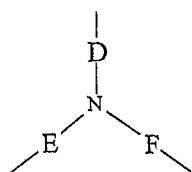
通式[4]:



(式中, E 及 F 分别独立地表示从取代或者未取代的亚芳基以及取代或者未取代的亚杂芳基所组成群组中选出的 2 价的有机残基、或从取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基以及取代或者未取代的亚乙烯基所组成的群组中选出的 2 个或其以上的基团结合形成的 2 价的有机残基。但是, 在选择取代或者未取代的亚乙烯基的情况下, 该亚乙烯基是在亚芳基和/或亚杂芳基之间的基团)。

另外, 更佳的是在单元内具有以下述通式[5]表示的结构。

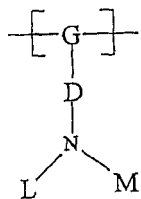
通式[5]:



(式中, D、E、F 分别独立地表示从取代或者未取代的亚芳基以及取代或者未取代的亚杂芳基所组成的族群中选出的 2 价的有机残基、或从取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基以及取代或者未取代的亚乙烯基所组成的族群中选出的 2 个或其以上的基团结合形成的 2 价的有机残基。但是, 在选择取代或者未取代的亚乙烯基的情况下, 该亚乙烯基是在亚芳基和/或亚杂芳基之间的基团)。

具有氨基的单元, 进而更佳的是用下述通式[6]表示的单元。

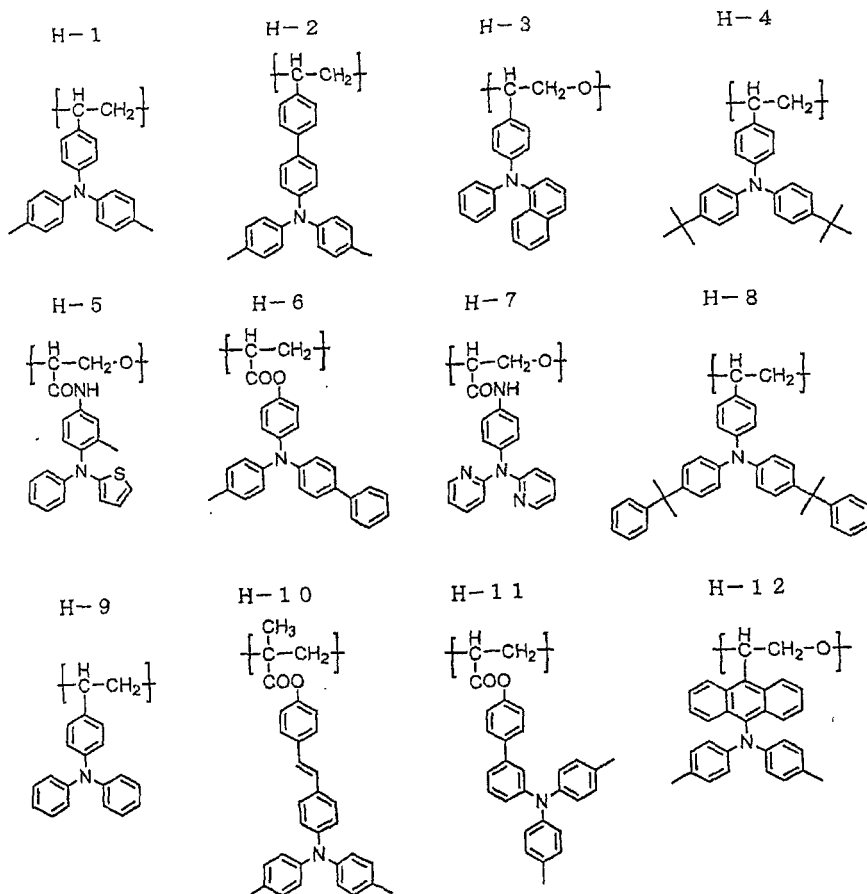
通式[6]:



(式中, D 表示如上述定义的基团, L 及 M 表示从取代或者未取代的芳基以及取代或者未取代的杂芳基所组成的族群中选出的 1 价的有机残基, G 表示非共轭的 3 价的有机残基)。

作为上述通式[6]的基团 G, 可例举出与上述通式[1]的基团 A 相同的例子。另外, 作为通式[4]~[6]中的基团 D、E、F 的取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基, 可为与通式[1]的基团 B 的取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基相同的基团。另外, 作为通式[6]的基团 L、M 的取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂芳基, 可为与通式[1]的基团 B 的取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂芳基相同的基团。另外, 作为基团 L 及 M 的芳基或者杂芳基的取代基, 也可选择取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂芳基、这些芳基或者杂芳基取代烷基等。另外, 作为通式[4]~[6]的基团 D、E、F 的亚乙烯基, 可举出亚乙烯基、1-甲基亚乙烯基、1-乙基亚乙烯基等。

作为用通式[6]表示的单元, 较佳的是以下表 1 中所示的 H-1~H-12 的单元。但是, 用通式[6]表示的单元, 不受以下所述限制。

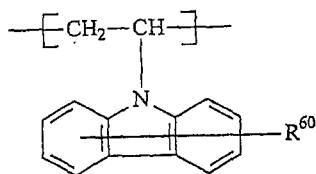


在本发明的共聚物中，用通式[1]表示的单元及具有氨基的单元作为构成共聚物的必需单元，通式[1]的单元和具有氨基的单元的共聚比，较佳的摩尔比为 0.1: 99.9~99.9: 0.1、更佳的是 5: 95~95: 5。具有这些单元的共聚物，进而也可以具有上述通式[7]表示的单元、来自 N-乙烯基吡啶或者 N-乙烯基吡啶衍生物的单元、来自苯乙烯或者苯乙烯衍生物的单元、来自（甲基）丙烯酸或者其衍生物的单元、来自马来酸或者其衍生物的单元和/或来自有机酸乙烯酯的单元等作为共聚单元。通式[7]的单元的比例，通常在共聚物中占 90 摩尔%或其以下，例如 5~70 摩尔%左右。另外，来自 N-乙烯基吡啶或者 N-乙烯基吡啶衍生物的单元，在共聚物中占 90 摩尔%或其以下、较佳 70 摩尔%或其以下，例如 5~60 摩尔%左右。进一步来说，来自苯乙烯或者苯乙烯衍生物的单元、来自（甲基）丙烯酸或者其衍生物的单元、来自马来酸或者其衍生物的单元及来自有机酸乙烯酯的单元在共聚物中的共聚比例，可以为实现本发明的目的的范围内的适宜的值，通常为 50 摩尔%或其以下，例如 1~40 摩尔%左右。

作为来自 N-乙烯基吡啶或者 N-乙烯基吡啶衍生物的单元，例如可为

用如下通式[9]表示的单元。

通式[9]:

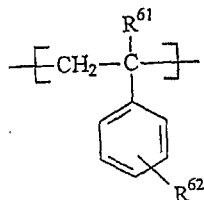


(式中, R^{60} 表示 1 个或其以上的取代基, 存在多个取代基时, 可以相同或者不同, 表示氢原子, 取代或未取代的烷基、烷氧基、氨基、芳基或杂芳基。)

作为 N-乙烯基咪唑或者其衍生物, 较佳的是 N-乙烯基咪唑、N-乙烯基-3, 6-二甲基咪唑、N-乙烯基-3, 6-二乙基咪唑、N-乙烯基-3, 6-二苯基咪唑、N-乙烯基-3-甲基咪唑、N-乙烯基-3-乙基咪唑、N-乙烯基-3-苯基咪唑等。

作为来自苯乙烯或者苯乙烯衍生物的单元, 例如可为用以下通式[10]表示的单元。

通式[10]:

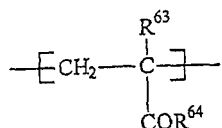


(式中, R^{61} 表示氢原子或者甲基、 R^{62} 表示 1 个或其以上的取代基, 存在多个取代基时, 可以相同也可以不同, 表示取代或者未取代的烷基、烷氧基或者芳基)。

作为苯乙烯或者其衍生物, 可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及苯乙烯的烷基取代体, 例如, 甲基、乙基、正丁基、叔丁基取代体等。

来自(甲基)丙烯酸或者其衍生物的单元, 可以为用如下通式[11]表示的单元。

通式[11]:

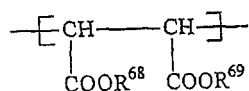


(式中, R^{63} 表示氢原子或者甲基, R^{64} 表示 $-\text{OR}^{65}$ 或者 $-\text{NR}^{66}$ R^{67} ; R^{65} 、 R^{66} 及 R^{67} 表示氢原子、取代或者未取代的烷基或者芳基, R^{66} 及 R^{67} 可以相同或者不同)。

(甲基)丙烯酸或者其衍生物, 可以为例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺, 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺的 N-烷基或者芳基的取代体或者 N, N-烷基或者芳基取代体。

来自马来酸或者其衍生物的单元可以为用以下通式[12]表示的单元。

通式[12]:

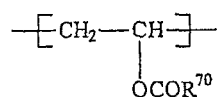


(式中, R^{68} 及 R^{69} 可以相同或者不同, 表示氢原子、取代或者未取代的烷基或者芳基)。

作为马来酸或者其衍生物可以为马来酸、马来酸一甲酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二苯酯等。

来自有机酸乙烯基酯的单元可以为用以下通式[13]表示的单元。

通式[13]:



(式中, R^{70} 表示取代或者未取代的烷基或者芳基)。

作为有机酸乙烯基酯, 较佳的是醋酸乙烯酯。

此外, 上述通式[9]~[12]的 R^{62} 、 R^{64} 及 R^{70} 的取代或者未取代的烷基或者芳基的取代基可以为, 与在通式[1]的基团 B 中作为亚芳基或者亚杂芳基的取代基所记载的基团相同的基团。

在通式[7]中, 基团 J 表示可以形成侧链具有基团 K 及恶唑基的非共轭骨

架的任意的 3 价有机残基，但是，作为基团 J 的 3 价有机残基的例子可以为与通式[1]的基团 A、通式[6]的基团 G 相同的基团。另外，通式[1]的基团 A、通式[6]的基团 G 及通式[7]的基团 J 可以相同或者不同。通式[7]的基团 K 表示直接连接、取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基、或者这些基团和亚乙烯基组合构成的 2 价有机残基。作为构成基团 K 的取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基可以为与在通式[1]的基团 B 中取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的杂芳基相同基团。进一步来说，对于亚乙烯基也可以为与通式[4]~[6]中说明的相同的基团。另外，作为通式[7]的 R^{21} 的取代基可以为与通式[1]中的取代或者未取代的亚芳基、取代或者未取代的亚杂芳基的取代基说明中相同的基团。

在本发明的有机电致发光元件用材料中使用的上述各个聚合物是由单元的对应该单体聚合而得到的。形成共聚物时的非共轭主链骨架单体的聚合方式，可以使用任何适合的方法，例如，进行自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合等的乙烯基聚合、缩聚、开环聚合、各种聚合反应得到共聚物，对于聚合方法没有特别的限制，但是在本发明中较佳的是通过乙烯基聚合形成共聚物。

采用乙烯基聚合，通过一般自由基聚合法形成共聚物时，作为聚合催化剂可以使用偶氮二异丁腈（AIBN）等的偶氮化合物、过氧化苯甲酰（BPO）等的过氧化物、二硫化四乙基秋兰姆等的二硫代氨基甲酸酯衍生物等的众所皆知的自由基聚合引发剂。进一步来说，采用活性自由基聚合法时，可以利用 2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶-N-氧化物（TEMPO）等的 N-氧自由基和上述的自由基聚合引发剂组合而成的催化剂系的活性聚合法、原子转移聚合等的活性聚合法。作为自由基聚合催化剂的使用比例，相对于单体 1 摩尔是 1~0.00001 摩尔。作为自由基聚合法使用的聚合溶剂，可以使用二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等的胺系溶剂，苯、甲苯、二甲苯、己烷、环己烷等的烃系溶剂， γ -丁内酯、乳酸乙酯等的酯系溶剂，环己基二苯甲酮、环己酮、2-乙基戊酮、乙基异戊基酮等的酮系溶剂，四氢呋喃等的环状醚和二甘醇二甲基醚等的脂肪族醚类溶剂，反应温度例如是 0~200℃，反应时间例如是 0.5~72 小时。

通常用阴离子聚合法时，聚合催化剂可使用萘基钠等的醇烯催化剂，甲

基锂、乙基锂、丁基锂等的烷基锂，苯基锂等的芳基锂，二乙基锌等的烷基锌，锂烷基镁、锂烷基钡等的酸根型配合物等的碱金属、碱土类金属等的金属形成的有机金属化合物等。另外，用活性阴离子聚合法时，使用丁基锂作为催化剂进行聚合即可，阴离子聚合催化剂的使用比例对于单体 1 摩尔是 0.1~0.00001 摩尔。作为聚合溶剂，可以使用苯、甲苯、己烷、庚烷、环己烷等的烃、四氢呋喃、二恶烷等的醚类化合物。反应温度例如是 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，其反应时间例如是 5 分钟~24 小时。

通常用阳离子聚合法时，使用三氟硼酸盐、四氯化锡等的路易斯酸，硫酸、盐酸等的无机酸，阳离子交换树脂作为聚合催化剂即可。另外，用活性阳离子聚合法时，作为催化剂使用 HI、HI-ZnI₂ 等即可。阳离子催化剂的使用比例，相对于单体 1 摩尔是 0.01~0.00001 摩尔。在阳离子聚合法中，作为聚合溶剂可以使用以二氯甲烷、氯苯等为代表的卤代烃类，二丁基醚、二苯基醚、二恶烷、四氢呋喃等的环状醚类，乙腈、硝基苯等的高极性溶剂。另外，反应温度例如是 $-150^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，其反应时间例如是 0.01~12 小时。

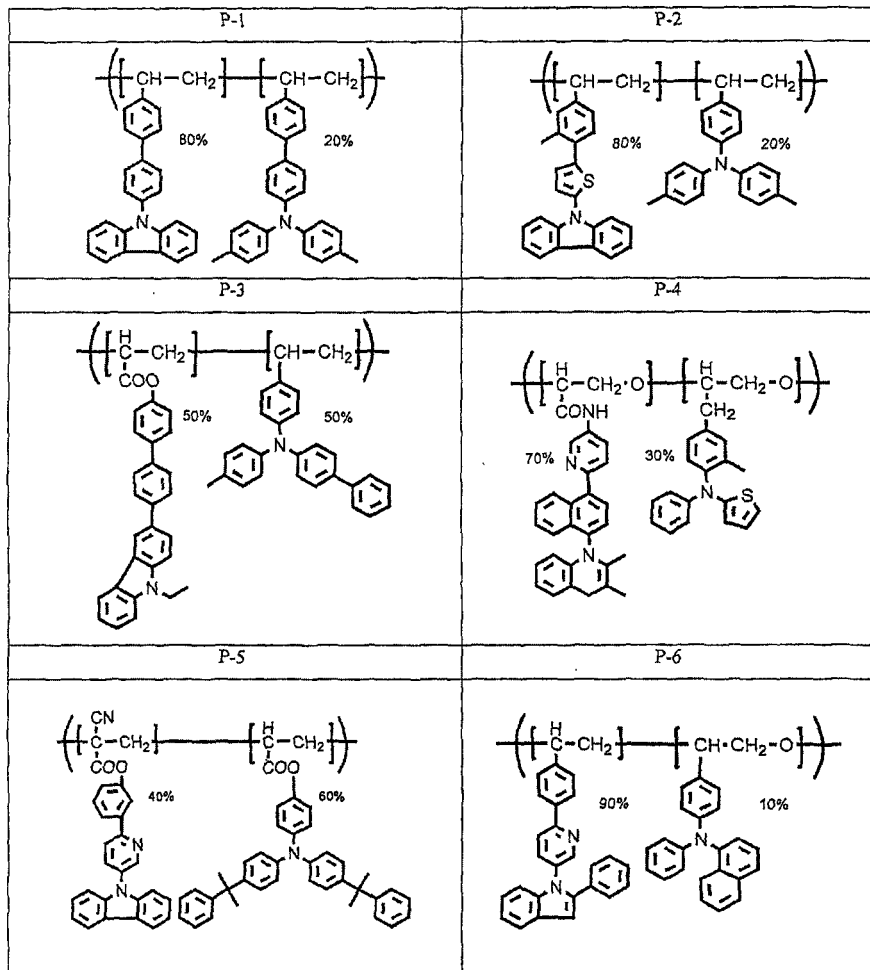
另外，通式[1]的由基团 B、C 构成的一价有机残基、含有氨基的有机残基（具有氨基的单元的氨基位于侧链上），通式[7]的由基团 K 及恶唑基构成的一价有机残基等，也可以不在非共轭主链骨架单体的阶段导入，而在非共轭主链骨架形成后导入·改性。

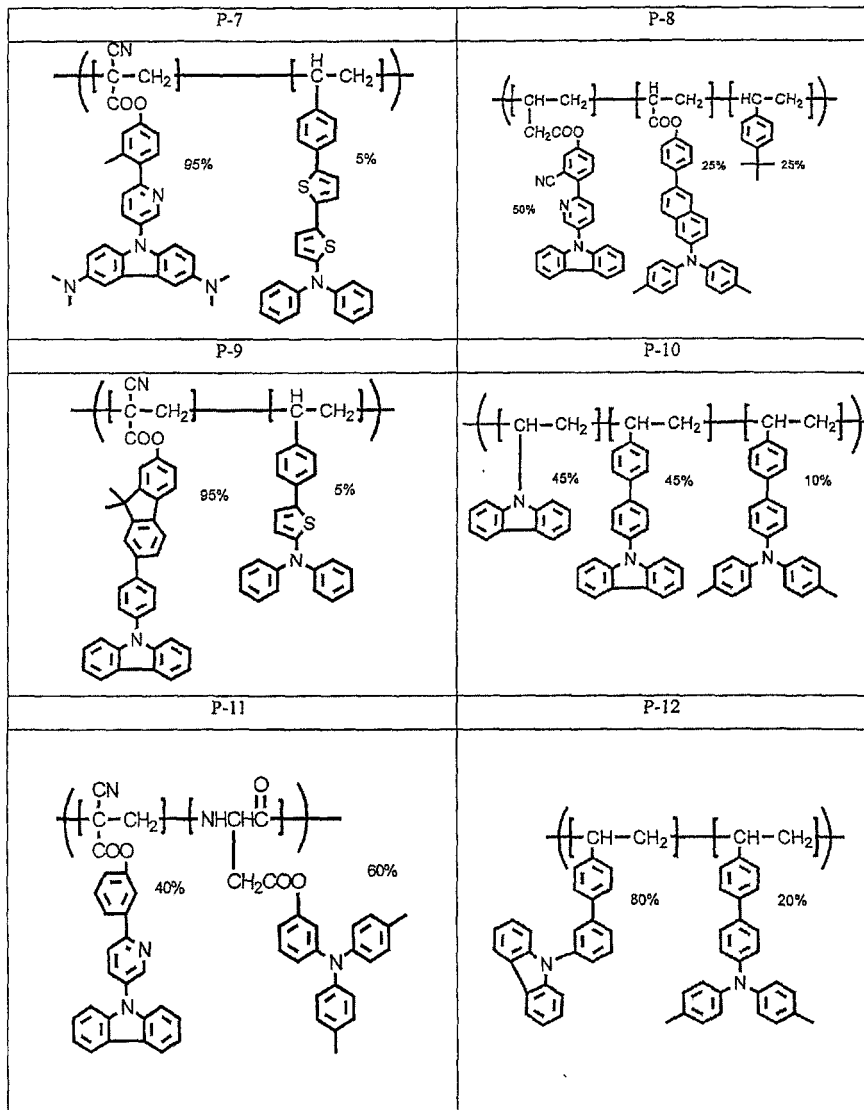
此外，本发明的用通式[1]表示的单元和具有氨基单元的共聚物，可以是无规、嵌段或者接枝共聚物，也可以是具有这些中间结构的高分子，例如是具有嵌段性的无规聚合物。或者这些单元一起作为共聚单元导入到共聚物中。含有通式[7]表示的单元，来自 N-乙烯基吡啶或者其衍生物、苯乙烯及其衍生物、丙烯酸及其衍生物、马来酸及其衍生物、有机酸乙烯酯等的单元的共聚物可以是无规、嵌段或者接枝共聚物，也可以是具有这些中间结构的高分子，例如是具有嵌段性的无规聚合物。

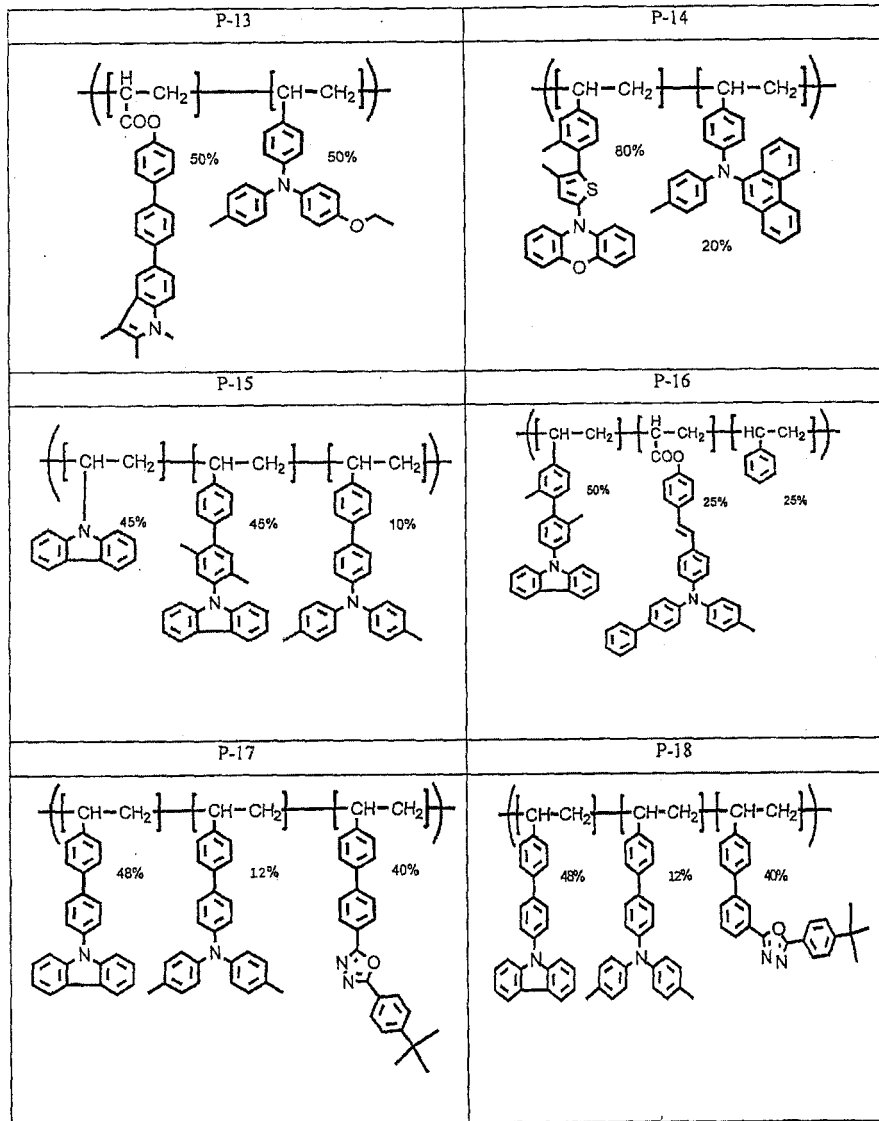
本发明的作为有机电致发光元件用材料的共聚物，考虑到材料的耐热性、薄膜状态的稳定性时，较佳的是，使用凝胶渗透色谱（GPC）测定法以聚苯乙烯换算所得的重均分子量是 1,000~1,000,000，更佳的是 3,000~500,000。但是，作为本发明的有机电致发光元件用材料使用的共聚物的重均分子量不

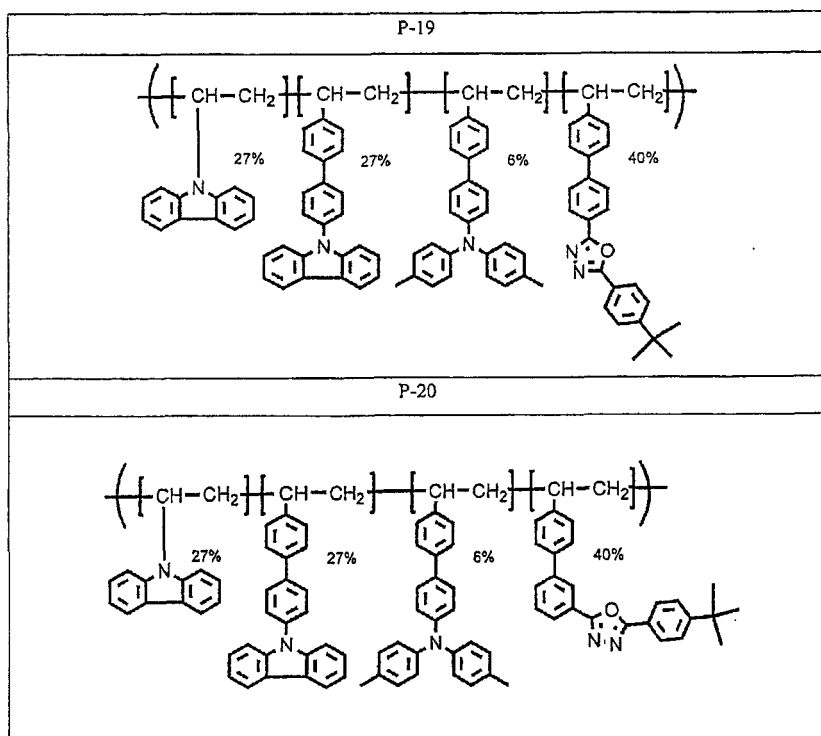
限于上述的例子。

构成共聚物的单元及用这些单元得到的共聚物的结构例具体地示于表 1 中，但是作为本发明的有机电致发光元件用材料使用的共聚物，不限于以下的具体例。表 1 只是表示了各个单元单体的结构，不是用以表示其聚合形式。另外，表中的%为重量%。









本发明的由通式[1]的单元及具有氨基的单元构成的共聚物的发光性、空穴传输性优良。另外，该共聚物中，进而含有来自 N-乙烯基咔唑或者其衍生物、苯乙烯及其衍生物、丙烯酸及其衍生物、马来酸及其衍生物、有机酸乙烯酯等单元作为共聚单元的共聚物也具有同样的特性。因此，这些共聚物可有效地作为有机电致发光元件的空穴传输性发光材料使用。当然，也可有效作为有机电致发光元件的空穴传输材料使用。另外，作为共聚单元使用的来自苯乙烯及其衍生物、丙烯酸及其衍生物、马来酸及其衍生物、有机酸乙烯酯等单元，为了改善共聚物的物性，例如改善制膜性等，进而，除此之外，将 N-乙烯基咔唑或者其衍生物导入共聚物中来调整、提高空穴传输性等。另外，作为共聚单元，含有通式[7]的单元的共聚物也赋予电子传输性。因此，含有通式[7]的单元的共聚物可以任意用作为有机电致发光元件的发光材料、空穴传输材料或电子传输材料。

本发明的共聚物可单独地用作为有机电致发光元件用材料，也可与其它有机材料或无机材料并用作为有机电致发光元件用材料使用。与本发明的共聚物并用的有机材料可以是低分子有机材料，也可以是高分子有机材料。

另外，也可与其它的高分子有机材料叠层涂布使用。进而，也可与低分子化合物混合、或叠层使用。此时，低分子化合物也可与聚合物粘合剂混合而进行涂布，也可用真空蒸镀、溅射等方法叠层。

以下，将具体地说明本发明的有机电致发光元件用材料及使用它的本发明的有机电致发光元件，但本发明的有机电致发光元件用材料及有机电致发光元件不因此而受限制。

有机电致发光元件是在阳极和阴极间形成一层或者多层的有机薄膜的元件。单层型，系在阳极和阴极间设置发光层。发光层含有发光材料，除此之外，为了将从阳极注入的空穴或者从阴极注入的电子传输到发光材料，也可含有空穴传输材料或者电子传输材料。多层型，通过“阳极/空穴注入区域/发光层/阴极”、“阳极/发光层/电子注入区域/阴极”、“阳极/空穴注入区域/发光层/电子注入区域/阴极”的多层结构叠层成有机电致发光元件。进一步，为了改善发光元件的耐压性、层间的密着性等，已知在这些层间可形成辅助层。本发明的有机电致发光元件也可以具有这类以往已知的任一层结构。具有该各层的有机电致发光元件，通常以下述方法形成。首先，在透明基板上设置阳极层，在该阳极层上根据需要设置空穴注入区域，在该空穴区域上设置发光层。进而，在该发光层上根据需要设置电子注入区域，进而设置阴极层。然后，阳极层及阴极层与直流电源连接。另外，在上述例子中，在基板上首先从形成阳极层开始进行层的形成，但也可首先将阴极层形成在基板上。另外，空穴注入区域、发光层、电子注入区域也可分别通过二层或其以上的层结构来形成。此时，在空穴注入区域的情况下，将从电极注入空穴的层称为空穴注入层，将从空穴注入层接受空穴并传输到发光层的层称为空穴传输层。同理，在电子注入区域的情况下，将从电极注入电子的层称为电子注入层，将从电子注入层接受电子并传输到发光层的称为电子传输层。该各层可根据材料的能级、耐热性、有机层或者金属电极的密着性等的各因素选择使用。

作为透明基板，可使用玻璃基板、透明树脂基板、石英玻璃基板等。作为用于有机电致发光元件的阳极的导电性物质，较佳的是具有比 4.0eV 大的功函数的材料，可为碳、铝、钒、铁、钴、镍、钨、银、金、白金、钯等以及它们的合金，在 ITO 基板、NESA 基板中所使用的氧化锡、氧化铟等的氧

化金属，进而聚硫酚或聚吡咯等有机导电性树脂。另外，作为阴极使用的导电性物质，较佳的是具有比 4.0eV 小的功函数的材料，可使用镁、钡、钙、铯、铝、锡、铅、钛、钇、锂、铷、锰等以及它们的合金，用于阳极及阴极的导电性物质不限于这些。阳极及阴极也可根据需要形成二层或其以上的层结构。

构成本发明的有机电致发光元件用材料的聚合物，如上所述，发光性、空穴传输性较佳。另外，具有通式[7]的单元时，电子传输性也较佳。因此，可作为发光材料、空穴传输材料、电子传输材料使用，虽然其可作为构成发光层、空穴注入区域、电子注入区域的材料使用，特佳的是作为发光层的材料使用。

本发明的聚合物可以单独使用，也可以在同一层中与其它发光材料、空穴或者电子传输性化合物混合使用。作为该发光材料，具有由一重态激子发光的材料、由三重态激子发光的材料，以及由该两者发光的材料。在本发明的有机电致发光元件用材料中可使用这些发光材料中的任意 1 种。作为可与本发明的共聚物一起用于发光层的发光材料或掺杂剂材料，可为聚烷基苄基衍生物及聚亚苯基衍生物、聚苯撑乙烯（ポリフェニレンビニレン）衍生物、聚噻吩衍生物或其它的发光性高分子。另外，还有葱、萘、菲、芘、丁芬、晕苯、屈基、萤光素、花、酞并花、萘并花、花酮、酞并花酮、萘并花酮、联苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、恶二唑、醛连氮、联苯并恶唑啉、双苯乙烯基、吡嗪、环戊二烯、喹啉金属配合物、氨基喹啉金属配合物、苯并喹啉金属配合物、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基葱、二氨基咪唑、吡喃、硫吡喃、聚甲炔、份菁、咪唑螯合氧化物、喹吡酮、红荧烯及色素激光用或增敏用的萤光色素等，发光材料不限于这些例子。

作为可与本发明的共聚物一起用于发光层的发光材料或掺杂剂材料，特佳的是可由三重态激子发光的发光材料。作为可由三重态激子发光的发光材料，有三重态激子发光性的金属配合物，已知有铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ （Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium(III) with 2-Phenylpyridine, 三(邻-(2-苯基吡啶))铱(III)配合物)等。使用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的绿色发光元件，可达到 8% 的外部量子产率，超过以往的有机电致发光元件的极限外部量子产率 5%

(Applied Physics Letters 75, 4 (1999))。此外, Ir 配位化合物、金属配位聚卟啉化合物可与本发明的共聚物一起使用, 但不限于这些。

发光层根据需要进而也可以使用空穴传输材料或电子传输材料。有机电致发光元件, 通过多层结构可防止骤冷引起的亮度或寿命降低。根据需要, 可将发光材料、掺杂剂材料、空穴传输材料和电子传输材料组合使用。另外, 用掺杂剂材料可提高发光亮度和发光效率, 得到红色或蓝色的发光。

在发光层中, 与本发明的共聚物一起使用的或者形成空穴传输层时使用的空穴传输材料, 只要是具有传输空穴的能力, 具有从阳极注入空穴效果、对发光层或发光材料具有优良的空穴注入效果, 防止在发光层生成的激子向电子注入区域或电子传输材料移动, 且薄膜形成能力优良的化合物, 都可以使用。具体地可举出 PEDOT (商品名: 拜耳公司, 聚(3, 4-亚乙基二氧)-2, 5-噻吩和聚苯乙烯磺酸的配合物)、酞花青衍生物、萘花青衍生物、聚菲啉衍生物、恶唑、恶二唑、三唑、咪唑、咪唑啉酮、咪唑硫酮、吡唑啉、吡唑啉酮、四氢咪唑、脞、戊基脞、聚芳基链烷、芪、丁二烯、联苯胺型三苯基胺、苯乙烯胺型三苯基胺、二胺型三苯基胺等和它们的衍生物以及聚乙烯基吡啶、聚硅烷、导电性高分子等的高分子材料等。本发明的有机电致发光元件所使用的空穴传输材料不限于这些。

另外, 在发光层中, 与本发明的共聚物一起使用的或者形成电子传输层时使用的电子传输材料, 只要是具有传输电子的能力, 具有从阴极注入空穴效果、对于发光层或发光材料具有优良的空穴注入效果, 防止在发光层生成的激子向空穴注入区域移动, 且是薄膜形成能力优良的化合物, 任何 1 种都可以。具体地可举出例如芴酮、蒽醌二甲烷、联对苯醌、噻喃二氧、恶唑、恶二唑、三唑、咪唑、茚四羧酸、亚芴基甲烷、蒽醌二甲烷、蒽酮等和它们的衍生物等。本发明的有机电致发光元件使用的电子传输材料不限于这些。另外, 通过在空穴传输材料中添加受电子物质, 在电子传输材料中添加给电子性物质也可增加其灵敏度。

本发明的共聚物, 由于玻璃化转变温度和熔点高, 所以对于电致发光时的有机层中、有机层间或者有机层和金属电极间产生的焦耳热的耐性(耐热性)提高, 作为有机电致发光元件材料使用时, 显示出高发光亮度, 另外也

会有利于长时间发光。

作为本发明的有机电致发光元件用材料的成膜方法，没有特别限制，例如可使用由粉末状态进行的真空蒸镀法、在溶剂中溶解后进行涂布的方法（例如油墨喷射法、喷射法、印刷法、旋转喷涂法、流延法、浸渍法、棒涂法、辊涂法等）等。可是，从元件制造工序的简化、加工性、大面积化的观点来看，较佳的是涂布方式。作为以涂布方式制膜时所用的溶剂，可以是二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿等的有机卤素系溶剂，四氢呋喃、1,4-二恶唑烷等的醚系溶剂，甲苯、二甲苯等的芳香族烃系溶剂，二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等的酰胺系溶剂，醋酸乙酯、醋酸丁酯等的酯系溶剂或它们的混合溶剂。根据高分子的结构、分子量而不同，使用通常溶剂的0.01~10重量%，优选0.1~5重量%的溶解溶液来制膜。另外，对于空穴注入区域、发光层、电子注入区域的各膜厚没有特别限制，通常在1~1000nm的范围之内选择。

使用本发明的有机电致发光元件用材料的有机电致发光元件，可作为壁挂电视等的平板显示器和平面发光体，应用在复印机或打印机等的光源、液晶显示器或仪器类等的光源、显示板、标识灯等方面，具有很大的工业价值。

附图说明

- 图 1 是表示化合物 1 的红外线吸收谱图；
- 图 2 是表示化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图；
- 图 3 是表示化合物 2 的红外线吸收谱图；
- 图 4 是表示化合物 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图；
- 图 5 是表示化合物 3 的红外线吸收谱图；
- 图 6 是表示化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图；
- 图 7 是表示共聚物 P-1 的红外线吸收谱图；
- 图 8 是表示共聚物 P-10 的红外线吸收谱图；
- 图 9 是表示化合物 5 的红外线吸收谱图；
- 图 10 是表示化合物 5 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图；
- 图 11 是表示共聚物 P-12 的红外线吸收谱图；
- 图 12 是表示共聚物 P-15 的红外线吸收谱图；
- 图 13 是表示化合物 7 的红外线吸收谱图；

图 14 是表示化合物 7 的 ^1H -NMR 谱图；

图 15 是表示共聚物 P-17 的红外线吸收谱图；

图 16 是表示化合物 8 的红外线吸收谱图；

图 17 是表示化合物 8 的 ^1H -NMR 谱图；

图 18 是表示共聚物 P-20 的红外线吸收谱图。

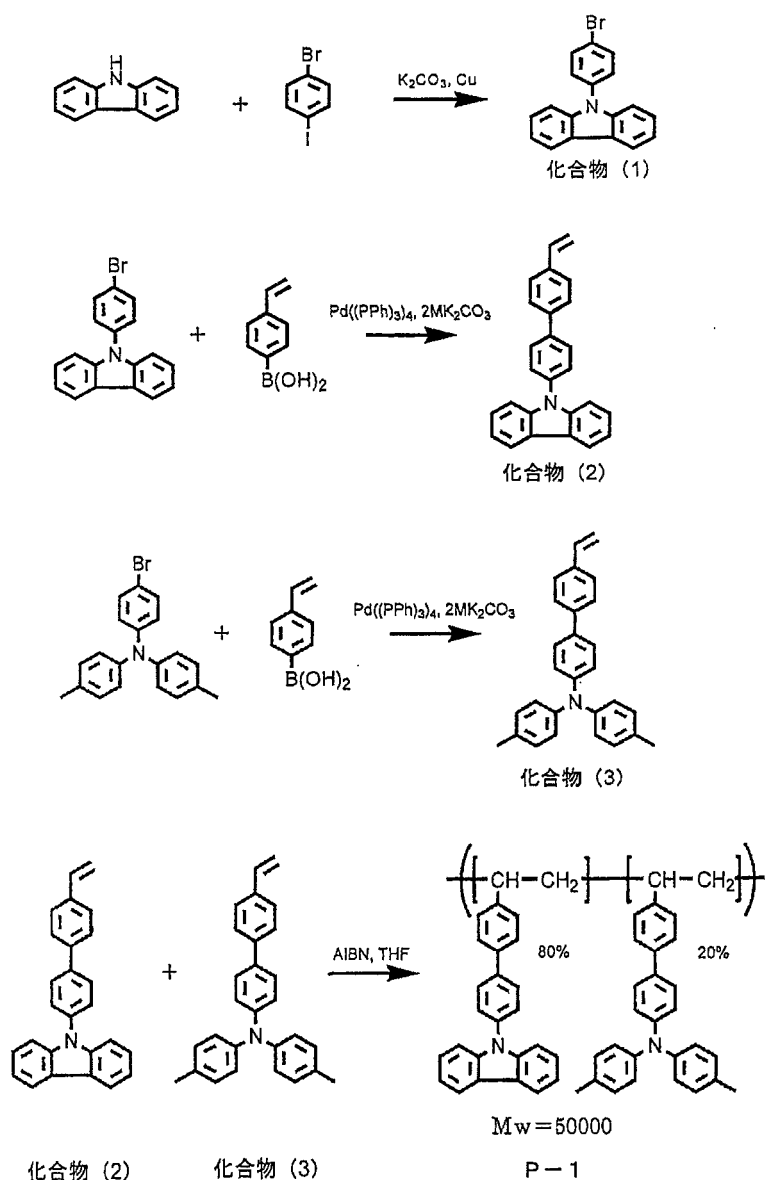
具体实施方式

以下利用制造例、实施例等具体地说明本发明的有机电致发光元件用材料以及使用其的有机电致发光元件，但本发明不受其限制。

另外，在以下的制造例、实施例、比较例的说明中，份表示重量份，%表示重量%。另外，在以下的制造例中，红外线吸收谱（IR）是用帕金埃尔玛（パーキンエルマー）公司制的 Spectrum One Ver. A 傅立叶转换红外线分光分析装置测定的。另外，NMR 谱是用日本电子公司制的 GSX270 FT-NMR 分析装置测定的。进而，GPC 分析是用东曹公司（東ソー社）制的 GPC-8020（柱：TSKgel Multipore-H）测定的。

制造例：共聚物 P-1 的合成方法

按照以下的反应流程进行共聚物 P-1 的合成。



化合物 (1) 的合成

在干燥氮气流下，加入对溴碘苯 15.4g (54.4mmol)、咪唑 10.0g (59.8mmol)、Cu 粉末 0.3g、 K_2CO_3 7.9g (57.0mmol) 和溶剂 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮 (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone) 100ml，在 $190^\circ C$ 下搅拌 18 小时。将反应液注入到 700ml 水中，过滤析出物后，在 $70^\circ C$ 下干燥得到粗生成物。用硅胶柱色谱仪分离精制该粗生成物得到化合物 (1)。产率是 55%。

该化合物 (1) 的结构是藉由元素分析、质谱分析、红外线吸收谱、NMR 谱等来确定的。化合物 (1) 的红外线吸收谱示于图 1、 1H -NMR 谱示于图 2。

化合物 2 的合成

四口烧瓶上安装有冷却管，在化合物(1) 2.5g (7.8mmol)、4-乙烯基苯基硼酸(4-ビニルフェニルボロニックアシッド)1.72g (11.6mmol) 中加入四氢呋喃(THF) 30ml 搅拌。向其中加入 2M K_2CO_3 aq 30ml。加入四(三苯基磷)钯(0) ($Pd(PPh_3)_4$) 200mg (174 μ mol) 及 THF 10ml, 80°C 下回流 24 小时。通过柱色谱及甲醇再沉淀进行精制，得到化合物(2)。产率是 62%。

该化合物(2) 结构是藉由元素分析、质谱分析、红外线吸收谱、NMR 谱等来确定的。化合物(2) 的红外线吸收谱示于图 3、 1H -NMR 谱示于图 4。

化合物 3 的合成

四口烧瓶上安装有冷却管，在 4-溴-N,N-二甲苯胺 6.79g (19.27mmol)、4-乙烯基苯基硼酸 3.0g (20.7mmol) 中加入四氢呋喃(THF) 50ml 搅拌。向其中加入 2M K_2CO_3 aq 50ml。加入四(三苯基磷)钯(0) ($Pd(PPh_3)_4$) 351mg (304 μ mol) 及 THF 10ml, 80°C 下回流 24 小时。通过柱色谱及甲醇再沉淀进行精制，得到化合物(3)。产率是 65%。

该化合物(3) 结构是藉由元素分析、质谱分析、红外线吸收谱、NMR 谱等来确定的。化合物(3) 的红外线吸收谱示于图 5、 1H -NMR 谱示于图 6。

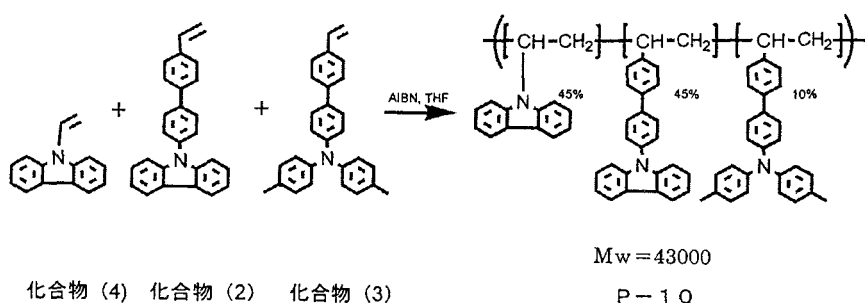
共聚物 P-1 的合成

在希莱克(シュレンク) 型烧瓶中分别加入化合物(2) 0.8g 及化合物(3) 0.2g, 进行多次的真空脱气操作。向其中加入偶氮二异丁腈 0.02g、THF 2.7ml, 70°C 下搅拌 9 小时。反应液带有粘度。通过甲醇再沉淀进行精制。产率是 90%。

得到的白色粉末进行元素分析、红外线吸收谱、NMR 谱等的结果，可以判断是具有上述结构的共聚物 P-1 (共聚比 80: 20)。GPC 分析的结果，共聚物 P-1 的重均分子量 (M_w) 是 50,000。共聚物 P-1 的红外吸收谱示于图 7。

制造例 2: 共聚物 P-10 的合成

共聚物 P-10 的合成按照以下的反应式进行。

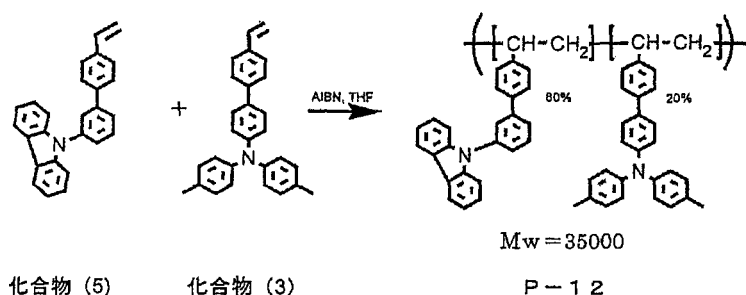


在希莱克型烧瓶中分别加入化合物(4) 0.34g、化合物(2) 0.45g、化合物(3) 0.1g, 进行多次的真空脱气。向其中加入偶氮二异丁腈 0.02g、THF 2.7ml, 70°C下搅拌 9 小时。反应液带有粘度。通过甲醇再沉淀进行精制。产率是 90%。

得到的白色粉末进行元素分析、红外线吸收谱、NMR 谱等的结果, 可以判断是具有上述结构的共聚物 P-10 (共聚比 45: 45: 10)。GPC 分析的结果, 共聚物 P-10 的重均分子量 (Mw) 是 43,000。共聚物 P-10 的红外吸收谱示于图 8。

制造例 3: 共聚物 P-12 的合成

共聚物 P-12 的合成按照以下的反应式进行。

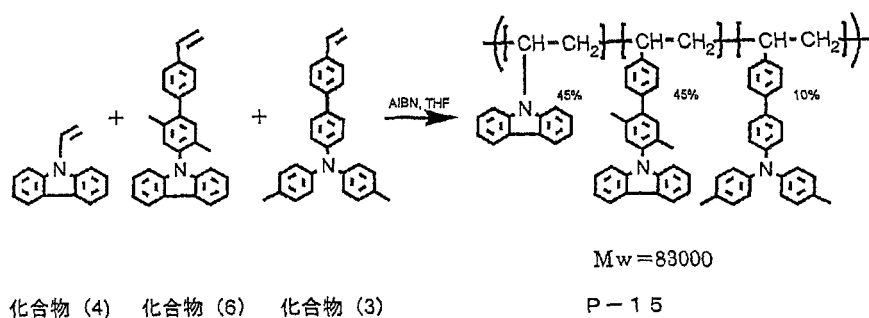


在希莱克型烧瓶中分别加入化合物(5) 0.80g、化合物(3) 0.20g, 进行多次的真空脱气。向其中加入偶氮二异丁腈 0.02g、THF 2.7ml, 70°C下搅拌 9 小时。反应液带有粘度。通过甲醇再沉淀进行精制。产率是 90%。

得到的白色粉末进行元素分析、红外线吸收谱、NMR 谱等的结果, 可以判断是具有上述结构的共聚物 P-12 (共聚比 80: 20)。GPC 分析的结果, 共聚物 P-12 的重均分子量 (Mw) 是 35,000。化合物(5) 的红外吸收谱示于图 9、¹H-NMR 谱示于图 10。另外, 共聚物 P-12 的红外吸收谱示于图 11。

制造例 4: 共聚物 P-15 的合成

共聚物 P-15 的合成按照以下的反应式进行。

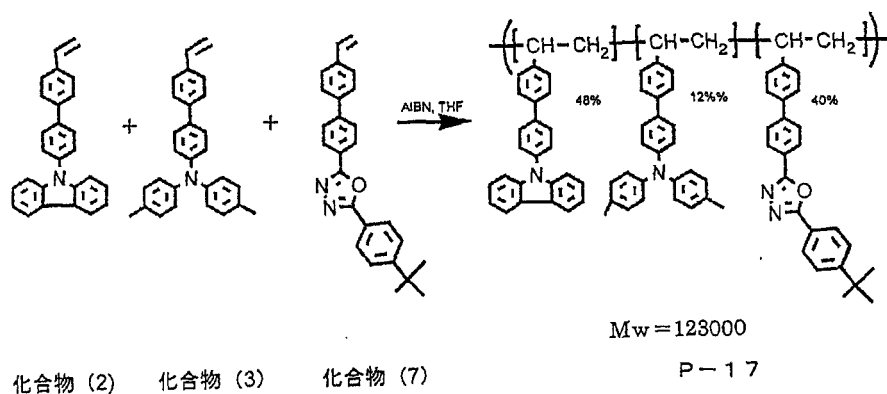


在希莱克型烧瓶中分别加入化合物(4) 0.45g、化合物(6) 0.45g 及化合物(3) 0.1g, 进行多次的真空脱气。向其中加入偶氮二异丁腈 0.02g、THF 2.7ml, 70℃下搅拌 9 小时。反应液带有粘度。通过甲醇再沉淀进行精制。产率是 90%。

得到的白色粉末进行元素分析、红外线吸收谱、NMR 谱等的结果, 可以判断是具有上述结构的共聚物 P-15 (共聚比 45: 45: 10)。GPC 分析的结果, 共聚物 P-15 的重均分子量 (Mw) 是 83,000。共聚物 P-15 的红外吸收谱示于图 12。

制造例 5: 共聚物 P-17 的合成

共聚物 P-17 的合成按照以下的反应式进行。



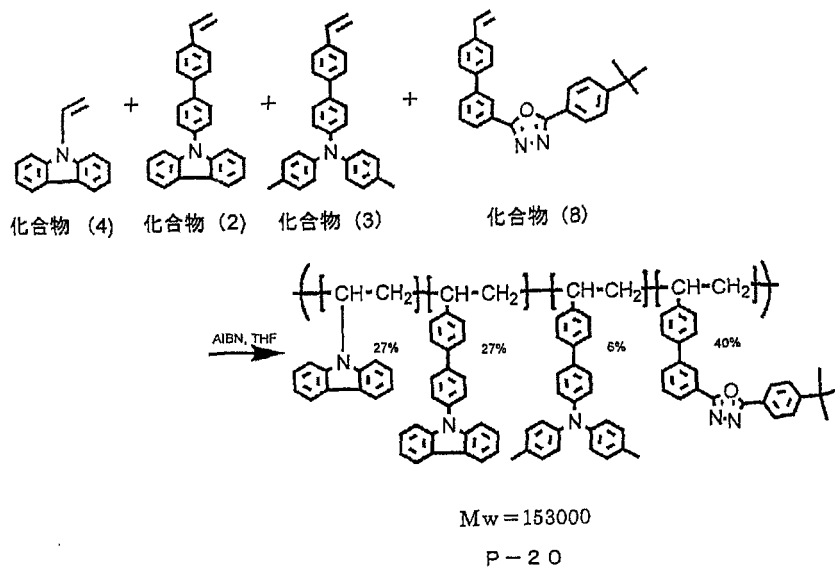
在希莱克型烧瓶中分别加入化合物(2) 0.48g、化合物(3) 0.12g 及化合物(7) 0.40g, 进行多次的真空脱气。向其中加入偶氮二异丁腈 0.02g、THF 2.7ml, 70℃下搅拌 9 小时。反应液带有粘度。通过甲醇再沉淀进行精制。产率是 90%。

得到的白色粉末进行元素分析、红外线吸收谱、NMR 谱等的结果, 可以

判断是具有上述结构的共聚物 P-17 (共聚比 48: 12: 40)。GPC 分析的结果, 共聚物 P-17 的重均分子量 (M_w) 是 123,000。化合物 (7) 的红外吸收谱示于图 13, $^1\text{H-NMR}$ 示于图 14, 另外, 共聚物 P-17 的红外吸收谱示于图 15。

制造例 6: 共聚物 P-20 的合成

共聚物 P-20 的合成按照以下的反应式进行。



在希莱克型烧瓶中分别加入化合物 (4) 0.27g、化合物 (2) 0.27g 化合物 (3) 0.06g 及化合物 (8) 0.4g, 进行多次的真空脱气。向其中加入偶氮二异丁腈 0.02g、THF 2.7ml, 70°C 下搅拌 9 小时。反应液带有粘度。通过甲醇再沉淀进行精制。产率是 95%。

得到的白色粉末进行元素分析、红外线吸收谱、NMR 谱等的结果, 可以判断是具有上述结构的共聚物 P-20 (共聚比 27: 27: 6: 40)。GPC 分析的结果, 共聚物 P-20 的重均分子量 (M_w) 是 153,000。化合物 (8) 的红外吸收谱示于图 16, $^1\text{H-NMR}$ 示于图 17, 另外, 共聚物 P-20 的红外吸收谱示于图 18。

实施例 1

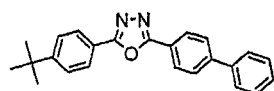
在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上, 使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS (聚(3,4-亚乙基二氧)-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸) 的膜, 将制造例 1 得到的共聚物 P-1 及 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (3%) 以浓度 1.0wt% 溶解分散在二氯乙烷

中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制作有机 EL 元件 1。

实施例 2

在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚(3,4-亚乙基二氧)-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将制造例 1 得到的共聚物 P-1、Ir (ppy)₃ (3%) 及电子传输材料（下述化合物 (9)）(35%) 以浓度 1.0wt% 溶解分散在二氯乙烷中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制作有机 EL 元件 2。

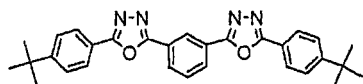
化合物 (9):



实施例 3

在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚(3,4-亚乙基二氧)-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将制造例 2 得到的共聚物 P-10、Ir (ppy)₃ (3%) 及电子传输材料（下述化合物 (10)）(35%) 以浓度 1.0wt% 溶解分散在甲苯中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制作有机 EL 元件 3。

化合物 (10):



实施例 4

在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚(3,4-亚乙基二氧)-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将制造例 5 得到的共聚物 P-17、Ir (ppy)₃ (3%) 以浓度 1.0wt% 溶解分散在二氯乙烷中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制造有机 EL 元件 4。

实施例 5

在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚（3,4-亚乙基二氧）-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将制造例 3 得到的共聚物 P-12 及 Ir（Me-ppy）₃（6%）以浓度 1.0wt% 溶解分散在甲苯中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 CsF 的膜厚 1nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制造有机 EL 元件 5。

实施例 6

在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚（3,4-亚乙基二氧）-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将制造例 4 得到的共聚物 P-15 及 Ir（t-Bu-ppy）₃（6%）以浓度 1.0wt% 溶解分散在甲苯中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制造有机 EL 元件 6。

实施例 7

在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚（3,4-亚乙基二氧）-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将表 1 记载的共聚物 P-18 及 Ir（ppy）₃（3%）以浓度 1.0wt% 溶解分散在二氯乙烷中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制造有机 EL 元件 7。

实施例 8

在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚（3,4-亚乙基二氧）-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将表 1 记载的共聚物 P-19 及 Ir（ppy）₃（3%）以浓度 1.0wt% 溶解分散在二氯乙烷中，用旋转涂布法形成 80nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制造有机 EL 元件 8。

实施例 9

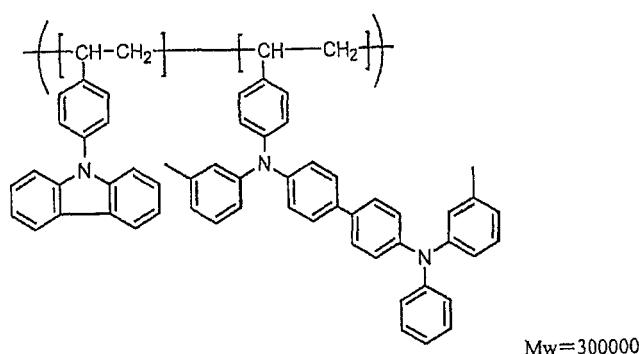
在洗净的带有 ITO 电极的玻璃板上，使用旋转喷涂法制造膜厚 40nm 的 PEDOT/PSS（聚（3,4-亚乙基二氧）-2,5-噻吩/聚苯乙烯磺酸）的膜，将制造例 6 得到的共聚物 P-20 及 Ir（ppy）₃（6%）以浓度 1.0wt% 溶解分散在二氯乙烷中，用旋转涂布法形成 70nm 膜厚的发光层。用真空蒸镀法在该涂布

基板上以 Ca 的膜厚 20nm、Al 的膜厚 200nm 形成电极，制造有机 EL 元件 9。

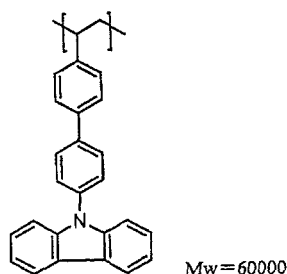
比较例 1~4

用下述共聚物 (11) 或者下述均聚物 (12) 代替实施例 2 的共聚物 P-1 使用于发光层中，制作成元件 10、11 (比较例 1 及 2)。另外，用共聚物 (11) 或者均聚物 (12) 代替实施例 3 的共聚物 P-10 使用于发光层中，制作成元件 12、13 (比较例 3 及 4)。关于共聚物 (11) 或者均聚物 (12) 请参照上述专利文献 3。

共聚物 (11):



均聚物 (12):



实施例 1~9 及比较例 1~4 得到的有机 EL 元件的 EL 特性示于表 2。此外，亮度及效率是按照以下的 (亮度的测定) 及 (效率的计算) 进行测定、计算出的。

(亮度的测定)

使用美能达公司制的彩色亮度计 (CS-100A) 测定。

(效率的计算)

效率的计算是使用 Advantech 公司制的电源器 (R6243)，测定 EL 元件发光时的电压、电流值，用公知的下述计算式求出。

$$\text{电流效率 (cd/A)} = \text{亮度 (cd/cm}^2\text{)} / \text{电流密度 (mA/cm}^2\text{)} \times 10$$

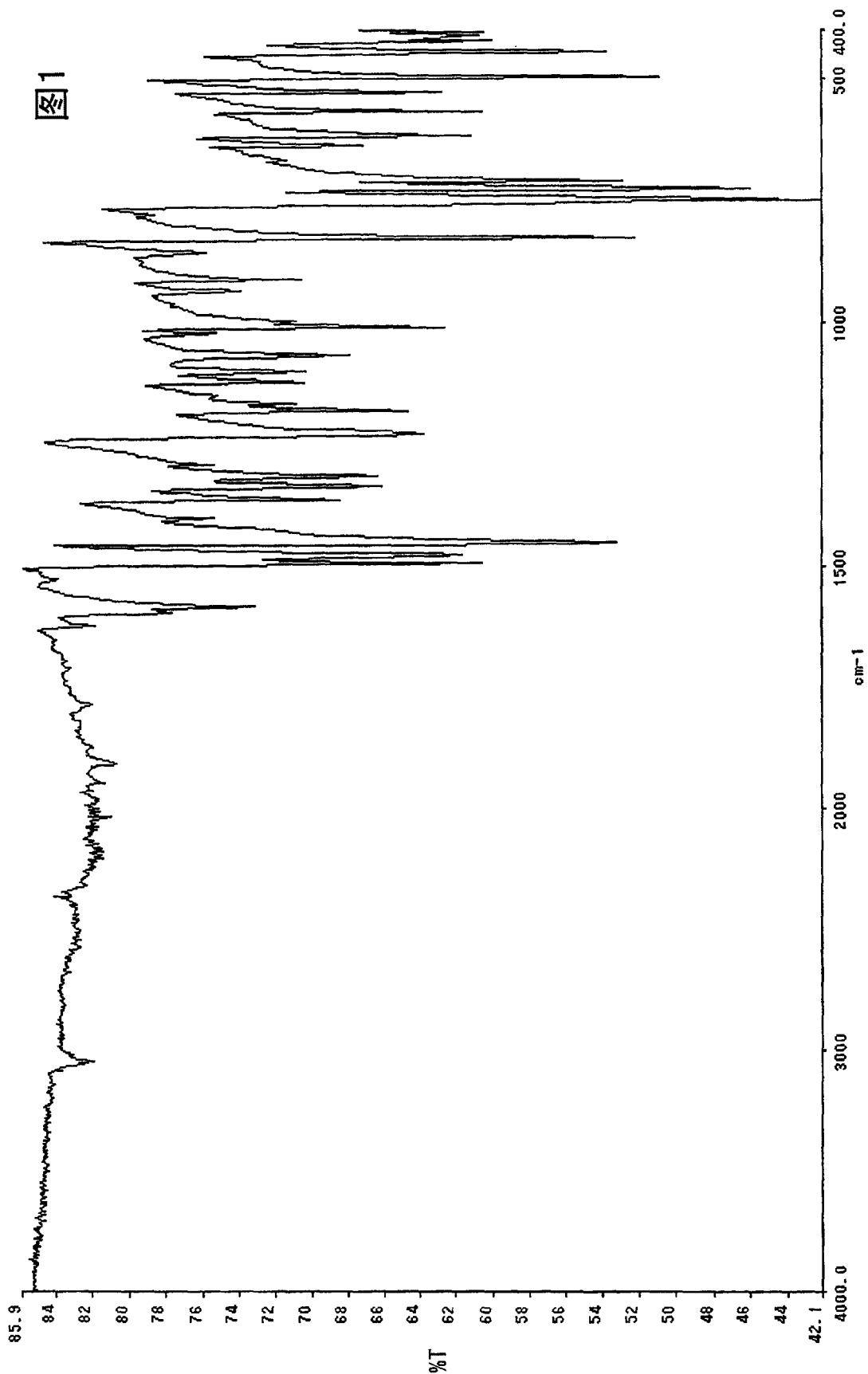
电功率效率 (lm/W) = $\pi \times \text{亮度 (cd/cm}^2) \times \text{发光面积 (m}^2) / \text{电压 (V)} \times \text{电流密度 (mA/cm}^2) \times 10$

表 2

| | 元件 No. | 发光层材料 | 亮度(8V) | 效率(lm/W) |
|-------|--------|---------|--------|----------|
| 实施例 1 | 元件 1 | P-1 | 20 | 5.1 |
| 实施例 2 | 元件 2 | P-1 | 500 | 8.2 |
| 比较例 1 | 元件 10 | 共聚物(11) | 300 | 4.0 |
| 比较例 2 | 元件 11 | 均聚物(12) | 2.0 | 4.5 |
| 实施例 3 | 元件 3 | P-10 | 650 | 12.6 |
| 比较例 3 | 元件 12 | 共聚物(11) | 200 | 5.0 |
| 比较例 4 | 元件 13 | 均聚物(12) | 1.0 | 6.0 |
| 实施例 4 | 元件 4 | P-17 | 180 | 7.5 |
| 实施例 5 | 元件 5 | P-12 | 150 | 12.4 |
| 实施例 6 | 元件 6 | P-15 | 210 | 8.3 |
| 实施例 7 | 元件 7 | P-18 | 150 | 6.5 |
| 实施例 8 | 元件 8 | P-19 | 120 | 5.9 |
| 实施例 9 | 元件 9 | P-20 | 200 | 8.2 |

从表 2 的各特性的比较可以看出, 使用本发明的有机电致发光元件用材料的电致发光元件(元件 2、元件 3)与使用以往公知的聚合物(11)或者均聚物(12)的电致发光元件(元件 10、元件 11、元件 12、元件 13)相比, 驱动电压较低, 且发光效率较高。

综上所述, 本发明的有机电致发光元件可以达到驱动电压低、发光效率与发光亮度提高的效果, 此外, 上述实施例并非用以限制本发明使用的发光材料、发光辅助材料、空穴传输材料、电子传输材料、增感剂、树脂、电极材料等及元件制作方法。



C:\WINNMR88\DATA\tama
20040614(a)
Mon Jun 14 21:22:41 2
1H
NON
270.05 MHz
112.00 KHz
5800.00 Hz
16384
5401.76 Hz
16
3.0331 sec
3.9670 sec
4.80 usec
1H
23.3 c
GDCL3
0.00 ppm
0.12 Hz
21

DFILE
COMINT
DATTM
ORNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

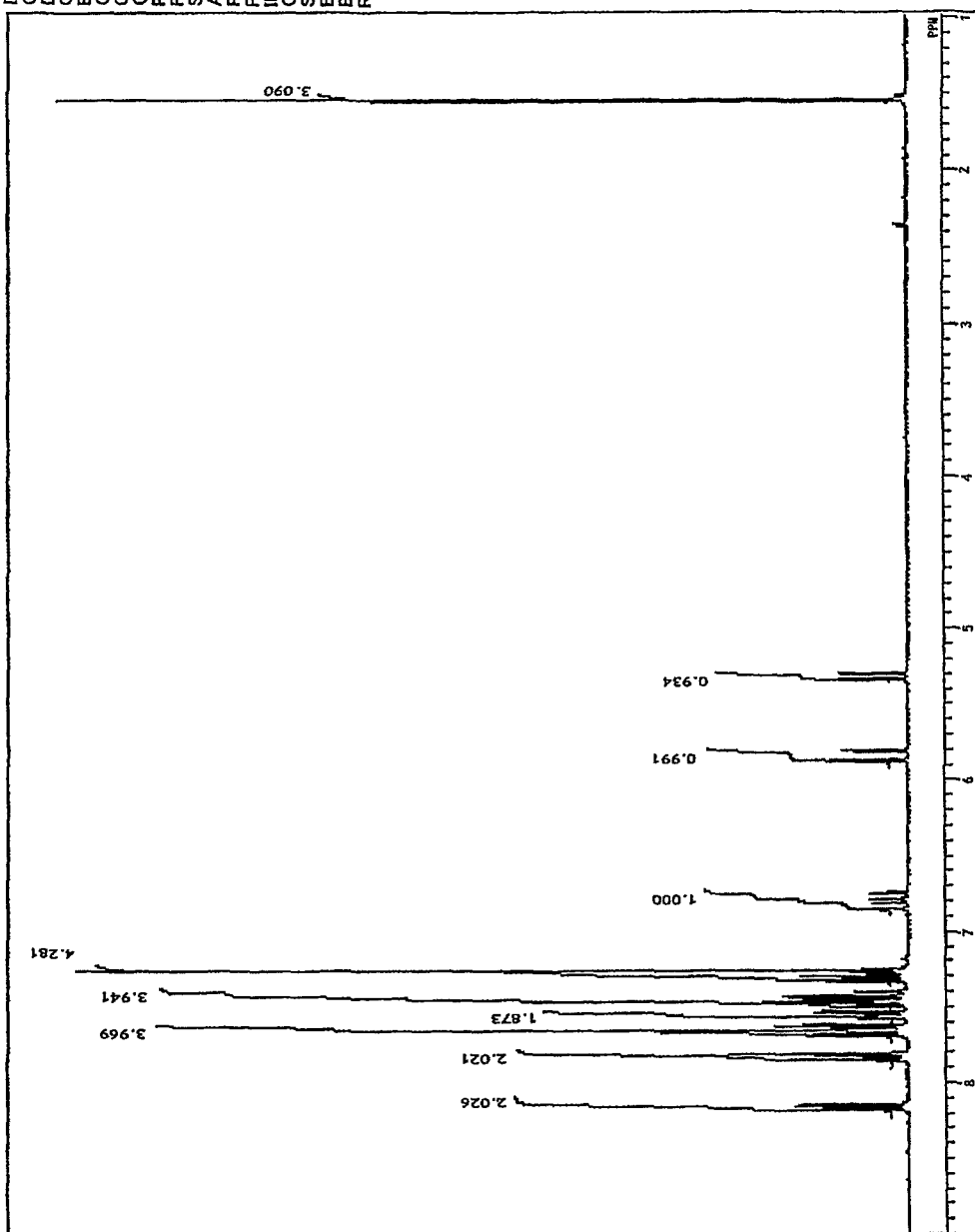
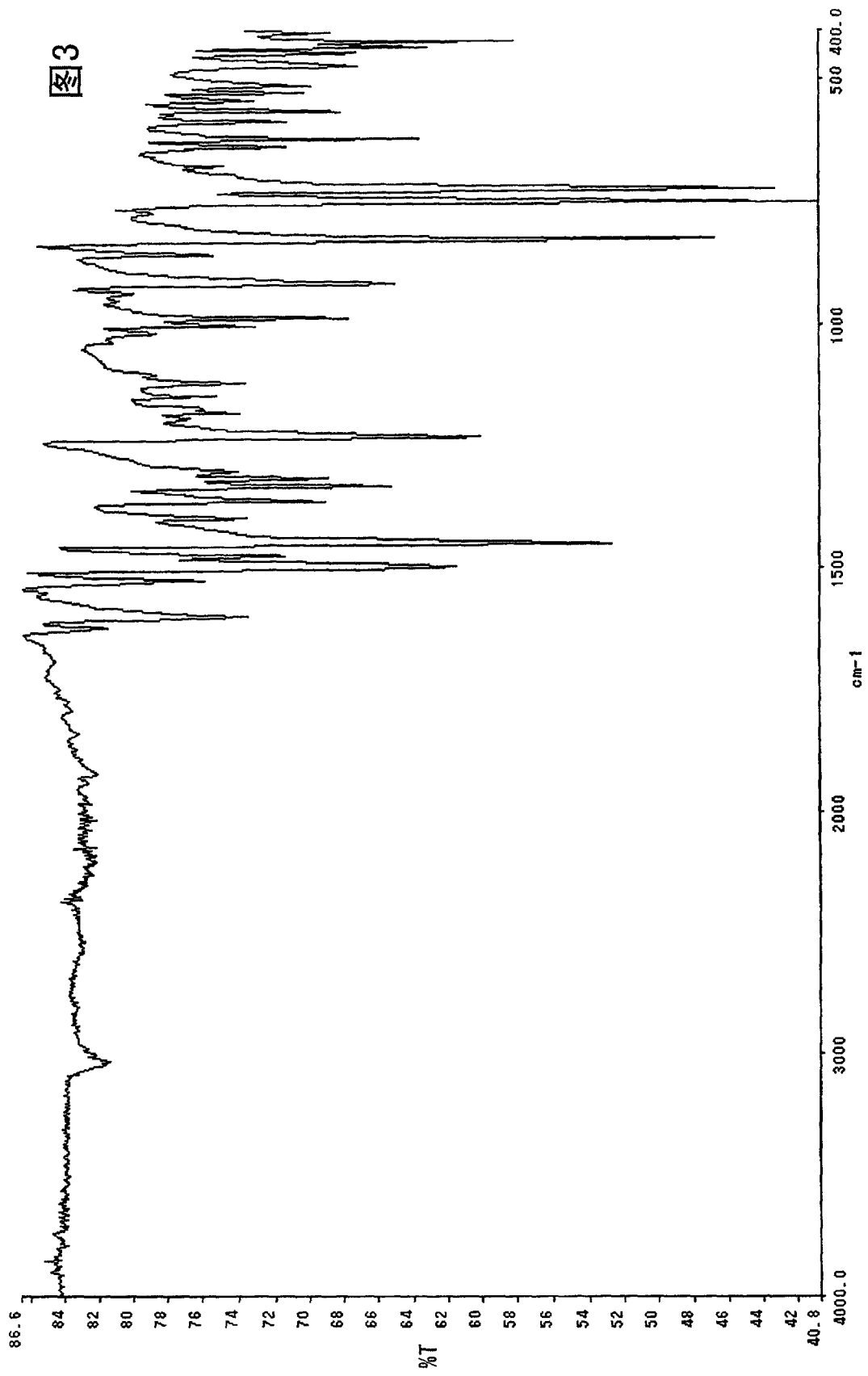


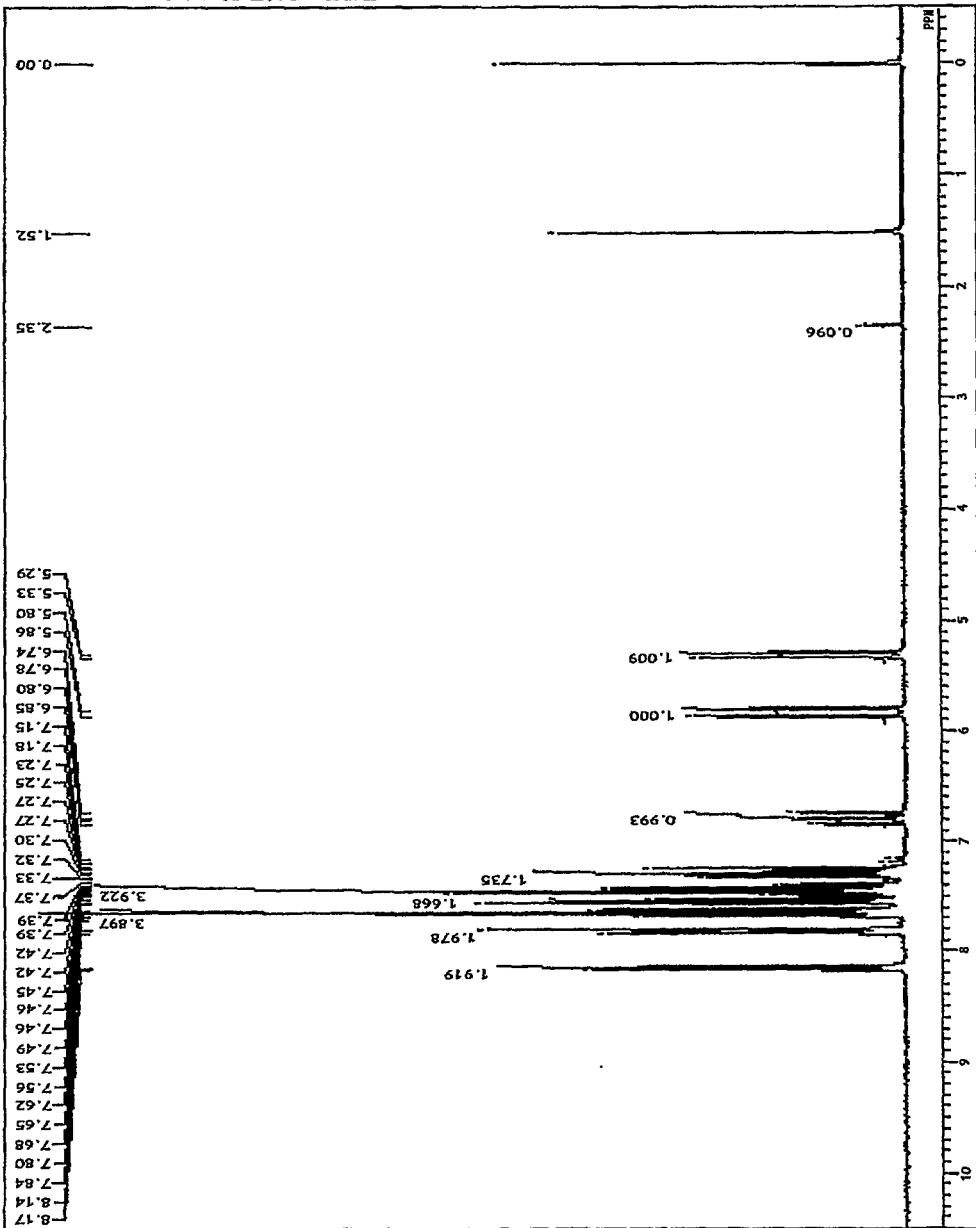
图2

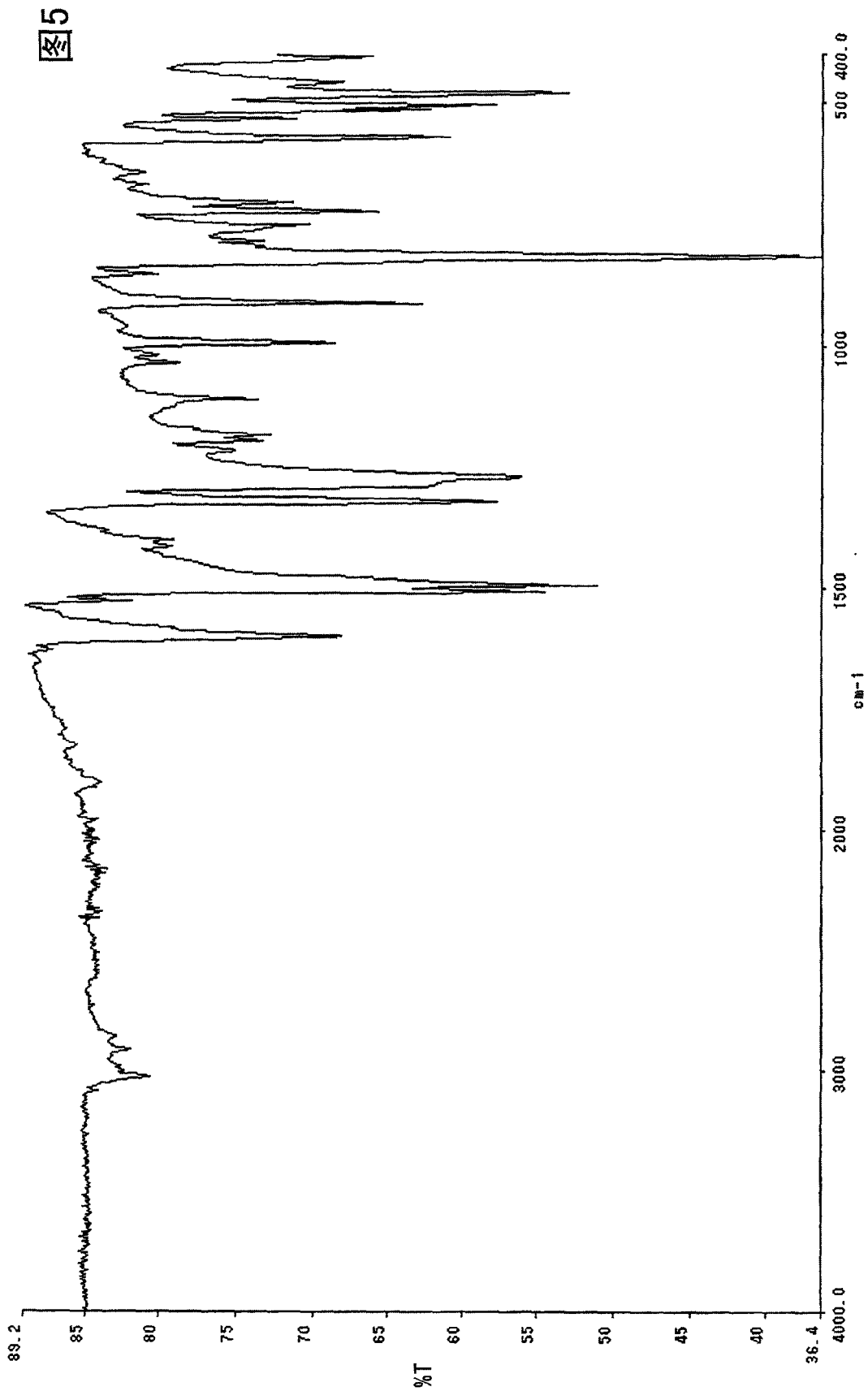


C:\WINMR88\DATA\taka
Wed Jun 23 13:57:21 2
1H
NON
270.05 MHz
112.00 KHz
5800.00 Hz
16384
5401.76 Hz
16
3.0331 sec
3.9670 sec
4.80 usec
1H 26.5 c
CDCL3
0.00 ppm
0.12 Hz
22

图4

DFILE
CONNT
DATM
OBNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN





Q:\WINMR98\COMMON_D
armin-virilu
Fri Jul 02 20:18:08 2
1H
NON
270.05 MHz
112.00 KHz
5800.00 Hz
16384
5401.76 Hz
16
3.0331 sec
3.9870 sec
4.80 usec
1H
25.7 °
CDCL₃
0.00 ppm
0.12 Hz
24

DEFILE
COMINT
DATUM
OBNUC
EXMOD
OBFRO
OBSSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

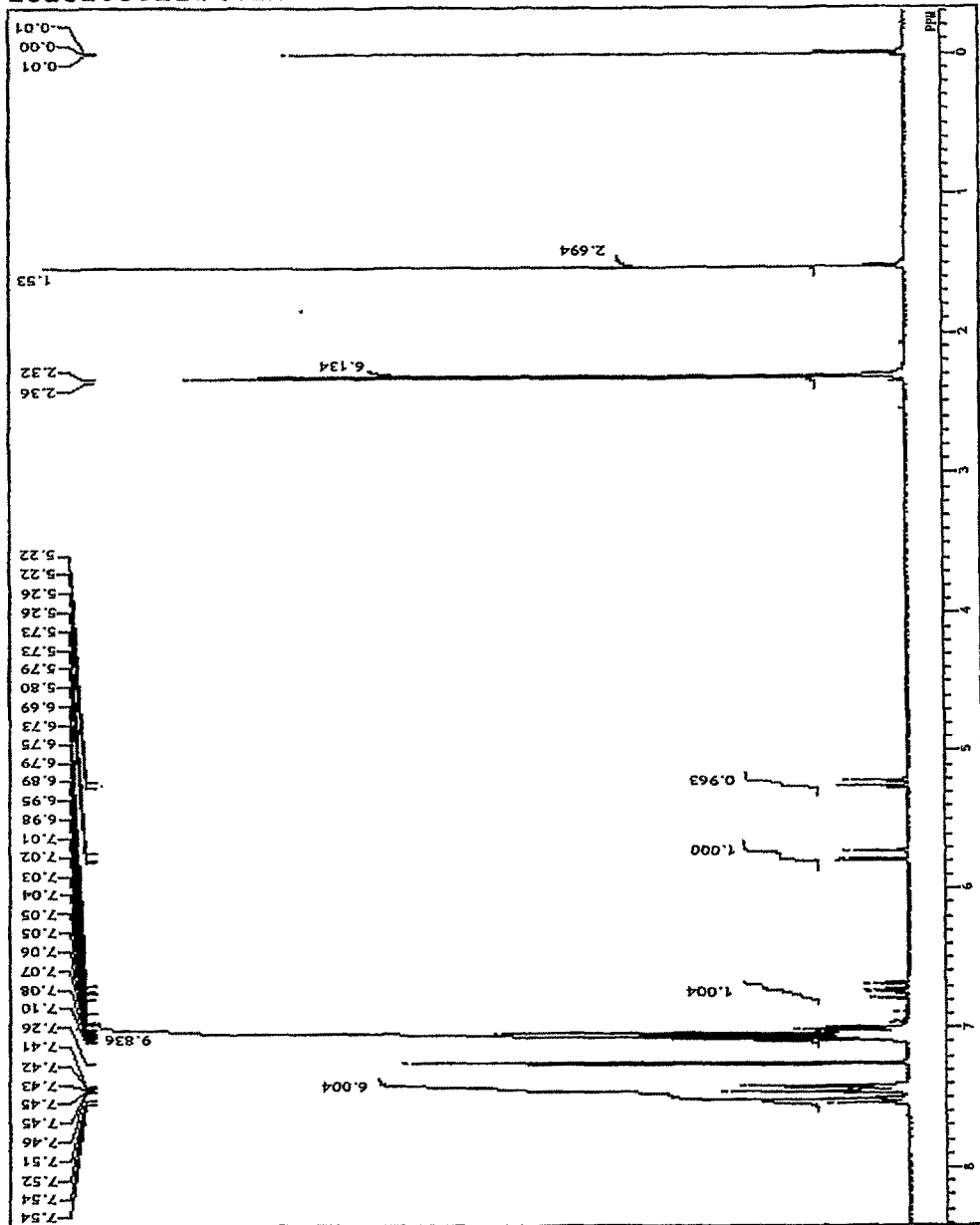
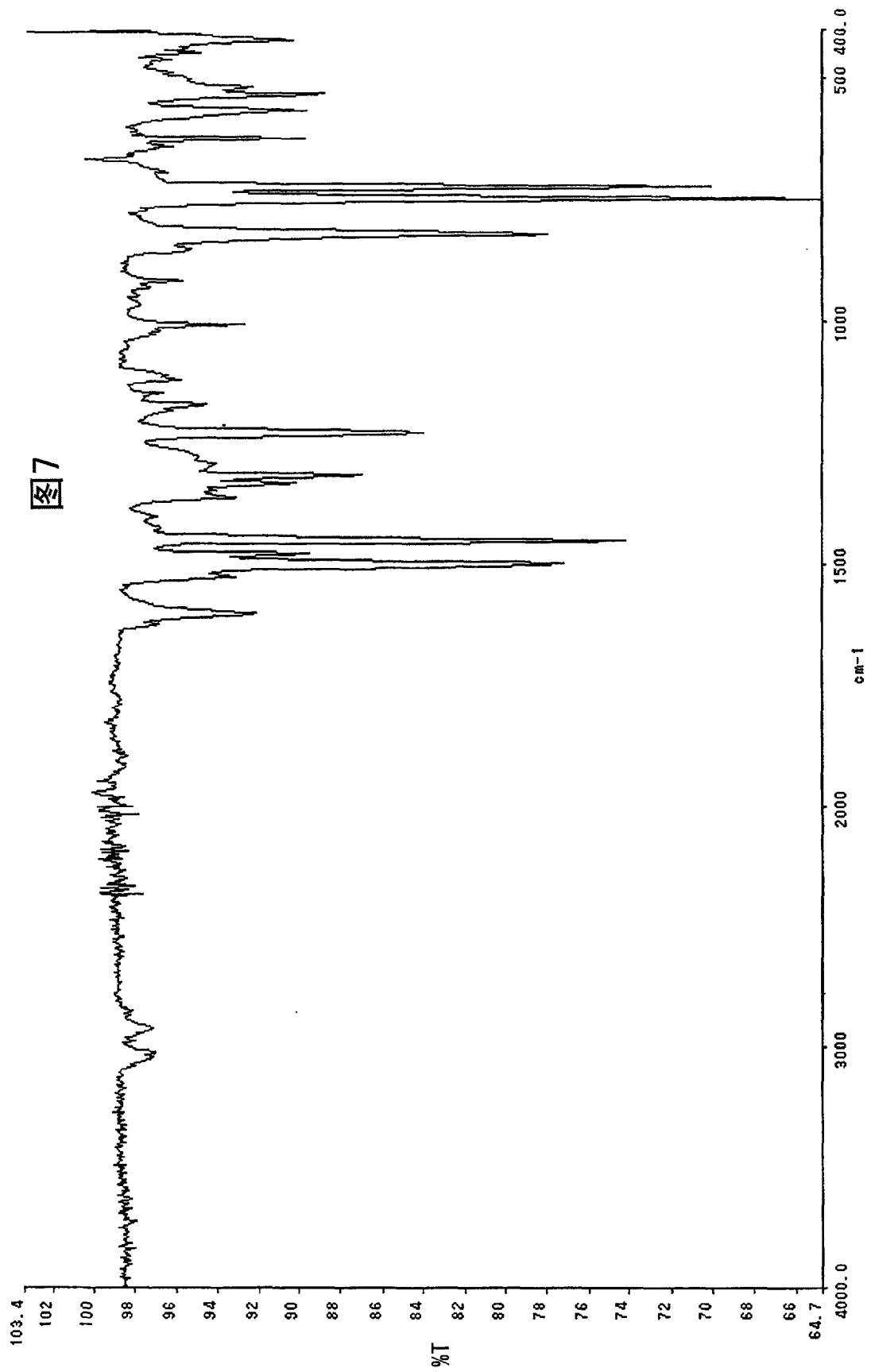
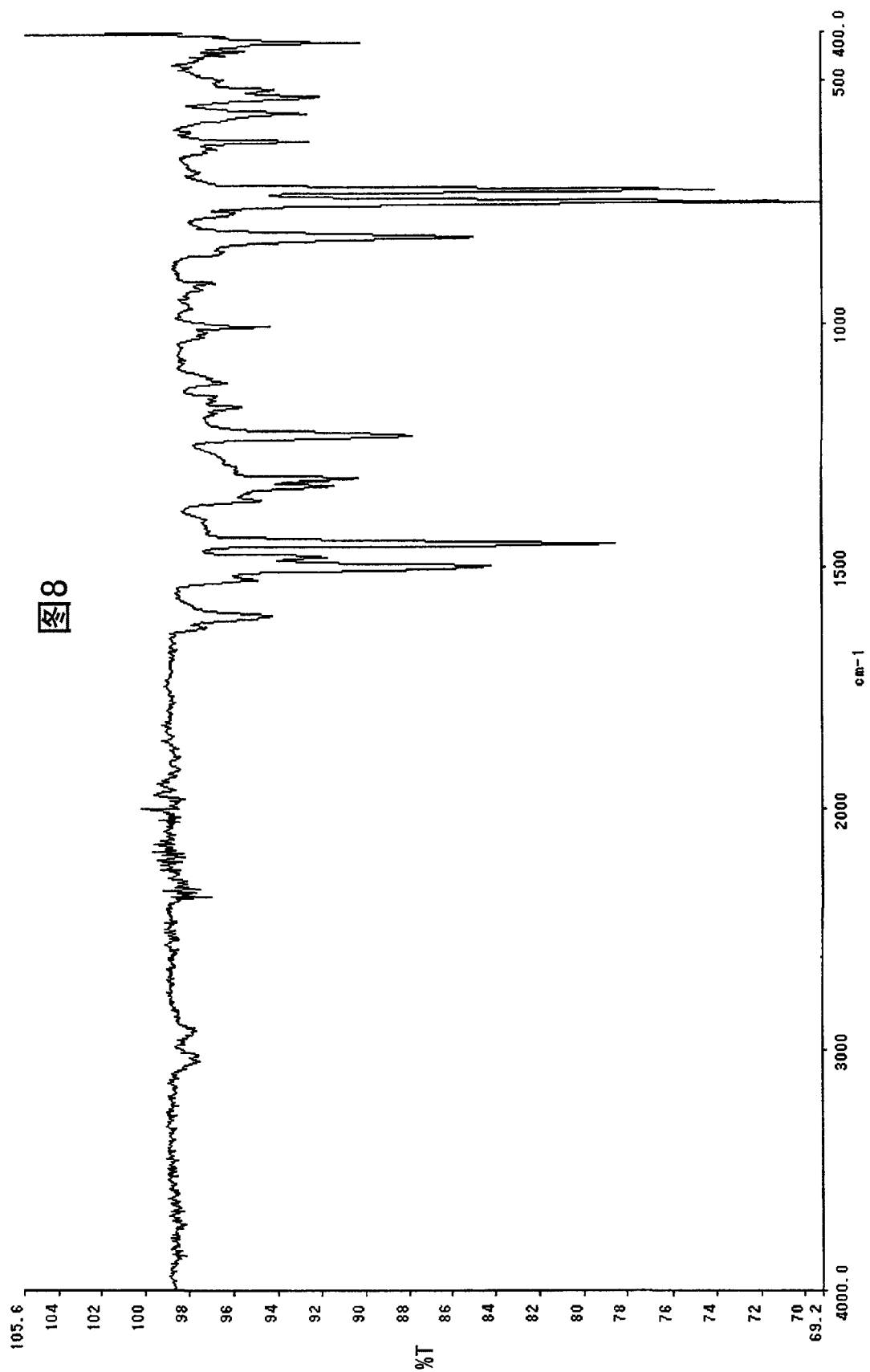
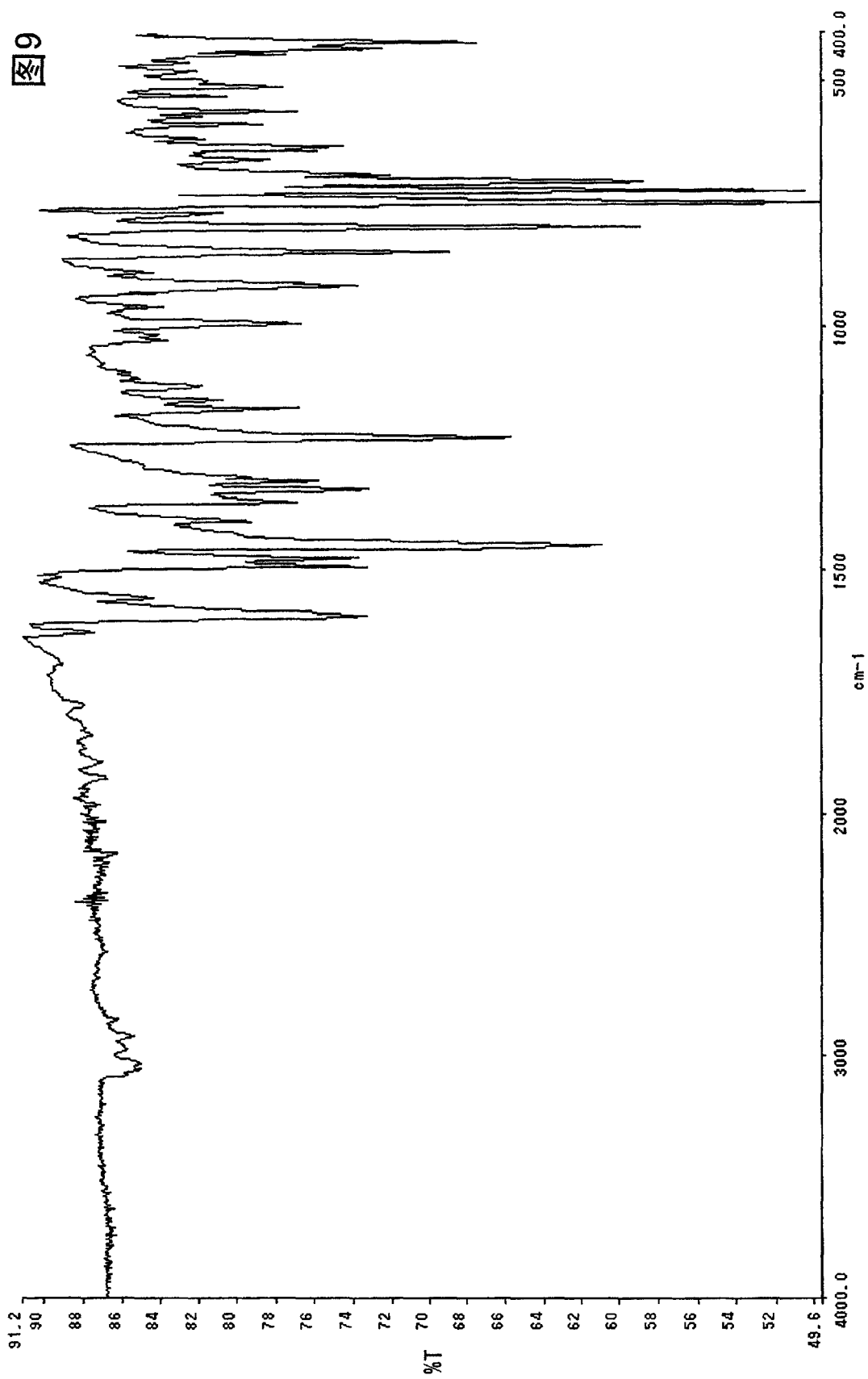


图6







CA:\WINMR98\COMMON_D
amin-vinilu
Fri Jul 02 20:38:20 2
1H
NON
270.05 MHz
112.00 KHz
5800.00 Hz
16384
5401.76 Hz
16
3.0331 sec
3.9670 sec
4.80 usec
1H 25.6 c
CDOL3
0.00 ppm
0.12 Hz
25

DFLE
COMNT
DATM
OBNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PWI
IRNUC
CTEMP
SLYNT
EXREF
BF
RGAIN

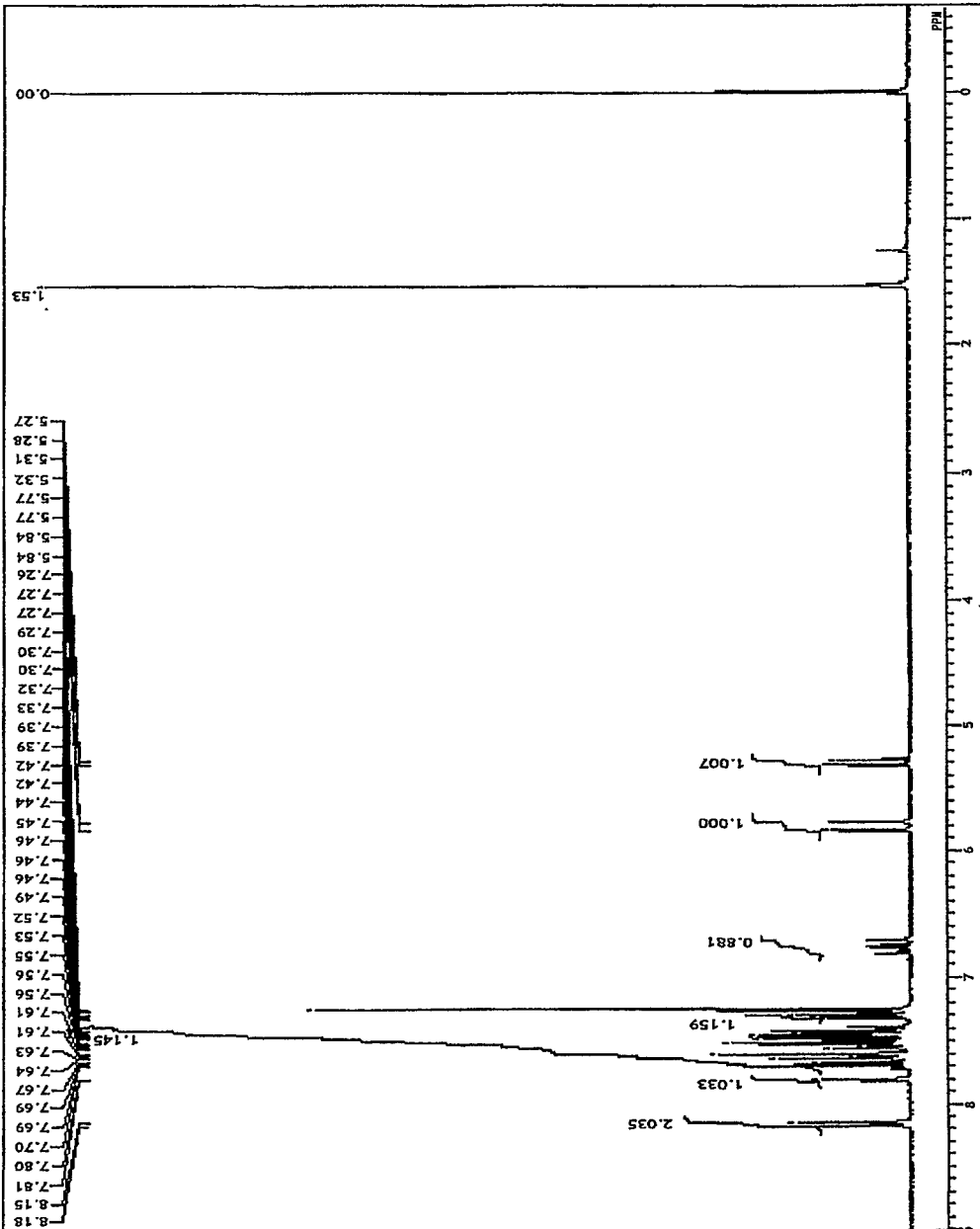
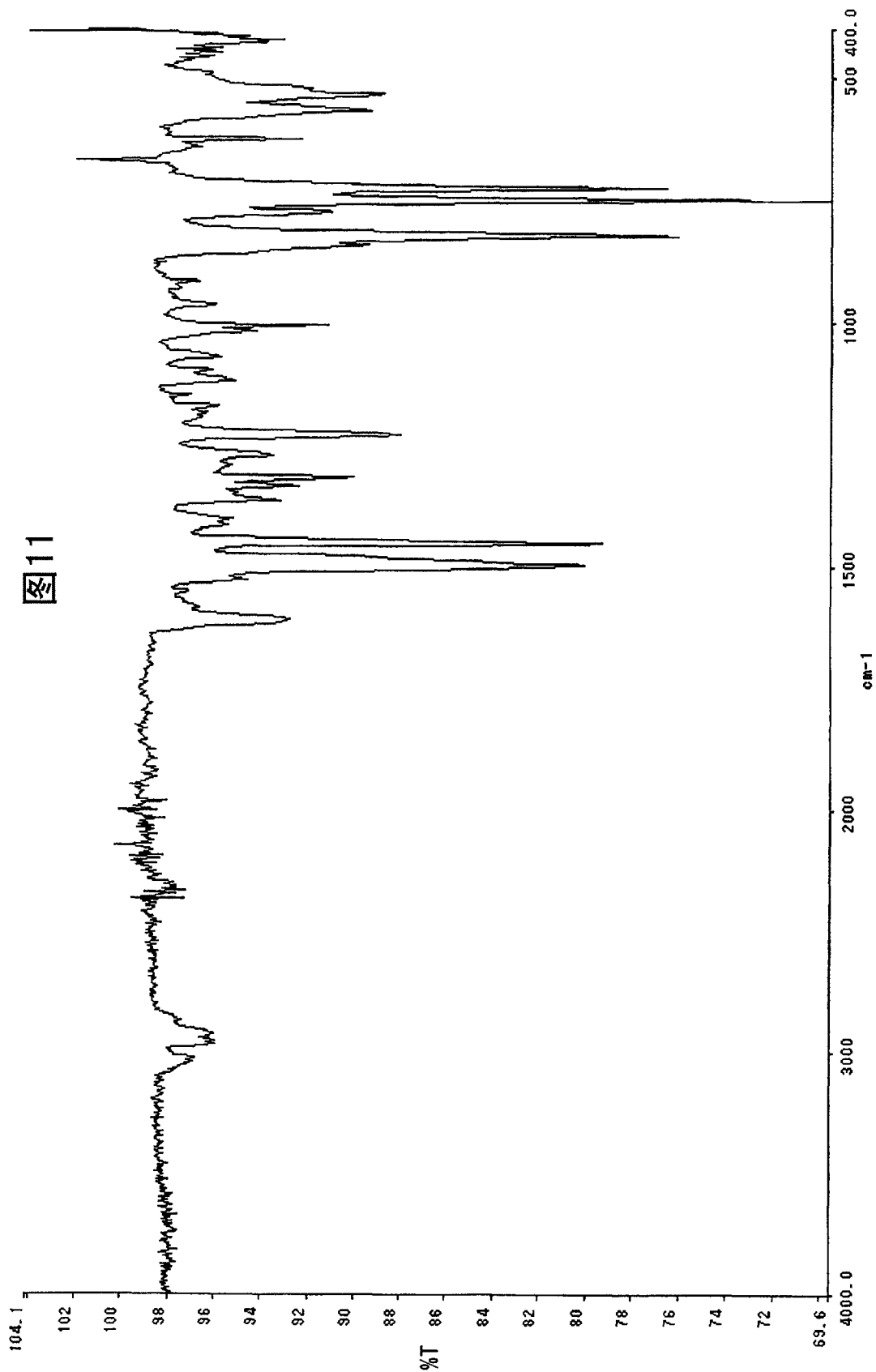
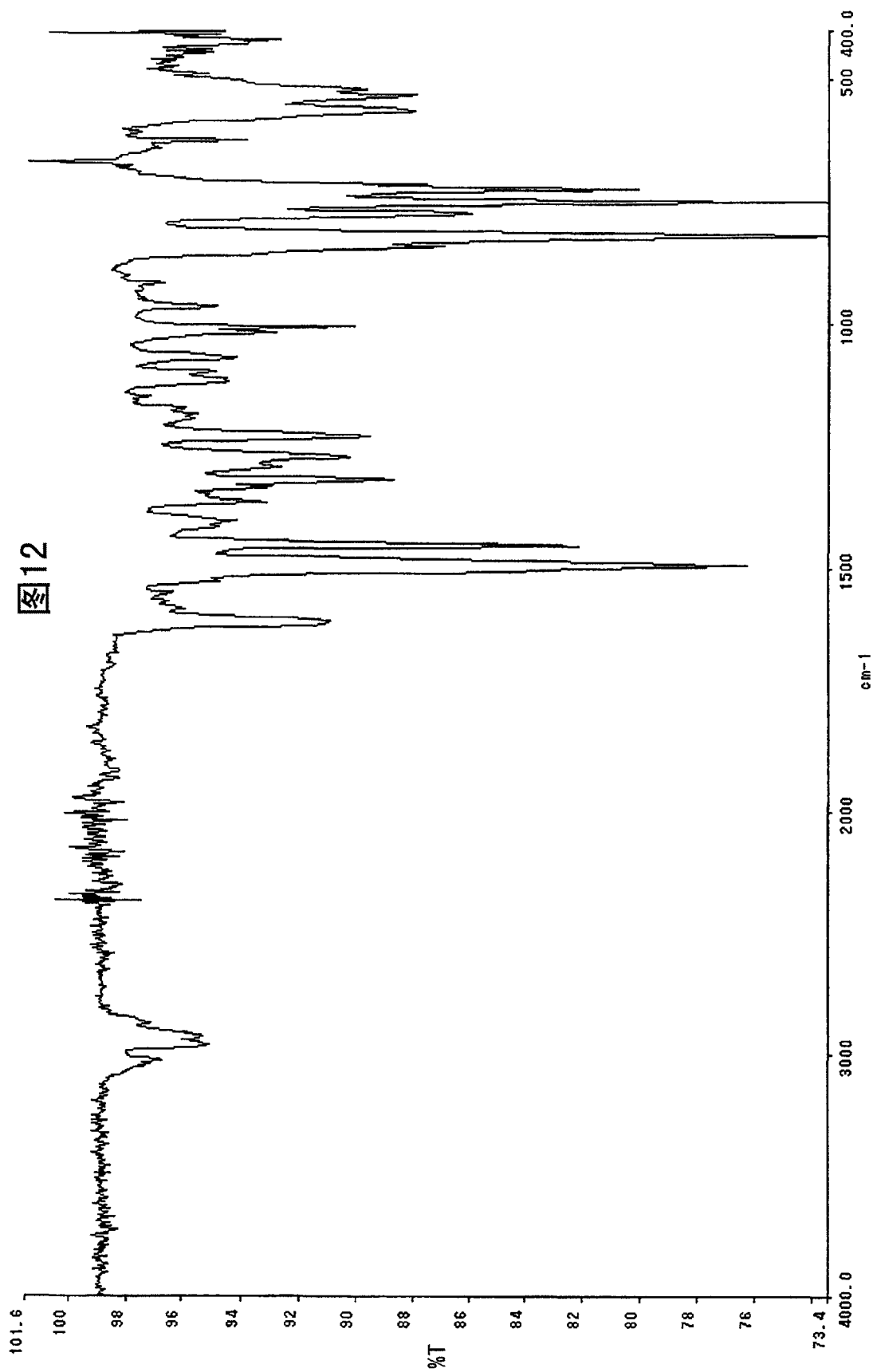
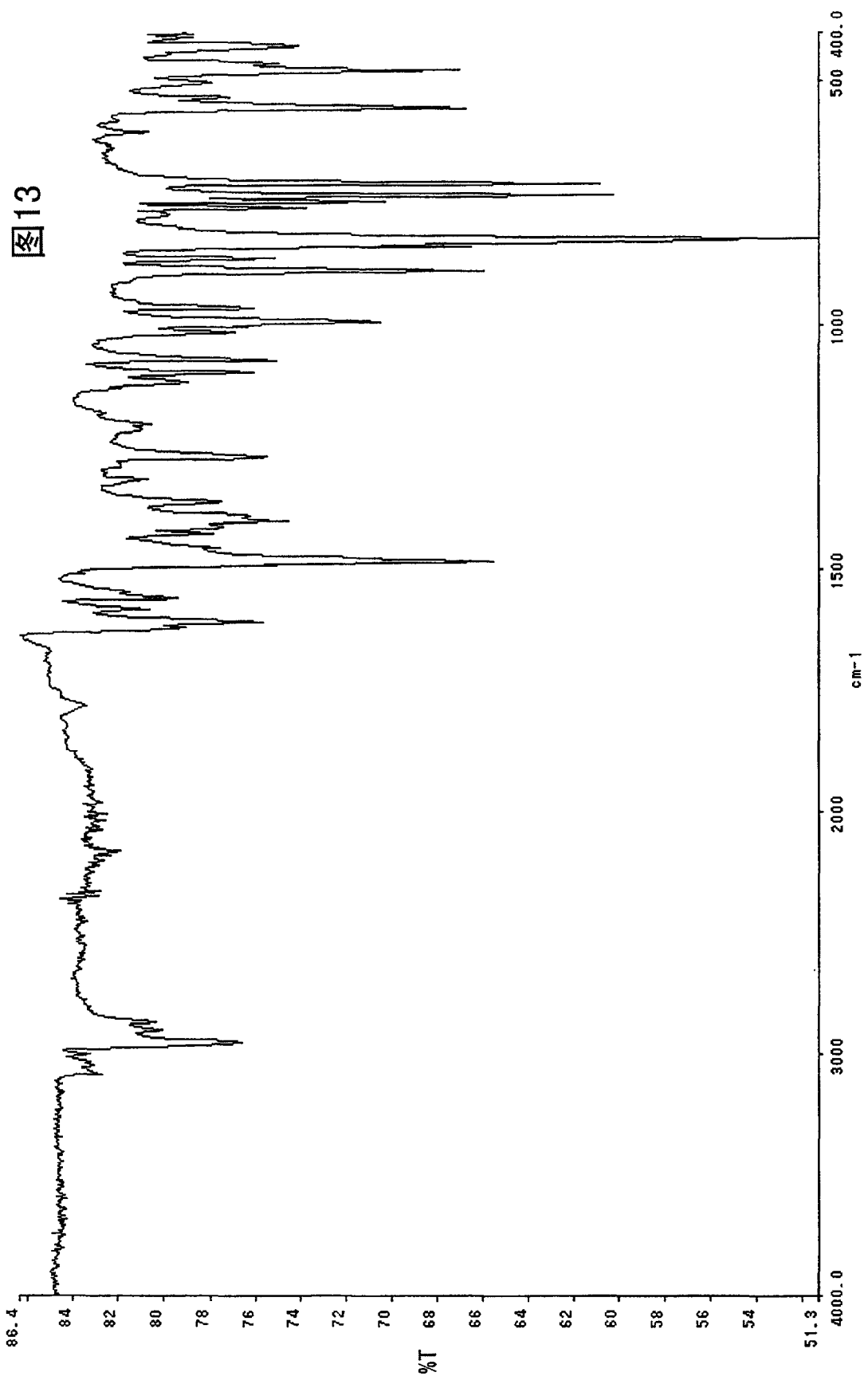


图10







C:\WINMR88\DATA\KBc8
Mon Mar 08 17:07:13.2
1H
NON
270.05 MHz
112.00 KHz
5800.00 Hz
16384
5402.40 Hz
32
3.0327 sec
3.8670 sec
4.80 usec
1H
22.6 c
ODCL3
0.00 ppm
1.20 Hz
16

DFILE
COMINT
DATIM
OBRUC
EXMOD
OBFREQ
OBSSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PWI
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

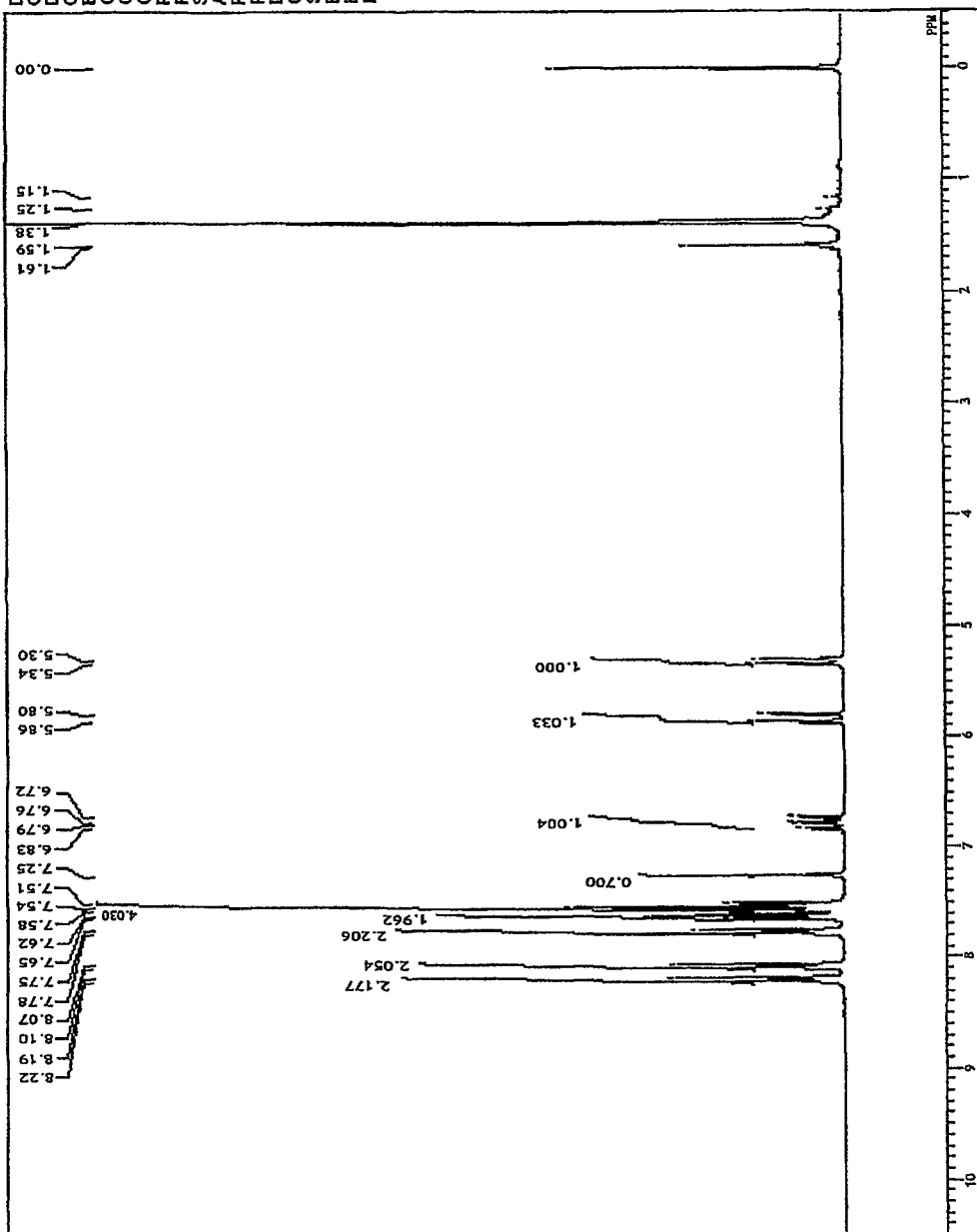
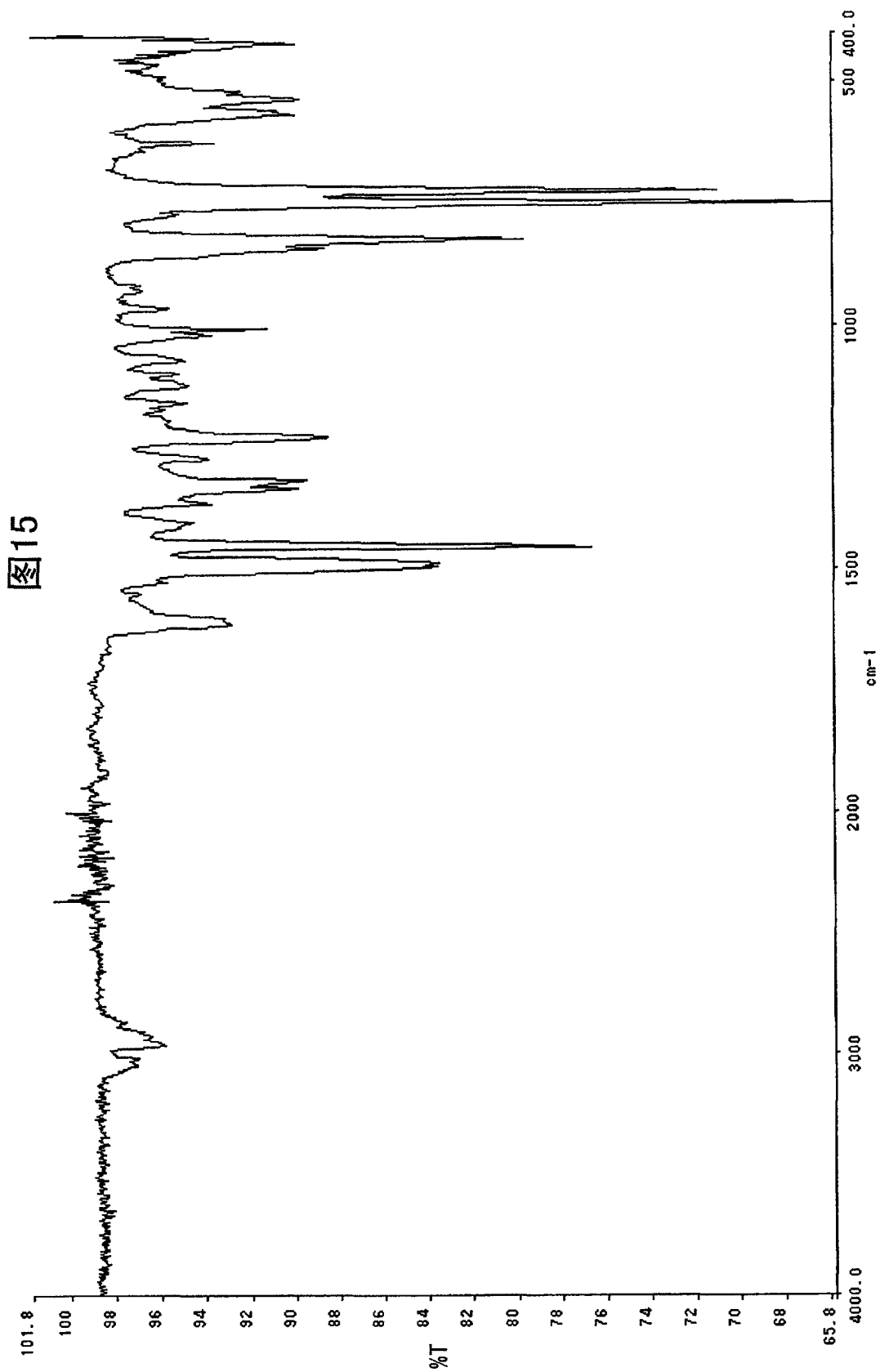
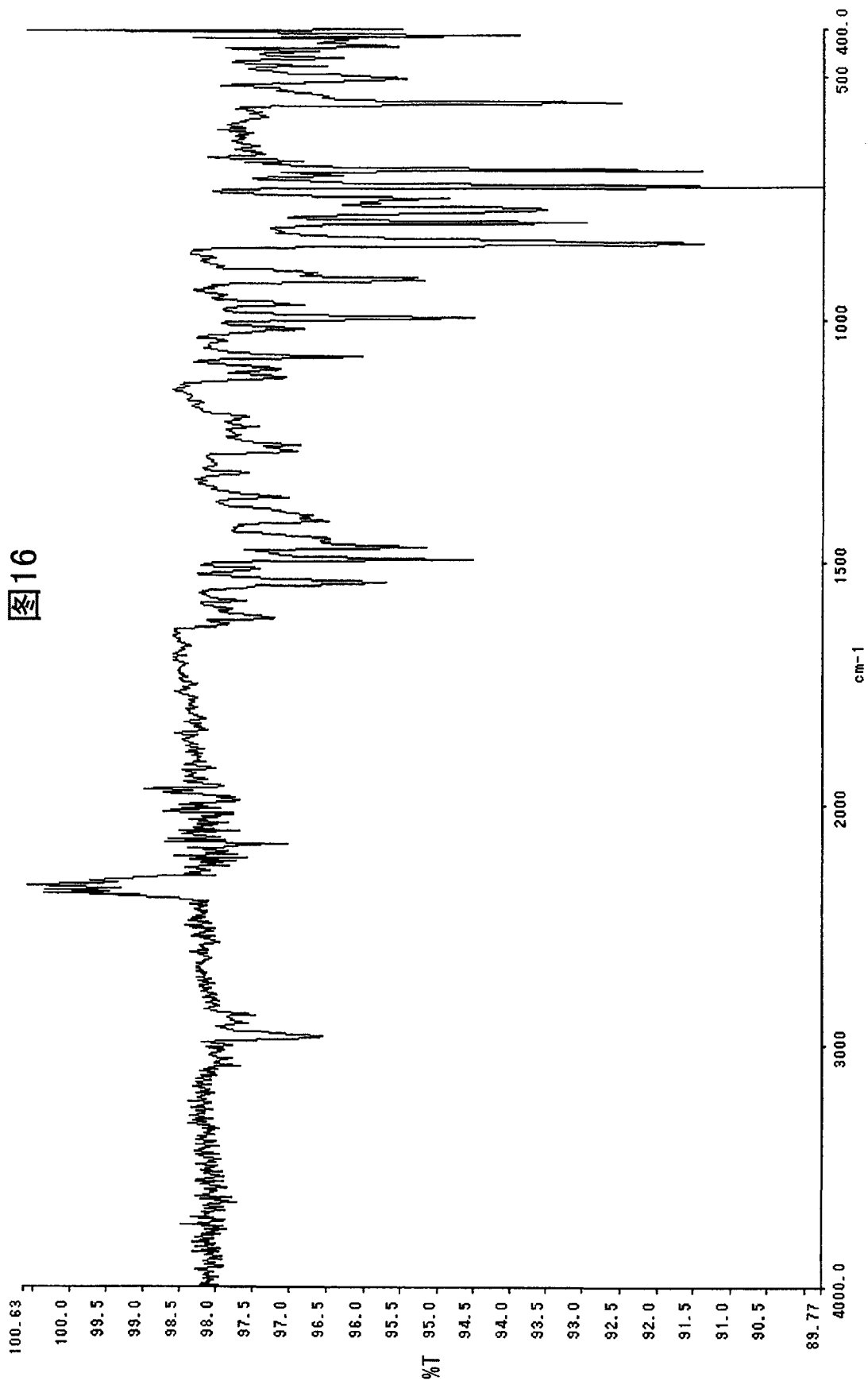


图14





C:\WINMR98\DATA\K8c8
NT102/ft-2_repppl
Tue Apr 06 10:48:11 Z
1H
NON
270.05 MHz
112.00 KHz
5800.00 Hz
16384
5402.40 Hz
32
3.0327 sec
3.9670 sec
4.80 usec
1H
23.3 c
DMSO
0.00 ppm
1.20 Hz
16

DELE
COMNT
DATM
OBNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PWI
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

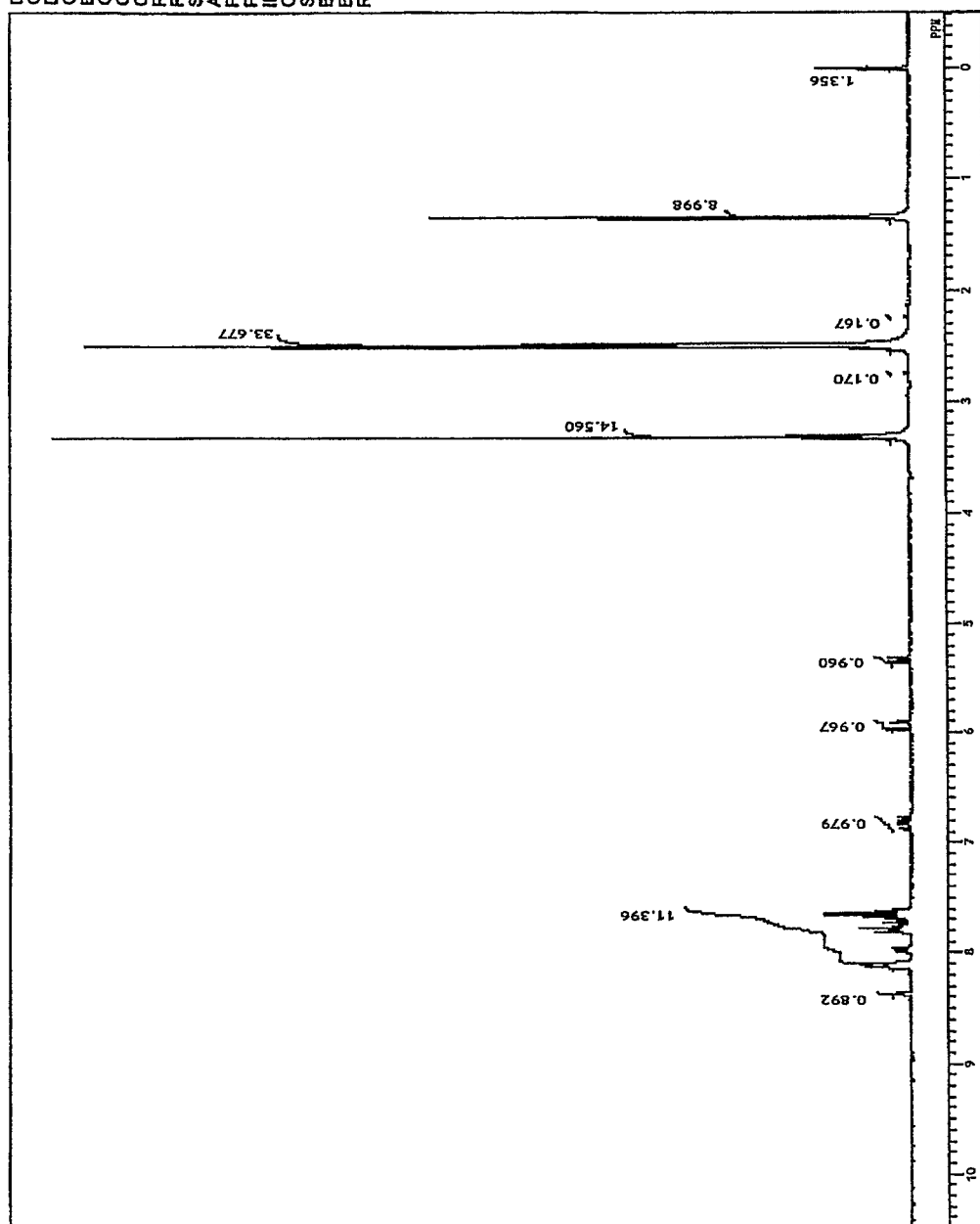
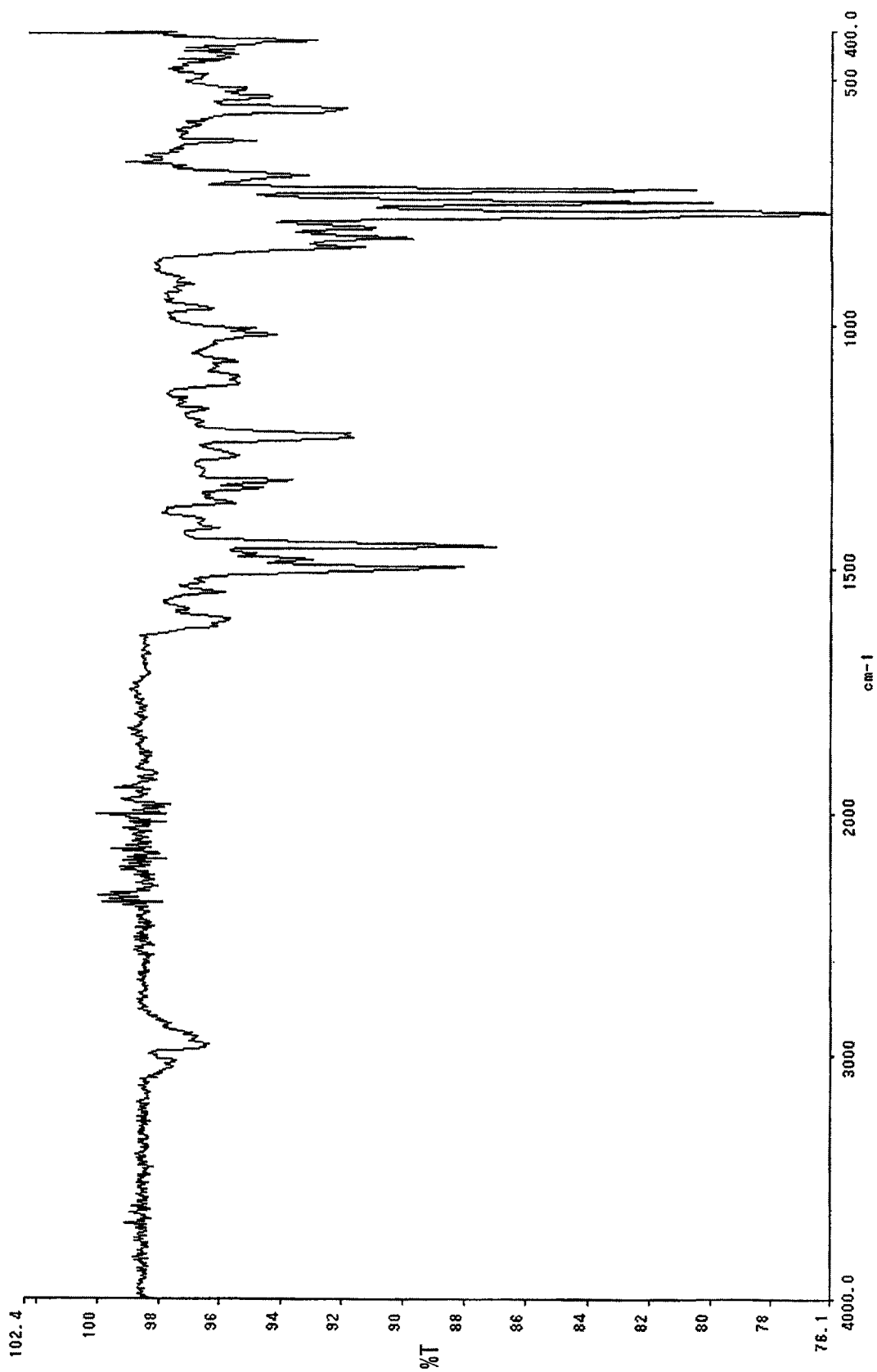


图17

图18



| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机电致发光元件用材料及使用该材料的有机电致发光元件 | | |
| 公开(公告)号 | CN1830231A | 公开(公告)日 | 2006-09-06 |
| 申请号 | CN200480021673.X | 申请日 | 2004-07-29 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 东洋油墨制造株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 东洋油墨制造株式会社 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 东洋油墨制造株式会社 | | |
| [标]发明人 | 成广治宪 玉野美智子 对马希 | | |
| 发明人 | 成广治宪 玉野美智子 对马希 | | |
| IPC分类号 | H05B33/14 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 | | |
| CPC分类号 | H01L51/5012 C09K2211/1425 C09K2211/1475 H01L51/006 C09K2211/1458 H01L51/007 H01L51/5048 H01L51/0072 C09K2211/1416 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/0043 C09K2211/1466 H01L51/004 C09K2211/1433 H01L51/0042 | | |
| 代理人(译) | 钟晶 | | |
| 优先权 | 2003286948 2003-08-05 JP | | |
| 其他公开文献 | CN100488332C | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

一种有机电致发光元件用材料及使用该材料的有机电致发光元件，该材料含有共聚物，该共聚物含有主链上具有非共轭的3价有机残基，1价有机残基通过2个或2个以上的基团共轭结合的结构而结合在主链上形成的单元；以及具有氨基的单元。

