

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810082919.4

[51] Int. Cl.

H05B 33/22 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/28 (2006.01)

[43] 公开日 2008年12月17日

[11] 公开号 CN 101325831A

[22] 申请日 2008.3.7

[21] 申请号 200810082919.4

[30] 优先权

[32] 2007. 6. 13 [33] JP [31] 2007 - 156747

[71] 申请人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 奥田大辅 佐藤克洋 西野洋平

堀场幸治 真下清和 阿形岳

石井徹 今井彰 尾崎忠义

广瀬英一 米山博人 关三枝子

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 谢 梅

权利要求书 4 页 说明书 50 页 附图 2 页

[54] 发明名称

有机电致发光器件和显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置。所述有机电致发光器件包括由阳极和阴极构成的电极对，和设置在所述阳极与阴极之间的有机化合物层，所述阳极和阴极中的至少一个为透明或半透明的，所述有机化合物层具有包括缓冲层和发光层的两个或两个以上的层。所述有机化合物层中的至少一层含有特定的电荷输送性聚醚。所述缓冲层经设置与所述阳极接触，并且至少具有通过使用至少一种电荷注入材料而形成的交联化合物，所述电荷注入材料具有特定的取代硅基。本发明还提供一种使用该器件的显示装置。

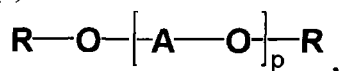
1. 一种有机电致发光器件, 所述有机电致发光器件包括由阳极和阴极构成的电极对, 和设置在所述阳极与阴极之间的有机化合物层, 所述阳极和阴极中的至少一个为透明或半透明的,

所述有机化合物层具有至少包括缓冲层和发光层的两个或两个以上的层;

所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种由下式(I)表示的电荷输送性聚醚; 而且

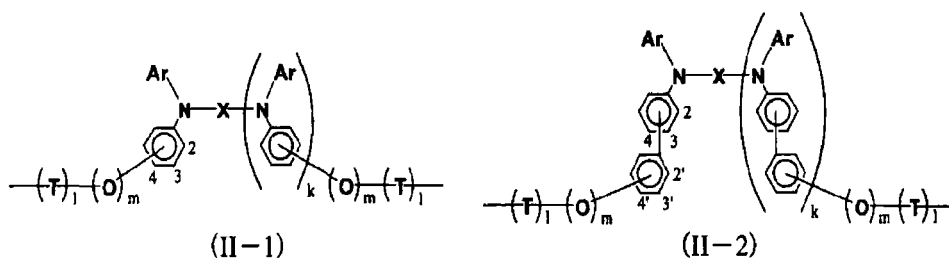
所述缓冲层经设置与所述阳极接触, 并且包含通过使用至少一种具有由下式(III)表示的取代硅基的电荷注入材料而形成的交联化合物:

式(I):



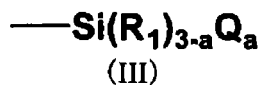
式(I)中, A 表示至少一种由下式(II-1)或(II-2)表示的结构; R 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基、酰基、或由-CONH-R'表示的基团, 其中 R'表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基; p 为 5 至 5,000 的整数,

式(II-1)和式(II-2):



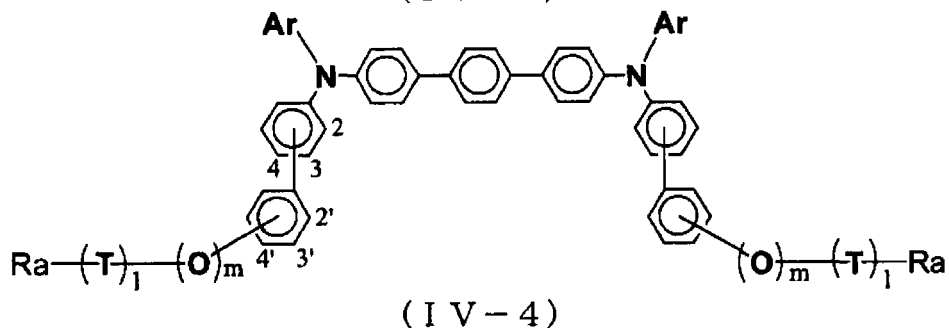
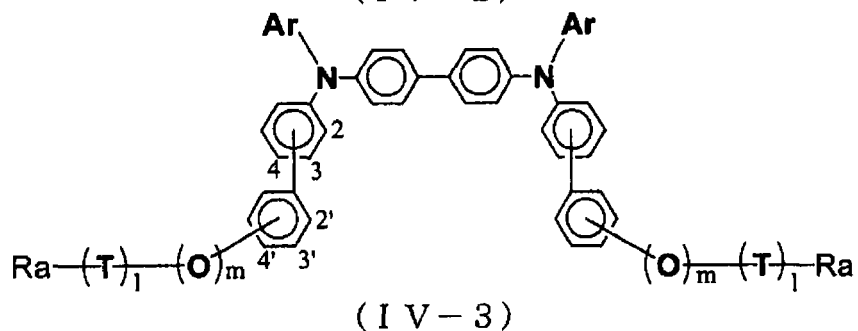
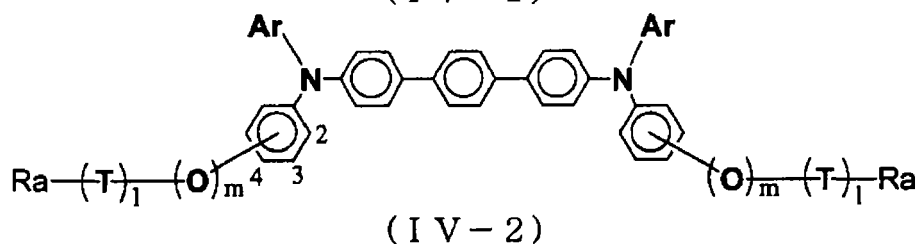
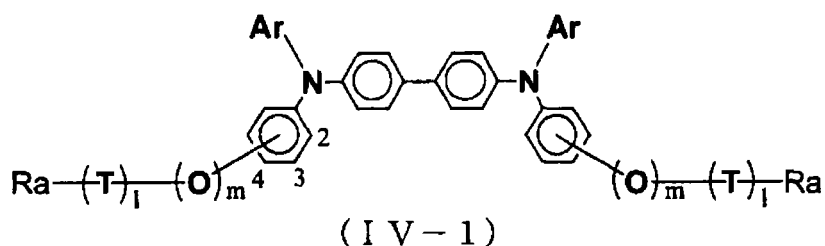
在式(II-1)和式(II-2)中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基; X 表示具有取代基或不具有取代基的二价芳基; k、m 和 l 各自为 0 或 1; T 表示具有 1 至 6 个碳原子的二价直链烃或具有 2 至 10 个碳原子的支链烃, 而且

式(III):



在式(III)中,  $R_1$  表示氢原子、烷基、或者具有取代基或不具有取代基的芳基;  $Q$  表示水解性基团;  $a$  为 1 至 3 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述电荷注入材料包括至少一种由下式(IV-1)至(IV-4)中任一式表示的芳香胺化合物:



其中, 在(IV-1)至(IV-4)中,  $Ar$  表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基;  $Ra$  表示至少一种由所述式(III)表示的取代硅基;  $m$  和  $l$  各自分别

为 0 或 1；T 表示具有 1 至 6 个碳原子的二价直链烃或具有 2 至 10 个碳原子的支链烃。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层、所述发光层和电子输送层，而且所述发光层和所述电子输送层中的至少一个包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件，其中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层、空穴输送层、所述发光层和电子输送层，而且所述空穴输送层、所述发光层和所述电子输送层中的至少一个包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光器件，其中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

7. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层、空穴输送层和所述发光层，而且

所述空穴输送层和所述发光层中的至少一个包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件，其中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层和所述发光层，所述发光层具有电荷输送性，而且

所述具有电荷输送性的发光层包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

10. 如权利要求 9 所述的有机电致发光器件，其中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

11. 一种显示装置，所述显示装置包括：

基板；  
配置在所述基板上并以矩阵状排列的多个有机电致发光器件；和  
用于驱动所述有机电致发光器件的驱动单元，  
所述有机电致发光器件中的每一个均为权利要求 1~10 中任一项所  
述的有机电致发光器件。

## 有机电致发光器件和显示装置

### 技术领域

本发明涉及一种有机电致发光 (EL) 器件和显示装置。

### 背景技术

电致发光器件、自发光性的全固体器件的可视性高、抗冲击性强，因此期待其得到更为广泛的应用。

通过使用有机化合物对电致发光器件进行的研究始于例如葱的单晶等单晶。而且，也已开始对具有通过真空沉积而形成的较薄的膜的电致发光器件进行了研究 (Thin Solid Films, 94 (1982), 第 171-183 页)。

近来，已经报道了具有下述结构的功能分离型层积膜有机电致发光器件，该器件中依次层积有芳香二胺层和 Alq<sub>3</sub> 层，并且该器件可在大约为 10 V 的低电压下提供 1,000 cd/m<sup>2</sup> 或更高的高亮度 (Appl. Phys. Lett. 第 51 卷 (1987), 第 913-915 页)，自上述报道以来对这样的层积型电致发光器件的研究和开发已经在积极的进行中。

空穴和电子由电极经电荷输送性有机化合物的电荷输送层注入荧光性有机化合物的发光层中，然后在维持空穴与电子之间的载流子平衡的同时，注入发光层中并由该层俘获的空穴和电子彼此复合，该层积膜器件由此提供高亮度发光。

此外也已经报道了使用能够形成稳定的非晶玻璃态的星状胺 (starburst amine) 作为空穴输送性材料以抑制在驱动该器件时生成焦耳热而形成的有机电致发光器件 (Proceedings of the 40th Applied Physics Related Associated Seminar (第 40 届应用物理学会学术讲演预稿集), 30a-SZK-14 (1993))、使用在侧链中具有三苯基胺的高分子聚磷腈而形成的有机电致发光器件 (Polymer Preprints, Japan, 第 42 卷, 第 7 期, 20J-21 (1993))。

鉴于缩短加工时间，对单层型电致发光器件的研究和开发也已经在进行中，已报道了使用诸如聚(对苯撑亚乙烯基)等导电性高分子而形成的器件(Nature, 第357卷(1992), 第477-479页)、具有使用含空穴输送性聚乙烯基吡啶并混合电子输送材料和荧光染料的溶液而形成的发射层的有机电致发光器件(Proceedings of the 38th Applied Physics Related Associated Seminar, 31p-G-12(1991))等。

此外，基于制造电致发光器件的方法考虑，正在从制造过程的简化、加工适应性、大面积化和成本等方面对湿式涂布法进行研究。已经报道了通过流延法形成的有机电致器件(Proceedings of the 50th Applied Physics Society Seminar, 29p-ZP-5(1989)和 Proceedings of the 51th Applied Physics Society Seminar, 28a-PB-7(1990))。

使用有机电致发光器件的显示装置比诸如液晶等其他显示装置更适宜小型化和薄型化，因此将更广泛地应用于由内部电源驱动的便携式装置。对于在该便携式装置内的应用，重要的是以较少的能耗使该装置运行较长的时间。

另一方面，有机电致发光器件常常具有如下构成的基层结构：ITO透明电极(阳极)、在该电极上设置的空穴输入层(或具有电荷输送能力的发光层)以及其他必要时设置的层。对于在上述用途中的应用及对于节能，已知的方法有：在透明电极与空穴输送层(或具有电荷输送能力的发光层)之间设置缓冲层，由此改善电荷(空穴)注入空穴输送层(或具有电荷输送能力的发光层)中的效率，利用该方法能够降低驱动电压。用于缓冲层的材料的实例包括 PEDOT(聚乙烯-二氧噻吩)、星状胺和 CuPc(铜酞菁)等等。

### 发明内容

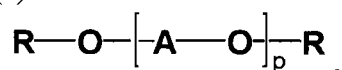
根据本发明第一方面的第一示例性实施方式，提供一种有机电致发光器件，所述有机电致发光器件包括由阳极和阴极构成的电极对，和设置在所述阳极与阴极之间的有机化合物层，所述阳极和阴极中的至少一个为透明或半透明的，

所述有机化合物层具有至少包括缓冲层和发光层的两个或两个以上的层；

所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种由下式(I)表示的电荷输送性聚醚；而且

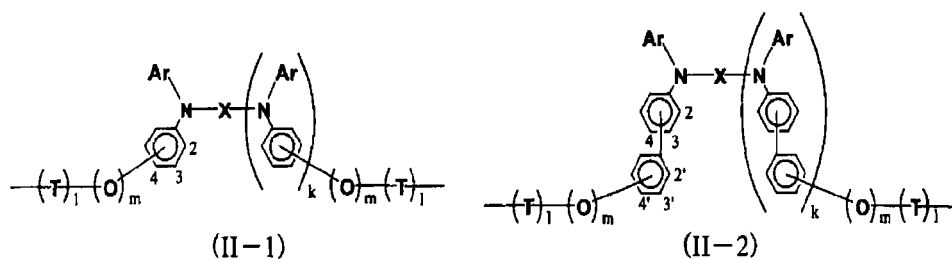
所述缓冲层经设置与所述阳极接触，并且包含通过使用至少一种具有由下式(III)表示的取代硅基的电荷注入材料而形成的交联化合物：

式(I)：



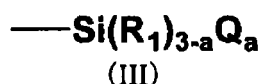
式(I)中，A表示至少一个由下式(II-1)或(II-2)表示的结构；R表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基、酰基、或由-CONH-R'表示的基团，其中R'表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基；p为5至5,000的整数，

式(II-1)和式(II-2)：



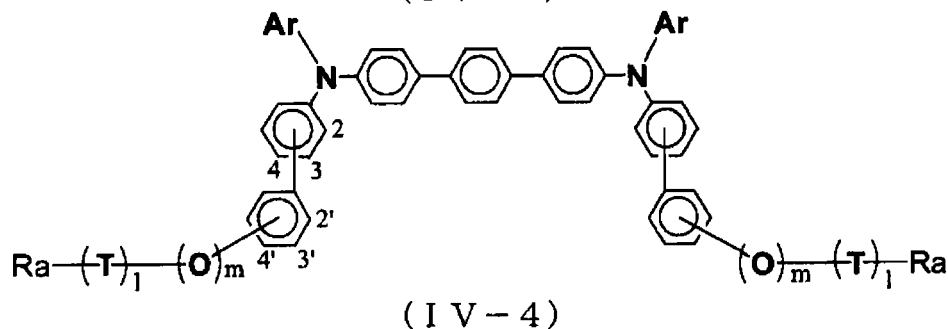
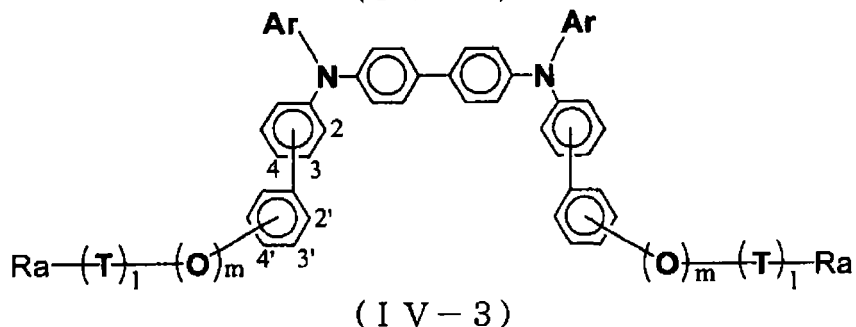
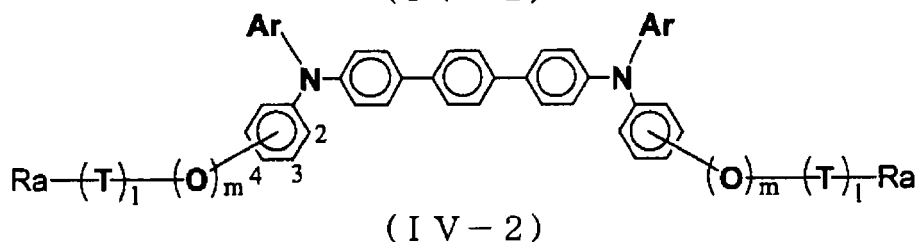
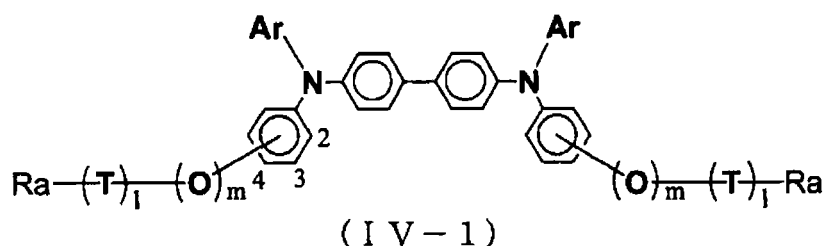
在式(II-1)和式(II-2)中，Ar表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基；X表示具有取代基或不具有取代基的二价芳基；k、m和l各自为0或1；T表示具有1至6个碳原子的二价直链烃或具有2至10个碳原子的支链烃，而且

式(III)：



在式(III)中，R<sub>1</sub>表示氢原子、烷基、或者具有取代基或不具有取代基的芳基；Q表示水解性基团；a为1至3的整数。

在本发明第一方面的第二示例性实施方式中，所述电荷注入材料包括至少一种由下式(IV-1)至(IV-4)中任一式表示的芳香胺化合物：



其中，在(IV-1)至(IV-4)中，Ar表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基；Ra表示至少一种由所述式(III)表示的取代硅基；m和1各自分别为0或1；T表示具有1至6个碳原子的二价直链烃或具有2至10个碳原子的支链烃。

在本发明第一方面的第三示例性实施方式中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层、所述发光层和电子输送层，而且所述发光层和所述电子输送层中的至少一个包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

在本发明第一方面的第四示例性实施方式中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

在本发明第一方面的第五示例性实施方式中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层、空穴输送层、所述发光层和电子输送层，而且所述空穴输送层、所述发光层和所述电子输送层中的至少一个包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

在本发明第一方面的第六示例性实施方式中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

在本发明第一方面的第七示例性实施方式中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层、空穴输送层和所述发光层，而且所述空穴输送层和所述发光层中的至少一个包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

在本发明第一方面的第八示例性实施方式中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

在本发明第一方面的第九示例性实施方式中，所述有机化合物层具有从所述阳极侧起依次层积的所述缓冲层和所述发光层，所述发光层具有电荷输送性，而且所述具有电荷输送性的发光层包含至少一种由所述式(I)表示的电荷输送性聚醚。

在本发明第一方面的第十示例性实施方式中，所述发光层还包含除了所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料。

根据本发明第二方面的示例性实施方式，提供一种显示装置，所述显示装置包括：基板；在所述基板上以矩阵状配置的多个有机电致发光器件；和用于驱动所述有机电致发光器件的驱动单元，所述有机电致发光器件中的每一个均为本发明第一方面的第一示例性实施方式至第十示例性实施方式中任一项所述的有机电致发光器件。

与不具有本发明第一方面构成的器件相比，具有本发明第一方面构成的有机电致发光器件提供了具有本发明第二方面构成的显示装置，并具有优异的亮度、稳定性和耐久性，易于制造，可使器件大面积化，制造时产生的缺陷较少，并且器件性能随时间的劣化较少。

### 附图说明

图 1 是显示本发明的有机电致发光器件的层构成的示例性实施方式的截面示意图；

图 2 是显示本发明的有机电致发光器件的层构成的其他示例性实施方式的截面示意图；

图 3 是显示本发明的有机电致发光器件的层构成的其他示例性实施方式的截面示意图；和

图 4 是显示本发明的有机电致发光器件的层构成的其他示例性实施方式的截面示意图。

### 具体实施方式

下面，将对本发明的示例性实施方式进行详细描述。

示例性实施方式中的有机电致发光器件具有阳极和阴极，和设置在所述阳极与阴极之间的有机化合物层，所述阳极和阴极中的至少一个为透明或半透明的。所述有机化合物层具有至少两个或两个以上的层，所述层至少包括缓冲层和发光层。所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种由下式(I)表示的电荷输送性聚醚。而且，所述缓冲层经设置与所述阳极接触，并且至少包含通过使用至少一种电荷注入材料而形成的交联化合物，所述电荷注入材料具有由下式(III)表示的取代硅基。

具有示例性实施方式的构成的有机电致发光器件具有优异的亮度、稳定性和耐久性并易于制造，可使器件大面积化，制造时产生的缺陷较少，并且器件性能随时间的劣化较少。这些是基于下面的研究结果。

在制造设置有缓冲层的有机电致发光器件时会产生各种缺陷，而且器件性能会随时间而劣化，本发明人对其原因进行了深入研究。此外本发明人还对通过使用高分子电荷输送材料在形成于阳极上的缓冲层的表面上形成空穴输送层或具有电荷输送能力的发光层（以下，在缓冲层上直接形成的或通过另一层间接形成的层称为“邻接层”）时的问题进行了研究。

结果可以确认, 当使用的电荷输送性高分子是具有乙烯基骨架的聚合物(例如, 参见 PTPDMA (Jap. J. Polymer Sci. Tech., 第 52 卷, 216) (1995)) 或具有聚碳酸酯骨架的聚合物(例如, 参见 Et-TPAPEK (Preprint of 43rd Conference of Applied Physics-related Societies, 27a-SY-19, 第 1,126 页) (1996)) 时, 缓冲层对邻接层的粘着性较低, 导致产生剥离缺陷, 及生成针孔和凝集。产生缺陷的原因据认为是缓冲层与邻接层在界面处不相容, 且构成邻接层的高分子缺乏柔性。

因此, 本发明人认为, 为防止成膜时的缺陷, 下述方式是有效的: 在形成邻接层时使用分子柔性更高的电荷输送性高分子, 或者通过使用具有高柔性分子结构的材料或在即使使用具有上述低柔性分子结构的材料时通过减小分子的大小(降低分子量)从而使得邻接层中各分子间可进行重新排列。

此外对器件性能随时间劣化的原因也进行了研究。结果发现, 如果使用的电荷输送性高分子与上述情况类似具有乙烯基骨架或聚碳酸酯骨架, 则会导致驱动电压和能耗随时间增大, 进而导致发光特性劣化。

对于原因的进一步研究显示缓冲层中含有的低分子量成分(例如, 星状胺或 CuPc(铜酞菁)或与 PEDOT(聚乙烯-二氧噻吩)共用的离子性物质的反荷离子)通过在向器件施加电场时产生的电场或焦耳热而随时间的流逝流出(渗出)到邻接层中, 抑制邻接层本来的功能。所述流出表明缓冲层中的低分子量成分易于渗入通过使用具有乙烯基或聚碳酸酯骨架的电荷输送性高分子而形成的邻接层中, 换言之, 在邻接层中的电荷输送性高分子之间存在较大的/易于形成的空隙。

因此, 本发明人认为, 对于防止低分子量成分渗入邻接层, 重要的是形成致密、高耐热性的邻接层。在这样的情况下, 对于防止流出来说, 重要的是在形成邻接层时减小促进低分子量成分发生流出的分子间空隙, 并且一旦形成邻接层则需防止加热下该层内的分子的相对移动和分子间空隙的产生。

因此, 为防止流出必须使用具有优异的耐热性(玻璃化转变温度)、柔性和致密性的分子结构的材料作为邻接层形成用电荷输送性高分子。

然而，该条件与在抑制成膜缺陷时的选择（即利用具有柔性较低的结构电荷输送性高分子）是相互矛盾的。

为了强有力地防止流出，作为选择，在形成缓冲层时使用不含有会导致流出的低分子量成分的材料作为电荷注入材料或其中所使用的添加剂也将是有效的。

另外，电荷输送性高分子应当具有一定数目的跳跃位点（hopping site）以用于分子中的电荷输送，从而确保作为使有机电致发光器件具有良好发光特性的关键的高电荷迁移率。换言之，所述高分子应当具有在特定值以上的分子大小（分子量）。然而，与控制流出的情况类似，该条件与在抑制成膜缺陷时的选择（即利用具有柔性较低的结构低分子量电荷输送性高分子）也是相互矛盾的。

本质上很难形成致密的邻接层以防止具有低柔性的分子结构的电荷输送性高分子的流出，因此该高分子的两难之处在于难以克服下述问题：为防止流出而减小分子量会造成耐热性恶化，结果促进流出，并使得影响器件的整体基本特性的电荷迁移率恶化。

为确保基本的发光特性并从制造性及长期使用时的实用性考虑，本发明人认为，在制备设置有缓冲层的有机电致发光器件时，对于将导致流出的材料用于缓冲层的情况，重要的是使用具有足够高的电荷迁移率、高柔性和致密性的分子结构并具有高耐热性的材料作为邻接层形成用电荷输送性高分子。

电荷输送性聚醚具有下述特征：

（1）将功能部位彼此连接的醚键是强键并且耐变形。

（2）所述聚醚在主链中具有极性基团，因此其对电荷输送的影响比在侧链中具有极性基团的化合物更小。此外，间隔臂的加入有效地减小了极性基团的影响。

（3）所述聚醚由于存在极性的醚键基团，因而对邻接层（尤其是缓冲层）的粘着性优异。

鉴于上述原因，优选使用具有插入主链中的功能单元的聚醚作为电荷输送性高分子。

对于从根本上防止流出，使用基本上不需要导致流出的低分子量成分的成分来形成缓冲层是必要的，因此，例如电荷注入材料优选不在含有低分子量化合物的状态下形成，而是由在网状结构中形成强键的材料形成。

可形成网状结构（网络）的材料是例如三维交联性材料，用于电荷注入材料的具体实例包括：

（A）具有特定重复结构和末端羟基或末端羧基的电荷输送性聚醚，以及与在分子中具有三个或三个以上的功能性异氰酸酯基或环氧基的交联剂交联的聚碳酸酯（参见日本特开平 8-176293 号公报、特开平 8-208820 号公报、特开平 8-253568 号公报和特开平 9-110974 号公报等）；

（B）具有末端热固化性或光固化性官能团的交联的电荷输送材料（参见日本特开 2000-147804 号公报和特开 2000-147813 号公报等）；

（C）含有氧杂环丁烷的光交联的电荷输送材料（参见 *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 第 224-228 页 (1999)）；和

（D）具有末端烷氧基甲硅烷基的热交联的电荷输送材料（参见 *Adv. Mater.*, 第 11 卷, 第 2 期, 第 107-112 页 (1999)；*Adv. Mater.*, 第 11 卷, 第 9 期, 第 730-734 页 (1999)、日本特开平 9-124665 号公报和特开平 11-38656 号公报等）等。

通过含有取代硅基的电荷注入材料的三维交联而形成的缓冲层引发与由后述的式(III)表示的取代硅基的交联反应，形成三维-Si-O-Si-键，即有效的无机玻璃网状结构（网络），该产物对以无机材料为主体的基板的粘着性优异。因而，三维交联是有利的，因为所述交联能够形成强键，并增大对主要由无机材料形成的阳极的粘着性，以及改善有机电致发光器件的性质。另外，使用由后述的式(IV-1)至(IV-4)表示的电荷注入材料能够将芳香胺结构单元引入三维交联结构中，从而在中性状态下提供良好的注入效率，而不必通过利用联合使用电子接受性材料的掺杂效应来改善导电性，因此，与将电子接受性材料作为添加剂混合时的情况不同，可防止对邻接的有机化合物层的流出。

因此，能够制造一种有机 EL 器件，该器件通过使用上述缓冲层，可

防止电荷注入材料流出进入邻接层，并且对阳极的粘着性优异，由于邻接的有机层由电荷输送性聚醚形成，因此该器件具有有机 EL 器件所需的充足的电荷迁移率，因此，该器件的诸如针孔和凝集等缺陷的数目较少，对缓冲层的粘着性优异，因而，具有长期使用时的高性能。

在所述器件的制造方法中，通过在用于有机化合物层的全部材料中使用高分子化合物，能够利用湿法形成有机化合物层，该方法从制造的简化、可加工性、器件大面积化和成本等方面考虑时是有利的，不管用于发光层的发光材料的种类如何，电荷输送性聚醚可使稳定的器件特性得到呈现。

结果，示例性实施方式的有机 EL 器件具有优异的亮度、稳定性和耐久性，易于制造，可实现器件大面积化，制造时产生的缺陷数目较少，并且器件性能随时间的劣化较少。

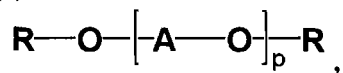
下面将对由式(I)表示的电荷输送性聚醚进行描述。

所述电荷输送性聚醚具有比其他种类的聚醚更强的、更具柔性的键合部位，因而其分子结构具有柔性和高耐热性（玻璃化转变温度）。因此，它是薄膜形成性能优异、易于采用湿式制膜法并具有优异耐久性的材料。

正如下面将要描述的，通过适当选择其分子结构，可以赋予所述电荷输送性聚醚空穴输送性质或电子输送性质中的任一功能。鉴于此，所述聚醚可用于任何层，例如根据目的可用于空穴输送层、发光层或电荷输送层（载流子输送层）。

所述电荷输送性聚醚特别优选为具有空穴输送能力的聚醚（空穴输送性聚醚）。

式(I):

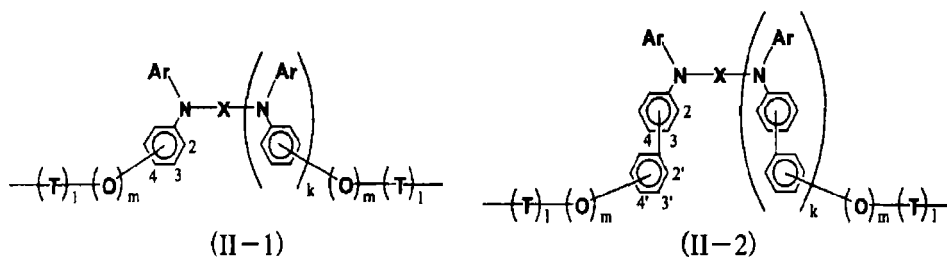


式(I)中，A 表示选自由下式(II-1)和(II-2)表示的结构中的至少一种结构；R 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基、酰基、或由-CONH-R'表示的基团，其中 R'表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基；p 为 5 至 5,000 的整数。

式(I)中, A 表示选自由下式(II-1)或(II-2)表示的结构中的至少一种结构; 两种或两种以上的结构 A 可以共存于单种聚合物中。

下面将详细描述由下式(II-1)和(II-2)表示的结构。

式(II-1)和式(II-2):



在式(II-1)和式(II-2)中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基; X 表示具有取代基或不具有取代基的二价芳基; k、m 和 1 各自为 0 或 1; T 表示具有 1 至 6 个碳原子的二价直链烷基或具有 2 至 10 个碳原子的支链烷基。

在式(II-1)和式(II-2)中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基。

具体地说, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的含 2 至 10 个芳香环的单价多核芳烃、具有取代基或不具有取代基的含 2 至 10 个芳香环的单价稠环芳烃、具有取代基或不具有取代基的单价芳香杂环、或者含有至少一种芳香杂环的具有取代基或不具有取代基的单价芳基。

式(II-1)和式(II-2)中, 尽管对构成被选为由 Ar 表示的结构的多核芳香烃和稠环芳香烃的芳香环的数目不作具体限定, 但其优选为 2 至 5, 且稠环芳烃优选为全稠环芳烃。在示例性实施方式中, 所述多环芳烃和稠环芳烃具体为以下限定的多环芳香族化合物。

“多核芳烃”是具有两个或两个以上芳香环的烃类化合物, 所述芳香环由碳和氢构成, 并通过碳-碳单键彼此结合。其具体例包括联苯、三联苯等。

作为选择, “稠环芳烃”是具有两个或两个以上芳香环的烃类化合物, 所述芳香环由碳和氢构成, 并通过一对邻接的两个或两个以上彼此相连

的碳原子而相互结合。其具体例包括萘、蒽、菲、芴等。

“芳杂环”表示含有除了碳和氢之外的其他元素的芳香环。构成环骨架的原子数(Nr)优选为 5 和/或 6。构成环骨架的除了 C 之外的其他元素(异种元素)的种类和数目不作具体限定,不过所述元素优选为例如 S、N 或 O,两种或两种以上和/或两个或两个以上的异种原子可以包含在环骨架中。特别是,优选使用具有五元环结构的杂环,例如噻吩、thiofin 和咪喃、在这些杂环的 3 位及 4 位的碳由氮置换的杂环、吡咯或在吡咯的 3 位及 4 位的碳由氮进一步置换的杂环,此外还优选使用具有六元环结构的杂环,如吡啶。

“含有芳杂环的芳基”是在构成骨架的原子团中至少具有前述的芳杂环的键合基团。所述基团可以为全共轭体系或至少一部分未共轭的体系,不过考虑到电荷输送性和发光效率时优选全共轭体系。

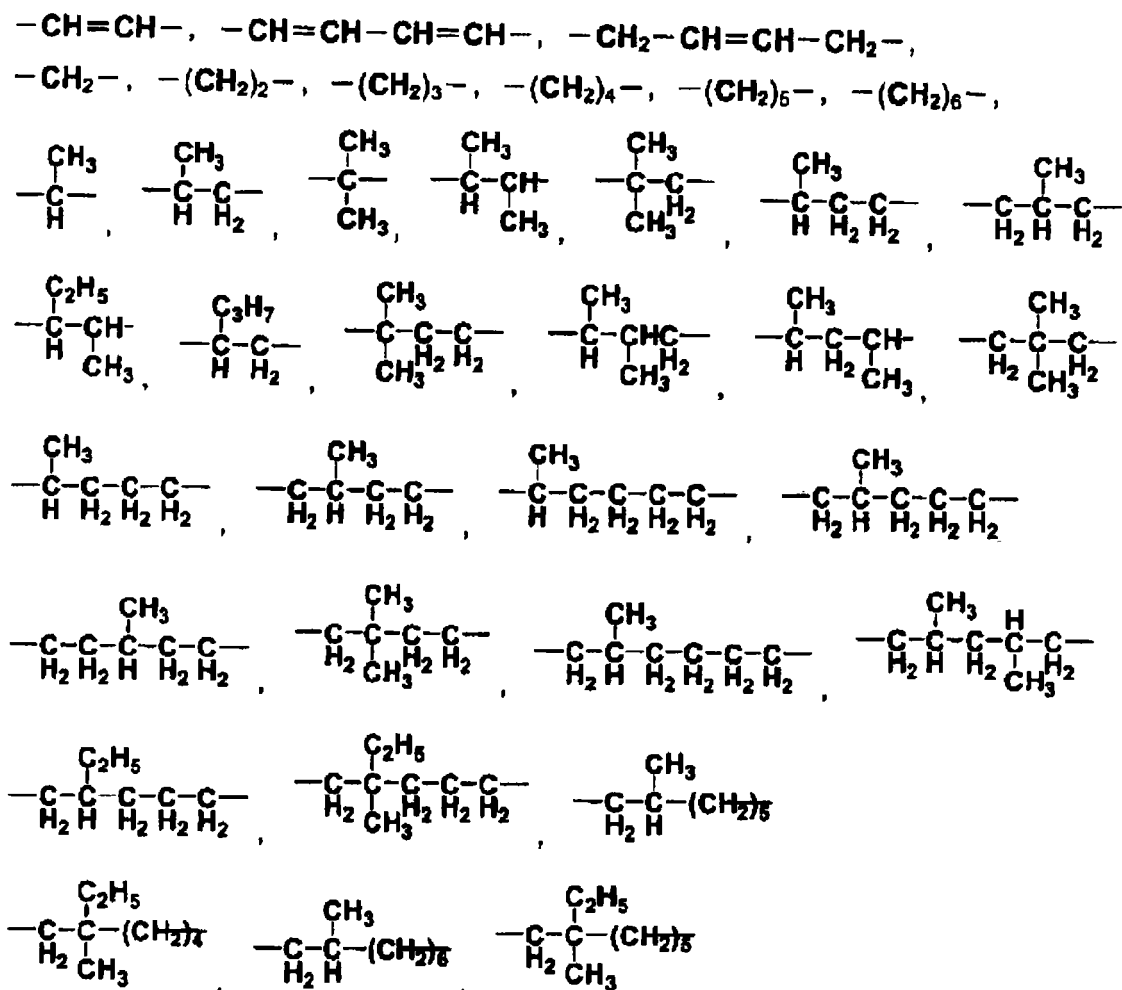
所述苯基、多核芳烃、稠环芳烃、芳杂环或含有芳杂环的芳基上的取代基的实例包括氢原子、烷基、烷氧基、苯氧基、芳基、芳烷基、具有取代基的氨基、卤素原子等。

所述烷基优选具有 1 至 10 个碳原子,其实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基等。所述烷氧基优选具有 1 至 10 个碳原子,其实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基。所述芳基优选具有 6 至 20 个碳原子,其实例包括苯基和甲苯基。所述芳烷基优选具有 7 至 20 个碳原子,其实例包括苄基和苯乙基。具有取代基的氨基上的取代基包括烷基、芳基和芳烷基,其具体例包括上述所举实例。

式(II-1)和式(II-2)中,X 表示具有取代基或不具有取代基的二价芳基。基团 X 的具体例包括具有取代基或不具有取代基的亚苯基、具有取代基或不具有取代基的含 2 至 10 个芳香环的二价多核芳烃、具有取代基或不具有取代基的含 2 至 10 个芳香环的二价稠环芳烃、具有取代基或不具有取代基的二价芳杂环、以及含有至少一种芳杂环的具有取代基或不具有取代基的二价芳基。

“多核芳烃”、“稠环芳烃”、“芳杂环”和“含有芳杂环的芳基”与前述定义的相同。

式(II-1)和式(II-2)中, k、l 和 m 为 0 或 1; T 表示具有 1 至 6 个碳原子的二价直链烷基或具有 2 至 10 个碳原子的二价支链烷基, 并优选表示选自具有 2 至 6 个碳原子的二价直链烷基和具有 3 至 7 个碳原子的二价支链烷基的基团。T 的具体结构如下所示。



下面, 将对由式(I)表示的电荷输送性聚醚进行详细描述。

式(I)中, R 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基、酰基、或由-CONH-R'表示的基团。

所述烷基优选具有 1 至 10 个碳原子, 其实例包括甲基、乙基、丙基、和异丙基。所述芳基优选具有 6 至 20 个碳原子, 其实例包括苯基和甲苯基。所述芳烷基优选具有 7 至 20 个碳原子, 其实例包括苄基和苯乙基。具有取代基的芳基或具有取代基的芳烷基上的取代基的实例包括氢原子、烷基、烷氧基、具有取代基的氨基、卤素原子等。

所述酰基不受特别限制，可以由 RCO-表示的任何基团，不过其优选例包括乙酰基、丙酰基、丙二酰基和苯甲酰基。

基团-CONH-R'中的 R'表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基。基团-CONH-R'中的 R'可以具体如下：优选为直链或支化的具有 1 至 10 个碳原子的烷基，其优选例包括甲基、乙基和异丙基；优选具有 6 至 20 个碳原子的芳基，其优选例包括苯基和甲苯基；作为由芳基取代的低级烷基的芳烷基，所述芳基与上述相同，其具体例包括苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基和萘基乙基。

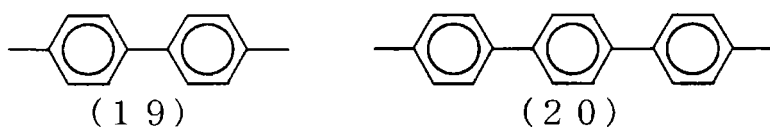
式(I)中，p 表示的聚合度的范围为 5 至 5,000，优选聚合度为 10 至 1,000。

所述电荷输送性聚醚的重均分子量  $M_w$  优选为 5,000 至 1,000,000，更优选为 10,000 至 300,000。

重均分子量  $M_w$  可通过下述方法测定。

首先准备 1.0 重量%的电荷输送性聚醚的 THF（四氢呋喃）溶液，然后使用示差折光计（RI，由 TOSOH 社制造，商品名：UV-8020），用苯乙烯聚合物作为标准样品通过凝胶渗透色谱（GPC）分析所得溶液，由此测定重均分子量。

考虑到合成容易性和满足器件特性的基本物理性质，优选为：在式(I-1)和(I-2)中，R 优选表示甲基或乙基；p 优选为 10 至 1,000 的整数；在由 A 表示的式(II-1)和(II-2)中，Ar 优选表示苯基、联苯基、萘基或 9,9'-二甲基芴基（芳香环的取代基优选为甲基、乙基、异丙基、叔丁基或甲氧基）；X 优选表示由下式(19)或(20)表示的基团；



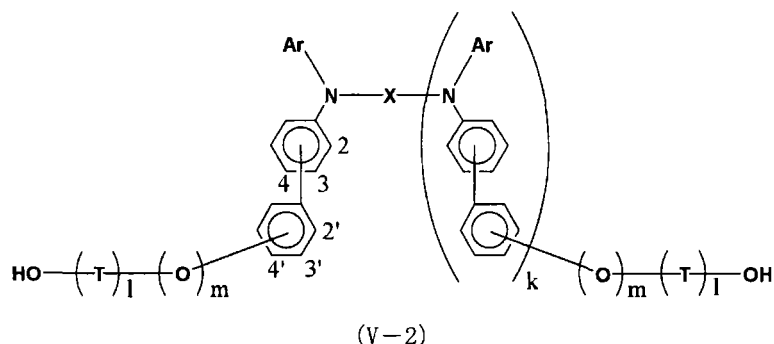
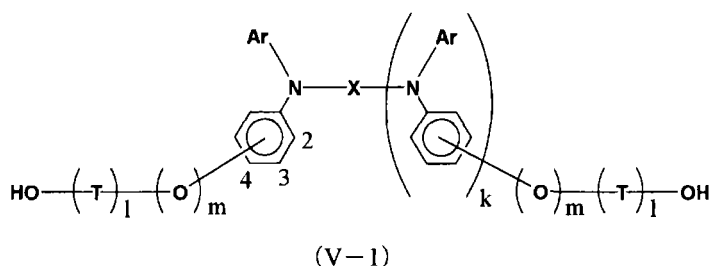
k 优选为 1；m 优选为 0；l 优选为 1；T 优选表示亚甲基或二亚甲基。

由式(I-1)和(I-2)表示的电荷输送性聚醚的具体例包括在日本专利号 2,894,257、2,865,020、2,865,029、3,267,115 和 3,058,069 等中披露的物质。

由式(I)表示的电荷输送性聚醚的具体例包括在特开 2002-75654 号公报、特开 2002-313576 号公报、特开 2004-87395 号公报、特开 2004-199998 号公报和特开 2005-235645 号公报中的任一公报中所披露的物质。

下面，将描述制备电荷输送性聚醚的方法。所述电荷输送性聚醚通过将由下式(V-1)或(V-2)表示的电荷输送性单体根据例如在 *New Experimental Chemistry, 4th Ed., No. 28* (《实验化学讲座》(第四版第 28 卷), 丸善, 1992)中记载的公知方法进行聚合而制备。

在式(V-1)和(V-2)中, A'表示羟基、卤素原子、烷氧基[-OR<sub>13</sub>, 其中 R<sub>13</sub>表示烷基(如甲基、乙基)]; Ar、X、T、k、l 和 m 均与上式(II-1)或(II-2)中的相同。



由式(I)表示的电荷输送性聚醚可通过下列合成法 1 至 3 中的任一方法制备。

#### 合成法 1

所述电荷输送性聚醚可通过例如将由式(V-1)或(V-2)表示的具有 2 个羟烷基的电荷输送性化合物(电荷输送性单体)在加热下使其脱水缩合而合成(合成法 1)。

在这种情况下, 所述电荷输送性单体优选在没有溶剂的条件下热熔融, 从而通过在减压下将水脱除而促进聚合。

使用溶剂时，通过能够与水共沸的溶剂可有效地除去水，所述溶剂例如为三氯乙烷、甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯或 1-氯萘。所述溶剂的量相对于 1 当量的电荷输送性单体优选为约 1 当量至约 100 当量，更优选为约 2 当量至约 50 当量。

反应温度不作特别限定，不过反应优选在溶剂的沸点进行以除去聚合时生成的水。如果聚合无法推进，则可以将溶剂由反应体系中除去，可以将单体在粘性状态下加热搅拌。

#### 合成法 2

作为选择，所述电荷输送性聚醚可以通过使用酸催化剂的脱水缩合而合成（合成法 2），所述酸催化剂例如为质子酸，如对甲苯磺酸、盐酸、硫酸或三氟乙酸；或路易斯酸，如氯化锌。在该情况中，酸催化剂的量相对于 1 当量的电荷输送性单体优选为约 1/10,000 当量至约 1/10 当量，更优选为约 1/1,000 当量至约 1/50 当量。

为除去聚合时生成的水，优选的是使用能够与水共沸的溶剂。有效溶剂的实例包括甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯和 1-氯萘。所述溶剂的量相对于电荷输送性单体优选为约 1 当量至约 100 当量，更优选为约 2 当量至约 50 当量。

反应温度不作特别限定，不过反应优选在溶剂的沸点进行以除去聚合时生成的水。

#### 合成法 3

作为选择，所述电荷输送性聚醚可以使用缩合剂而合成（合成法 3），所述缩合剂例如为：烷基异氰化物，如异氰化环己烷；烷基氰化物，如氰化环己烷；氰酸酯，如对甲苯氰酸酯或 2,2-二(4-氰酸酯苯基)丙烷；二氯己基碳二亚胺(DCC)；或三氯乙腈。在该情况中，所述缩合剂的量相对于 1 当量的电荷输送性单体优选为约 1/2 当量至约 10 当量，更优选为约 1 当量至约 3 当量。

有效溶剂的实例包括甲苯、氯苯、二氯苯和 1-氯萘。所述溶剂的量相对于 1 当量的电荷输送性单体优选为约 1 当量至约 100 当量，更优选为约 2 当量至约 50 当量。

反应温度不作特别限定，不过反应优选在例如从室温（如 25℃）至溶剂沸点的温度进行。

在合成法 1、2 和 3 中，从不容易引起异构化或副反应的观点考虑，优选的是合成法 1 或 3。特别是，由于具有温和的反应条件，更优选的是合成法 3。

反应后，不使用溶剂时，将混合物溶解在良溶剂中。使用溶剂时，将反应液直接滴加至聚合物的不良溶剂如醇（例如甲醇或乙醇）或丙酮中，使电荷输送性聚醚析出，在分离后用水和有机溶剂充分洗涤电荷输送性聚醚并干燥。必要时，可重复进行再沉淀处理：通过将聚醚溶解在适宜的有机溶剂中并将该溶液滴加至不良溶剂中，由此使电荷输送性聚醚析出。

进行再沉淀处理时，优选例如使用机械搅拌器对反应混合物进行充分搅拌。

再沉淀处理时用于溶解电荷输送性聚醚的溶剂的用量相对于 1 重量份的电荷输送性聚醚优选为 1 至 100 重量份，更优选为 2 至 50 重量份。

不良溶剂的用量相对于 1 重量份的电荷输送性聚醚为 1 至 1,000 重量份，优选为 10 至 500 重量份。

反应中，共聚物可通过使用两种或两种以上、优选两种至五种、更优选两种或三种电荷输送性单体而合成。使用不同种类的电荷输送性单体进行共聚使得可以控制电学性质、成膜性和溶解性。

与电荷输送性单体一样，电荷输送性聚醚的端基可以为羟基（换言之，式(I)中的 R 可以为氢原子），不过，端基 R 可以经修饰以控制聚合物的性质，如溶解性、成膜性和迁移率。

例如，电荷输送性聚醚的末端羟基可以用例如烷基硫酸酯或烷基碘进行烷基醚化。用于烷基醚化反应的试剂的具体例包括硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、甲基碘和乙基碘。所述试剂的量相对于 1 当量的末端的羟基优选为约 1 当量至约 3 当量，更优选为约 1 当量至约 2 当量。碱催化剂可用于烷基醚化反应。所述碱催化剂的实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢化钠和金属钠。所述碱催化剂的量相对于 1 当量的末端羟基优选为约

0.9 当量至约 3 当量，更优选为约 1 当量至约 2 当量。

烷基醚化反应的温度例如为 0℃至所用的溶剂的沸点。用于烷基醚化反应的溶剂的实例包括选自以下惰性溶剂的单一溶剂或由两种或三种所述溶剂构成的混合溶剂：例如，苯、甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

必要时，诸如四正丁基碘化铵等季铵盐可以用作相转移催化剂。

电荷输送性聚醚的末端羟基可以使用酰卤化物进行酰化（换言之，式(I)中的 R 可以为酰基）。

所述酰卤化物不受特别限制，其实例包括丙烯酰氯、丁烯酰氯、甲基丙烯酰氯、2-呋喃甲酰氯、苯甲酰氯、环己烷碳酰氯、庚酰氯、苯乙酰氯、邻甲苯酰氯、间甲苯酰氯和对甲苯酰氯。所述酰卤化物的量相对于 1 当量的末端羟基优选为约 1 当量至约 3 当量，更优选为约 1 当量至约 2 当量。

碱催化剂可用于酰化反应。所述碱催化剂的实例包括吡啶、二甲氨基吡啶、三甲胺和三乙胺。所述碱催化剂的量相对于 1 当量的酰卤化物优选为约 1 当量至约 3 当量，更优选为约 1 当量至约 2 当量。

酰化用溶剂的实例包括苯、甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃和甲基乙基酮。

酰化反应的温度可以为例如 0℃至所用溶剂的沸点。反应温度优选为 0℃至 30℃。

酰化反应可以使用诸如乙酸酐等酸酐来进行。对于使用溶剂的情况，所述溶剂例如可具体为惰性溶剂，如苯、甲苯或氯苯。使用酸酐进行的酰化反应的温度为例如 0℃至所用溶剂的沸点。反应温度优选为 50℃至所用溶剂的沸点。

电荷输送性聚醚的末端羟基可以如上所述烷基醚化或酰化，或者使用单异氰酸酯将氨基甲酸酯残基引入末端（换言之，式(I)中的 R 可以为 -CONH-R'）。这样的单异氰酸酯的具体例包括异氰酸苄酯、异氰酸正丁酯、异氰酸叔丁酯、异氰酸环己酯、异氰酸 2,6-二甲酯、异氰酸乙酯、异氰酸异丙酯、异氰酸 2-甲氧基苯酯、异氰酸 4-甲氧基苯酯、异氰酸正

十八烷酯、异氰酸苯酯、异氰酸异丙酯、异氰酸间甲苯基酯、异氰酸对甲苯基酯和异氰酸 1-萘基酯。所述单异氰酸酯的量相对于 1 当量的末端羟基优选为约 1 当量至约 3 当量，更优选为约 1 当量至约 2 当量。

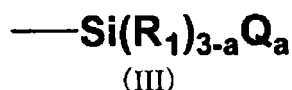
用于引入氨基甲酸酯残基的溶剂的实例包括苯、甲苯、氯苯、二氯苯、二氯甲烷、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

引入氨基甲酸酯残基的反应温度为例如 0°C 至所用溶剂的沸点。如果反应不易进行，则可以加入催化剂。所述催化剂的实例包括金属化合物，如二月桂酸二丁基锡(II)、二月桂酸辛基锡(II)或环烷酸铅，或者叔胺，如三乙胺、三甲胺、吡啶或二甲氨基吡啶。

下面，将对具有由式(III)表示的取代硅基的电荷注入材料进行描述。

具有取代硅基的电荷注入材料由式(III)表示，具有例如含水解性基团的取代硅基是可引发交联反应而形成三维-Si-O-Si-键即无机玻璃网状结构（网络）的三维交联性物质。

式(III)为：



式(III)中，R<sub>1</sub> 表示氢原子、烷基、或者具有取代基或不具有取代基的芳基。Q 表示水解性基团。a 为 1 至 3 的整数。

式(III)中，由 R<sub>1</sub> 表示的烷基为，例如具有 1 至 10 个碳原子的烷基、其实例包括甲基、乙基、丙基和异丙基。

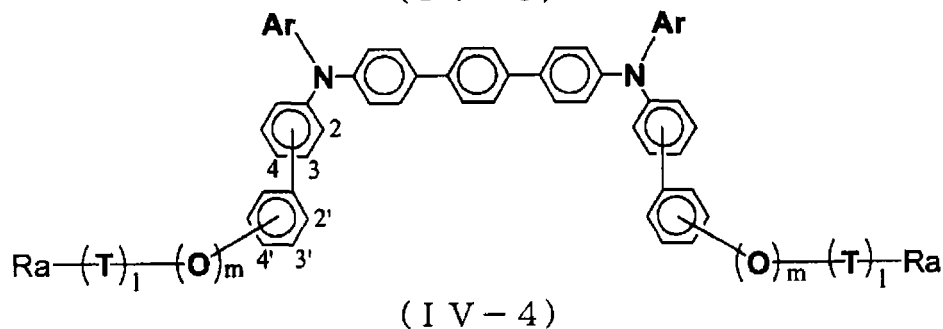
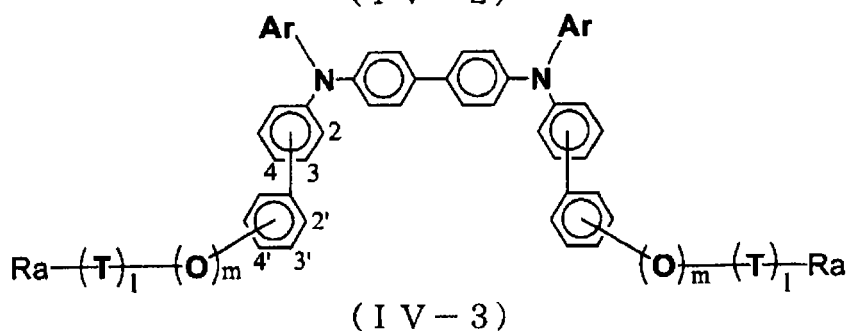
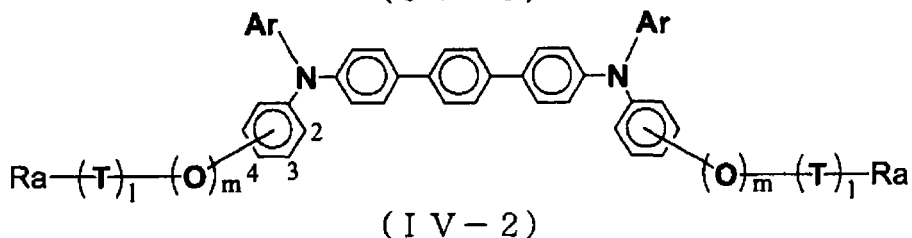
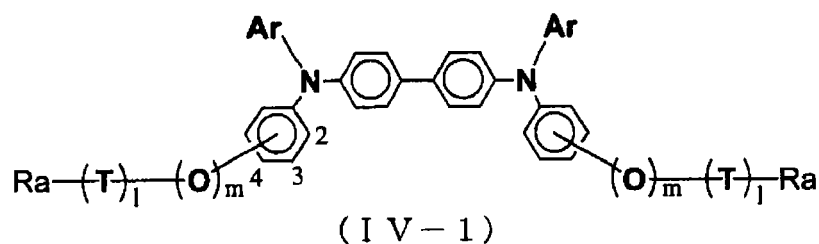
式(III)中，由 R<sub>1</sub> 表示的芳基优选具有 6 至 20 个碳原子，其实例包括苯基和甲苯基。芳基的取代基包括烷基、烷氧基、苯氧基、芳基、芳烷基、具有取代基的氨基和卤素原子等。

作为由 R<sub>1</sub> 表示的芳基上的取代基的烷基优选为具有 1 至 10 个碳原子的烷基，其实例包括甲基、乙基、丙基和异丙基等。作为由 R<sub>1</sub> 表示的芳基上的取代基的烷氧基优选具有 1 至 10 个碳原子，其实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基等。作为由 R<sub>1</sub> 表示的芳基上的取代基的芳基优选具有 6 至 20 个碳原子，其实例包括苯基和甲苯基等。作为由 R<sub>1</sub> 表

示的芳基上的取代基的芳烷基优选具有 7 至 20 个碳原子，其实例包括苄基和苯乙基等。作为由  $R_1$  表示的芳基上的取代基，所述具有取代基的氨基的取代基包括烷基、芳基和芳烷基等，其具体例与上述对于式(I)的描述相同。

由 Q 表示的水解性基团的实例包括烷氧基、乙酰酮肟、二乙基氨基、乙酰氧基、丙烯氧基和卤素原子等。所述烷氧基优选具有 1 至 10 个碳原子，其实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基等。

具有由式(III)表示的取代硅基的电荷注入材料的具体例包括芳香族化合物，如四苯二胺化合物、三苯胺化合物、咪唑化合物、茈化合物和芳基脒化合物。其中，优选的是由下式(IV-1)至(IV-4)中任一式表示的芳香胺化合物。



式(IV-1)至(IV-4)中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基; Ra 表示至少一种由式(III)表示的取代硅基; m 和 l 为 0 或 1; T 表示具有 1 至 6 个碳原子的二价直链烃或具有 2 至 10 个碳原子的支链烃。

式(IV-1)至(IV-4)中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价芳基。具体地说, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的含 2 至 10 个芳香环的单价多核芳烃、具有取代基或不具有取代基的含 2 至 10 个芳香环的单价稠环芳烃、具有取代基或不具有取代基的单价芳杂环、或者包含至少一种芳杂环的具有取代基或不具有取代基的单价芳基。

“多核芳烃”、“稠环芳烃”、“芳杂环”和“含有芳杂环的芳基”与前述定义相同。

式(IV-1)至(IV-4)中,  $l$  和  $m$  为 0 或 1; T 表示具有 1 至 6 个碳原子的二价直链烃或具有 2 至 10 个碳原子的支链烃, 优选的是选自具有 2 至 6 个碳原子的二价直链烃基和具有 3 至 7 个碳原子的二价支链烃基的基团。T 的具体结构与上面描述的相同。

由式(IV-1)至(IV-4)表示的上述芳香胺化合物在末端具有通过共价键结合的由式(III)表示的取代硅基, 并且是能够形成三维交联产物的具有芳香胺结构单元的三维交联性电荷输送性材料。

式(IV-1)和(IV-2)中的芳香胺结构是由式(II-1)表示的结构中的由 X 表示的部分为联苯化合物或三联苯化合物时的结构, 式(IV-3)和(IV-4)中的芳香胺结构是式(II-2)中的由 X 表示的部分为联苯化合物或三联苯化合物时的结构。

由式(IV-1)至(IV-4)中任一式表示的芳香胺化合物中, 优选的是: Ar 表示苯基、联苯基、萘基或 9,9'-二甲基芴基 (芳香环上的取代基优选为甲基、乙基、异丙基、叔丁基或甲氧基);  $m$  为 0;  $l$  为 1; T 表示亚甲基或二亚甲基; Ra 表示  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  或  $-\text{SiH}(\text{OCH}_3)_2$ 。


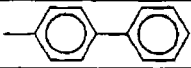
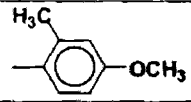
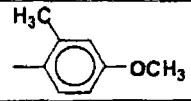
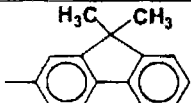
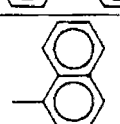
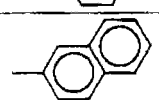
由式(IV-1)或(IV-2)表示的芳香胺化合物的具体例包括下列物质。

表 1

No.	Ar	i	m	T	R <sub>8</sub>	键合位置
1		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
2		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3
3		1	1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
4		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-SiH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
5		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
6		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
7		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-SiH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
8		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	4
9		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
10		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
11		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-SiH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
12		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
13		1	0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4

由式(IV-3)至(IV-4)表示的芳香胺化合物的具体例包括下列物质:

表 2

No.	Ar	l	m	T	Ra	键合位置
1		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
2		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
3		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
4		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OC_2H_5)_3$	4,4'
5		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
6		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
7		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'

下面，将对示例性实施方式中的有机电致发光器件的层结构进行详细说明。

示例性实施方式中的有机电致发光器件具有下述层结构：作为电极的至少其中之一为透明或半透明的阳极和阴极，和设置在这一对电极之间的由包括发光层和缓冲层的两个或两个以上的层构成的有机化合物层。含有一种或一种以上具有由式(III)表示的取代硅基的电荷注入材料的缓冲层经设置与所述阳极接触。有机化合物层中除了缓冲层之外的至少一层包含至少一种由上述式(I-1)或(I-2)表示的电荷输送性聚醚。

另外，在具有电荷输送性聚醚的有机化合物层之中，其位置最靠近阳极侧的有机化合物层具有的膜厚优选为约 20 nm 至约 100 nm（更优选约 20 nm 至约 80 nm，进而更优选约 20 nm 至约 50 nm）。当所述有机化合物层是单层时，该层优选为具有电荷输送性的发光层。当所述有机化合物层是具有功能分离的多层的层积层时，该层优选为空穴输送层。

示例性实施方式的有机电致发光器件中，当所述有机化合物层仅由缓冲层和发光层构成时，所述发光层表示具有电荷输送性的发光层，具有电荷输送性的发光层包含电荷输送性聚醚。

作为选择，当所述有机化合物层具有缓冲层和发光层，以及另外的一层或一层以上的其他层时（三层或三层以上功能分离型的情况），除了缓冲层和发光层之外的其他各层是指载流子输送层，即，空穴输送层、电子输送层或空穴和电子输送层，并且这些层中的至少一层包含所述电荷输送性聚醚。

具体地说，所述有机化合物层可具有例如至少包括缓冲层、发光层和电子输送层的构成，至少包括缓冲层、空穴输送层、发光层和电子输送层的构成，或至少包括缓冲层、空穴输送层和发光层的构成。在该情况下，所述有机化合物层的至少一层（空穴输送层、电子输送层或发光层）优选包含所述电荷输送性聚醚，不过优选所述电荷输送性聚醚是空穴输送性材料。特别是，优选至少与缓冲层接触的发光层或空穴输送层包含所述电荷输送性聚醚。

当所述有机化合物层仅由缓冲层和发光层构成时，在阳极与发光层之间设置所述缓冲层。作为选择，当所述有机化合物层至少包括缓冲层、发光层和电子输送层时，在阳极与发光层之间设置所述缓冲层。作为选择，当所述有机化合物层至少包含缓冲层、空穴输送层、发光层和电子输送层时，在阳极和空穴输送层之间设置所述缓冲层。作为另一种选择，当所述有机化合物层至少包含缓冲层、空穴输送层和发光层时，在阳极和空穴输送层之间设置所述缓冲层。

在包含缓冲层、发光层和电子输送层的构成中，制造容易性和发光效率均比其他的层构成中更有利。与完全功能分离型的层构成相比，所述构成中层的数目更少；电子迁移率（通常比空穴迁移率低）增大；因此，电荷在发光层中有可能取得均衡。

具有包括缓冲层、空穴输送层、发光层和电子输送层的构成的器件与具有其他层构成的器件相比发光效率优异，并使得器件可在低电压下驱动。这可能是由于与其他层构成相比，电荷注入效率在全功能分离型层构成中最高，而且电荷在发光层中再次结合。

与其他层构成相比，包括缓冲层、空穴输送层和发光层的层构成的制造容易性和耐久性均更为有利。这可能是由于该构成中的层数比全功

能分离型层构成中的层数更少，改善了空穴注入发光层中的效率，并抑制过多的电子注入发光层。

与其他层构成相比，在仅包括缓冲层和发光层的构成的情况中器件的大面积化和制造更为容易。这是因为层数较少，器件可通过例如湿式涂布制造。

示例性实施方式的有机电致发光器件中，发光层可包含电荷输送性材料（除所述电荷输送性聚醚之外的空穴或电子输送材料），以下将详细描述电子输送材料。

下面，将参考附图对示例性实施方式中的有机电致发光器件进行更详细的说明，不过本发明并不被这些示例性实施方式所限制。

图 1 至 4 是显示根据本发明各方面所述的有机电致发光器件的层构成的截面示意图，图 1、2 和 3 分别显示具有三或四层有机化合物层的器件的实例，而图 4 显示具有两层有机化合物层的器件的实例。以下将详述本发明，图 1 至 4 中相同符号指代在图 1 至 4 中具有相同功能。

图 1 中显示的有机电致发光器件 10 具有透明的绝缘体基板 1 和在透明的绝缘体基板 1 上依次层积的透明电极 2、缓冲层 3、发光层 5、电子输送层 6 和背面电极 8。

图 2 中显示的有机电致发光器件 10 具有透明的绝缘体基板 1 和在透明的绝缘体基板 1 上依次层积的透明电极 2、缓冲层 3、空穴输送层 4、发光层 5、电子输送层 6 和背面电极 8。

图 3 中显示的有机电致发光器件 10 具有透明的绝缘体基板 1 和在透明的绝缘体基板 1 上依次层积的透明电极 2、缓冲层 3、空穴输送层 4、发光层 5 和背面电极 8。

图 4 中显示的有机电致发光器件 10 具有透明的绝缘体基板 1 和在透明的绝缘体基板 1 上依次层积的透明电极 2、缓冲层 3、电荷输送性发光层 7 和背面电极 8。

图 1 至 4 中，透明电极 2 是阳极，背面电极 8 是阴极。下面将详述各构成要素。

在图 1 所示的有机电致发光器件 10 的层构成中，具有电荷输送性聚

醚的层根据其结构可起到发光层 5 或电子输送层 6 的作用；在图 2 所示的有机电致发光器件 10 的层构成中，可起到空穴输送层 4 或电子输送层 6 的作用；在图 3 所示的有机电致发光器件 10 的层构成中，可起到空穴输送层 4 或发光层 5 的作用；在图 4 所示的有机电致发光器件 10 的层构成中，可起到具有电荷输送性的发光层 7 的作用。特别是，所述电荷输送性聚醚优选起到空穴输送材料的作用。

所述透明的绝缘体基板 1 优选对于光透射透明，其实例包括但不限于玻璃、塑料膜等。透明电极 2 与透明的绝缘体基板类似，也优选对于光透射透明，并对空穴注入具有较大的功函数（电离势），其实例包括但不限于诸如氧化铟(ITO)、氧化锡(NESA)、氧化铟和氧化锌等的氧化层，和通过气相沉积或溅射形成的诸如金、铂和钯等的金属膜。

与阳极（透明电极 2）接触的形成的缓冲层 3 包含一种或一种以上电荷注入材料。使用具有取代硅基的电荷注入材料作为该电荷注入材料。具体而言，例如，缓冲层 3 包含由具有取代硅基的电荷注入材料形成的三维交联产物。

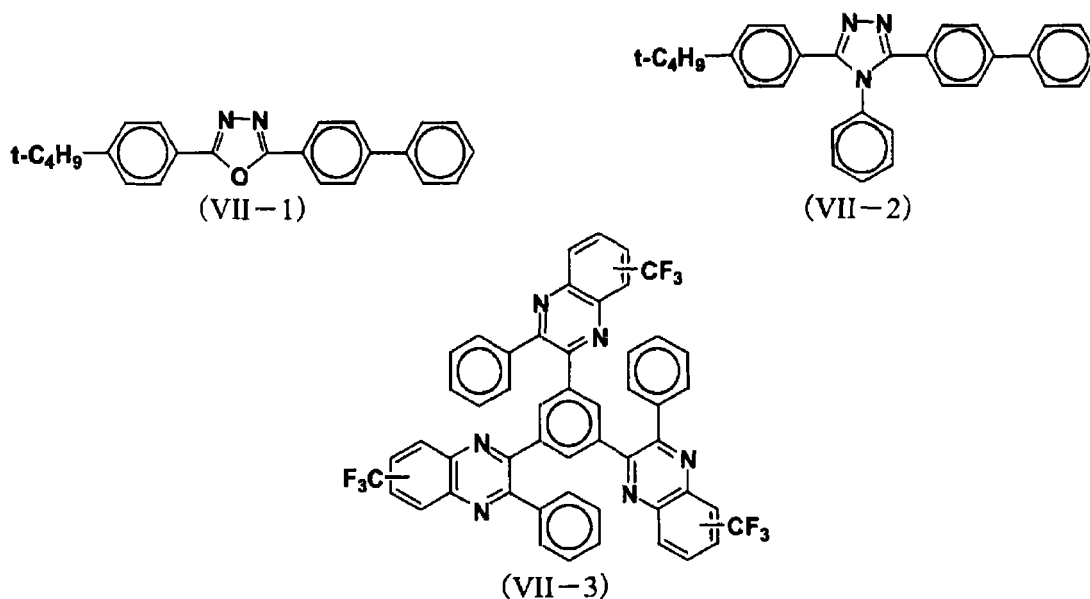
所述电荷注入材料优选具有 5.4 eV 或更低的电离势，更优选 5.1 eV 或更低，从而改善经设置而接触缓冲层 3 的与阳极侧相反的一层的层（即，图 1 中的发光层 5、图 2 和 3 中的空穴输送层以及图 4 中的电荷输送性发光层 7）的电子注入效率。此外对缓冲层 3 的数目不作具体限定，但优选为 1 或 2，特别优选 1。

用于构成缓冲层 3 的材料的实例包括上述材料，必要时也可以使用其他的非电荷注入材料，如粘合剂树脂。

电子输送层 6 可根据目的仅由具有附加功能（电子输送性质）的电荷输送性聚醚形成，也可以通过将电荷输送性聚醚与除所述电荷输送性聚醚之外的电子输送材料以 1 重量%~50 重量%的范围混合后形成，例如，以便进一步改善用于控制电子转移效率的电学特性。

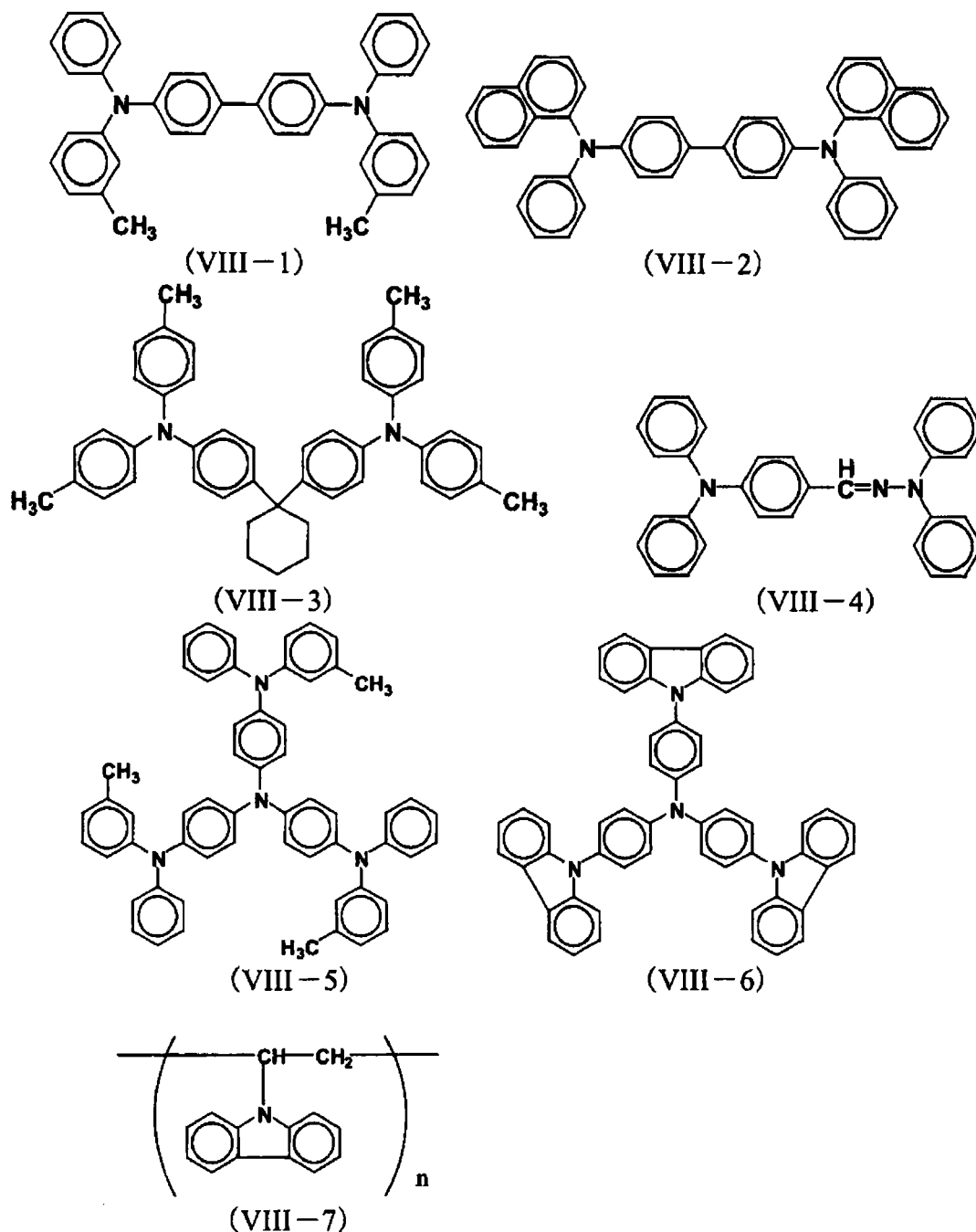
所述电子输送材料的优选例包括噁二唑化合物、三唑化合物、苯基喹噁啉化合物、硝基取代的芴酮化合物、二苯醌化合物、噻喃二氧化物（thiopyranedioxide）和亚芴基甲烷化合物等。其具体优选例包括但不限于

于下列化合物(VII-1)至(VII-3): 对于在不使用电荷输送性聚醚的情况下形成电子输送层 6 的情况, 电子输送层 6 由电子输送材料形成。



空穴输送层 4 可以根据目的仅由具有附加功能(空穴输送性质)的电荷输送性聚醚形成, 为了控制空穴迁移率, 也可以通过将电荷输送性聚醚与除所述电荷输送性聚醚之外的空穴输送材料混合后形成, 所述空穴输送材料的量为 1 重量%至 50 重量%。

空穴输送材料的优选例包括四苯二胺化合物、三苯胺化合物、咪唑化合物、茈化合物、芳基脒化合物和卟啉化合物等, 其特别优选的具体例包括下列化合物(VIII-1)至(VIII-7), 并且特别优选四苯二胺化合物, 因为它们与电荷输送性聚醚的相容性优异。所述材料可以与例如其他常用树脂混合后使用。在不使用电荷输送性聚醚的情况下形成空穴输送层 4 时, 空穴输送层 4 由空穴输送材料形成。化合物(VIII-7)中, n(整数)优选为 10 至 100,000, 更优选 1,000 至 50,000。

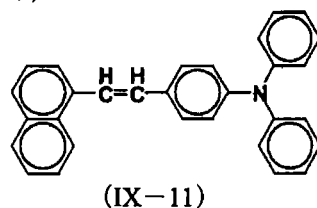
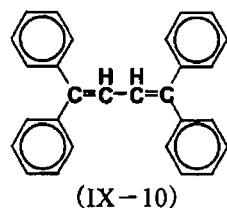
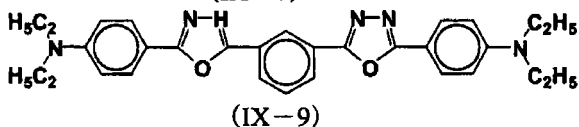
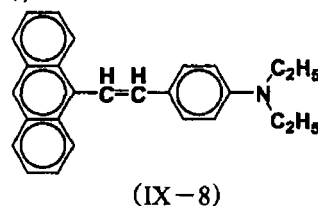
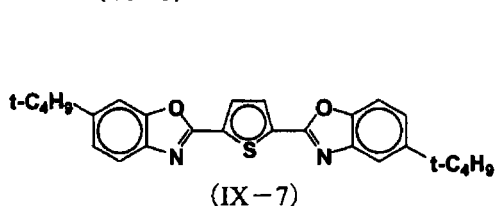
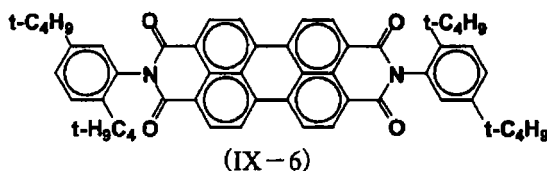
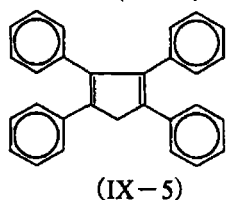
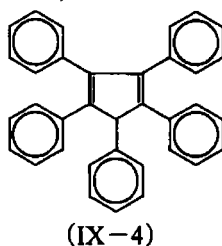
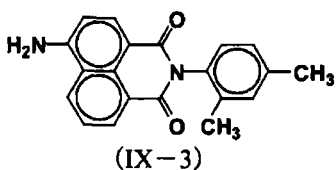
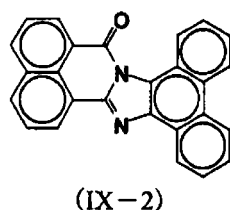
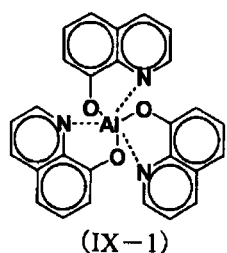


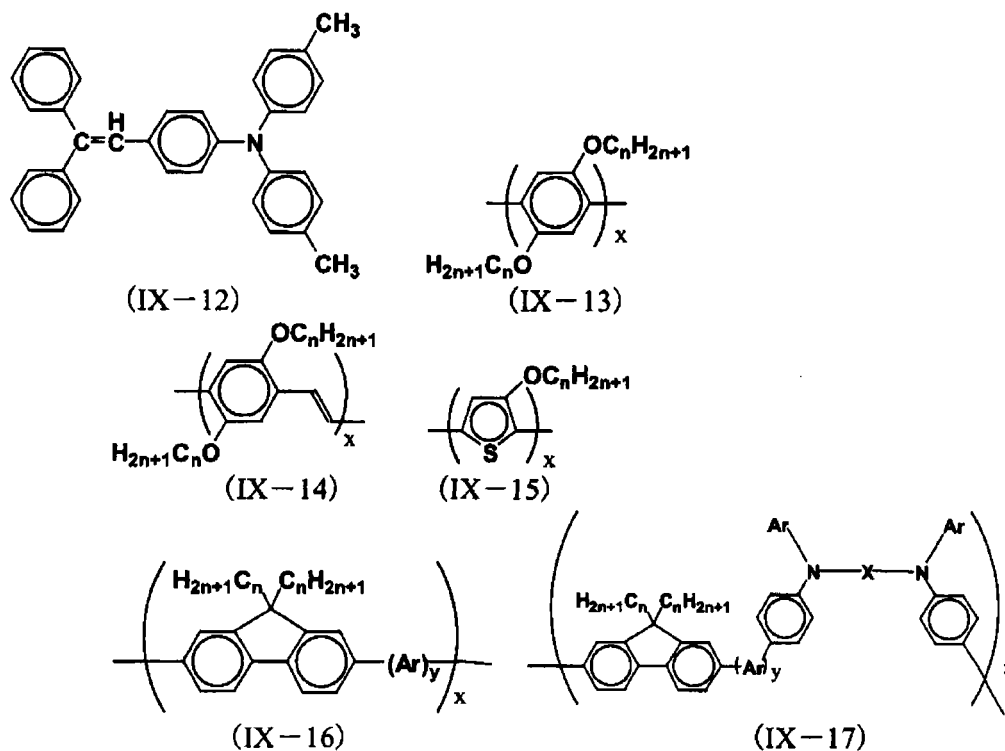
将其固态的荧光量子效率比其他化合物更高的化合物用作发光层 5 中的发光材料。当所述发光材料为有机低分子量分子时，通过气相沉积或通过涂布/干燥包含低分子量化合物与粘合剂树脂的溶液或分散液，所述化合物可形成良好薄膜。作为选择，当其是高分子时，通过涂布/干燥包含该高分子的溶液或分散液可形成良好薄膜。

如果所述化合物是有机低分子量化合物，则其优选例包括螯合型有

机金属络合物、多核或稠合芳香环化合物、二萘嵌苯化合物、香豆素化合物、苯乙烯基亚芳基化合物、噻咯化合物、噁唑化合物、氧杂噻唑化合物和噁二唑化合物等，当其为高分子时，其实例包括聚对苯撑化合物、聚对苯撑亚乙烯化合物、聚噻吩化合物、聚乙炔化合物、聚茚化合物等。其具体的优选例包括但不限于下列化合物(IX-1)至(IX-17)。

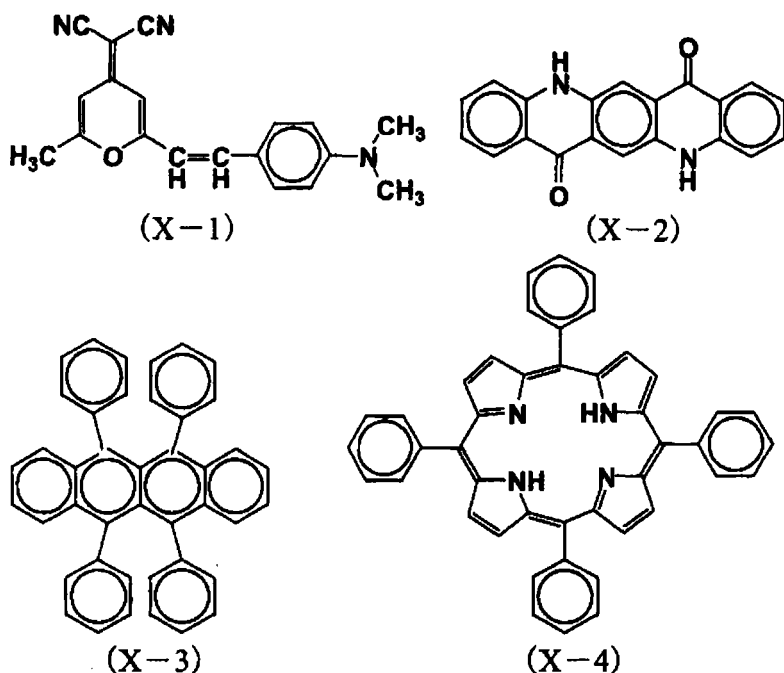
下列化合物(IX-13)至(IX-17)中，Ar 和 X 均为具有与式(II-1)和(II-2)中显示的 Ar 和 X 相似的结构单价或二价基团；n 和 x 各自为 1 以上的整数；y 为 0 或 1。





与上述发光材料不同的染料化合物可以作为客体材料掺入上述发光材料中以用于改善有机电致发光器件 10 的耐久性或发光效率。当发光层通过气相沉积形成时，掺杂通过气相共沉积来进行，而当发光层通过涂布/干燥溶液或分散液形成时，掺杂通过与溶液或分散液混合来进行。所述染料化合物在发光层中的掺杂度约为 0.001 重量%至 40 重量%，优选约为 0.01 重量%至 10 重量%。

用于掺杂的染料化合物优选为有机化合物，所述化合物优选与发光材料相容，形成良好的薄膜发光层，其优选例包括 DCM 化合物、喹吖啶酮化合物、红荧烯化合物和卟啉化合物等。其具体的优选例包括但不限于下列化合物(X-1)至(X-4)。



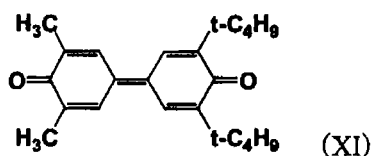
发光层 5 可以仅由发光材料形成；为了例如进一步改善电学性质和发光特性，上述电荷输送性聚醚可以以约 1 重量%至 50 重量%的量在所述发光材料中混合分散；或者可以将除所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料以约 1 重量%至 50 重量%的量加入并分散在发光性高分子中以形成发光层。

当电荷输送性聚醚具有发光特性时，其可以用作发光材料，在该情况中，例如为进一步改善电学性质和发光特性，可以将除所述电荷输送性聚醚之外的电荷输送材料以约 1 重量%至 50 重量%的量加入并分散在发光材料中。

具有电荷输送性的发光层 7 优选包含发光材料(IX-1)至(IX-17)中的任一种以作为其发光材料，所述发光材料的量相对于发光层 7 的总量为约 50 重量%或更低，其根据目的分散在电荷输送性聚醚中并被赋予功能（空穴或电子输送性质）。在该情况下，除所述电荷输送性聚醚之外的其他电荷输送材料可以以相对于发光层 7 的总量为约 10 重量%至约 50 重量%的量分散在有机电致发光器件 10 中，从而控制注入的空穴和电子的平衡。

用于调整电子迁移率的电荷输送材料即电子输送材料优选为噁二唑

化合物、硝基取代的茚酮化合物、二苯醌化合物、噻喃二氧化物和亚茚基甲烷化合物等。其具体的优选例包括示例性化合物(VII-1)至(VII-3)。所用的电荷输送材料优选为与上述电荷输送性聚醚不存在强的电子相互作用的有机化合物，其优选例包括下述化合物(XI)。



与调整空穴迁移率的情况类似，空穴输送材料优选为四苯二胺化合物、三苯胺化合物、咪唑化合物、茈化合物、芳基脒化合物或卟啉化合物等，其具体的优选例包括示例性化合物(VIII-1)至(VIII-7)。其中，优选的是四苯二胺化合物，因为它们与上述电荷输送性聚醚的相容性更好。

将可进行真空沉积并具有允许电子注入的较小功函的金属元素用于背面电极 8，其特别优选例包括镁、铝、银、铟、其合金、诸如氟化锂和氧化锂等金属卤素化合物以及金属氧化物。

为防止器件由于水分或氧气而劣化，可以在背面电极 8 上另外设置保护层。用于保护层的材料的具体例包括金属，如 In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag 或 Al；金属氧化物，如 MgO、SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>；以及树脂，如聚乙烯树脂、聚脲树脂或聚酰亚胺树脂。真空沉积、溅射、等离子体聚合、CVD 或涂布可用于形成保护层。

图 1 至 4 所示的有机电致发光器件 10 可以按照下述方式制备：首先，在透明的绝缘体基板 1 上预先形成透明电极 2，然后将由缓冲层 3 的各成分溶解在溶剂中而获得的涂布液通过旋涂或浸涂涂布在透明电极 2 上以成膜，并在必要时例如通过加热使所得膜固化，从而在透明电极 2 上形成缓冲层 3。

缓冲层 3 还可以根据需要包含除上述电荷注入材料之外的例如粘合剂树脂和涂布性改善剂，所述物质的含有程度为不会导致其变为空穴陷阱的程度。另外，也可以加入其他的硅烷偶联剂、铝偶联剂、钛酸酯偶联剂等以用于其他目的。

然后,根据各有机电致发光器件 10 的层构成,在缓冲层 3 上形成空穴输送层 4、发光层 5、电子输送层 6 和具有电荷输送性的发光层 7。各层根据各有机电致发光器件的层构成依特定顺序层积。

如上所述,具有空穴输送层 4、发光层 5、电子输送层 6 以及电荷输送性的发光层 7 可以通过各层的材料的真空沉积而形成。作为选择,该层也可以例如通过使用将各层材料溶解在有机溶剂中得到的涂布液进行旋涂或浸涂而形成。

当使用高分子作为电荷输送材料或发光材料时,尽管各层也可以通过喷墨法形成,但各层优选通过使用涂布液的成膜法形成。

所形成的缓冲层的膜厚优选为 1 nm 至 100 nm,特别优选为 10 nm 至 15 nm。

空穴输送层 4、发光层 5 或电子输送层 6 的膜厚优选为 20 nm 至 100 nm,特别优选为 30 nm 至 80 nm。具有电荷输送性的发光层 7 的膜厚优选为 20 nm 至 200 nm,更优选为 30 nm 至 200 nm。

当与缓冲层 3 邻接的有机化合物层(空穴输送层 4、发光层 5 或具有电荷输送性的发光层 7)包含电荷输送性聚醚时,有机化合物层的厚度优选为 20 nm 至 100 nm,更优选为 30 nm 至 60 nm。

上述各材料(电荷输送性聚醚、发光材料等)可以以分子分散状态或颗粒分散状态存在。

在利用使用涂布液的成膜法的情况中,必须使用能够溶解上述各材料以获得处于分子分散状态的涂布液的溶剂,为获得处于颗粒分散状态的涂布液,应考虑各材料的分散性和溶解性而适当地选择分散溶剂。可以利用诸如球磨机、砂磨机、涂料摇晃器(paint shaker)、磨碎机、均质器和超声发生器等各种方法制备颗粒分散液。

最后,通过真空沉积等在发光层 5、电子输送层 6 或具有载流子输送性质的发光层 7 上形成背面电极 8,从而得到图 1 至 4 中任一图所示的有机电致发光器件 10。

#### 显示装置

示例性实施方式的显示装置具有示例性实施方式所述的有机电致发

光器件和用于驱动该有机电致发光器件的驱动手段。

所述显示装置的实例包括具体如图 1 至 4 所示的装置，该装置具有连接有机电致发光器件 10 的一对电极（透明电极 2 和背面电极 8）并在该对电极之间施加直流电压的电压施加装置 9 作为驱动手段。

通过使用电压驱动装置 9 驱动有机电致发光器件 10 的方法的实例包括下述方法：在一对电极之间以约  $1 \text{ mA/cm}^2$  至约  $200 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度施加约 4V 至约 20 V 的直流电压，从而使有机电致发光器件 10 发光。

尽管为了说明本发明的有机电致发光器件而提到了示例性实施方式的各有机电致发光器件的最小单位（1 像素单位），不过所述有机电致发光器件对于具有以矩阵状配置的多个像素单位（有机电致发光器件）的任何显示装置也是适用的。所述电极对也可以形成为矩阵状。

可以使用任何公知的技术作为驱动所述显示装置的方法，例如单纯矩阵驱动法，该方法使用多个行电极和列电极，并在扫描驱动行电极时根据与各行电极对应的图像信息一起驱动列电极；或有源矩阵驱动法，该方法使用分配给各像素的像素电极。

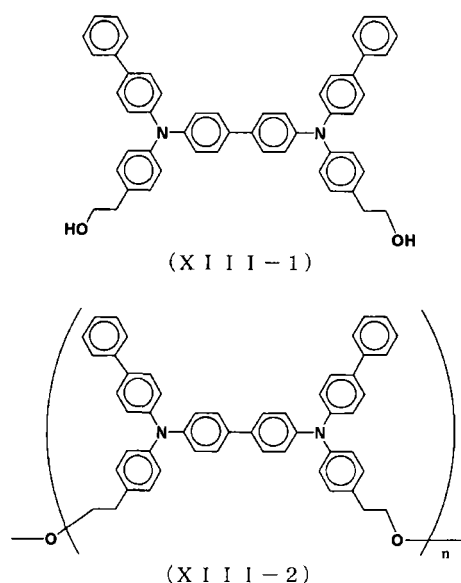
### 实施例

下面，将参考实施例对本发明进行具体描述。不过本发明并不局限于这些实施例。

### 电荷输送性聚醚的合成

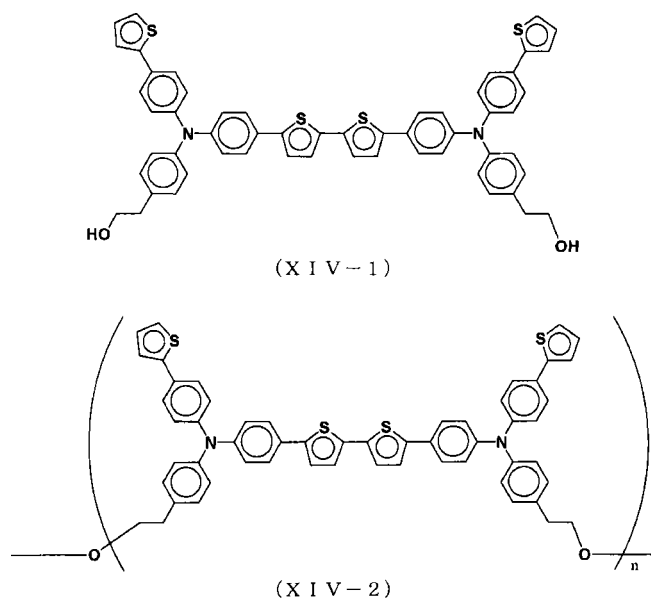
#### 合成例 1

将 2.0 g 化合物(XIII-1)放入 50-ml 三颈梨形烧瓶中，并在 4.8 Pa 的减压下在  $210^\circ\text{C}$  加热反应 8 小时。之后，使烧瓶冷至室温，并将反应物加热溶解在 50 ml 一氯代苯中。不溶物使用  $0.5\text{-}\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤，搅拌下将滤出液逐滴加入 500 ml 甲醇中，由此使聚合物析出。将聚合物滤出。用甲醇充分洗涤，然后干燥以获得 1.8 g 电荷输送性聚醚(XIII-2)。分子量分布利用 GPC（凝胶渗透色谱）测定，确定其分子量为  $7.85 \times 10^4$ （以聚苯乙烯标准换算），其中  $M_w/M_n$  为 1.82。



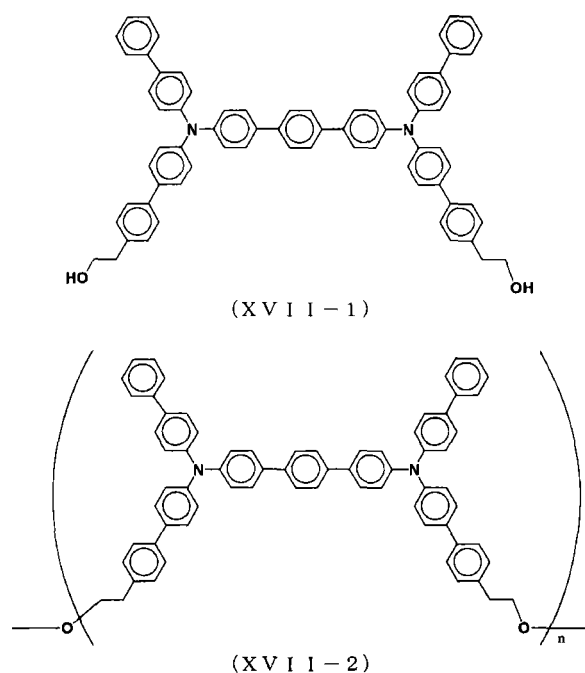
### 合成例 2

将 2.0 g 化合物(XIV-1)放入 50-ml 三颈梨形烧瓶中,并在 4.8 Pa 的减压下在 210℃加热反应 8 小时。之后,使烧瓶冷至室温,并将反应物加热溶解在 50 ml 一氯代苯中。不溶物使用 0.5- $\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤,搅拌下将滤出液逐滴加入 500 ml 甲醇中,由此使聚合物析出。将聚合物滤出,用甲醇充分洗涤,然后干燥以获得 1.8 g 电荷输送性聚醚(XIV-2)。分子量分布利用 GPC (凝胶渗透色谱)测定,确定其分子量为  $9.24 \times 10^4$  (以聚苯乙烯标准换算),其中  $M_w/M_n$  为 1.90。



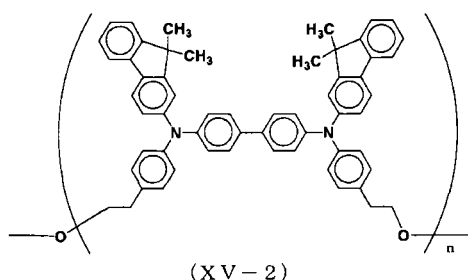
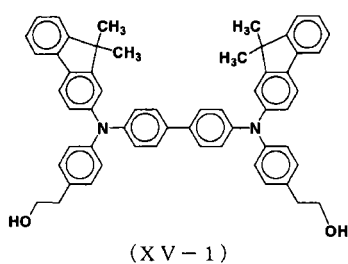
## 合成例 3

将 2.0 g 化合物(XVII-1)放入 50-ml 三颈梨形烧瓶中,并在 4.8 Pa 的减压下在 210℃加热反应 8 小时。之后,使烧瓶冷至室温,并将反应物加热溶解在 50 ml 一氯代苯中。不溶物使用 0.5- $\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤,搅拌下将滤出液逐滴加入 500 ml 甲醇中,由此使聚合物析出。将聚合物滤出,用甲醇充分洗涤,然后干燥以获得 1.8 g 电荷输送性聚醚(XVII-2)。分子量分布利用 GPC(凝胶渗透色谱)测定,确定其分子量为  $1.04 \times 10^5$ (以聚苯乙烯标准换算),其中 Mw/Mn 为 2.04。



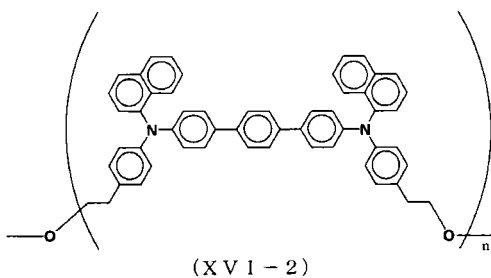
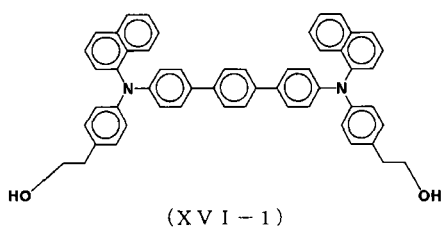
## 合成例 4

将 2.0 g 化合物(XV-1)放入 50-ml 三颈梨形烧瓶中,并在 4.8 Pa 的减压下在 210℃加热反应 8 小时。之后,使烧瓶冷至室温,并将反应物加热溶解在 50 ml 一氯代苯中。不溶物使用 0.5- $\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤,搅拌下将滤出液逐滴加入 500 ml 甲醇中,由此使聚合物析出。将聚合物滤出,用甲醇充分洗涤,然后干燥以获得 1.9 g 电荷输送性聚醚(XV-2)。分子量分布利用 GPC(凝胶渗透色谱)测定,确定其分子量为  $8.65 \times 10^4$ (以聚苯乙烯标准换算),其中 Mw/Mn 为 1.88。



### 合成例 5

将 2.0 g 化合物(XVI-1)放入 50-ml 三颈梨形烧瓶中,并在 4.8 Pa 的减压下在 210℃加热反应 8 小时。之后,使烧瓶冷至室温,并将反应物加热溶解在 50 ml 一氯代苯中。不溶物使用 0.5- $\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤,搅拌下将滤出液逐滴加入 500 ml 甲醇中,由此使聚合物析出。将聚合物滤出,用甲醇充分洗涤,然后干燥以获得 1.9 g 电荷输送性聚醚(XVI-2)。分子量分布利用 GPC (凝胶渗透色谱)测定,确定其分子量为  $8.15 \times 10^4$  (以聚苯乙烯标准换算),其中  $M_w/M_n$  为 1.78。

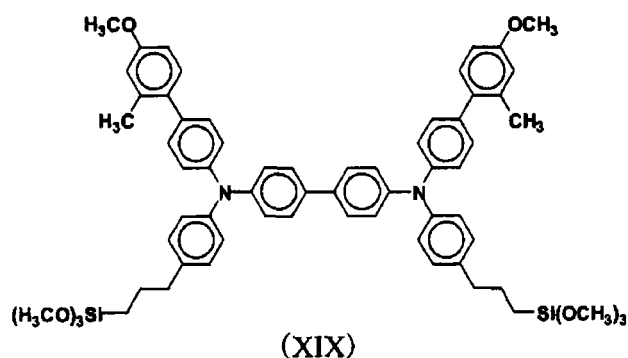


### 有机电致发光器件的制造

使用上面制备的电荷输送性聚醚，按照下列方式制造有机电致发光器件。

#### 实施例 1

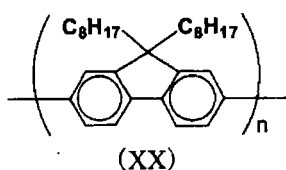
作为缓冲层形成用溶液，制备包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 具有取代硅基的电荷注入材料[下式(XIX)，电离势：5.0 eV]和 2 mg 盐酸(1N)的溶液。



单独准备具有宽度为 2 mm 的薄长方形 ITO 电极的基板（以下称为“具有 ITO 电极的玻璃板”）作为具有透明电极的基板。

然后，将上述溶液通过旋涂法涂布在洗净并干燥的具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上，并通过在 120℃加热 1 小时进行充分的固化和干燥，由此得到膜厚为 10 nm 的缓冲层。

接着，将含有 5 重量%作为发光材料的发光性高分子[下述化合物(XX)，聚芴聚合物，Mw:  $1 \times 10^5$ ]和 1 重量%作为用于例如进一步改善电学性质和发光特性的空穴输送材料的电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2) (Mw:  $6.98 \times 10^4$ )]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤，使用由此得到的溶液通过旋涂在缓冲层上形成膜厚为 30 nm 的发光层。



形成的发光层充分干燥后，将含有 5 重量%作为电子输送材料的电

荷输送性聚醚[化合物(XIV-2) ( $M_w: 9.45 \times 10^4$ )]的二氯乙烷溶液通过筛目为  $0.1 \mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤, 并将所得溶液利用旋涂法涂布在发光层上而形成膜厚为  $30 \text{ nm}$  的电子输送层。

最后, 通过气相共沉积将 Mg-Ag 合金沉积在该层上, 形成与 ITO 电极交叉的宽度  $2 \text{ mm}$ 、厚度  $150 \text{ nm}$  的背面电极。形成的有机 EL 器件的有效面积为  $0.04 \text{ cm}^2$ 。

### 实施例 2

在与实施例 1 同样的洗净的具有 ITO 电极的玻璃板上, 使用由上述结构式(XIX)[电离势:  $5.0 \text{ eV}$ ]表示的含有取代硅基的电荷注入材料形成缓冲层; 将含有 5%的电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2) ( $M_w: 6.98 \times 10^4$ )]作为空穴输送材料的氯苯溶液通过筛目为  $0.1 \mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤, 所得溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上, 从而形成膜厚为  $30 \text{ nm}$  的空穴输送层。

充分干燥后, 将含有 5 重量%作为发光材料的发光性高分子[化合物(XX), 聚芴聚合物,  $M_w$ : 约为  $1 \times 10^5$ ]的氯苯溶液通过筛目为  $0.1 \mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤, 将所得溶液通过旋涂法涂布在空穴输送层上, 从而形成厚度为  $50 \text{ nm}$  的发光层。

将含有 5 重量%作为电子输送材料的电荷输送性聚醚[化合物(XIV-2) ( $M_w: 9.45 \times 10^4$ )]的二氯乙烷溶液通过筛目为  $0.1 \mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤, 并将所得溶液利用旋涂法涂布在发光层上以形成膜厚为  $30 \text{ nm}$  的电子输送层。

最后, 通过气相共沉积将 Mg-Ag 合金沉积在该层上, 形成与 ITO 电极交叉的宽度  $2 \text{ mm}$ 、厚度  $150 \text{ nm}$  的背面电极。形成的有机 EL 器件的有效面积为  $0.04 \text{ cm}^2$ 。

### 实施例 3

在与实施例 1 同样的洗净的具有 ITO 电极的玻璃板上, 使用由上述结构式(XIX)[电离势:  $5.0 \text{ eV}$ ]表示的含有取代硅基的电荷注入材料形成缓冲层; 将含有 5%的电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2) ( $M_w: 6.98 \times 10^4$ )]作为空穴输送材料的氯苯溶液通过筛目为  $0.1 \mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器

进行过滤,将所得溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上,从而形成膜厚为 30 nm 的空穴输送层。

充分干燥后,将含有 5 重量%作为发光材料的发光性高分子[化合物 (XX),聚芴聚合物, Mw: 约为  $1 \times 10^5$ ]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤,将所得溶液通过旋涂法涂布在空穴输送层上,从而形成厚度为 50 nm 的发光层。

最后,通过气相共沉积将 Mg-Ag 合金沉积在该层上,形成与 ITO 电极交叉的宽度 2 mm、厚度 150 nm 的背面电极。形成的有机 EL 器件的有效面积为  $0.04 \text{ cm}^2$ 。

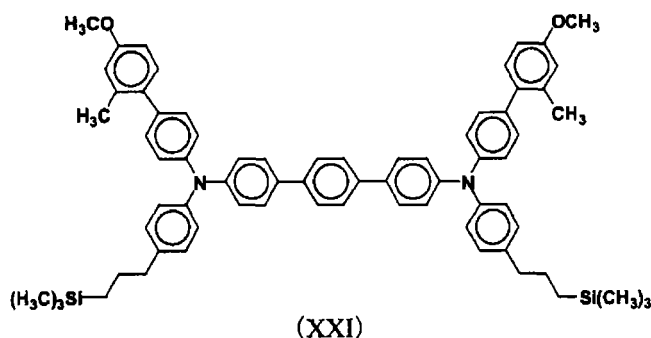
#### 实施例 4

在与实施例 1 同样的洗净的具有 ITO 电极的玻璃板上,使用由上述结构式(XIX)[电离势: 5.0 eV]表示的含有取代硅基的电荷注入材料形成缓冲层;使 0.5 重量份作为空穴输送材料的电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2) (Mw:  $6.98 \times 10^4$ )]与 0.1 重量份作为发光材料的发光性高分子[化合物(XX),聚芴聚合物, Mw: 约为  $1 \times 10^5$ ]彼此混合,将含有 10 重量%上述混合物的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤,以得到发光层形成用溶液。

将上述溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上,以形成膜厚为 50 nm 的电荷输送性发光层,最后,通过气相共沉积将 Mg-Ag 合金沉积在该层上,形成与 ITO 电极交叉的宽度 2 mm、厚度 150 nm 的背面电极。形成的有机 EL 器件的有效面积为  $0.04 \text{ cm}^2$ 。

#### 实施例 5

以与实施例 1 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于使用由下式(XXI)[电离势: 5.4 eV]表示的材料作为含取代硅基的电荷注入材料来形成缓冲层,并利用旋涂法涂布包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 电荷输送材料和 2 mg 盐酸(1N)的溶液,然后在  $120^\circ\text{C}$  加热 1 小时进行固化,从而在充分干燥后获得膜厚为 10 nm 的缓冲层。



### 实施例 6

以与实施例 2 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于使用由下式(XXI)[电离势: 5.4 eV]表示的材料作为含取代硅基的电荷注入材料来形成缓冲层,并利用旋涂法涂布包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 电荷输送材料和 2 mg 盐酸(1N)的溶液,然后在 120°C 加热 1 小时进行固化,从而在充分干燥后获得膜厚为 10 nm 的缓冲层。

### 实施例 7

以与实施例 3 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于使用由下式(XXI)[电离势: 5.4 eV]表示的材料作为含取代硅基的电荷注入材料来形成缓冲层,并利用旋涂法涂布包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 电荷输送材料和 2 mg 盐酸(1N)的溶液,然后在 120°C 加热 1 小时进行固化,从而在充分干燥后获得膜厚为 10 nm 的缓冲层。

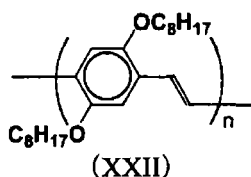
### 实施例 8

以与实施例 4 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于使用由结构式(XXI)[电离势: 5.4 eV]表示的材料作为含具有水解性基团的取代硅基的电荷注入材料来形成缓冲层,并利用旋涂法涂布包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 电荷输送材料和 2 mg 盐酸(1N)的溶液,然后在 120°C 加热 1 小时进行固化,从而在充分干燥后获得膜厚为 10 nm 的缓冲层。

### 实施例 9

以与实施例 1 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于将包含 5 重量%作为发光材料的发光性高分子[下述化合物(XXII),聚对苯乙炔(PPV)聚合物, Mw: 约为  $1 \times 10^5$ ]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟

乙烯(PTFE)过滤器进行过滤, 将所得溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上, 从而形成厚度为 30 nm 的发光层。



#### 实施例 10

以与实施例 2 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于将包含 5 重量%作为发光材料的发光性高分子[下述化合物(XXII), PPV 聚合物, Mw: 约为  $1 \times 10^5$  ]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤, 将所得溶液通过旋涂法涂布在空穴输送层上, 从而形成厚度为 30 nm 的发光层。

#### 实施例 11

以与实施例 3 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于将包含 5 重量%作为发光材料的发光性高分子[下述化合物(XXII), PPV 聚合物, Mw: 约为  $1 \times 10^5$  ]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤, 将所得溶液通过旋涂法涂布在空穴输送层上, 从而形成厚度为 30 nm 的发光层。

#### 实施例 12

使 0.5 重量份作为空穴输送材料的电荷输送性聚醚[化合物(XIV-2) (Mw:  $9.45 \times 10^4$ )]与 0.4 重量份作为发光材料的发光性高分子(XXII)[PPV 聚合物, Mw: 约为  $1 \times 10^5$  ]相互混合, 将含有 10 重量%所述混合物的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤, 以得到发光层形成用溶液。

以与实施例 4 相似的方式制造实施例 12 的有机 EL 器件, 不同之处在于将由此得到的溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上, 从而形成膜厚为 50 nm 的电荷输送性发光层。

#### 实施例 13

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于将由结

构式(XXI)[电离势: 5.4 eV]表示的材料用作含取代硅基的电荷输送材料以形成缓冲层, 并利用旋涂法涂布包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 电荷输送材料和 2 mg 盐酸 (1N) 的溶液, 然后在 120°C 加热 1 小时进行固化, 从而在充分干燥后获得膜厚为 10 nm 的缓冲层。

#### 实施例 14

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于将包含 5 重量%作为空穴输送材料的电荷输送性聚醚[下述化合物(XVII-2) (Mw:  $1.04 \times 10^5$ )]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤, 将所得溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上, 从而形成厚度为 30 nm 的空穴输送层。

#### 实施例 15

在与实施例 1 同样的洗净的具有 ITO 电极的玻璃板上, 使用由结构式(XIX) [电离势: 5.0 eV]表示的含有取代硅基的电荷输送材料形成缓冲层; 将含有 5%的电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2) (Mw:  $6.98 \times 10^4$ )]作为空穴输送材料的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤; 将所得溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上, 从而形成膜厚为 30 nm 的空穴输送层。

充分干燥后, 将升华纯化的  $\text{Alq}_3$  (化合物(IX-1))放在钨板上作为发光材料, 并通过真空沉积在空穴输送层上形成膜厚为 50 nm 的发光层。此时的真空度为  $10^{-5}$  托, 板的温度为 300°C。

最后, 通过气相共沉积将 Mg-Ag 合金沉积在该层上, 形成与 ITO 电极交叉的宽度 2 mm、厚度 150 nm 的背面电极。形成的有机 EL 器件的有效面积为 0.04  $\text{cm}^2$ 。

#### 实施例 16

以与实施例 14 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于将由上述结构式(XXI)[电离势: 5.4 eV]表示的材料用作含取代硅基的电荷输送材料以形成缓冲层, 并利用旋涂法涂布包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 电荷输送材料和 2 mg 盐酸 (1N) 的溶液, 然后在 120°C 加热 1 小时进行固化, 从而在充分干燥后获得膜厚为 10 nm 的缓冲层。

### 实施例 17

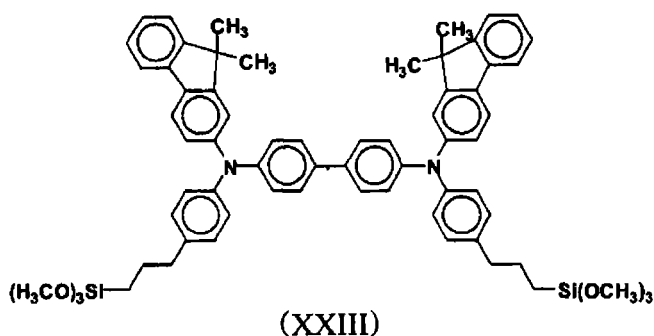
以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于将包含 5 重量%作为空穴输送材料的电荷输送性聚醚[化合物(XV-2) (Mw:  $8.65 \times 10^4$ )]的氯苯溶液通过筛目为  $0.1 \mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤，将所得溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上，从而形成膜厚为 30 nm 的空穴输送层。

### 实施例 18

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于将包含 5 重量%作为空穴输送材料的电荷输送性聚醚[化合物(XVI-2) (Mw:  $8.15 \times 10^4$ )]的氯苯溶液通过筛目为  $0.1 \mu\text{m}$  的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器进行过滤，将所得溶液通过旋涂法涂布在缓冲层上，从而形成膜厚为 30 nm 的空穴输送层。

### 实施例 19

以与实施例 1 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于将由下述结构式(XXIII)[电离势: 5.1 eV]表示的材料用作含取代硅基的电荷注入材料以形成缓冲层，并利用旋涂法涂布包含溶解在 1 ml 丁醇中的 500 mg 电荷输送材料和 2 mg 盐酸 (1N) 的溶液，然后在  $120^\circ\text{C}$  加热 1 小时进行固化，从而在充分干燥后获得膜厚为 10 nm 的缓冲层。



### 比较例 1

以与实施例 1 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于，在具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上，没有采用含取代硅基的电荷输送材料形成缓冲层，而是直接形成发光层。

### 比较例 2

以与实施例 2 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于，在具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上，没有采用含取代硅基的电荷输送材料形成缓冲层，而是直接形成空穴输送层。

### 比较例 3

以与实施例 3 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于，在具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上，没有采用含取代硅基的电荷输送材料形成缓冲层，而是直接形成空穴输送层。

### 比较例 4

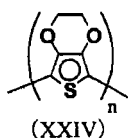
以与实施例 4 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于，在具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上，没有采用含取代硅基的电荷输送材料形成缓冲层，而是直接形成发光层。

### 比较例 5

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于，在具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上，没有采用含取代硅基的电荷输送材料形成缓冲层，而是直接形成空穴输送层。

### 比较例 6

以与实施例 3 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于，将 Baytron P (PEDOT-PSS，由 Bayer 制造：含有聚亚乙基二氧化噻吩[下述化合物(XXIV)，电离势：5.1 至 5.2 eV]和聚苯乙烯磺酸的混合水性分散液)用作缓冲层形成用电荷注入材料，然后将该溶液通过旋涂法涂布在预先洗净干燥的具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上，并在 200°C 加热 10 分钟进行固化，从而在充分干燥后形成膜厚为 10 nm 的缓冲层。



### 比较例 7

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件，不同之处在于，将 Baytron P (PEDOT-PSS，由 Bayer 制造：含有聚亚乙基二氧化噻吩[化合

物(XXIV), 电离势: 5.1 至 5.2 eV]和聚苯乙烯磺酸的混合水性分散液)用作缓冲层形成用电荷注入材料, 然后将该溶液通过旋涂法涂布在预先洗净干燥的具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上, 并在 200°C 加热 10 分钟进行固化, 从而在充分干燥后形成膜厚为 10 nm 的缓冲层。

#### 比较例 8

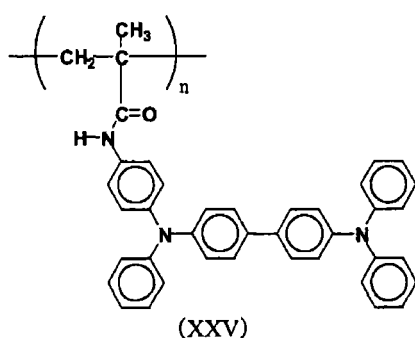
以与实施例 3 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于将含有 5 重量%作为缓冲层形成用电荷注入材料的低分子量注入材料星状化合物[化合物(VIII-5), MTDATA (4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)丙基三苯基胺), 电离势: 5.1 eV]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤, 然后将所得溶液通过旋涂法涂布在预先洗净干燥的具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上, 从而在充分干燥后形成膜厚为 10 nm 的缓冲层。

#### 比较例 9

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于将含有 5 重量%作为缓冲层形成用电荷注入材料的低分子量注入材料星状化合物[化合物(VIII-5), MTDATA, 电离势: 5.1 eV]的氯苯溶液通过筛目为 0.1  $\mu\text{m}$  的 PTFE 过滤器进行过滤, 然后将所得溶液通过旋涂法涂布在预先洗净干燥的具有 ITO 电极的玻璃板的 ITO 电极侧的表面上, 从而在充分干燥后形成膜厚为 10 nm 的缓冲层。

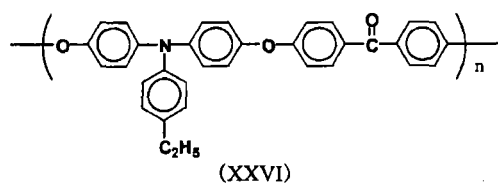
#### 比较例 10

以与实施例 3 相似的方式制造有机 EL 器件, 不同之处在于使用含乙烯基骨架的电荷输送性高分子[下述化合物(XXV), Mw:  $5.46 \times 10^4$  (按苯乙烯换算)]作为空穴输送材料代替电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2)]。



### 比较例 11

以与实施例 3 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于使用含聚碳酸酯骨架的电荷输送性高分子[下述化合物(XXVI),  $M_w: 7.83 \times 10^4$  (按苯乙烯换算)]作为空穴输送材料代替电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2)]。



### 比较例 12

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于使用含乙烯基骨架的电荷输送性高分子[化合物(XXV),  $M_w: 5.46 \times 10^4$  (按苯乙烯换算)]作为空穴输送材料代替电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2)]。

### 比较例 13

以与实施例 11 相似的方式制造有机 EL 器件,不同之处在于使用含聚碳酸酯骨架的电荷输送性高分子[化合物(XXVI),  $M_w: 7.83 \times 10^4$  (按苯乙烯换算)]作为空穴输送材料代替电荷输送性聚醚[化合物(XIII-2)]。

### 评价

在真空 ( $133.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  托)) 条件下,当在以上制造的各有机 EL 器件的 ITO 电极 (正) 与 Mg-Ag 背面电极 (负) 之间施加直流电压以用于发光时,评价启动电压 (驱动电压)、最高亮度和最高亮度时的驱动电流密度。结果总结在表 3 中。

在干燥的氮气中分别测定各有机 EL 器件的器件寿命。在提供

50cd/m<sup>2</sup>的初期亮度的电流值处测定器件寿命，器件寿命（小时）为在恒电流驱动下亮度降至初期值一半的时间。器件寿命也显示在表3中。

表3

	启动电压 (V)	最高亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	驱动电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	器件寿命 (小时)
实施例 1	2.3	8,300	285	48
实施例 2	2.1	11,700	355	61
实施例 3	2.4	10,500	320	60
实施例 4	3.2	5,600	240	43
实施例 5	3.7	7,500	280	45
实施例 6	2.0	12,000	345	63
实施例 7	1.9	10,500	330	73
实施例 8	3.4	7,400	290	49
实施例 9	2.2	9,500	295	55
实施例 10	2.0	13,400	350	64
实施例 11	1.8	11,500	310	63
实施例 12	3.7	6,400	260	43
实施例 13	2.2	11,400	290	62
实施例 14	1.9	10,700	300	59
实施例 15	2.0	9,300	290	51
实施例 16	2.4	12,000	310	55
实施例 17	2.3	9,800	280	64
实施例 18	2.5	10,500	300	58
实施例 19	2.4	8,800	290	46
比较例 1	5.5	5,900	180	29
比较例 2	6.1	4,200	140	21
比较例 3	5.7	3,630	170	15
比较例 4	4.5	4,000	150	19
比较例 5	4.8	5,600	80	25
比较例 6	2.3	10,020	310	39
比较例 7	2.4	9,200	300	40
比较例 8	2.8	7,700	290	25
比较例 9	2.9	8,400	315	23
比较例 10	2.8	4,700	300	38
比较例 11	2.9	4,400	255	25
比较例 12	2.5	6,000	300	20
比较例 13	2.9	5,400	270	24

从表3清晰可知，实施例1至19显示的有机EL器件由具有含水解性基团的取代硅基的电荷注入材料构成，因而在固化后形成了可防止对邻接层的流出、对阳极（ITO电极）的粘着性优异、并且改善电荷注入

效率和电荷平衡的缓冲层，该缓冲层也具有优异的电荷注入效率，因此，所述器件与不具有缓冲层的比较例 1 至 5 的有机 EL 器件相比更可靠、具有更高的亮度和性能。

通过对实施例 3 和 11 的有机 EL 器件与比较例 6 和 7 的有机 EL 器件的对比可清楚地知道，即使在使用可能含有会导致流出的低分子量成分的缓冲层时，缓冲层中包含示例性实施方式所述的电荷注入材料的实施例 3 和 11 的有机 EL 器件的器件寿命仍然优异。

另外，由实施例 3 和 11 的有机 EL 器件与比较例 9 至 11 的有机 EL 器件的对比清晰可知，使用示例性实施方式所述的电荷输送性聚醚的实施例 3 和 11 的有机 EL 器件具有更优异的器件寿命和发光亮度。显然，这是因为通过使用示例性实施方式所述的电荷输送性聚醚能够改善对缓冲层的粘着性和电荷输送效率。

另外，在任何实施例中成膜时均未出现针孔或剥离缺陷。因为例如通过旋涂法或浸涂法能够形成良好薄膜，能够容易地使器件大面积化而不出现诸如针孔等缺陷，并使有机 EL 器件具有优异的耐久性和发光特性。

提供对本发明的示例性实施方式的前述描述是为了说明和描述的目的。并非试图穷尽本发明所披露的精确形式或将本发明限制于所披露的精确形式。显然，许多改进和变化对于本领域技术人员是显而易见的。选择并描述示例性实施方式是为了能够最好地解释本发明的原理及其实际用途，由此使得本领域的其他技术人员能够理解预计适用于特定用途的本发明的各种实施方式和各种改进方案。本发明的范围由下述权利要求及其等同物所限定。

在本说明书中所提及的所有公报、专利申请和技术标准在此以引用的方式引入，并达到与将各单独的公报、专利申请或技术标准具体地、个别地指出并以引用的方式引入相同的程度。

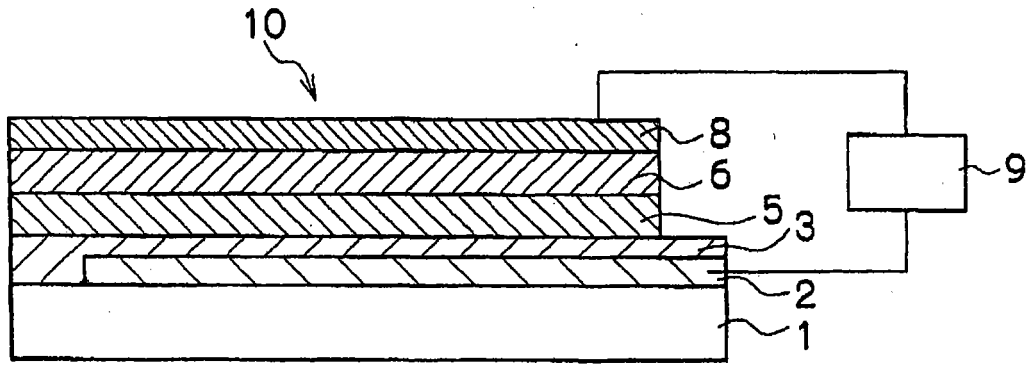


图 1

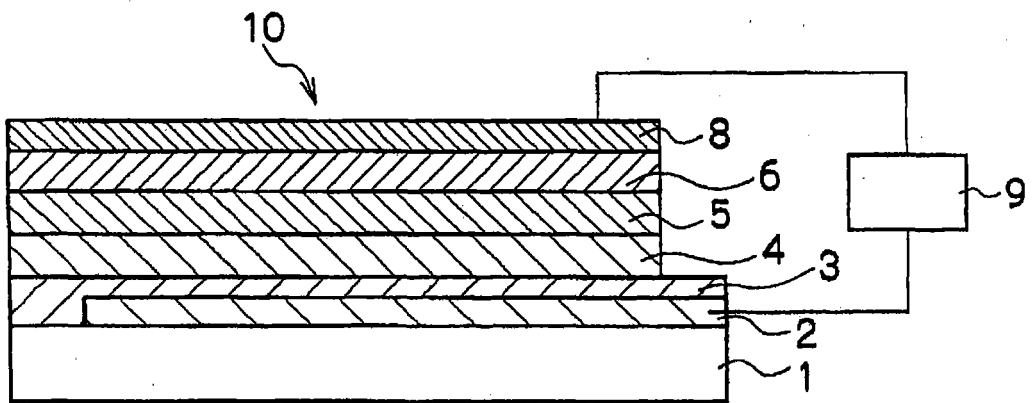


图 2

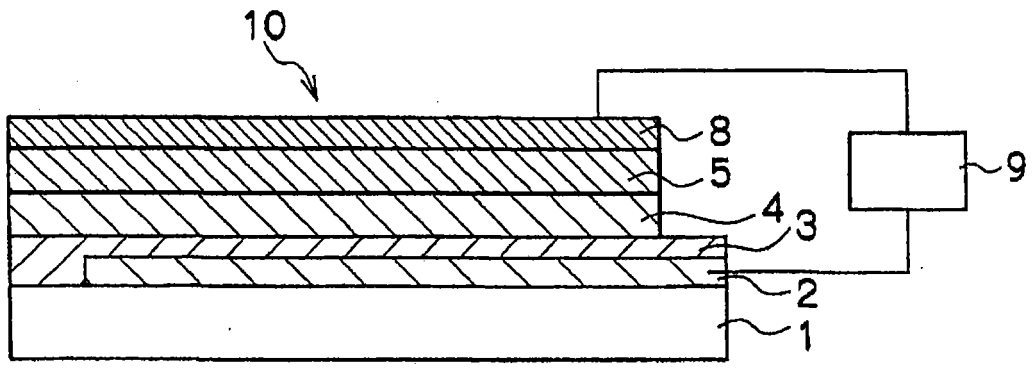


图 3

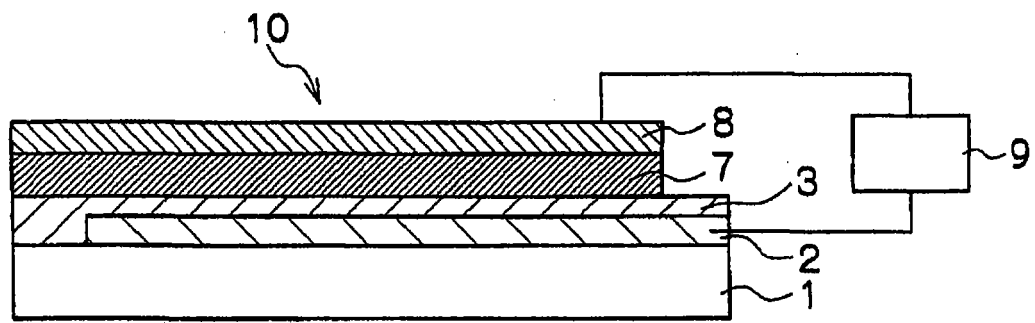


图 4

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN101325831A</a>	公开(公告)日	2008-12-17
申请号	CN200810082919.4	申请日	2008-03-07
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士施乐CO.LTD.		
[标]发明人	奥田大辅 佐藤克洋 西野洋平 堀场幸治 真下清和 阿形岳 石井徹 今井彰 尾崎忠义 广瀬英一 米山博人 关三枝子		
发明人	奥田大辅 佐藤克洋 西野洋平 堀场幸治 真下清和 阿形岳 石井徹 今井彰 尾崎忠义 广瀬英一 米山博人 关三枝子		
IPC分类号	H05B33/22 H05B33/14 H05B33/28		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0081 H01L51/0094 H01L51/5048 H01L51/5088		
优先权	2007156747 2007-06-13 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置。所述有机电致发光器件包括由阳极和阴极构成的电极对，和设置在所述阳极与阴极之间的有机化合物层，所述阳极和阴极中的至少一个为透明或半透明的，所述有机化合物层具有包括缓冲层和发光层的两个或两个以上的层。所述有机化合物层中的至少一层含有特定的电荷输送性聚醚。所述缓冲层经设置与所述阳极接触，并且至少具有通过使用至少一种电荷注入材料而形成的交联化合物，所述电荷注入材料具有特定的取代硅基。本发明还提供一种使用该器件的显示装置。

