



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101558509 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200880001073. 5
 (22) 申请日 2008. 03. 06
 (30) 优先权数据
 057363/2007 2007. 03. 07 JP
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2009. 05. 06
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/JP2008/054058 2008. 03. 06
 (87) PCT申请的公布数据
 W02008/108430 JA 2008. 09. 12
 (73) 专利权人 三菱化学株式会社
 地址 日本东京
 (72) 发明人 冈部一毅 绪方朋行 饭田宏一朗
 (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

(51) Int. Cl.
H01L 51/50 (2006. 01)
C08G 65/18 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 1585578 A, 2005. 02. 23,
 JP 特开 2002-194070 A, 2002. 07. 10,
 JP 特表 2005533873 A, 2005. 11. 10,
 CN 1643108 A, 2005. 07. 20,
 审查员 刘颖洁

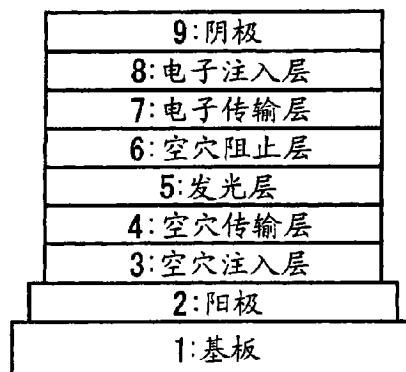
权利要求书 2 页 说明书 81 页 附图 1 页

(54) 发明名称

有机器件用组合物、高分子膜和有机电致发光元件

(57) 摘要

本发明涉及有机器件用组合物、高分子膜和有机电致发光元件。所述有机器件用组合物对于得到驱动稳定性高的有机电致发光元件等有机器件是有用的,该组合物含有 2 种以上的交联性化合物,其特征在于,在该交联性化合物之中,至少 2 种交联性化合物的交联基数目不同。所述高分子膜是将该有机器件用组合物成膜后,使该交联性化合物聚合而得到的。所述有机电致发光元件在基板上具有阳极和阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层,其中,该有机层的至少 1 层是将该有机器件用组合物成膜后使交联性化合物聚合而得到的层。



1. 一种有机器件用组合物,其是含有 2 种以上交联性化合物的有机器件用组合物,其特征在于,在所述交联性化合物之中,至少 2 种交联性化合物的交联基数目不同,

所述交联基数目不同的至少 2 种交联性化合物均是具有空穴传输部位且具有单一分子量的化合物,

以摩尔比计,交联基数目少的交联性化合物的含量多于交联基数目多的交联性化合物的含量。

2. 如权利要求 1 所述的有机器件用组合物,其特征在于,该组合物含有具有 1 个交联基的交联性化合物和具有 2 个以上交联基的交联性化合物。

3. 一种有机器件用组合物,其是含有 2 种以上交联性化合物的有机器件用组合物,其特征在于,在所述交联性化合物之中,至少 2 种交联性化合物的交联基数目不同,

所述交联基数目不同的至少 2 种交联性化合物均是具有空穴传输部位且具有重复单元的聚合物,该至少 2 种聚合物的每重复单元的平均交联基数目和 / 或位于重复单元以外的交联基数目不同,

该组合物含有每重复单元的平均交联基数目为 LA 的交联性化合物 (A) 和每重复单元的平均交联基数目为 LB 的交联性化合物 (B), LA 和 LB 满足下述式 (I) 和 (II),

$$LA > LB \quad \dots (I)$$

$$(LA-LB)/LB \geq 0.05 \dots (II)。$$

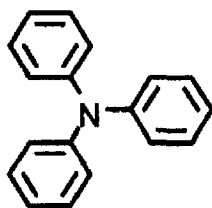
4. 如权利要求 3 所述的有机器件用组合物,其特征在于,交联性化合物 (A) 和交联性化合物 (B) 均是共聚物。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的有机器件用组合物,其特征在于,以重量比计,交联性化合物 (A) :交联性化合物 (B) 为 1 : 1 ~ 1 : 20。

6. 一种有机器件用组合物,其是含有 2 种以上交联性化合物的有机器件用组合物,其特征在于,在所述交联性化合物之中,至少 2 种交联性化合物的交联基数目不同,

所述交联基数目不同的至少 2 种交联性化合物是具有空穴传输部位且具有单一分子量的化合物和具有空穴传输部位且具有重复单元的聚合物。

7. 如权利要求 1、3 或 6 所述的有机器件用组合物,其特征在于,交联性化合物是具有下式表示的部分结构的化合物,



8. 如权利要求 1、3 或 6 所述的有机器件用组合物,其特征在于,该组合物用于有机电致发光元件。

9. 一种高分子膜,其特征在于,其是将权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的有机器件用组合物成膜后使所述交联性化合物聚合而得到的。

10. 一种有机电致发光元件,其在基板上具有阳极和阴极、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,所述有机层的至少 1 层是将权利要求 8 所述的有机器件用组合物成膜后使所述交联性化合物聚合而得到的层。

11. 如权利要求 10 所述的有机电致发光元件,其特征在于,
作为所述有机层,含有空穴传输层和发光层;

该空穴传输层是将权利要求 8 所述的有机器件用组合物成膜后使所述交联性化合物聚合而得到的层;

该发光层是采用湿式成膜法形成的、含有分子量为 10000 以下的低分子系发光材料的层。

有机器件用组合物、高分子膜和有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成有机电致发光元件等有机器件的有机层的有机器件用组合物。

[0002] 本发明还涉及由该有机器件用组合物形成的高分子膜以及具有使用该有机器件用组合物形成的有机层的、驱动稳定性高的有机电致发光元件。

背景技术

[0003] 近年来,进行了使用有机薄膜的电致发光元件(有机电致发光元件)的开发。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。

[0004] 其中,真空蒸镀法由于能够层积化,因此具有如下优点:改善自阳极和/或阴极的电荷注入;容易在发光层封入激子。

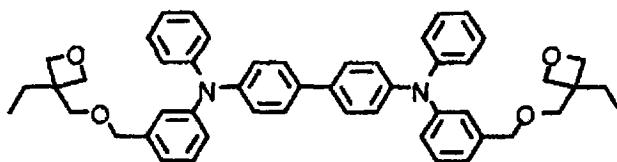
[0005] 另一方面,湿式成膜法具有如下优点:无需真空过程,容易大面积化,容易在一个层(涂布液)中混合并收容具有各种功能的多种材料等。

[0006] 但是,湿式成膜法由于难以层积化,因此现状是,与采用真空蒸镀法的元件相比,驱动稳定性差,除了一部分以外均没有达到实用水平。

[0007] 作为采用湿式成膜法进行层积化的方法,使用不溶于有机溶剂的高分子和水系溶剂形成第一层膜,在其上使用有机溶剂形成第二层膜,从而进行层积,但是难以进行三层以上的层积化。

[0008] 为了解决上述问题,在专利文献1中记载了使用将下述那样的具有交联基的化合物涂布后使之进行聚合反应而不溶化的膜的方法。

[0009]



[0010] 但是,在上述的方法中,无法获得驱动稳定性高的有机电致发光元件。

[0011] 专利文献1:日本特开2004-199935号公报

发明内容

[0012] 本发明的课题在于,提供一种对于获得有机电致发光元件等有机器件中驱动稳定性高的器件有用的组合物。

[0013] 本发明的课题还在于,提供一种使用了该有机器件用组合物的、驱动稳定性高的有机电致发光元件。

[0014] 本发明人进行了深入研究,结果发现,通过合用交联基数目不同的2种以上的交联性化合物,可以解决上述课题,完成了本发明。

[0015] 本发明的第1方式的有机器件用组合物是含有2种以上交联性化合物的有机器件用组合物,其特征在于,在所述交联性化合物之中,至少2种交联性化合物的交联基数目不

同。

[0016] 本发明的第 2 方式的高分子膜的特征在于,其是将第 1 方式的有机器件用组合物成膜后使所述交联性化合物聚合而得到的。

[0017] 本发明的第 3 方式的有机电致发光元件在基板上具有阳极和阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层,其特征在于,该有机层的至少 1 层是将第 1 方式的有机器件用组合物成膜后使所述交联性化合物聚合而得到的层。

[0018] 根据本发明的有机器件用组合物,可以得到稳定性高的高分子膜,因此具有将本发明的有机器件用组合物成膜后使所述交联性化合物聚合而得到的层的有机电致发光元件的驱动稳定性高。

[0019] 因此,考虑到在平板显示屏(例如办公自动化计算机用、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、液晶显示屏或计量仪器的背部照明光源)、显示板、标识灯中的应用,具有使用本发明的有机器件用组合物形成的层的有机电致发光元件的技术价值很高。

[0020] 此外,本发明的有机器件用组合物由于能够得到稳定性高的高分子膜,因此并不限于有机电致发光元件,除此之外还可以有效地用于电子照相感光体、光电转换元件、有机太阳能电池、有机整流元件等有机器件。

附图说明

[0021] 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。

具体实施方式

[0022] 以下详细说明本发明的有机器件用组合物、高分子膜和有机电致发光元件的实施方式,但以下记载的构成要件的说明是本发明实施方式的一例(代表例),本发明只要不超出其要点,则并不特定于这些内容。

[0023] 此外,在本发明中,所谓“有机器件”是具有将从外部供给的能量转换成其他能量和/或有效功的功能的结构体,且是指发挥主要功能的部分由有机物构成的器件。

[0024] 作为有机器件的例子,可以举出有机电致发光元件、有机晶体管、有机太阳能电池、有机发光晶体管、有机磁性器件、有机二极管、电子照相感光体、有机整流元件、有机激励器(马达等)、有机传感器(压力、温度、湿度传感器等)等。

[0025] 本发明的有机器件用组合物由于能够得到稳定性高的高分子膜,因此可以有效地应用于这些有机器件。本发明的有机器件用组合物特别优选应用于有机电致发光元件。

[0026] 有机器件用组合物

[0027] 本发明的有机器件用组合物是含有 2 种以上交联性化合物的有机器件用组合物,其特征在于,所述交联性化合物之中,至少 2 种交联性化合物的交联基数目不同;该有机器件用组合物特别优选作为有机电致发光元件用组合物使用。

[0028] 以往,本发明这样的将交联性化合物聚合而得到的膜作为有机层使用的有机器件的情况中,如上所述,无法得到驱动稳定性高的有机器件。

[0029] 根据本发明人的研究,认为其原因如下;由于只使用 1 种交联性化合物,所以不能控制交联基数目,聚合后,未反应的交联基大量残存,该未反应的交联基成为驱动稳定性

降低的原因。

[0030] 因此,在本发明中,尝试通过使用 2 种以上的交联基数目不同的交联性化合物来控制交联基数目,结果能够实现驱动稳定性的提高。推测这是由于,通过控制交联基数目,能够减少未反应交联基的数目。

[0031] 本发明的有机器件用组合物含有 2 种以上的交联性化合物,但通常含有 10 种以下交联性化合物,优选为 5 种以下,进一步优选为 3 种以下,特别优选为 2 种。本发明的有机器件用组合物的特征在于,在所述交联性化合物之中,至少 2 种是交联基数目不同的化合物。

[0032] 本发明的有机器件用组合物通常含有交联性化合物、溶剂和根据需要添加的各种添加剂。

[0033] [交联性化合物]

[0034] 本发明的交联性化合物是指具有 1 个以上交联基的化合物。此外,作为交联性化合物的例子,可以举出具有交联基的单体(具有单一分子量的化合物)、具有交联基的低聚物(具有重复单元的低分子量聚合物)、或具有交联基的多聚物(具有重复单元的高分子量聚合物)。

[0035] 即,对于本发明的有机器件用组合物,作为交联性化合物包括下述(1)~(3)的情况。

[0036] (1) 含有 2 种以上具有单一分子量的化合物(单体)

[0037] (2) 含有 2 种以上具有重复单元的聚合物(低聚物和/或多聚物)

[0038] (3) 含有 1 种以上具有单一分子量的化合物(单体)和 1 种以上具有重复单元的聚合物(低聚物和/或多聚物)

[0039] 从容易高纯度化的观点、获得稳定的性能的观点出发,作为交联性化合物优选具有单一分子量的化合物,此外,从成膜性优异的观点出发,作为交联性化合物优选是低聚物、多聚物那样的具有重复单元的聚合物。

[0040] 此外,本发明的有机器件用组合物所含有的交联性化合物可以是具有单一分子量的化合物,也可以是具有重复单元的聚合物,优选是具有空穴传输部位的交联性化合物。

[0041] 即使在上述(1)~(3)的任一方式中,本发明的有机器件用组合物中所含有的交联性化合物具有 2 个以上交联基时,交联性化合物中存在的多个交联基相互可以相同,也可以不同。

[0042] 此外,对于有机器件用组合物中所含有的 2 种以上的交联性化合物,各个交联性化合物所具有的交联基可以相同,也可以不同。

[0043] {含有具有单一分子量的化合物作为交联性化合物的有机器件用组合物}

[0044] 在本发明中,所谓具有单一分子量的化合物是不具有如具有重复单元的聚合物那样的分子量分布的化合物,是指由化合物的结构可以唯一确定分子量的化合物。

[0045] 对于作为本发明有机器件用组合物所含有的交联性化合物的具有单一分子量的化合物来说,其分子量通常为 5000 以下、优选为 2500 以下,且优选为 300 以上、进一步优选为 500 以上。

[0046] 分子量超过该上限时,有时因杂质的高分子量化而使精制变难,而分子量低于该下限时,由于玻璃化转变温度以及熔点、气化温度等降低,因此有时耐热性显著受损。

[0047] 具有单一分子量的交联性化合物在一分子中具有交联基数目为 1 以上,优选为

8 以下,进一步优选为 4 以下。

[0048] 在本发明的有机器件用组合物中使用具有单一分子量的交联性化合物的情况下,为了易于对交联基数目进行控制以减少聚合后的未反应交联基,优选在有机器件用组合物中含有具有 1 个交联基的交联性化合物和具有 2 个以上交联基的交联性化合物,特别优选含有具有 1 个交联基的交联性化合物和具有 2 个交联基的交联性化合物。

[0049] 此外,虽然可以适宜选择本发明的有机器件用组合物中的交联基数目不同的交联性化合物各自的含有比例,但是使用具有单一分子量的交联性化合物的情况下,优选以摩尔比计所含有的交联基数目少的交联性化合物的量多于交联基数目多的交联性化合物的量,这是因为这样能够进一步减少聚合后的未反应交联基。特别是有机器件用组合物中只含有 2 种交联基数目不同的交联性化合物时,各交联性化合物的含有比例以摩尔比计,(交联基数目少的交联性化合物):(交联基数目多的交联性化合物) 优选为 60 : 40 ~ 99 : 1,更优选为 70 : 30 ~ 95 : 5。

[0050] 此外,在有机器件用组合物中含有 3 种以上交联基数目不同的交联性化合物时,优选至少一种交联性化合物是具有一个交联基的交联性化合物。这种情况下,有机器件用组合物中的各交联性化合物的含有比例以摩尔比计,(具有一个交联基的交联性化合物的合计):(具有两个以上交联基的交联性化合物的合计) 优选为 60 : 40 ~ 99 : 1,更优选为 70 : 30 ~ 95 : 5。

[0051] {含有具有重复单元的聚合物作为交联性化合物的有机器件用组合物}

[0052] 本发明的有机器件用组合物含有 2 种以上具有重复单元的聚合物作为交联性化合物时,该交联性化合物是每重复单元的平均交联基数目和 / 或位于重复单元以外的交联基数目不同的 2 种以上交联性化合物即可。

[0053] 本发明的有机器件用组合物所含有的、作为交联性化合物的具有重复单元的聚合物(以下有时简称为“聚合物”。此外,在本发明中,所谓聚合物是指包括共聚物的广义的聚合物。)所具有交联基可以在重复单元中,并且也可以在重复单元以外的部分(例如聚合物分子末端)。

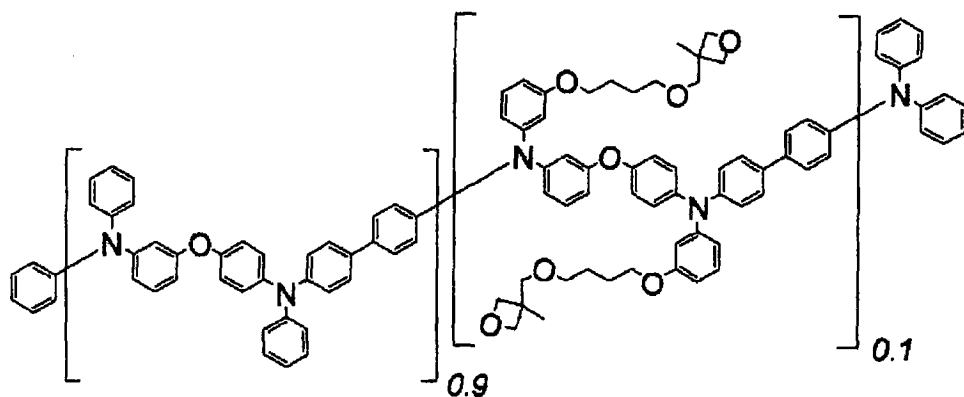
[0054] 具有重复单元的聚合物与具有单一分子量的化合物不同,由于具有重复单元的聚合物具有分子量分布,所以聚合物分子(由重复单元构成的聚合物的一个单元)所含有的交联基数目、聚合物的单位分子量的交联基数目、以及 1 聚合物分子中的重复单元数目通常如聚合物的平均分子量那样用平均值表示。在本发明中,用“平均交联基数目”和“每重复单元的平均交联基数目”评价聚合物的交联基数目。

[0055] <平均交联基数目>

[0056] 所谓平均交联基数目是一个聚合物分子所具有交联基数目的平均值。该平均交联基数目可以通过由该聚合物合成时的投料单体比和所合成的聚合物的重均分子量决定的聚合物分子的结构式来求出。

[0057] 例如,在后述的合成例 9 中合成的目的物 29(在实施例 8 中使用的交联性化合物(H9))的重均分子量为 144000,根据合成时的投料单体比,其以下述的结构式表示,所以 1 聚合物分子中具有 2 个交联基的重复单元(在以下的结构式中为右侧的重复单元)的数目的平均值为 26.81 个,因此计算出平均交联基数目为 53.62。

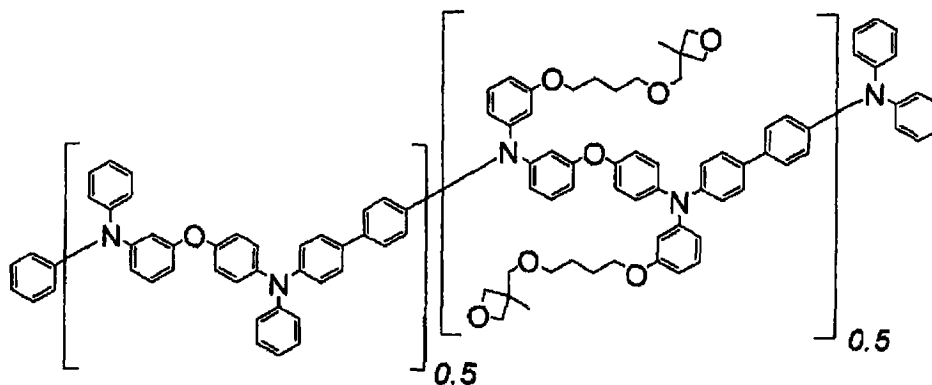
[0058]



(H9)

[0059] 同样,在后述的合成例 10 中合成的目的物 30 (在实施例 8 中使用的交联性化合物 (H10)) 的重均分子量为 92400,根据合成时的投料单体比,其以下述的结构式表示,所以在 1 聚合物分子中具有 2 个交联基的重复单元 (在以下的结构式中为右侧的重复单元) 的数目的平均值为 68.46 个,因此计算出平均交联基数目为 136.92。

[0060]



(H10)

[0061] 此外,不是在重复单元中而是在聚合物分子的末端具有交联基时,该交联基的数目与平均交联基数目相等。

[0062] 这样,本发明的有机器件用组合物含有具有重复单元的聚合物作为交联性化合物时,作为该聚合物的交联性化合物所具有的交联基数目是指每重复单元的平均交联基数目。

[0063] <每重复单元的平均交联基数目>

[0064] 用如上所述求出的平均交联基数目除以一个聚合物分子的平均重复单元总数,以所得到的值作为每重复单元的平均交联基数目。

[0065] 例如,对于上述的化合物 (H9),根据由其重均分子量和合成时的投料单体比求出的结构式,可知全部重复单元数的平均值为 268.13,因此用上述的平均交联基数目 53.62 除以 268.13,所得到的值 0.2 为每重复单元的平均交联基数目。

[0066] 同样,对于上述的化合物 (H10),根据由其重均分子量和合成时的投料单体比求出的结构式,可知全部重复单元数的平均值为 136.92,因此用上述的平均交联基数目 136.92 除以 136.92,得到的值 1.0 为每重复单元的平均交联基数目。

[0067] 此外,对于聚合物的重均分子量的测定方法如后所述。

[0068] 在本发明中,作为交联性化合物的聚合物的平均交联基数目优选为 1 以上、更优选为 2 以上,且优选为 200 以下、更优选为 100 以下。聚合物的平均交联基数目低于所述下限时,不溶化不充分,采用湿式成膜法有可能无法层积成膜,聚合物的平均交联基数目大于所述上限时,有可能因破裂而无法得到平坦的膜。

[0069] 此外,交联基位于聚合物的重复单元以外的部分时,位于聚合物重复单元以外的部分的交联基数目通常为 3 以下,优选为 2 以下。所述交联基数目大于该上限值时,由于交联密度局部升高,因此膜质有可能降低。

[0070] 此外,聚合物的每重复单元的平均交联基数目优选为 0.005 以上、更优选为 0.01 以上,且优选为 3.0 以下、更优选为 2.0 以下、进一步优选为 1.0 以下。聚合物的每重复单元的平均交联基数目低于该下限时,不溶化不充分,有可能不能采用湿式成膜法成膜;所述平均交联基数目大于该上限时,有可能因破裂而无法得到平坦的膜。

[0071] 此外,该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,且通常为 1,000 以上、优选为 2,500 以上、更优选为 5,000 以上。

[0072] 此外,该聚合物的数均分子量通常为 2,500,000 以下、优选为 750,000 以下、更优选为 400,000 以下,且通常为 500 以上、优选为 1,500 以上、更优选为 3,000 以上。

[0073] 该聚合物的分子量超过该上限时,有可能因杂质的高分子量化而使精制变难。此外,该聚合物的分子量低于该下限时,有可能成膜性降低,并且由于玻璃化转变温度、熔点和气化温度降低,有可能使耐热性显著受损。

[0074] 此外,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,且优选为 1.0 以上、进一步优选为 1.1 以上、特别优选为 1.2 以上。该聚合物的分散度大于该上限时,有可能有如下的不良情况:精制变难,溶剂溶解性降低,电荷传输性降低。

[0075] 该聚合物的重均分子量和数均分子量通常采用 SEC(大小排斥色谱法)测定来确定。在 SEC 测定中,分子量越高的成分洗脱时间越短,分子量越低的成分洗脱时间越长,使用由分子量已知的聚苯乙烯(标准试样)的洗脱时间计算出的校正曲线,将样品的洗脱时间换算成分子量,由此计算出重均分子量和数均分子量。

[0076] 从通过调整材料设计、组成比而容易获得具有更好的膜物性的膜的观点出发,本发明的有机器件用组合物优选含有 2 种以上每重复单元的平均交联基数目和/或位于重复单元以外的交联基数目不同的聚合物作为交联性化合物。更优选的是,当本发明的有机器件用组合物所含有的交联基数目不同的 2 种交联性化合物都为具有重复单元的聚合物时,如果将 2 种不同的交联性化合物设定为交联性化合物(A)和交联性化合物(B),则交联性化合物(A)的每重复单元的平均交联基数目 L_A 和交联性化合物(B)的每重复单元的平均交联基数目 L_B 优选满足下式(I)和(II)。

$$[0077] \quad L_A > L_B \quad \dots (I)$$

$$[0078] \quad (L_A - L_B) / L_B \geq 0.05 \quad \dots (II)$$

[0079] $(L_A - L_B) / L_B$ 的值通常为 0.05 以上,优选为 0.1 以上。 $(L_A - L_B) / L_B$ 低于该下限时,未反应交联基的数目有可能增加。关于 $(L_A - L_B) / L_B$ 的上限,只要确保了不溶性就没有特别限制,然而通常为 100 以下。

[0080] 本发明的有机器件用组合物中含有 3 种以上该聚合物时,至少 2 种聚合物满足上

述式 (I) 和 (II) 即可。

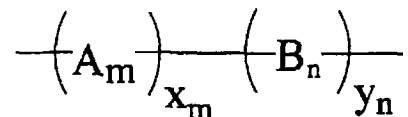
[0081] 本发明的有机器件用组合物所含有的交联性化合物是聚合物时,与含有具有单一分子量的化合物作为交联性化合物时同样,可以适宜选择有机器件用组合物中的交联基数目不同的交联性化合物的含有比,但优选相对于每重复单元的平均交联基数目多的交联性化合物,以重量比计,含有等量以上的每重复单元的平均交联基数目少的交联性化合物,因为这样能够进一步减少聚合后的未反应交联基。

[0082] 特别是,以重量比计,优选以满足上述式 (I)、(II) 的交联性化合物 (A) : 交联性化合物 (B) 为 1 : 1 ~ 1 : 20 的含有比例、更优选为 1 : 2 ~ 1 : 10 的含有比例被包含在有机器件用组合物中。

[0083] 此外,以重复单元摩尔比计,优选以满足上述式 (I)、(II) 的交联性化合物 (A) : 交联性化合物 (B) 为 1 : 1 ~ 1 : 20 的含有比例、更优选为 1 : 2 ~ 1 : 10 的含有比例被包含在有机器件用组合物中。

[0084] 此处,重复单元摩尔比如下定义。

[0085]



[0086] (m 、 n 各自独立地表示 0 以上的整数, A_m 表示不具有交联基的重复单元, B_n 表示具有交联基的重复单元。此外, x_m 、 y_n 分别表示 A_m 和 B_n 的重复单元的数目的比)

[0087] 在上式中的重复单元的摩尔比用“重复单元的摩尔比=具有重复单元的聚合物的重量 (g) / 重复单元的平均分子量 M ”来表示。并且,无论共聚物的重复单元是何种重复单元,重复单元的平均分子量都用以下的式子表示。

$$[0088] \quad M = \left(\sum_m MA_m \times x_m + \sum_n MB_n \times y_n \right) / \left(\sum_m x_m + \sum_n y_n \right)$$

[0089] (MA_m 表示重复单元 A_m 的分子量, MB_n 表示重复单元 B_n 的分子量)

[0090] 此外,该聚合物可以仅含有具有交联基的重复单元作为构成该聚合物的重复单元。并且,可以仅含有不具有交联基的重复单元作为构成该聚合物的重复单元,但此时在聚合物中没有被算作重复单元的部位具有交联基。特别优选该聚合物是具有交联基的重复单元和不具有交联基的重复单元的共聚物。此外,具有交联基的重复单元优选在 1 个重复单元中具有 3 个以下交联基,更优选具有 2 个以下交联基。

[0091] 作为交联性化合物的共聚物可以是无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物中的任一种,但从溶解性方面出发优选为无规共聚物。

[0092] 在本发明的有机器件用组合物中,交联基数目不同的至少 2 种交联性化合物均为共聚物时,该 2 种共聚物的构成各自共聚物的重复单元可以相同,也可以不同。

[0093] 所谓构成各自共聚物的重复单元相同是指该 2 种共聚物都是例如由重复单元 X 和重复单元 Y 构成的共聚物的情况等。这种情况下,通过共聚物中的重复单元 X 和重复单元 Y 的存在比例不同,而形成每重复单元的平均交联基数目不同的 2 种共聚物。

[0094] 在本发明的有机器件用组合物中,交联基数目不同的至少 2 种交联性化合物均为共聚物时,优选该至少 2 种共聚物的构成各自共聚物的重复单元相同。

[0095] 特别优选该至少 2 种共聚物均是含有具有 x 个交联基的重复单元 X 和具有 y 个交

联基的重复单元 Y 作为重复单元的共聚物,共聚物中的重复单元 X 和重复单元 Y 的存在比例不同。

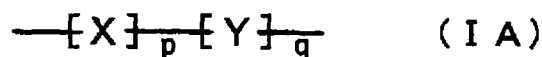
[0096] 此处, x 和 y 各自表示整数, x 和 y 是可以为 0 的不同整数。x 和 y 分别优选为 3 以下,更优选为 2 以下。

[0097] 如上所述,本发明的有机器件用组合物优选使用具有交联基的重复单元和不具有交联基的重复单元的共聚物作为交联性化合物。

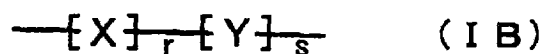
[0098] 这种情况下,在共聚物中,优选不具有交联基的重复单元:具有交联基的重复单元 = 99.9 : 0.1 ~ 1 : 1。

[0099] 即,本发明的有机器件用组合物仅具有聚合物作为交联性化合物时,作为该聚合物,优选含有如下述式 (IA)、(IB) 所示的由具有 x 个交联基的重复单元 X 和具有 y 个交联基的重复单元 Y 形成的、重复单元 X 和重复单元 Y 的存在比例不同的 2 种共聚物,且 x 是 0、y 是 3 以下特别是 2 以下的正数(即 2 或 1)。此外, p : q = 50 : 50 ~ 99 : 1, r : s = 50 : 50 ~ 99 : 1, q : s 优选为 q : s = 1 : 1 ~ 50 : 1。

[0100]



[0101]



[0102] {含有具有单一分子量的化合物和具有重复单元的聚合物作为交联性化合物的有机器件用组合物}

[0103] 本发明的有机器件用组合物可以是含有 1 种或 2 种以上具有重复单元的聚合物和 1 种或 2 种以上具有单一分子量的化合物作为交联基数目不同的至少 2 种交联性化合物的组合物。

[0104] 这种情况下,作为具有单一分子量的化合物、具有重复单元的聚合物,分别可以使用在 {含有具有单一分子量的化合物作为交联性化合物的有机器件用组合物}、{含有具有重复单元的聚合物作为交联性化合物的有机器件用组合物} 项中说明的化合物。

[0105] 特别优选本发明的有机器件用组合物含有 1 种具有单一分子量的化合物的和 1 种具有重复单元的聚合物作为交联基数目不同的 2 种交联性化合物,其中具有单一分子量的化合物所具有的交联基数目和具有重复单元的聚合物所具有的每重复单元的平均交联基数目不同。

[0106] 具有单一分子量的化合物的交联基数目和具有重复单元的聚合物的每重复单元的平均交联基数目任一个可以多,任一个也可以少,但优选具有重复单元的聚合物的每重复单元的平均交联基数目少于具有单一分子量的化合物的交联基数目。

[0107] 此外,在有机器件用组合物中,以具有单一分子量的化合物的交联基数目和具有重复单元的聚合物的平均交联基数目计,优选含有与交联基数目(聚合物时为每重复单元的平均交联基数目)多的交联性化合物的重量相比为相同重量以上的交联基数目(聚合物时为每重复单元的平均交联基数目)少的交联性化合物,特别优选以交联基数目(聚合物时为每重复单元的平均交联基数目)多的交联性化合物:交联基数目(聚合物时为每重复单元的平均交联基数目)少的交联性化合物 = 1 : 1 ~ 1 : 10 的重量比来含有这些交联性化合物。

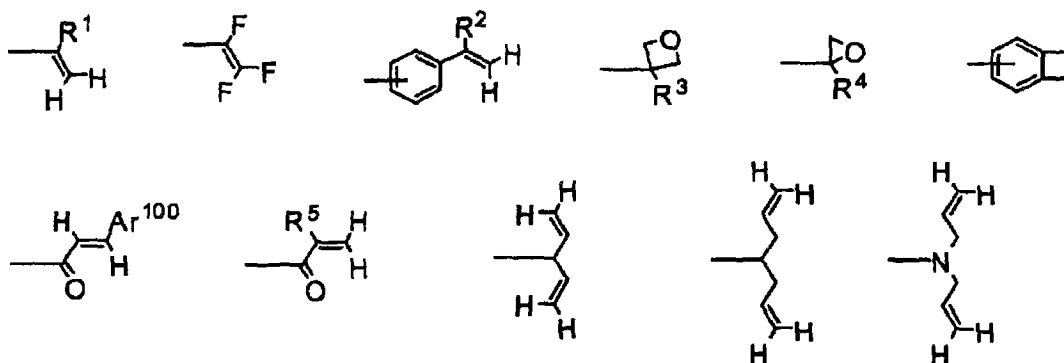
[0108] { 交联基 }

[0109] 在本发明中,所谓交联基是指含有通过加热和 / 或照射活性能量射线而与位于附近的其他分子的相同或不同的基团反应从而生成新的化学键的基团的基团。此外,作为活性能量射线,可以举出紫外线、电子射线、红外线、微波等。

[0110] 具体地说,作为交联基,没有特别限制,但优选含有不饱和双键、环状醚、苯并环丁烷等的基团。其中,优选是含有选自下述交联基组 T 的基团的基团。

[0111] < 交联基组 T >

[0112]



[0113] (式中, $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^{100} 表示可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基。)

[0114] 作为 $R^1 \sim R^5$ 的烷基,可以举出碳原子数为 1 ~ 20 的烷基,特别优选是碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。

[0115] 若例示 Ar^{100} 的芳香族烃基,可以举出源自苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环、并四苯环、芘环、苯并芘环、1,2-苯并菲环、苯并 [9,10] 菲环、萘环、荧蒽环等六元环单环或 2 ~ 5 稠环的 1 价基团。

[0116] 若例示 Ar^{100} 的芳香族杂环基,可以举出源自呋喃环、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、吡咯并吡啶环、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、甘菊环等五元或六元环单环或 2 ~ 4 稠环的 1 价基团。

[0117] 从电化学稳定性和 / 或反应性 (交联的容易性) 的方面考虑, Ar^{100} 优选为源自选自自由苯环、萘环、蒽环、菲环、噻吩环、呋喃环和吡啶环组成的组中的环的 1 价基团,进一步优选无取代的苯基、单取代或双取代的苯基。

[0118] 作为 Ar^{100} 的芳香族烃基或芳香族杂环基可以具有的取代基,例如可以举出选自下述取代基组 Z 的 1 种或 2 种以上取代基。

[0119] < 取代基组 Z >

[0120] 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 ;

[0121] 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 ;

[0122] 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 ;

[0123] 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；

[0124] 苯氧基、萘氧基、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；

[0125] 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；

[0126] 二甲基氨基、二乙基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；

[0127] 二苯基氨基、二甲苯基氨基、N- 吡啶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；

[0128] 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 的芳基烷基氨基；

[0129] 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；

[0130] 氟原子、氯原子等卤原子；

[0131] 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；

[0132] 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；

[0133] 苯硫基、萘硫基、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；

[0134] 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；

[0135] 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；

[0136] 氰基；

[0137] 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 的芳香族烃环基；

[0138] 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

[0139] 上述各取代基还可以进一步具有取代基，作为其例子可以举出在上述取代基组 Z 中例示的基团。

[0140] 从溶解性方面考虑，作为 Ar¹⁰⁰ 可以具有的取代基，优选各自独立地为碳原子数为 1 ~ 12 的烷基和碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基。

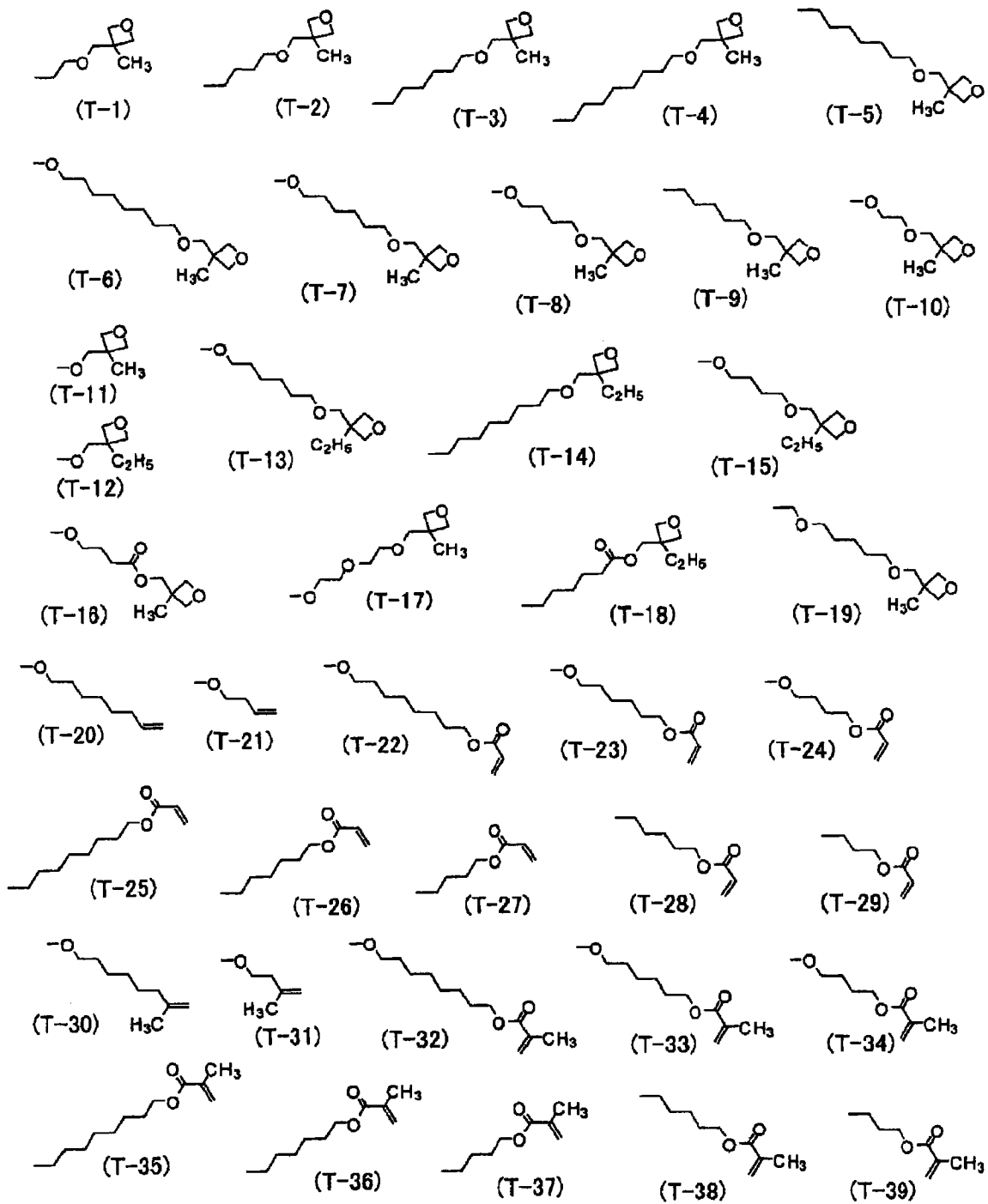
[0141] 本发明的交联性化合物优选在分子内具有芳香族烃基和 / 或芳香族杂环基。这种情况下，在分子内，交联基可以与分子内的芳香族烃基或芳香族杂环基直接键合，但优选经由以任意顺序连接 1 ~ 30 个选自 -O- 基、-C(=O)- 基或 (可以具有取代基的)-CH₂- 基的基团而成的 2 价基团与芳香族烃基或芳香族杂环基结合。

[0142] 经由这些 2 价基团结合的交联基、即含有交联基的基团的具体例如下 (T-1 ~ T-84)，但并不限于这些例子。

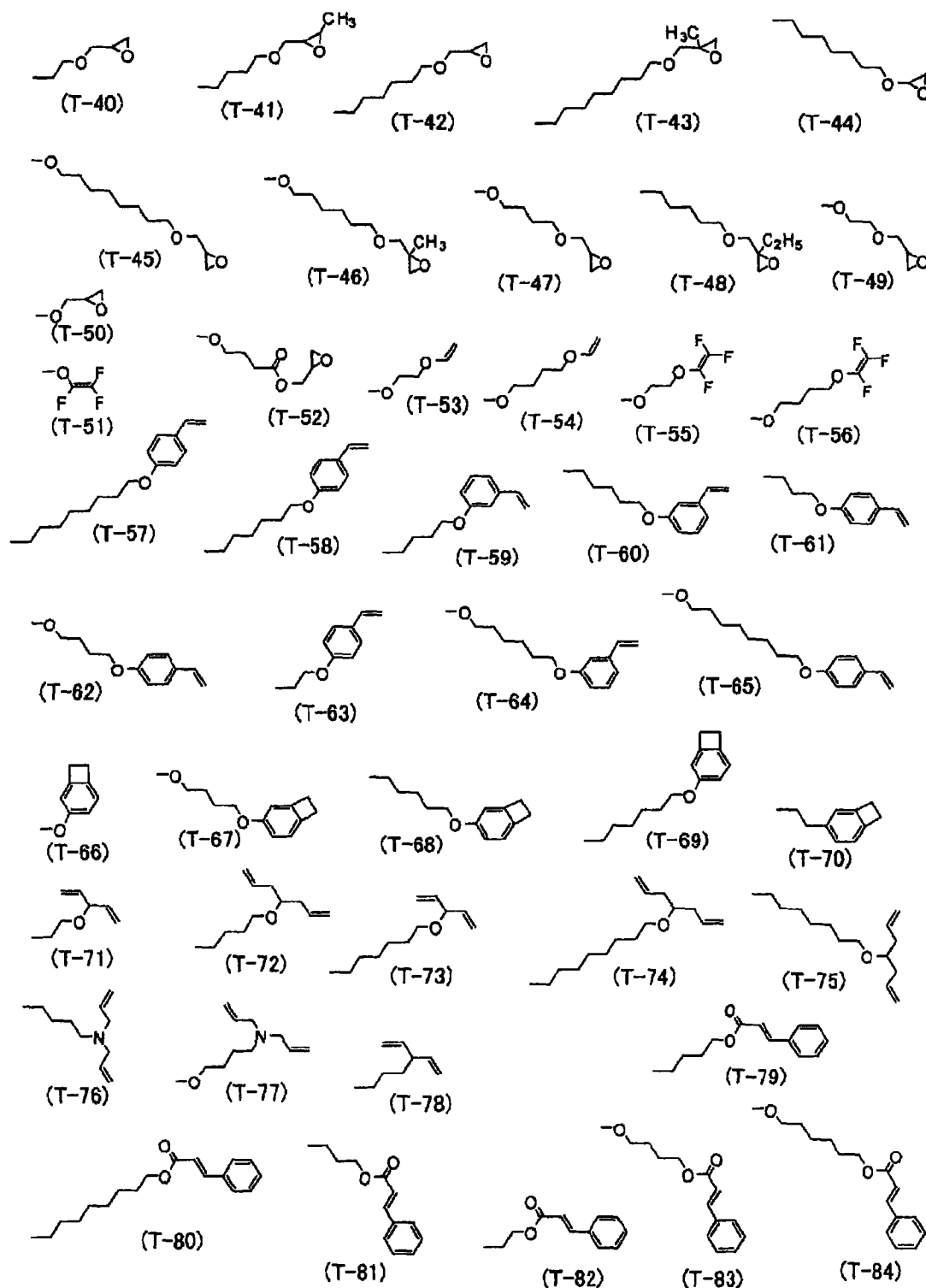
[0143] 此外，含有交联基的基团的分子量通常为 25 以上，且通常为 400 以下、优选为 200

以下。

[0144]



[0145]

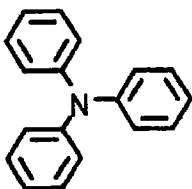


[0146] { 交联性化合物的例子 }

[0147] 作为交联性化合物的具体例,可以举出三芳基胺衍生物、咪唑衍生物、茚衍生物、2,4,6-三苯基吡啶衍生物、C60 衍生物、低聚噻吩衍生物、酞菁衍生物、稠环芳香族衍生物、金属络合物衍生物等,优选为三芳基胺衍生物。

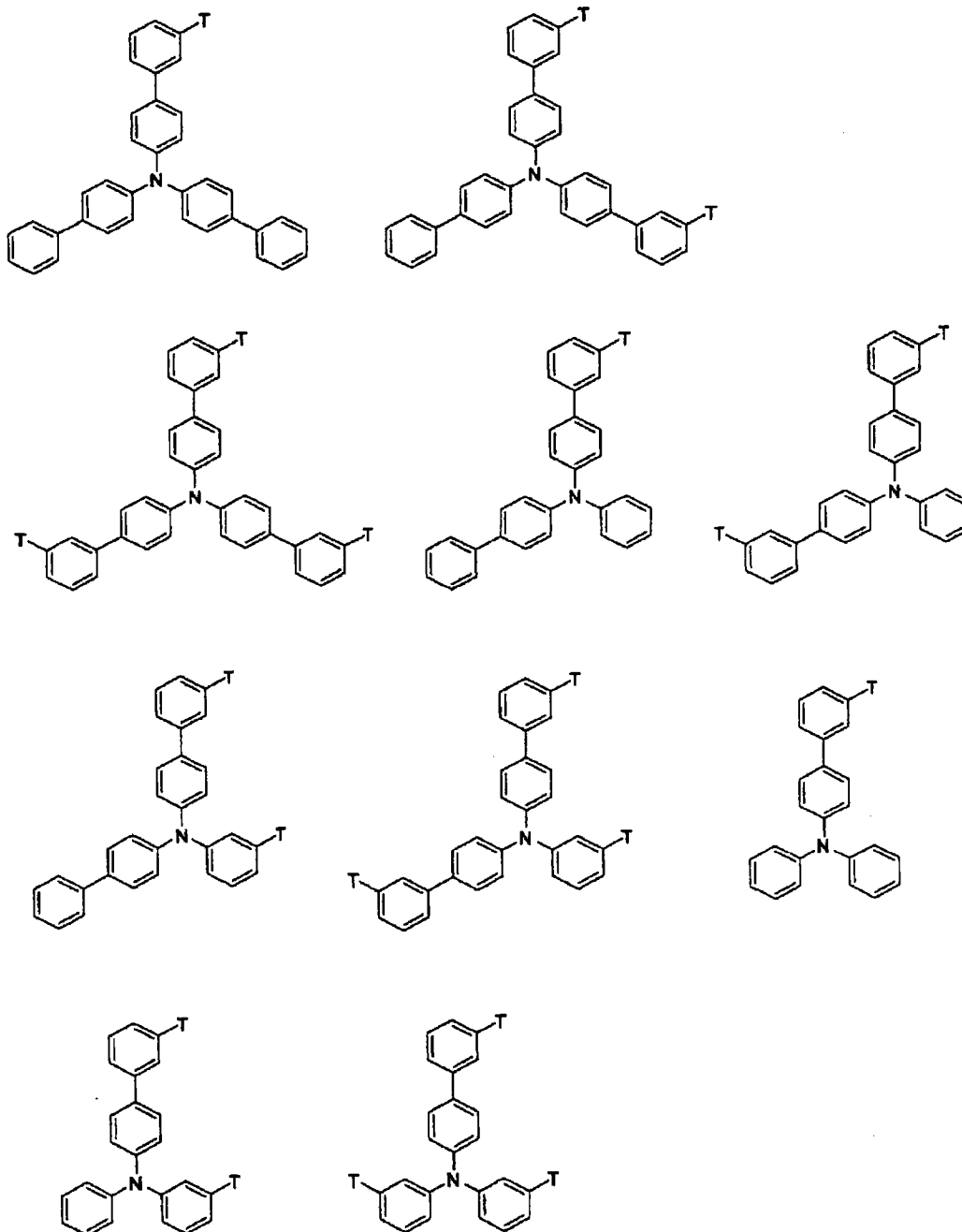
[0148] 该交联性化合物优选在分子内具有电荷传输部位、发光部位或空穴传输部位,但形成空穴传输性的层时,该交联性化合物优选在分子内具有空穴传输部位。交联性化合物特别优选在分子内具有用下述式表示的部分结构。

[0149]

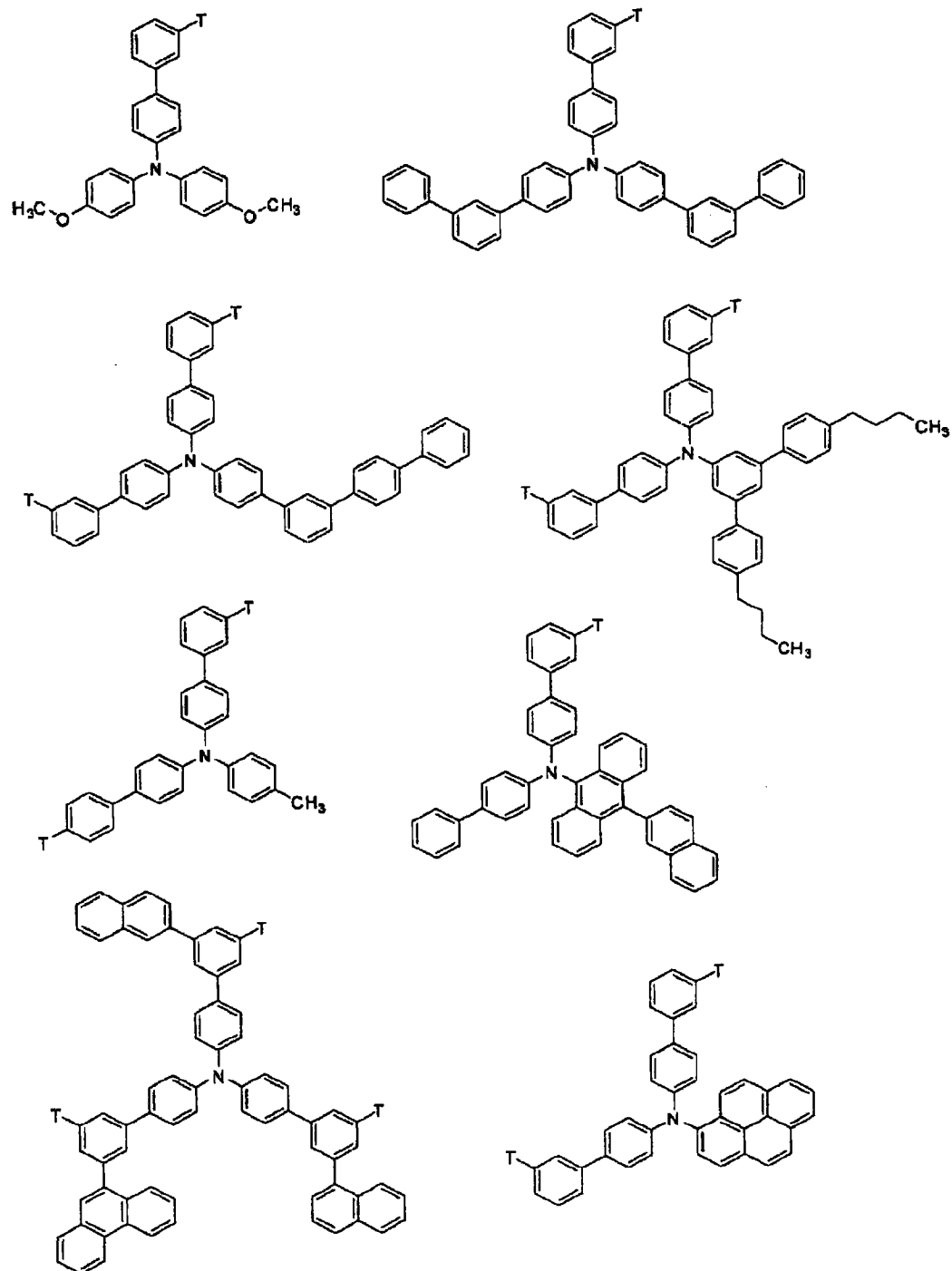


[0150] 该交联性化合物的具体例如下,但并不限于这些例子。此外,在下述中,T表示交联基,但在一个分子内存在2个以上的T时,2个以上的T可以相同,也可以不同。

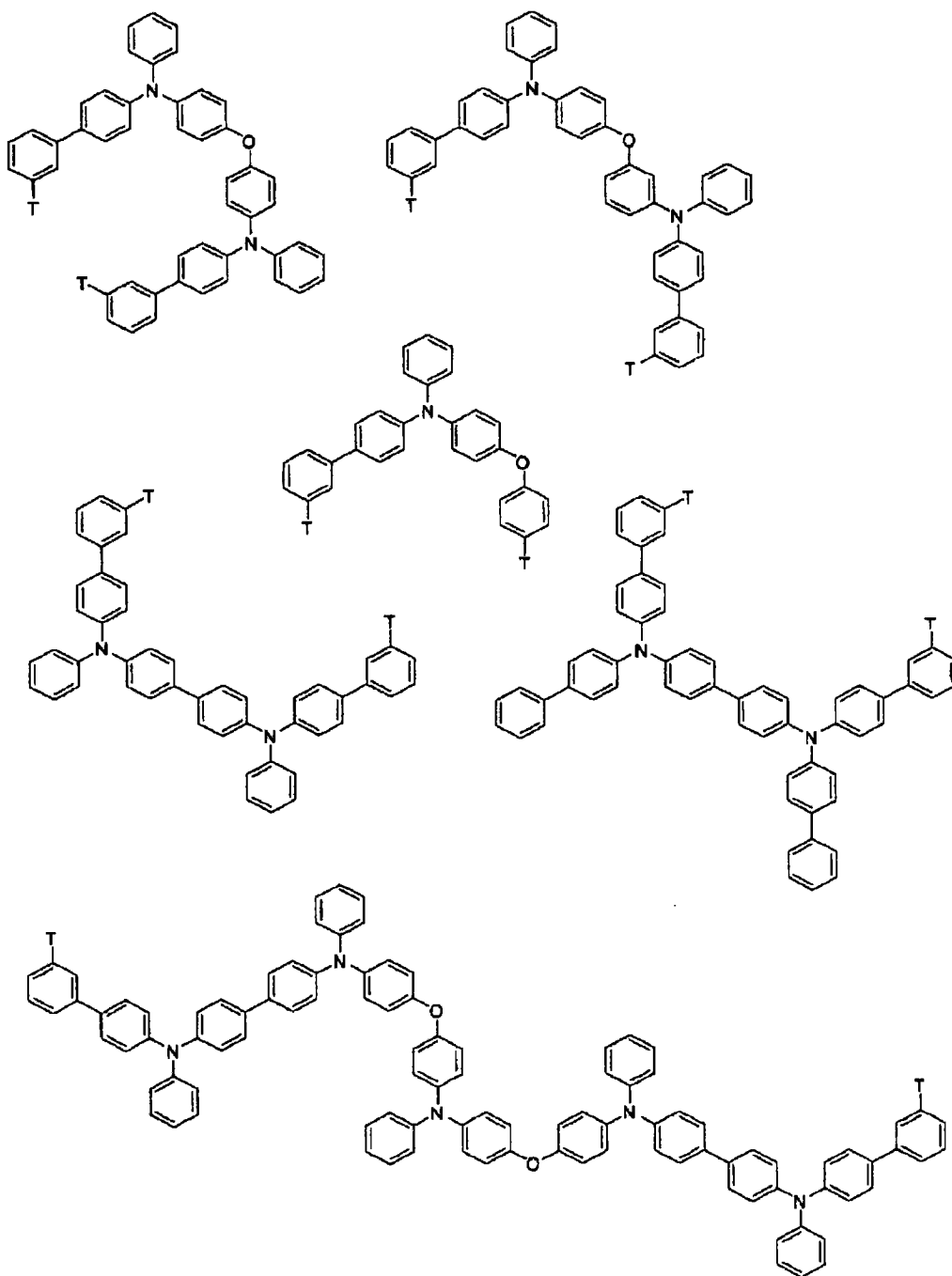
[0151]



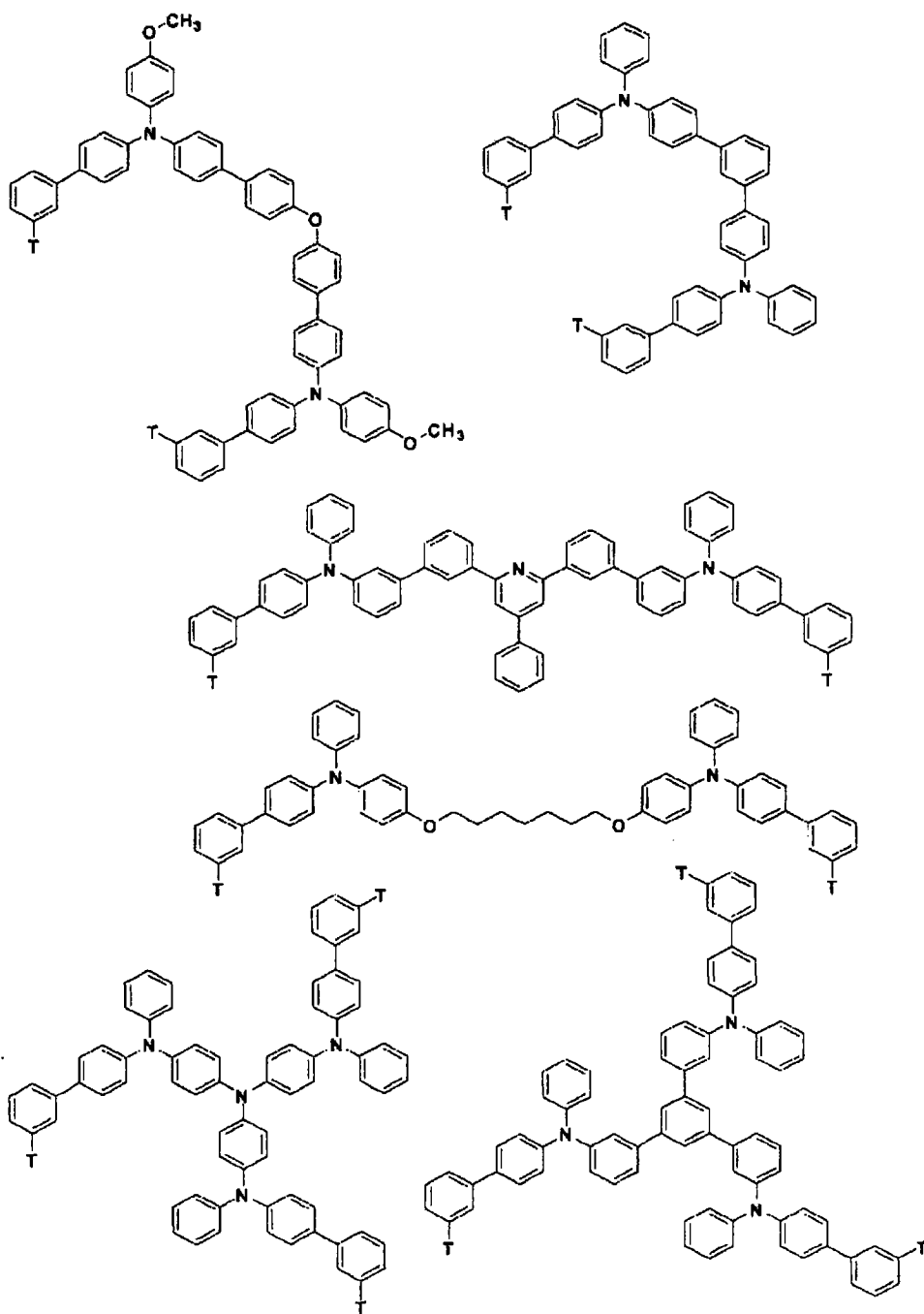
[0152]



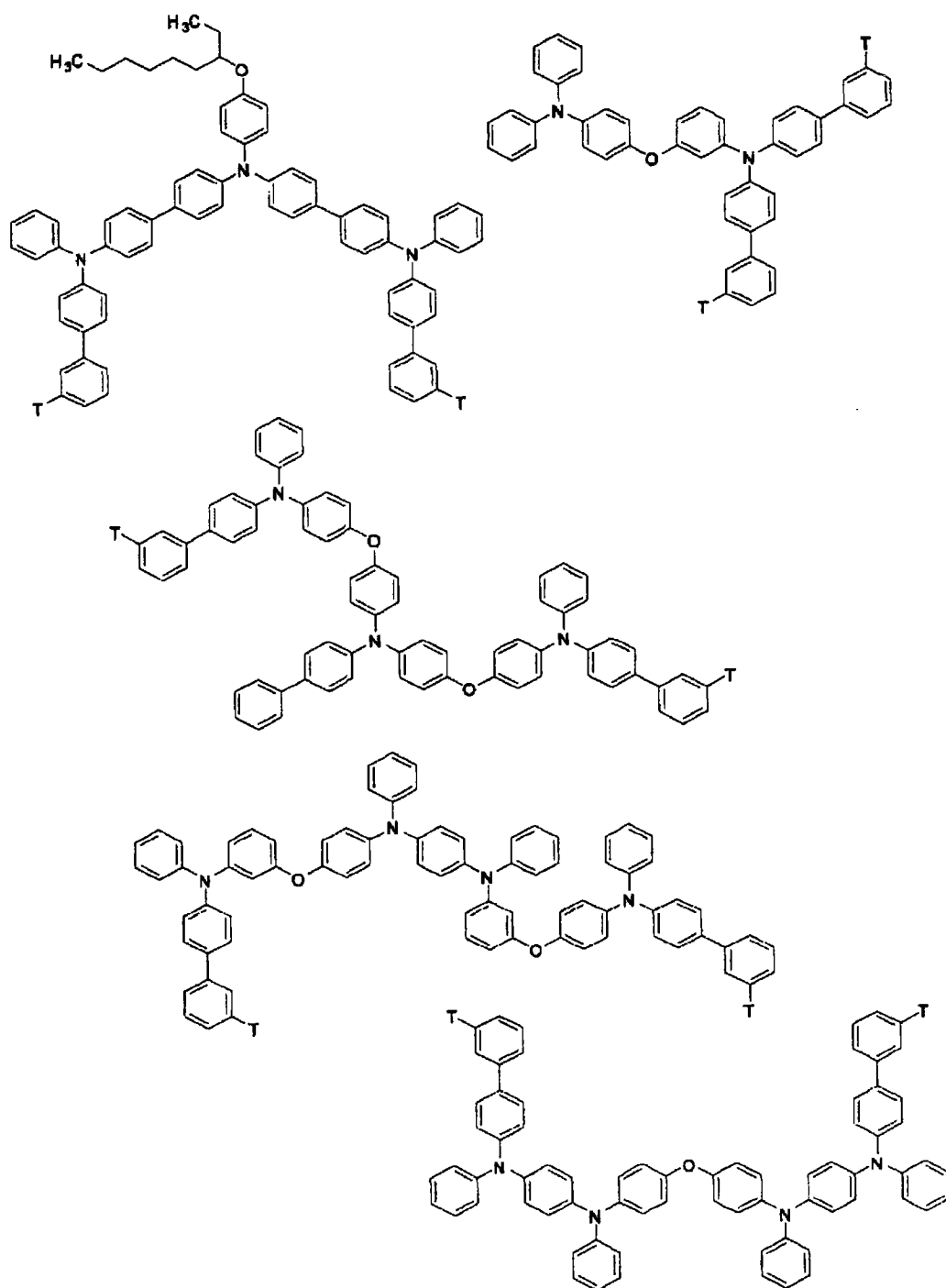
[0153]



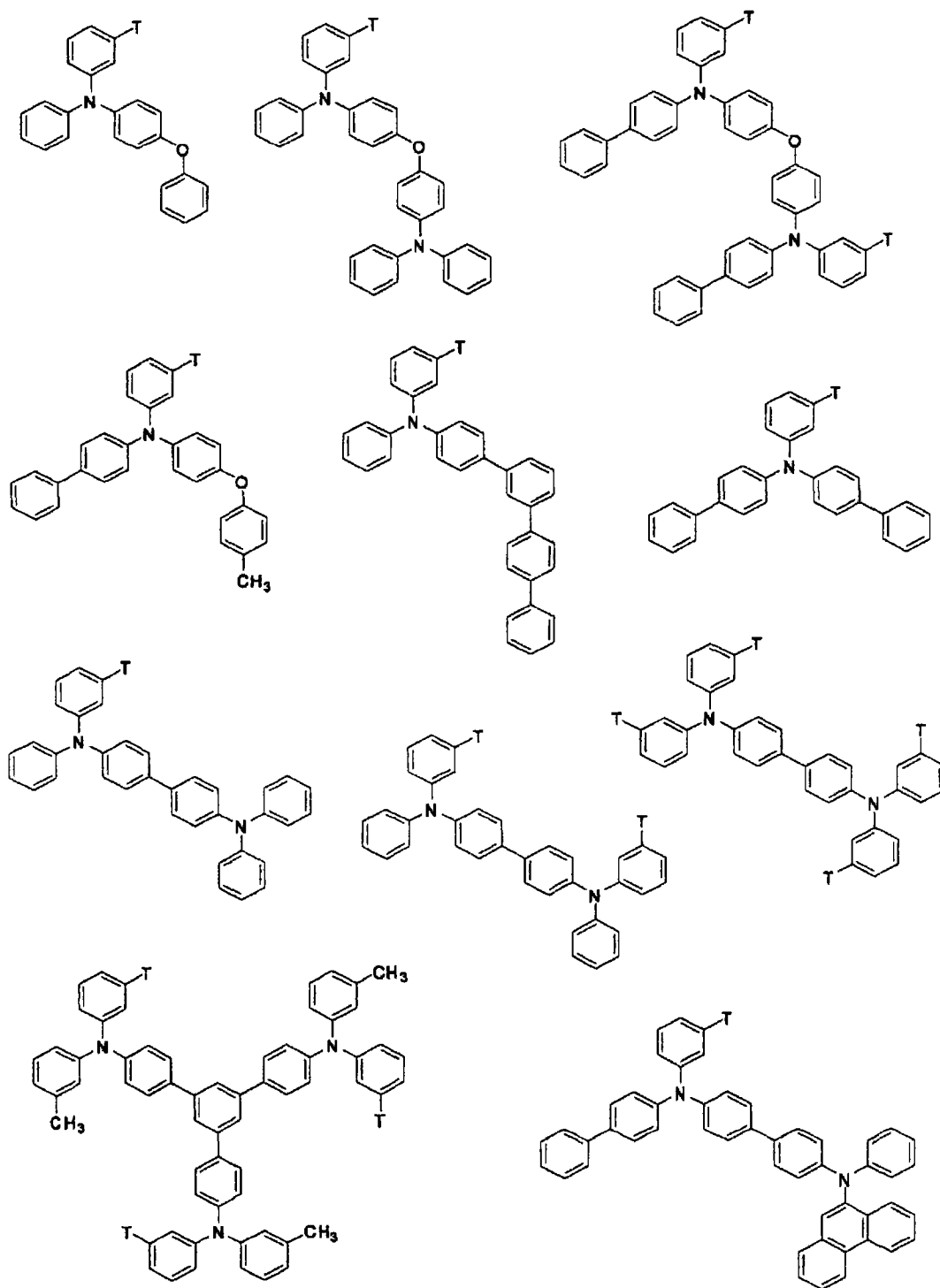
[0154]



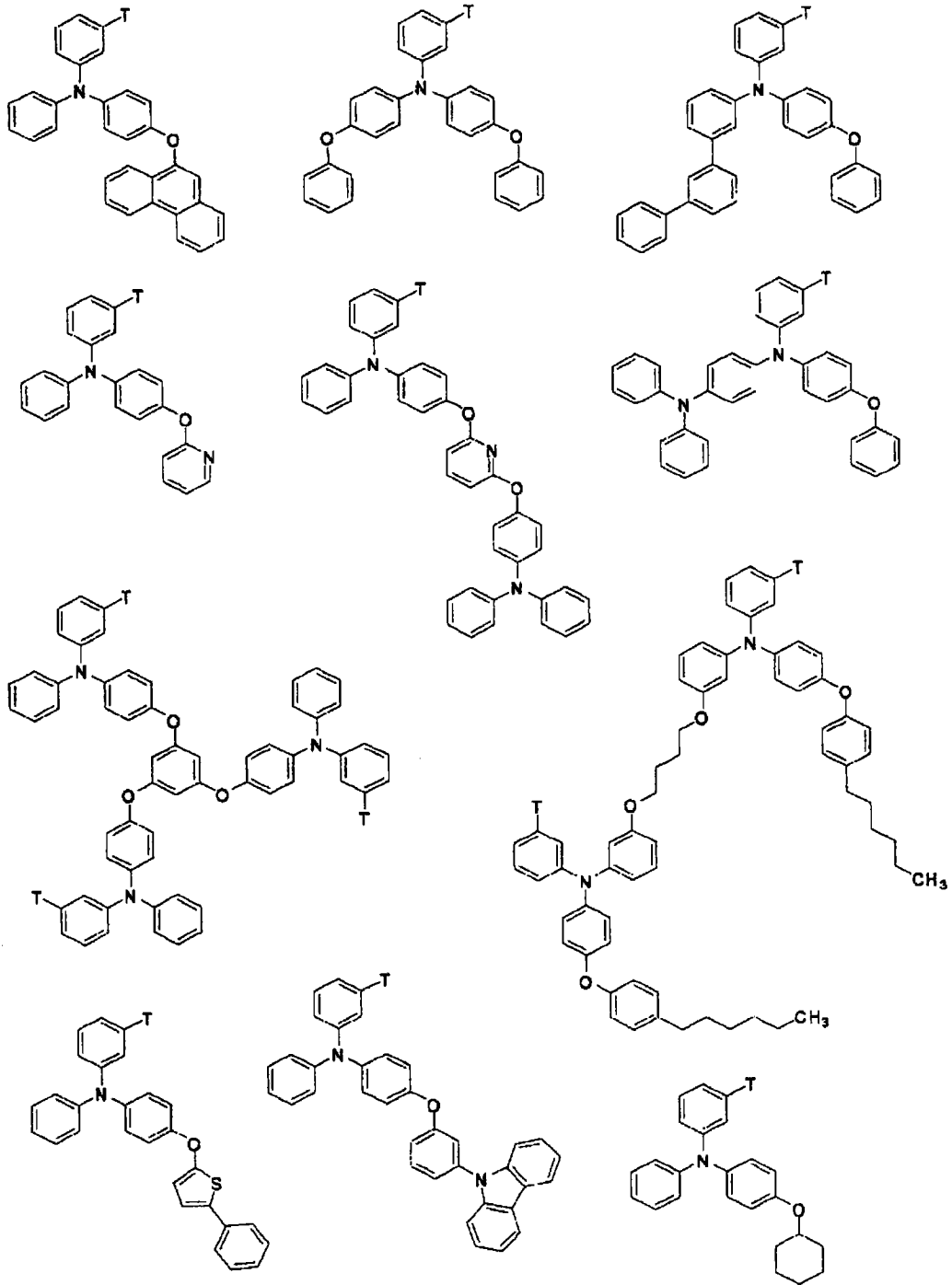
[0155]



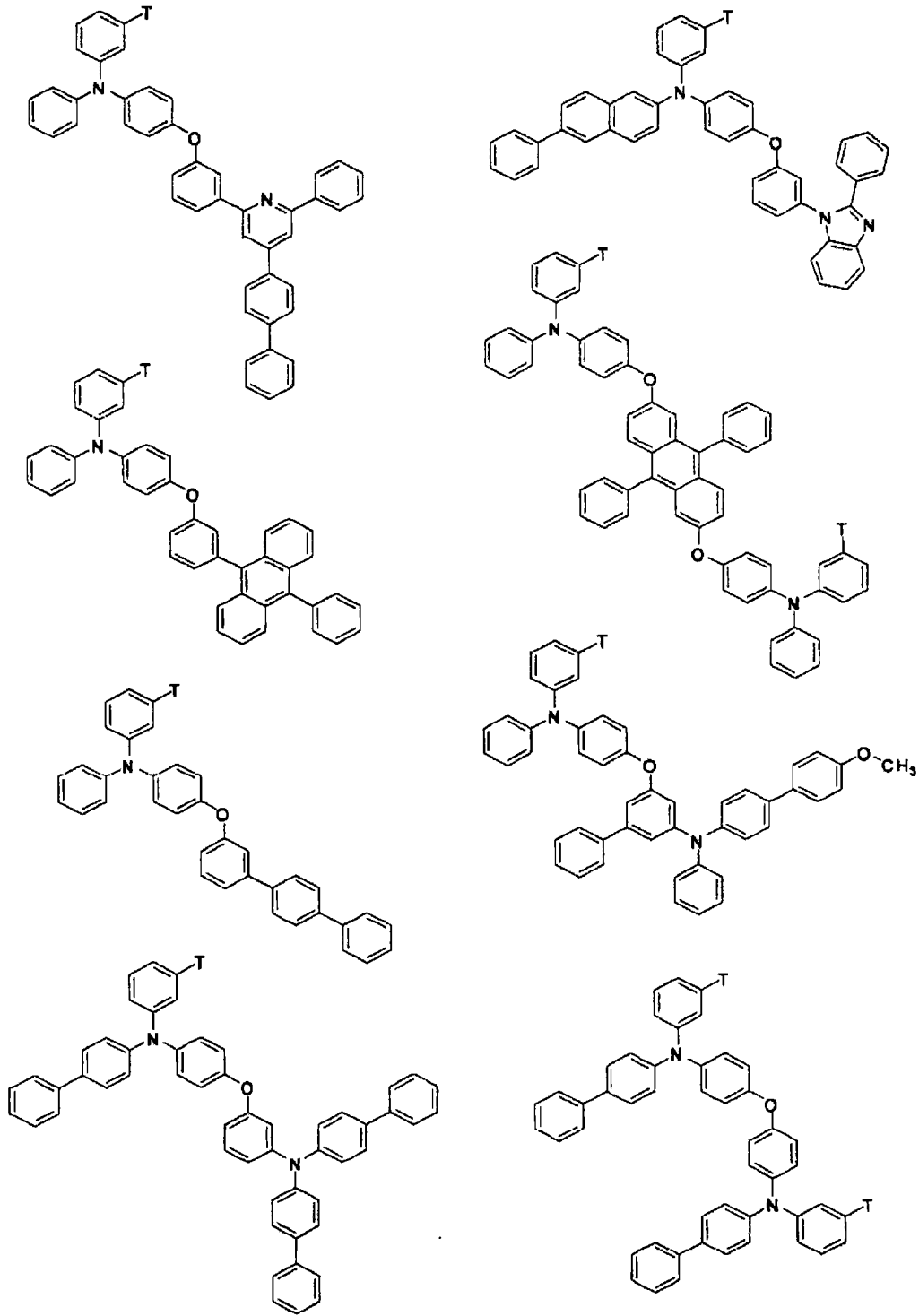
[0156]



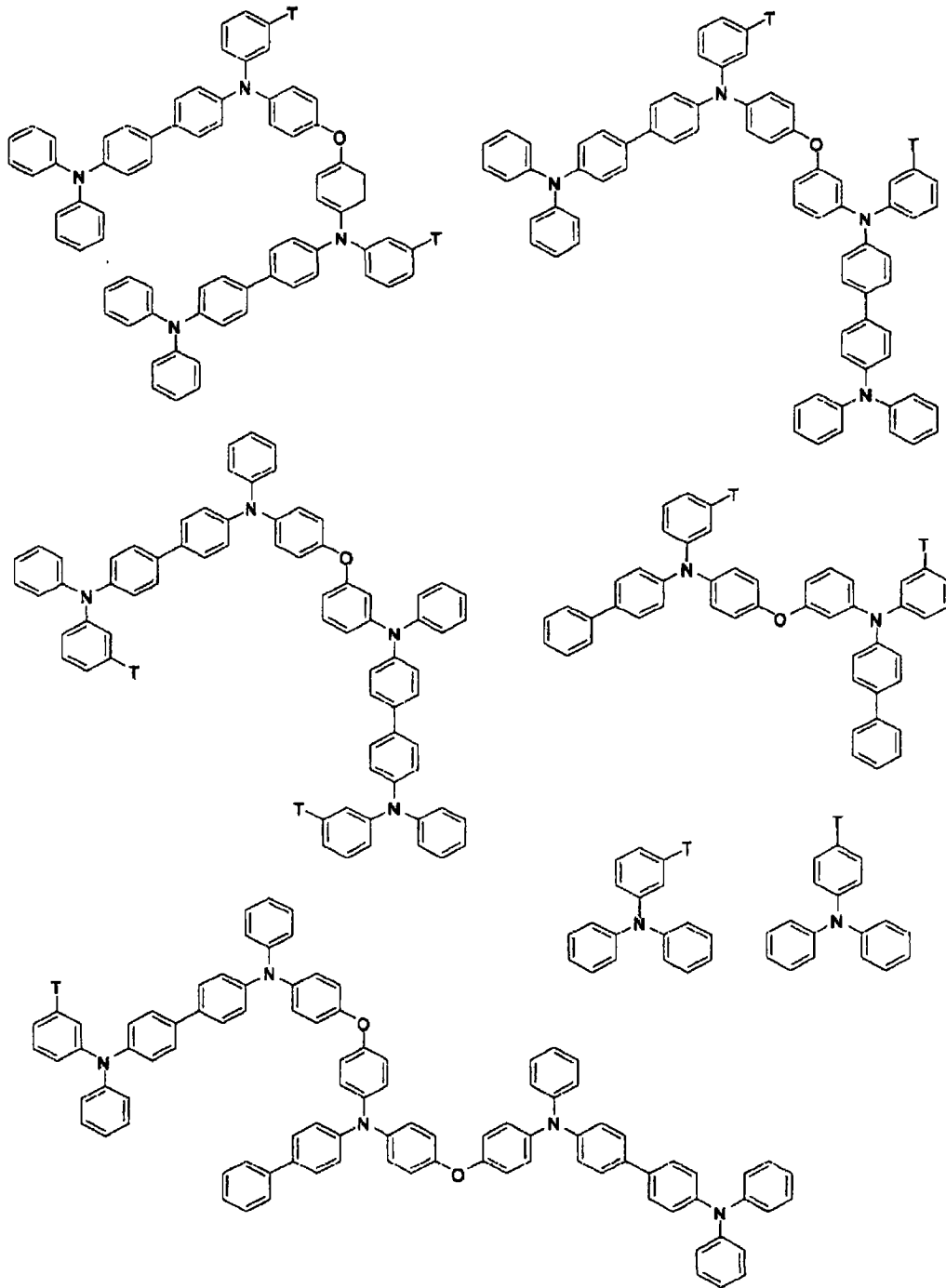
[0157]



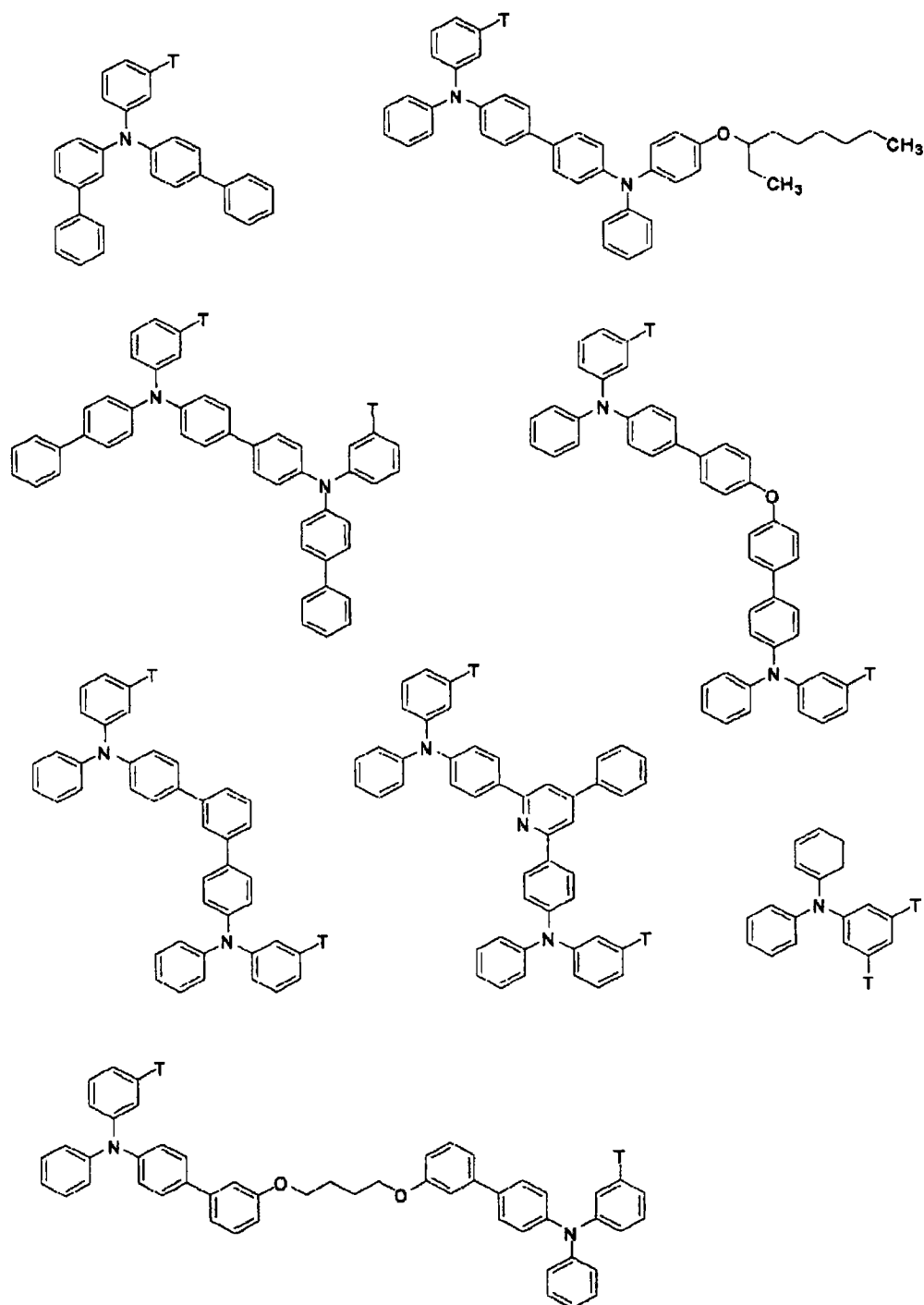
[0158]



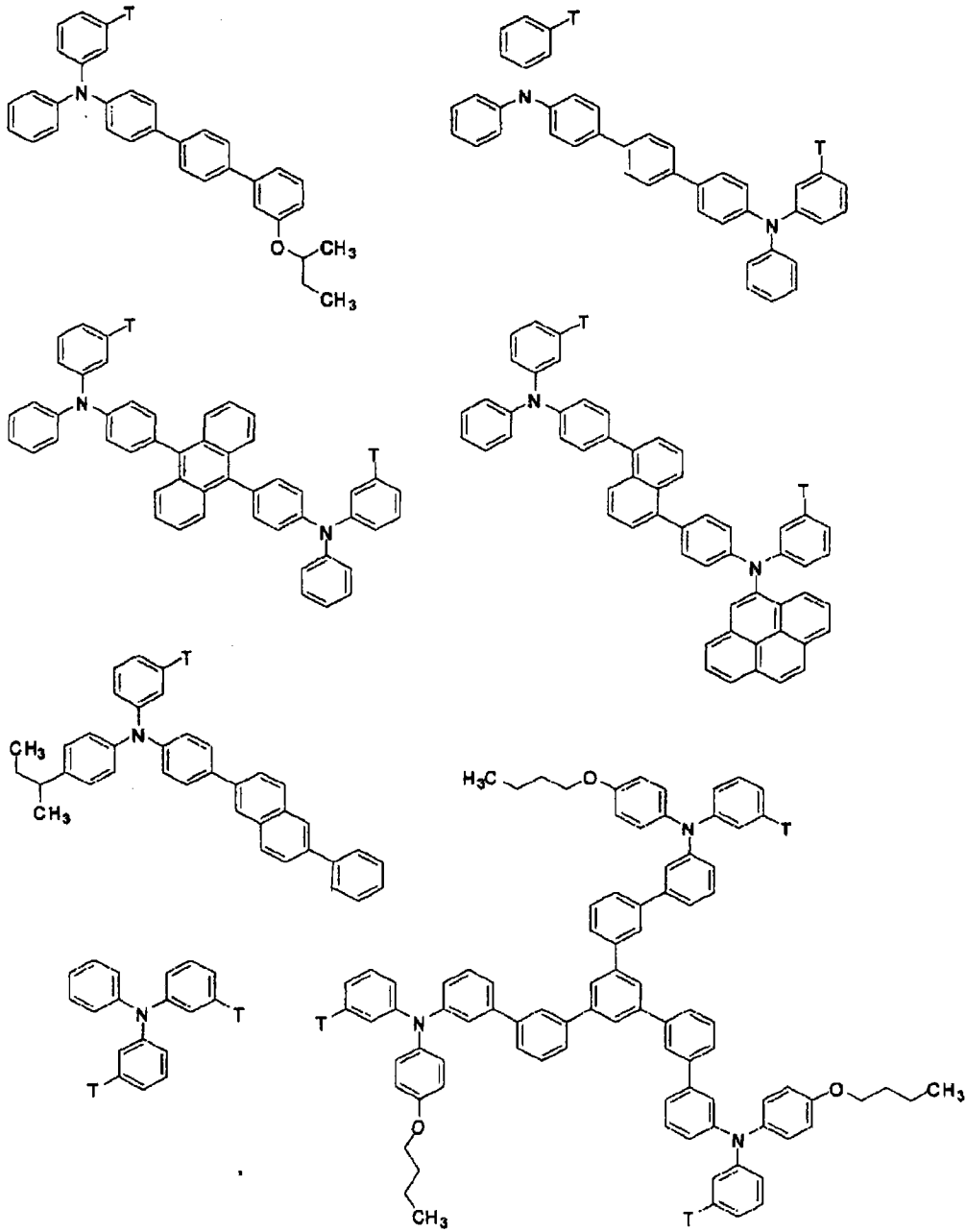
[0159]



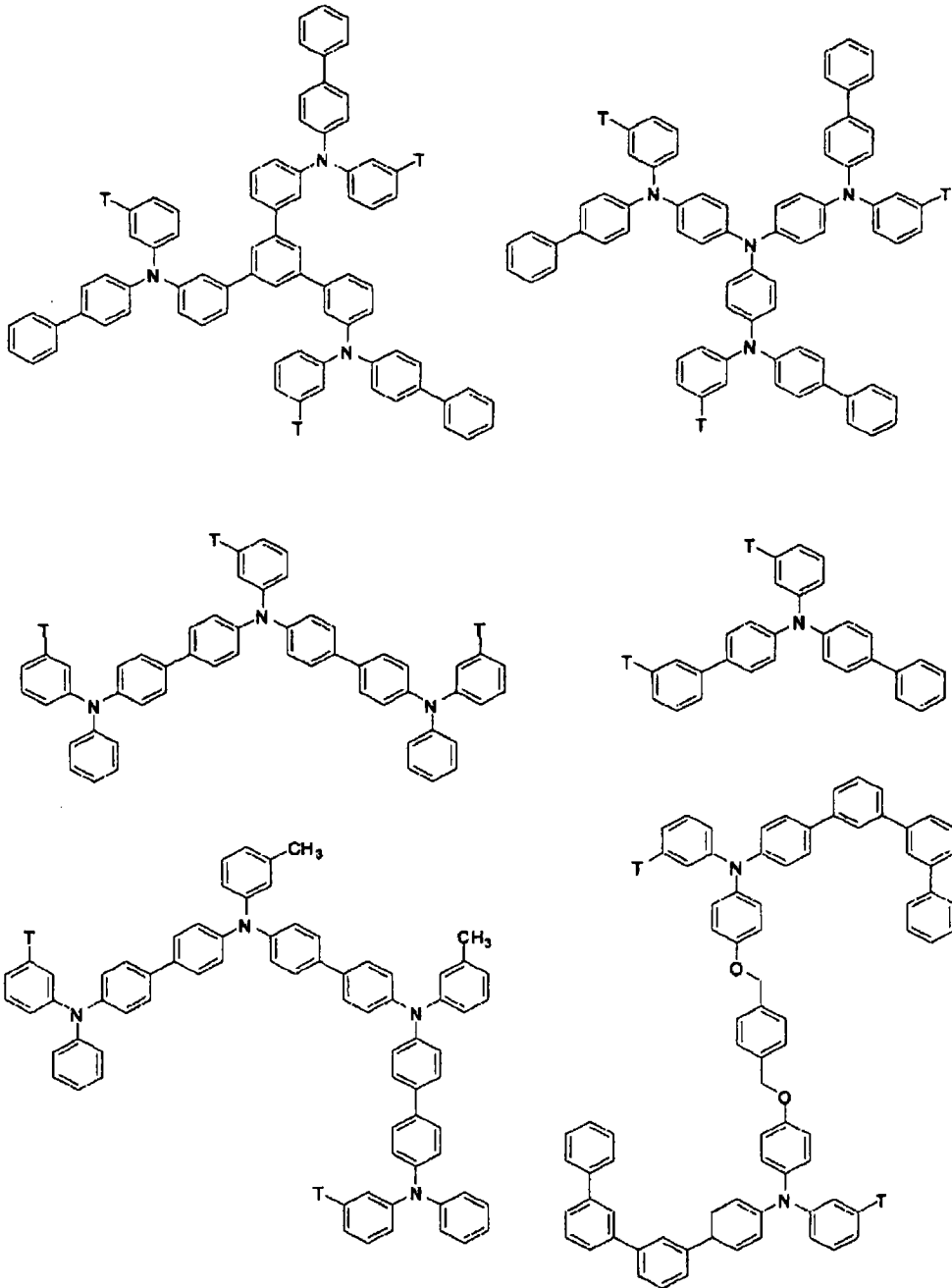
[0160]



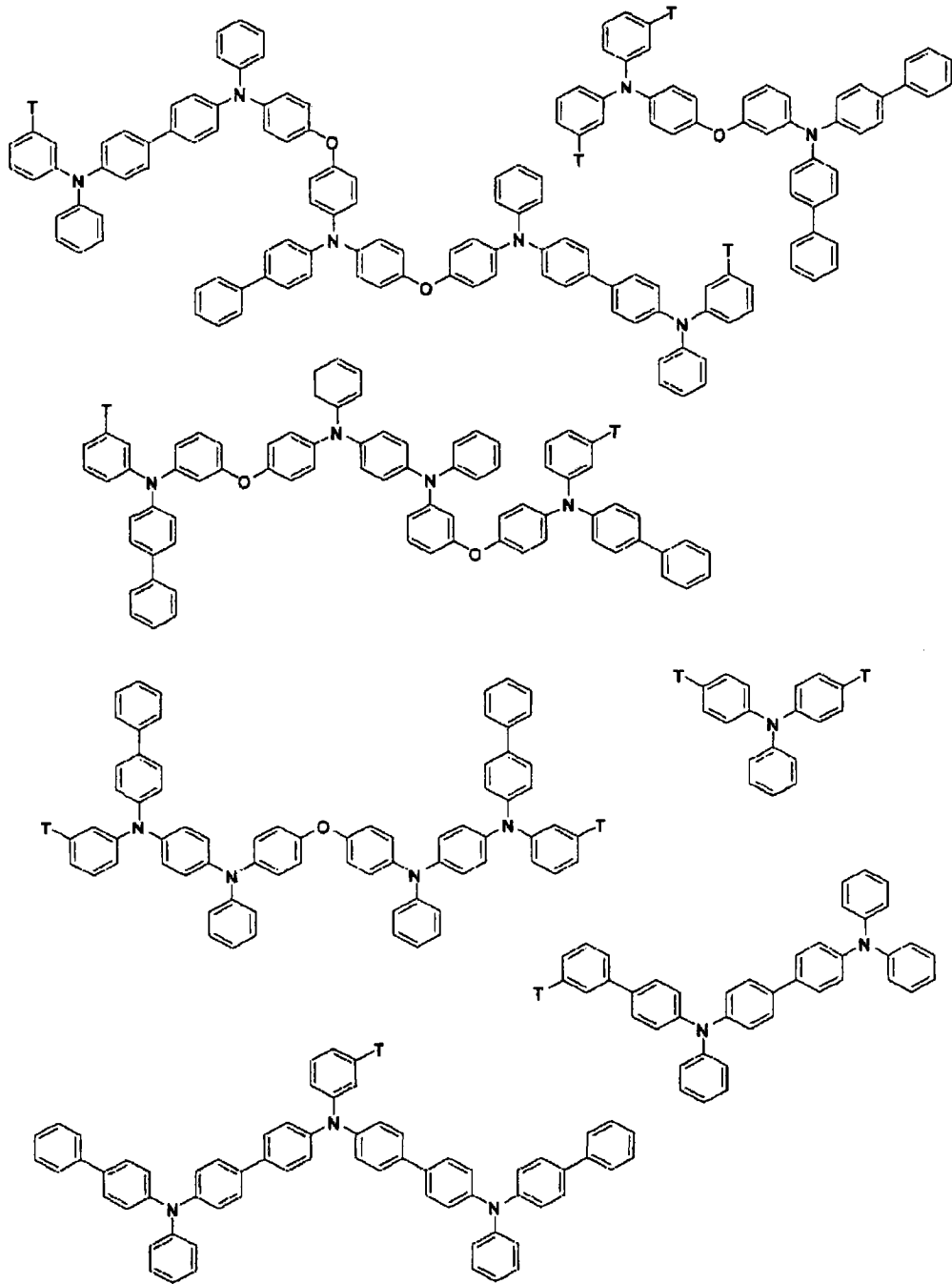
[0161]



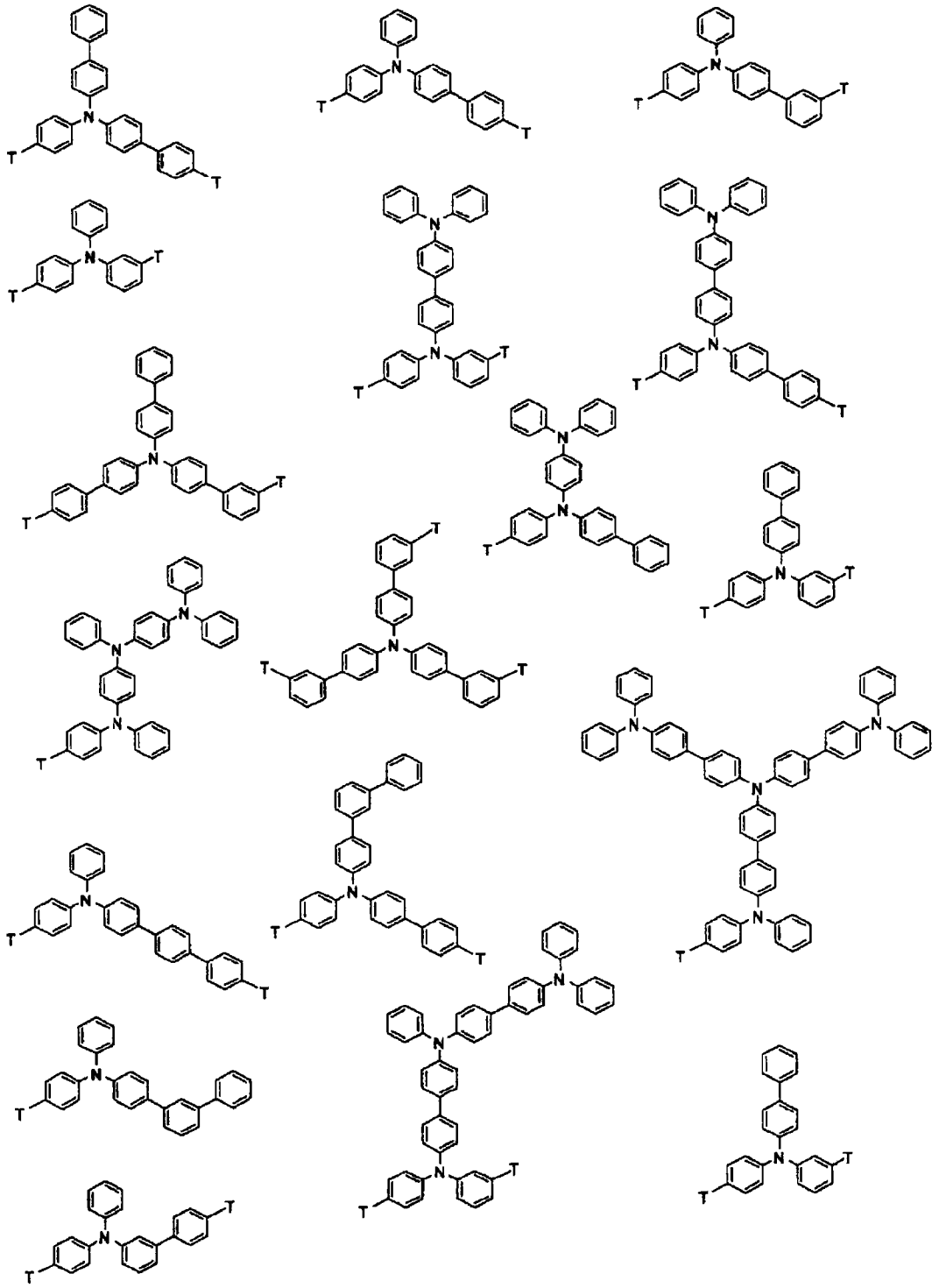
[0162]



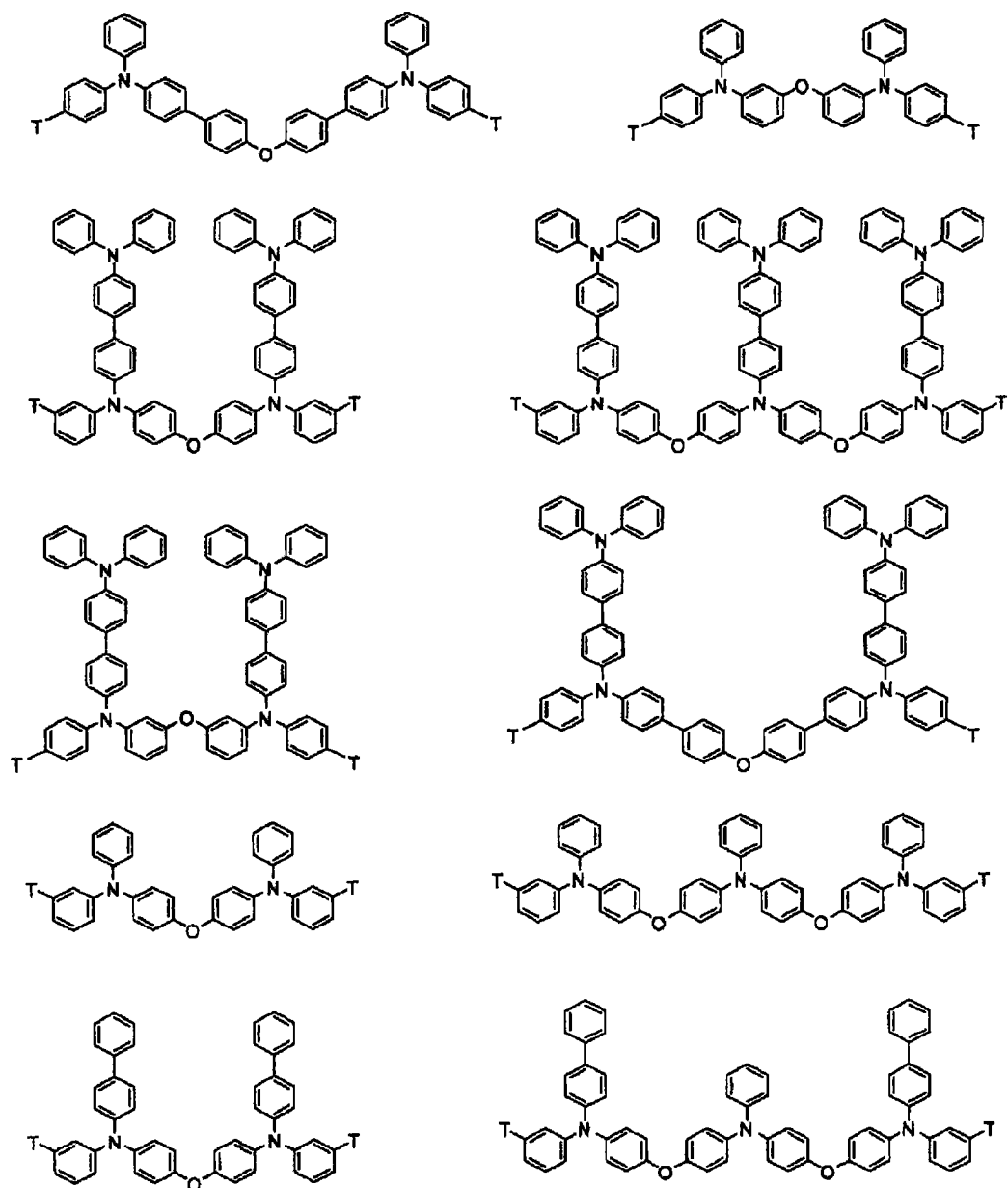
[0163]



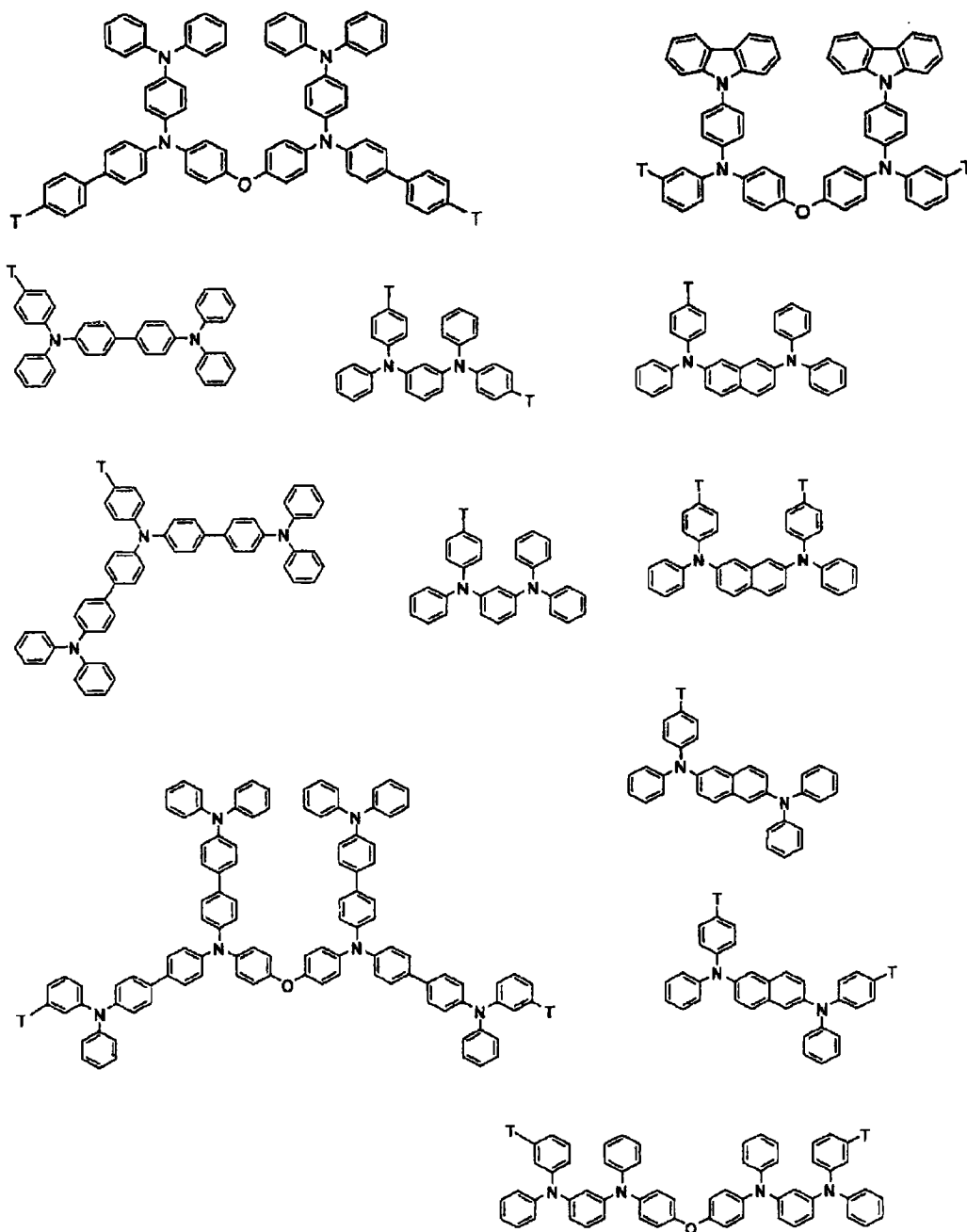
[0164]



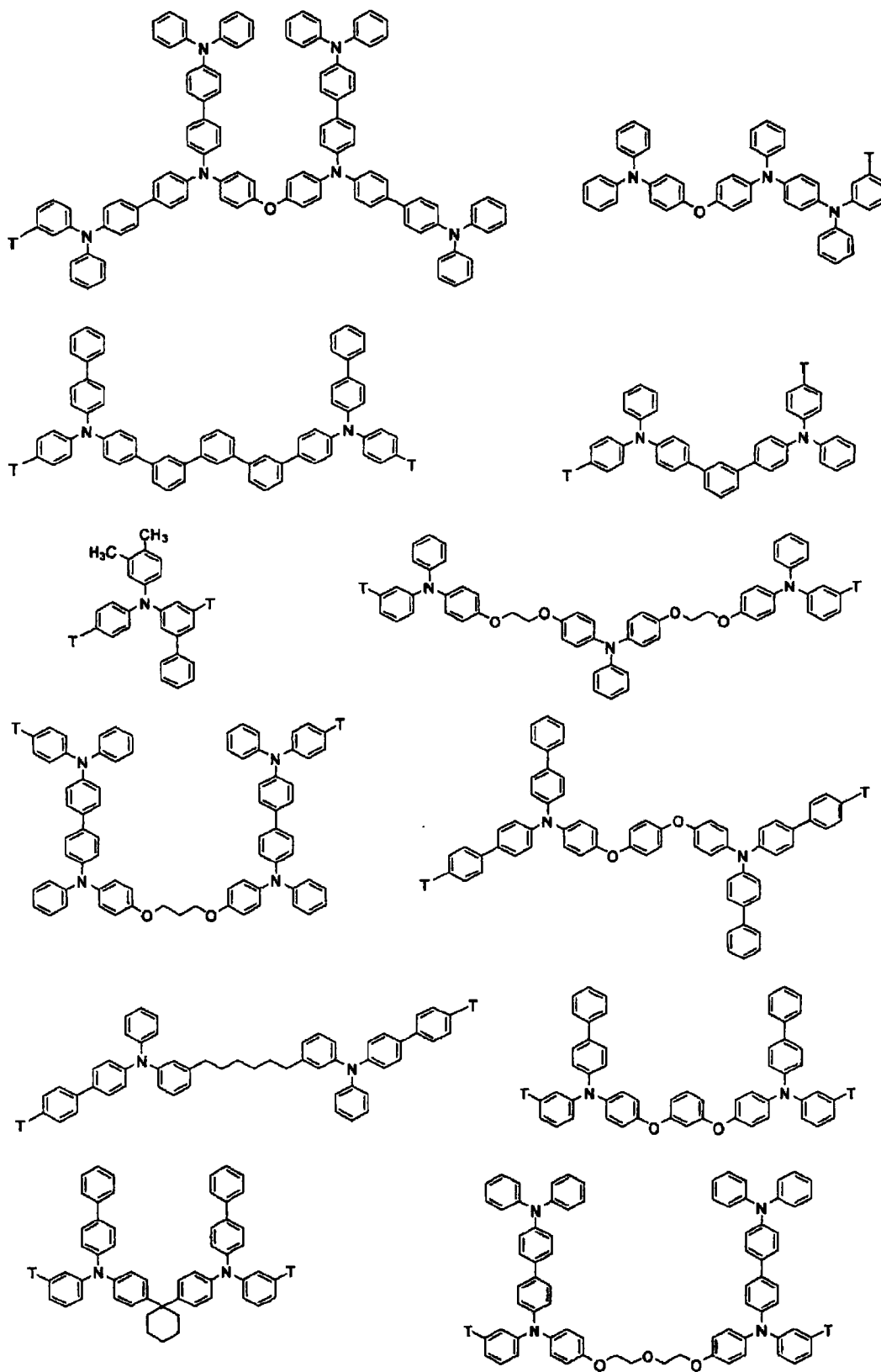
[0165]



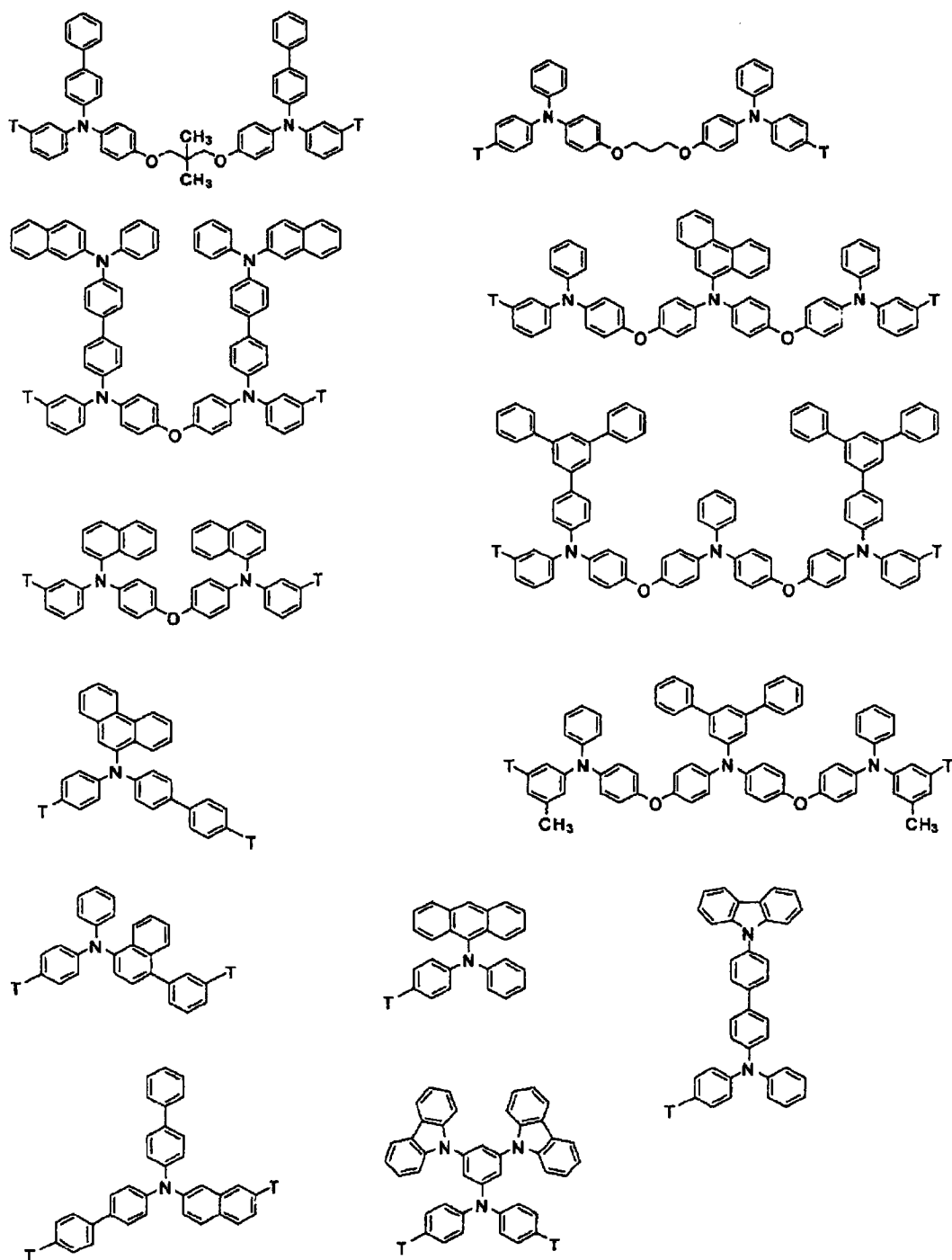
[0166]



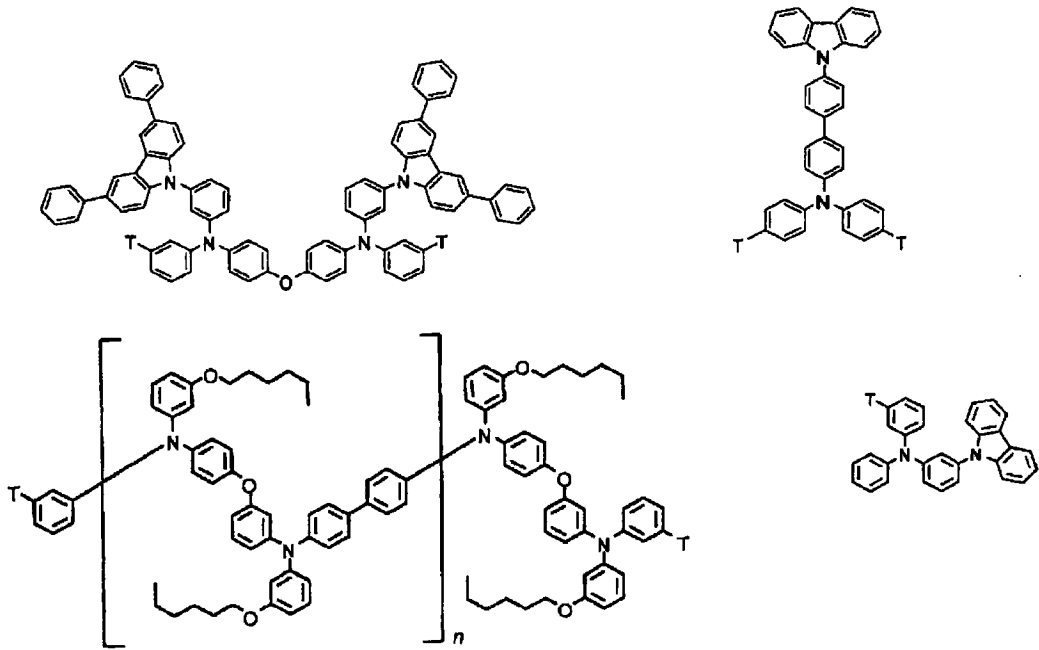
[0167]



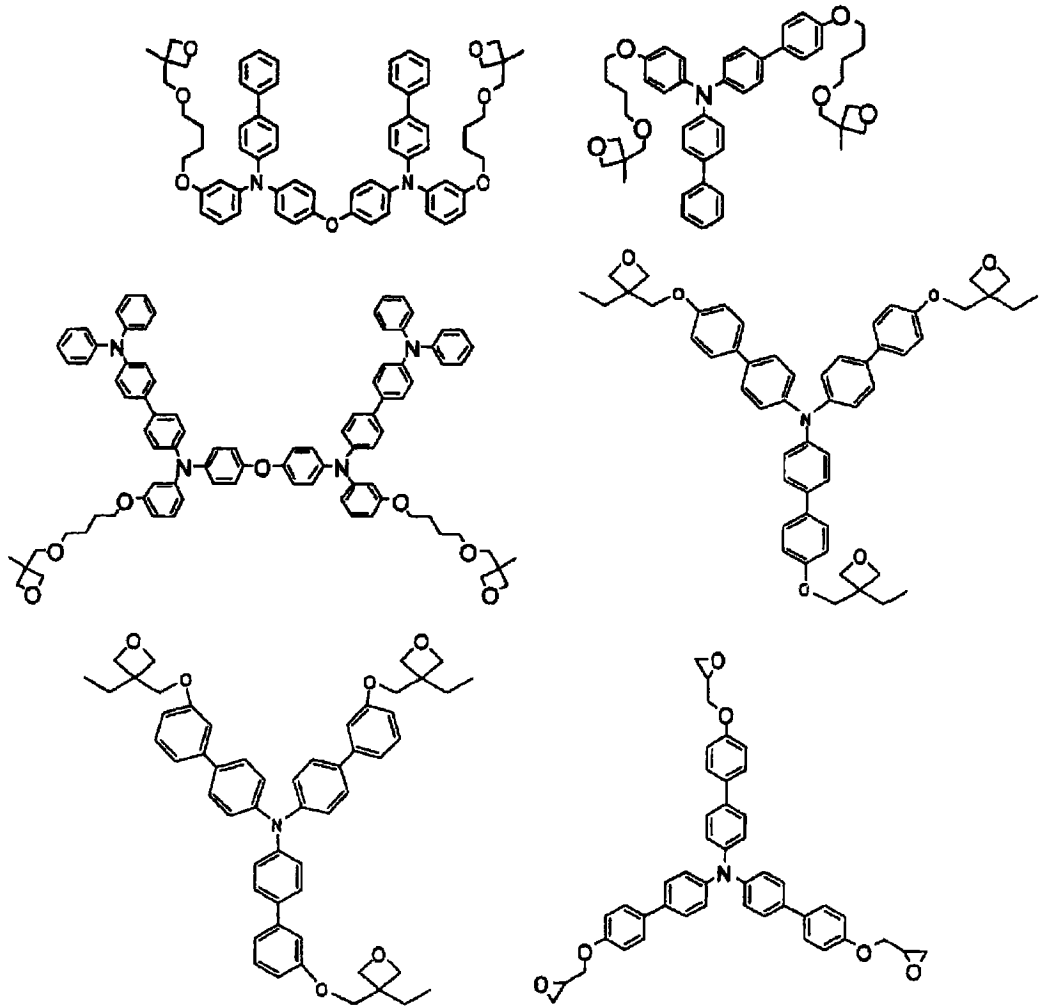
[0168]



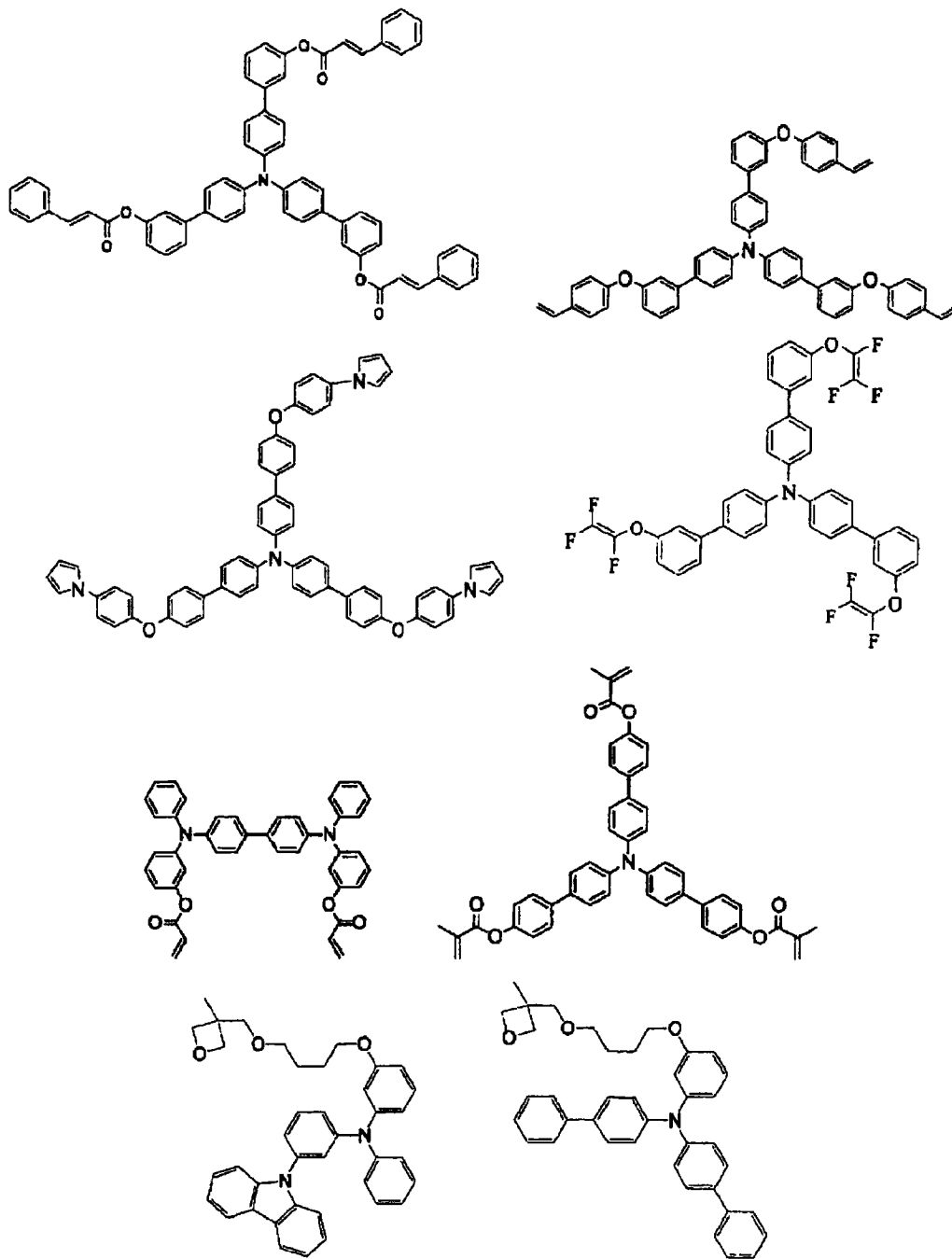
[0169]



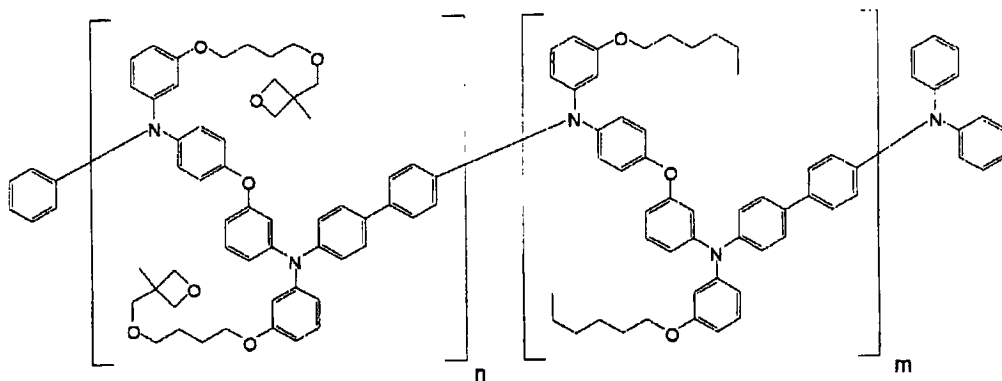
[0170]



[0171]

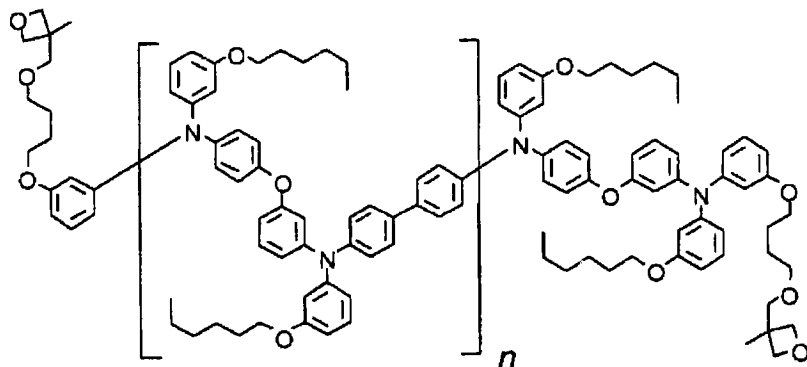


[0172]



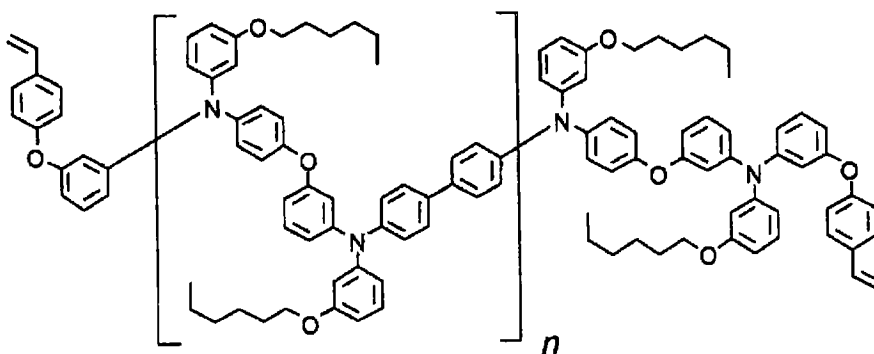
[0173] (上述式中,可以举出例如 $n = 0.9$ 、 $m = 0.1$ 的化合物。)

[0174]



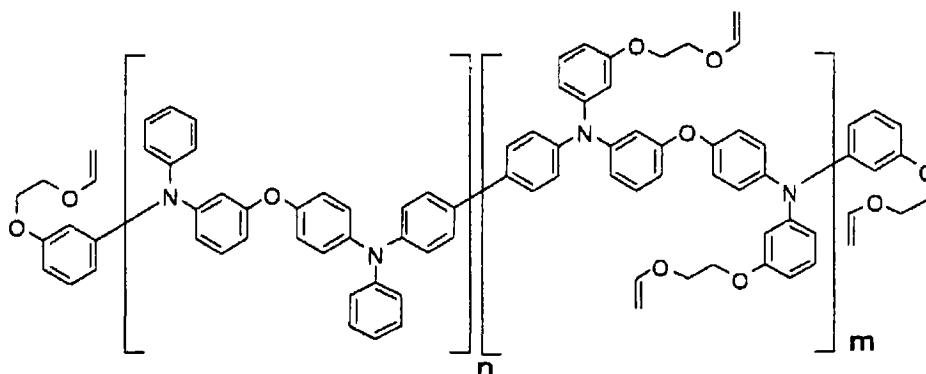
[0175] (上述式中,可以举出例如 n 约为 3 的化合物。)

[0176]



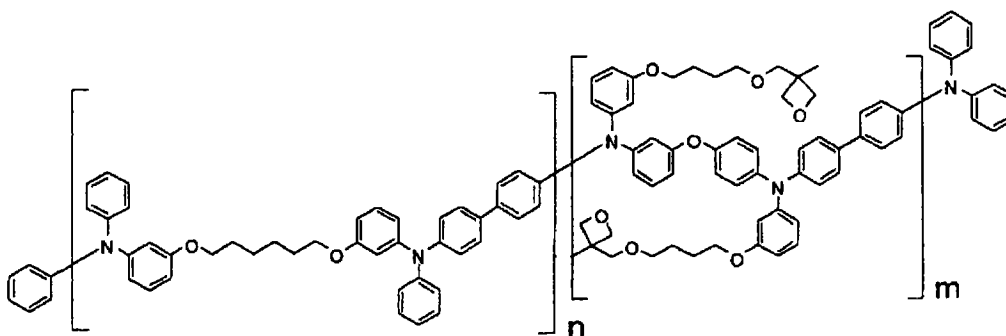
[0177] (上述式中,可以举出例如 n = 4 的化合物。)

[0178]



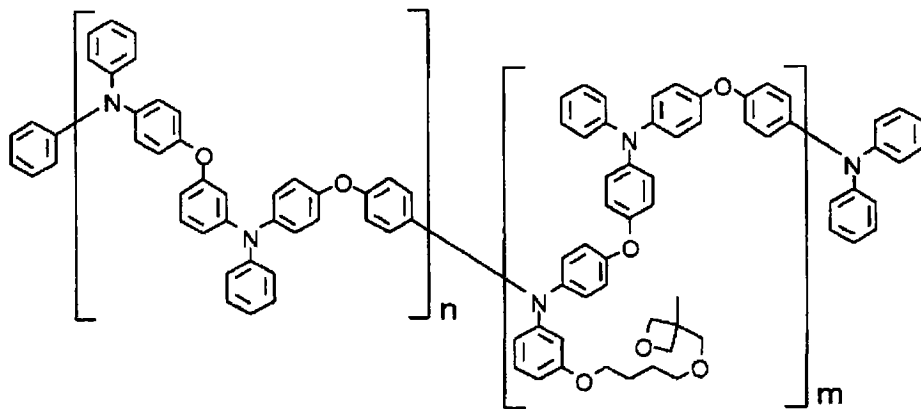
[0179] (上述式中,可以举出例如 n = 0.94、m = 0.06 的化合物。)

[0180]



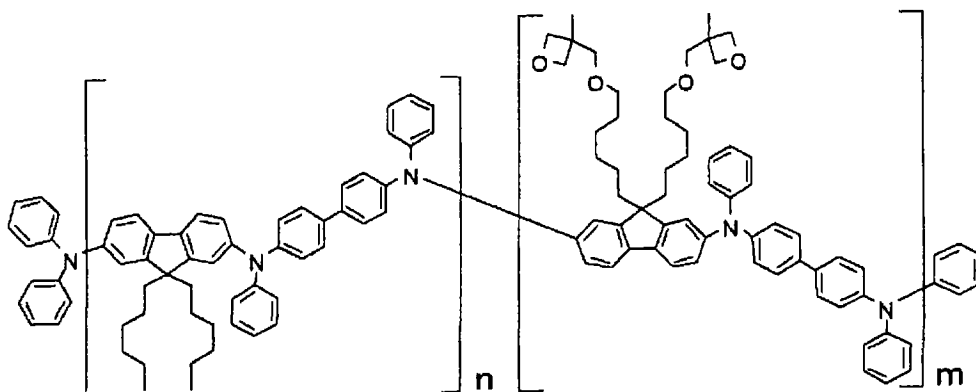
[0181] (上述式中,可以举出例如 n = 0.9、m = 0.1 的化合物。)

[0182]



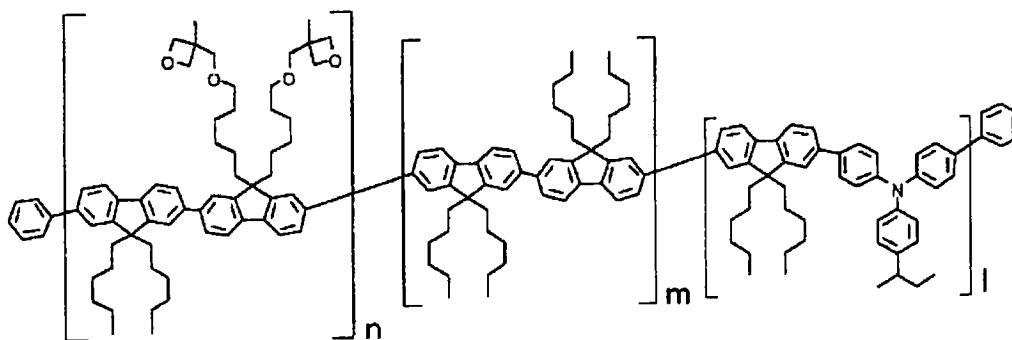
[0183] (上述式中,可以举出例如 $n = 0.9$ 、 $m = 0.1$ 的化合物。)

[0184]



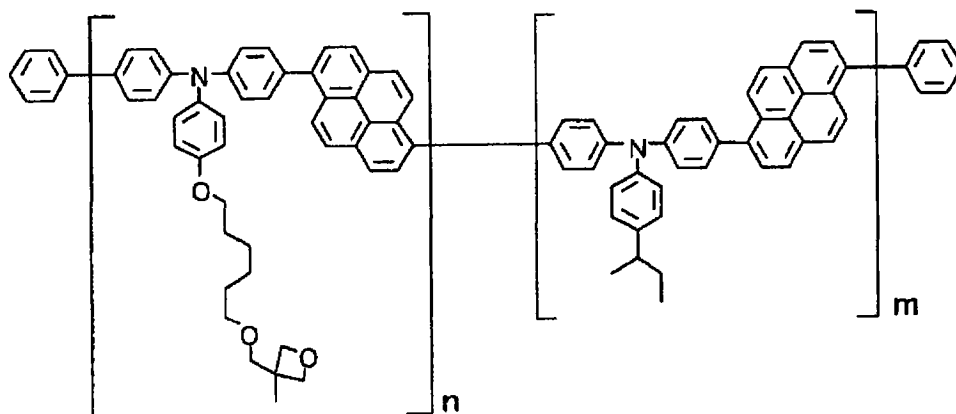
[0185] (上述式中,可以举出例如 $n = 0.9$ 、 $m = 0.1$ 的化合物。)

[0186]



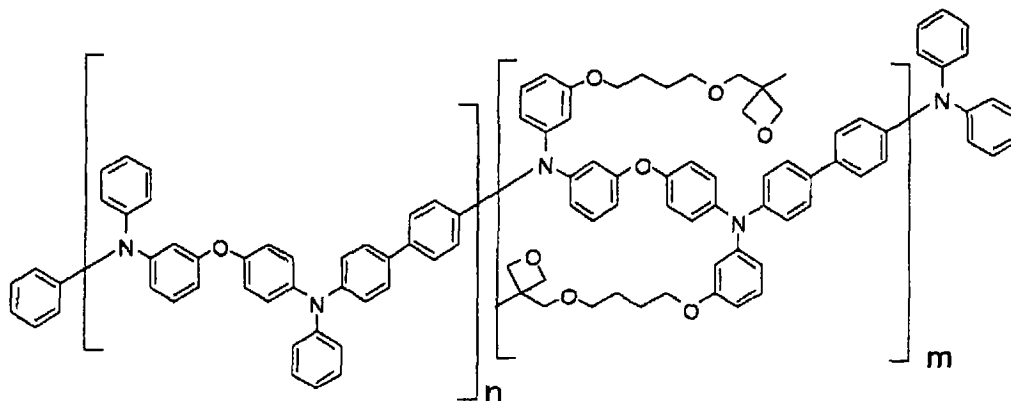
[0187] (上述式中,可以举出例如 $n = 0.1$ 、 $m = 0.6$ 、 $l = 0.3$ 的化合物。)

[0188]



[0189] (上述式中,可以举出例如 $n = 0.1$ 、 $m = 0.9$ 的化合物。)

[0190]



[0191] (上述式中,可以举出例如 $n = 0.9$ 、 $m = 0.1$ 的化合物。)

[0192] { 交联性化合物的含量 }

[0193] 在本发明的有机器件用组合物中含有合计通常为 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、且通常为 50 重量%以下、优选为 20 重量%以下、进一步优选为 10 重量%以下的交联性化合物。

[0194] [溶剂]

[0195] 本发明的有机器件用组合物通常进一步含有溶剂。该溶剂优选为使交联性化合物溶解的溶剂,通常是使交联性化合物溶解 0.01 重量%以上、优选 0.05 重量%以上、进一步优选 0.1 重量%以上的溶剂。

[0196] 作为溶剂,具体地说没有特别限制,但由于有使交联性化合物溶解的必要,因此可以优选举出甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、环己基苯、五氟甲氧基苯、五氟苯甲酸乙酯等芳香族化合物;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、三氟甲氧基苯甲醚、3-(三氟甲基)苯甲醚、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚等醚系溶剂;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、苯甲酸正丁酯等酯系溶剂;等有机溶剂。这些溶剂可以单独使用一种,也可以合用 2 种以上。

[0197] 此外,作为有机器件用组合物所含有的溶剂,除了上述的溶剂以外,根据需要还可以含有各种其他的溶剂。作为这样的其他溶剂,有例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类;二甲亚砜等。

[0198] 本发明的有机器件用组合物所含有的溶剂在组合物中的浓度通常为 10 重量%以上、优选为 50 重量%以上、更优选为 80 重量%以上。

[0199] 此外,水分有可能促进机电致发光元件的性能劣化、其中特别是连续驱动时促进辉度降低已广为所知,为了尽可能减少在涂膜中残留的水分,在这些溶剂中,优选在 25°C 时水的溶解度为 1 重量%以下的溶剂,更优选在 25°C 时水的溶解度为 0.1 重量%以下的溶剂。此外,作为溶剂,可以举出在 20°C 的表面张力小于 40dyn/cm、优选为 36dyn/cm 以下、更优选为 33dyn/cm 以下的溶剂。作为溶剂,还可以举出在 25°C 的蒸气压为 10mmHg 以下、优选

为 5mmHg 以下、且通常为 0.1mmHg 以上的溶剂。通过使用这样的溶剂,可以制备适合采用湿式成膜法制造有机电致发光元件的工艺、且适合交联性化合物性质的组合物。

[0200] 作为本发明的有机器件用组合物所含有的溶剂,可以举出在 25℃ 的蒸气压为 2mmHg 以上、优选为 3mmHg 以上、更优选为 4mmHg 以上(但上限优选为 10mmHg 以下)的溶剂与 25℃ 的蒸气压小于 2mmHg、优选为 1mmHg 以下、更优选为 0.5mmHg 以下的溶剂的混合溶剂。

[0201] [添加剂]

[0202] 此外,本发明的有机器件用组合物根据需要可以含有电子接受性化合物、流平剂或消泡剂等涂布性改良剂等各种添加剂、用于促进交联反应的添加物等添加剂(所述交联反应可使后述的有机电致发光元件的空穴传输层的溶解性降低、可在空穴传输层上涂布其他层)。这种情况下,作为溶剂,优选使用使交联性化合物和添加剂这两者溶解 0.05 重量%以上、优选 0.5 重量%以上、进一步优选 1 重量%以上的溶剂。

[0203] 作为本发明的有机器件用组合物中使用的促进交联反应的添加物,可以举出烷基苯基酮化合物、酰基膦氧化物化合物、茂金属化合物、肪酯化合物、偶氮化合物、镨盐等聚合引发剂或聚合促进剂、稠环烃、卟啉化合物、二芳基酮化合物等光敏剂等。这些物质可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0204] 此外,作为电子接受性化合物,可以使用作为以下详述的有机电致发光元件的空穴注入层中含有的电子接受性化合物而在后面叙述的化合物中的 1 种或 2 种以上。

[0205] [未反应交联基的量]

[0206] 如上所述,本发明的有机器件用组合物通过使用交联基数目不同的至少 2 种交联性化合物来控制交联基的数目,不减少聚合后的未反应交联基的数目,由此实现驱动稳定性的提高。

[0207] 本发明的有机器件用组合物通过这样的交联基数目的控制,对于将该有机器件用组合物以干燥后的厚度为 20nm 涂布到玻璃基板上、并在 200℃ 进行 60 分钟加热处理使交联性化合物聚合而得到的膜,可以将未反应交联基数目减少到在以下的条件下采用 IR 法测定的源自未反应交联基的反射吸收光谱的峰值为 0.01 以下的程度。

[0208] <IR 测定方法>

[0209] IR 测定中使用装备有 Spectra-Tech 社制造的 FT85 作为辅助设备的 THERMO ELECTRON 社制造的 NEXUS670FTIR 进行测定。从距试样面法线 85 度的角度照射红外线,通过汞镉碲检测器(MCT 检测器;液氮冷却)得到反射吸收光谱。分解能为 4cm^{-1} 、积分次数为 1024 次。有关试样的反射吸收光谱,对用作试样基板的 ITO 基板进行测定,将其作为背景除去试样的测定数据,由此得到试样的反射吸收光谱。

[0210] [II] 高分子膜

[0211] 将本发明的有机器件用组合物成膜后,使交联性化合物聚合,由此得到高分子膜。

[0212] 通常,将本发明的有机器件用组合物制成含有溶剂的涂布液,采用湿式成膜法在基板、其他层之上等成膜。作为成膜法,可以根据成为基底的基板、其他层的性质,采用旋涂法、喷雾法等涂布法、喷墨法、丝网法等印刷法等公知的湿式成膜法。

[0213] 使用湿式成膜法时,使交联性化合物和根据需要使用的其他成分(电子接受性化合物、促进交联反应的添加物、涂布性改良剂等)溶解于适当的溶剂中,制备上述有机器件

用组合物。采用上述的成膜法,将该组合物在相当于所形成层的下层的层上进行成膜、干燥,从而形成层。成膜后,通过加热和 / 或照射活性能量射线,使交联性化合物发生聚合反应(交联反应),得到高分子膜。

[0214] 加热的方法没有特别限定,作为例子可以举出加热干燥、减压干燥等。作为加热干燥时的条件,通常在 120℃ 以上、优选 400℃ 以下对成膜形成的层加热。作为加热时间,通常为 1 分钟以上、优选为 24 小时以下。作为加热方法没有特别限定,可以使用将具有所形成的层的基板或者层积体载置在加热板上、或者在烘箱内加热等的方法。例如,可以采用在加热板上在 120℃ 以上加热 1 分钟以上等的条件。

[0215] 采用照射活性能量射线的方法时,可以举出直接使用超高压汞灯、高压汞灯、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、传送式光照射装置进行照射的方法等。此外,可以举出例如照射由磁控管产生的微波的装置(所谓的微波炉)进行照射的方法。作为照射时间,优选设定为用于降低膜的溶解性所必需的条件,但通常照射 0.1 秒以上、优选为 10 小时以下。

[0216] 加热和 / 或照射活性能量射线可以分别单独进行,或者组合进行。组合时,实施的顺序没有特别限定。

[0217] 为了使实施后层中含有的水分和 / 或吸附于表面的水分的量减少,优选在氮气气氛等不含水分的气氛中进行加热和 / 或照射活性能量射线。为了同样的目的将加热和 / 或照射活性能量射线组合进行时,特别优选至少在即将形成上面的层之前的工序是在氮气气氛等不含水分的气氛中进行的。

[0218] 对如此形成的本发明的高分子膜的膜厚没有特别限制,根据其用途来适宜确定。

[0219] [III] 有机电致发光元件

[0220] 本发明的有机电致发光元件在基板上具有阳极、阴极、以及配置于该阳极和该阴极之间的 1 层或 2 层以上的有机层,该有机电致发光元件的特征在于,所述有机层的至少 1 层是由本发明的高分子膜形成的层,所述本发明的高分子膜是将作为本发明的有机电致发光元件用组合物的有机器件用组合物成膜后、使组合物中的交联性化合物聚合而形成的。

[0221] 由本发明的高分子膜形成的层优选是以下详述的空穴传输层,该空穴传输层优选是采用湿式成膜法将上述作为本发明的有机电致发光元件用组合物的有机器件用组合物成膜而形成的。

[0222] 此外,在该空穴传输层的阴极侧优选具有采用湿式成膜法形成的发光层,进而,在该空穴传输层的阳极侧优选具有采用湿式成膜法形成的空穴注入层。

[0223] 即,本发明的有机电致发光元件优选空穴注入层、空穴传输层和发光层全部用湿式成膜法形成,特别优选该采用湿式成膜法形成的发光层是含有分子量为 10000 以下的低分子系发光材料的层。

[0224] 图 1 是示意性表示本发明的有机电致发光元件的结构的一例的截面图。图 1 所示的有机电致发光元件是在基板 1 之上依次层积阳极 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、有机发光层 5、空穴阻止层 6、电子传输层 7、电子注入层 8 和阴极 9 而构成的。在该构成的情况下,通常空穴传输层 4 相当于上述的将本发明的有机器件用组合物成膜后进行聚合而得到的层。

[0225] 基板

[0226] 基板 1 是有机电致发光元件的支持体,使用石英或玻璃的板、金属板或金属箔、塑料膜或片等。特别优选玻璃板、或聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜等透明的合成树脂板。使用合成树脂基板时,必需注意隔气性。基板的隔气性过小时,因通过基板的外部气体有时会使有机电致发光元件劣化,所以不是优选的。因此,在合成树脂基板的至少单面上设置致密的硅氧化膜等来确保隔气性的方法也是优选的方法之一。

[0227] 阳极

[0228] 阳极 2 发挥向后述的有机发光层侧的层(空穴注入层 3 或有机发光层 5 等)注入空穴的作用。该阳极 2 通常由铝、金、银、镍、钯、铂等金属、铟和 / 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。阳极 2 的形成通常采用溅射法、真空蒸镀法等进行的情况很多。此外,在银等金属微粒、碘化铜等微粒、炭黑、导电性的金属氧化物微粒、导电性高分子微粉等的情况下,也可以通过将其分散于适当的粘结剂树脂溶液中,涂布在基板 1 上来形成阳极 2。进而,在导电性高分子的情况下,也可以通过电解聚合直接在基板 1 上形成薄膜或者在基板 1 上涂布导电性高分子来形成阳极 2(参照 Applied Physics Letters, 1992 年, Vol. 60, pp. 2711)。阳极 2 也可以用不同的物质层积而形成。

[0229] 阳极 2 的厚度根据所需要的透明性的不同而不同。需要透明性时,通常使可见光的透过率为 60% 以上、优选为 80% 以上是较理想的,这种情况下,厚度通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上、且通常为 1000nm 以下、优选为 500nm 以下的范围。在可以为不透明的情况下,阳极 2 可以与基板 1 相同。此外,还可以在上述的阳极 2 之上层积不同的导电材料。

[0230] 此外,为了将附着于阳极的杂质除去、调整电离势而提高空穴注入性,优选对阳极表面进行紫外线(UV)/臭氧处理,或者氧等离子体、氩等离子体处理。此外,为了使空穴注入的效率进一步提高,且改善有机层整体向阳极的附着力,可以在空穴注入层 3 与阳极 2 之间插入公知的阳极缓冲层。

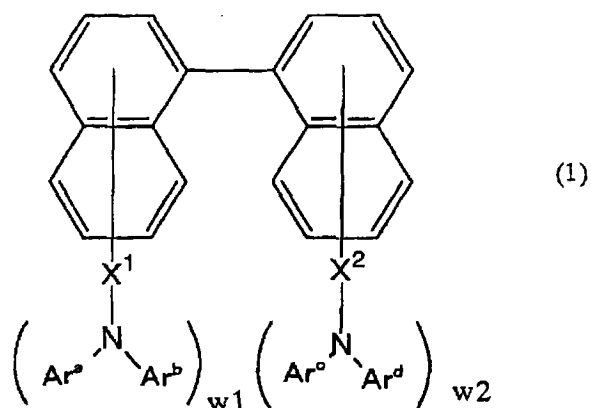
[0231] 空穴注入层

[0232] 空穴注入层 3 是从阳极 2 向有机发光层 5 传输空穴的层。通常该空穴注入层 3 形成于阳极 2 上。因此,空穴注入层 3 的构成中优选含有空穴注入性化合物和电子接受性化合物。进而,在不脱离本发明的要旨的范围,空穴注入层 3 也可以含有其他成分。

[0233] 作为在阳极 2 上形成空穴注入层 3 的方法,可以举出湿式成膜法、真空蒸镀法,但如上所述,从容易得到均质且没有缺陷的薄膜方面、形成空穴注入层所用的时间短的方面考虑,优选湿式成膜法。此外,作为阳极 2 而一般使用的 ITO(铟·锡氧化物)除了其表面具有 10nm 左右的表面粗糙度(Ra)之外,还存在大多局部具有突起、容易发生短路缺陷的问题。采用湿式成膜法形成阳极 2 之上的空穴注入层 3,与采用真空蒸镀法形成时相比,还具有降低因阳极 2 表面的凹凸而发生的元件缺陷的优点。

[0234] 作为空穴注入性化合物的芳香族胺化合物优选为含有三芳基胺结构的化合物,可以从以往作为有机电致发光元件中的空穴注入层形成材料而被利用的化合物中适宜选择。作为芳香族胺化合物,例如可以举出下述通式(1)表示的联萘系化合物。

[0235]



[0236] 通式 (1) 中, $Ar^a \sim Ar^d$ 各自独立地为可以具有取代基的五元或六元环的芳香族烃环或芳香族杂环的单环基或稠环基, Ar^a 与 Ar^b 、 Ar^c 与 Ar^d 分别可以结合形成环。 W_1 和 W_2 分别表示 0 ~ 4 的整数, $W_1 + W_2 \geq 1$ 。 X^1 和 X^2 各自独立地表示直接键合或 2 价的连接基团。此外, 通式 (1) 中的萘环除了具有 $-(X^1NAr^aAr^b)$ 和 $-(X^2NAr^cAr^d)$ 之外, 还可以具有任意的取代基。

[0237] 通式 (1) 中, 对于作为 $Ar^a \sim Ar^d$ 的可以具有取代基的五元或六元环的芳香族烃环或芳香族杂环的单环基或稠环基来说, 其各自独立地为例如五元或六元环的单环或 2 ~ 3 稠环, 具体地说, 可以举出苯基、萘基、蒽基等源自芳香族烃环的基团; 吡啶基、噻吩基等源自芳香族杂环的基团。这些基团都可以带有取代基。

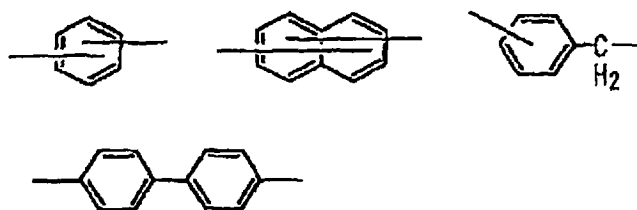
[0238] 作为 $Ar^a \sim Ar^d$ 有时具有的取代基, 可以举出作为 $Ar^e \sim Ar^f$ 有时具有的取代基而在后面所述的基团、和芳基氨基 (即, 相当于后述的 $-(NAr^eAr^f)$ 、 $-(NAr^gAr^h)$)。

[0239] 此外, Ar^a 与 Ar^b 、和 / 或 Ar^c 与 Ar^d 分别可以结合形成环。这种情况下, 作为形成的环的具体例, 可以举出有时具有取代基的咪唑环、吩噻嗪环、亚氨基茛环、吩噻嗪环、吡啶酮环、吡啶环、亚氨基二苄环等。其中优选咪唑环。

[0240] 在通式 (1) 中, W_1 和 W_2 分别表示 0 ~ 4 的整数, $W_1 + W_2 \geq 1$ 。特别优选 $W_1 = 1$ 且 $W_2 = 1$ 。此外, W_1 和 / 或 W_2 为 2 以上时的芳基氨基分别可以相同也可以不同。

[0241] X^1 和 X^2 各自独立地表示直接键合或 2 价的连接基团。作为 2 价的连接基团没有特别限制, 例如可以举出下述所示的基团等。作为 X^1 和 X^2 , 特别优选直接键合。

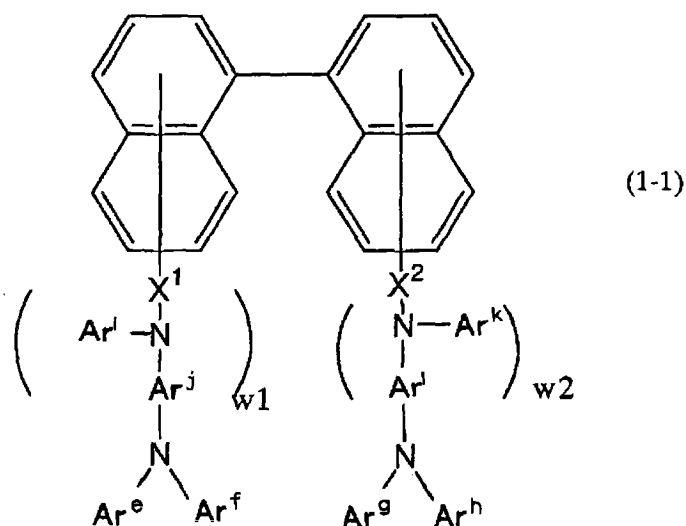
[0242]



[0243] 通式 (1) 中的萘环除了 $-(X^1NAr^aAr^b)$ 和 $-(X^2NAr^cAr^d)$ 之外, 还可以在任意位置上具有 1 个或 2 个以上任意的取代基。作为这样的取代基, 优选为选自卤原子、羟基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的链烯基、可以具有取代基的烷氧基羰基组成的组中的 1 种或 2 种以上的取代基。其中, 特别优选烷基。

[0244] 作为用通式 (1) 表示的联萘系化合物, 优选如下述通式 (1-1) 表示的那样 Ar^a 和 Ar^c 进一步分别被芳基氨基取代的联萘系化合物。

[0245]

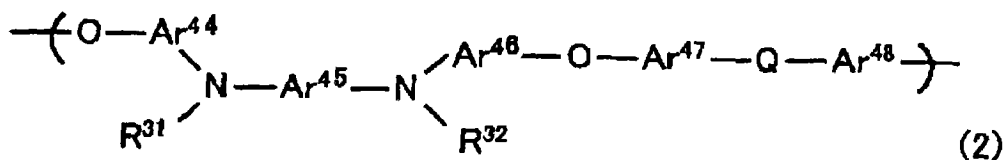


[0246] (通式 (1-1) 中, $Ar^e \sim Ar^l$ 各自独立地表示可以具有取代基的五元或六元环的芳香族烃环或芳香族杂环的单环基或稠环基, Ar^e 与 Ar^f 、 Ar^g 与 Ar^h 分别可以结合形成环。W1 和 W2 与通式 (1) 中的含义相同。X¹ 和 X² 与通式 (1) 中的含义相同。)

[0247] 通式 (1-1) 中的萘环除了分别结合在萘环上的含有芳基氨基的取代基 $-(X^1NAr^lAr^jNAr^fAr^e)$ 和 $-(X^2NAr^kAr^lNAr^gAr^h)$ 之外, 还可以带有任意的取代基。此外, 这些取代基 $-(X^1NAr^lAr^jNAr^fAr^e)$ 和 $-(X^2NAr^kAr^lNAr^gAr^h)$ 可以取代在萘环的任意取代位置上。其中, 更优选分别取代在通式 (1-1) 中的萘环的 4-位、4'-位的联萘系化合物。

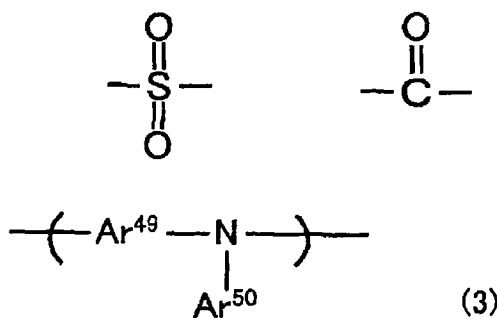
[0248] 此外, 作为用作空穴注入性化合物的、在分子中具有空穴传输部位的高分子化合物, 可以举出例如在主骨架中含有芳香族叔氨基作为结构单元的高分子化合物。作为具体例, 可以举出具有用以下的通式 (2) 表示的结构作为重复单元的空穴注入性化合物。

[0249]



[0250] (式 (2) 中, $Ar^{44} \sim Ar^{48}$ 各自独立地表示可以具有取代基的 2 价芳香环基, $R^{31} \sim R^{32}$ 各自独立地表示可以具有取代基的 1 价芳香环基, Q 选自直接键合或下述的连接基团。此外, 所谓“芳香环基”, 包括“源自芳香族烃环的基团”和“源自芳香族杂环的基团”这两者。)

[0251]



[0252] (式 (3) 中, Ar^{49} 表示可以具有取代基的 2 价芳香环基, Ar^{50} 表示可以具有取代基的 1 价芳香环基。)

[0253] 通式 (2) 中, $Ar^{44} \sim Ar^{48}$ 优选各自独立地是可以具有取代基的 2 价的源自苯环、萘

环、萸环的基团或联苯基,优选是源自苯环的基团。作为上述取代基,可以举出卤原子;甲基、乙基等碳原子数为1~6的直链或支链的烷基;乙烯基等链烯基;甲氧基羰基、乙氧基羰基等碳原子数为2~7的直链或支链的烷氧基羰基;甲氧基、乙氧基等碳原子数为1~6的直链或支链的烷氧基;苯氧基、苄氧基等碳原子数为6~12的芳氧基;二乙基氨基、二异丙基氨基等具有碳原子数为1~6的烷基链的二烷基氨基等。其中,优选举出碳原子数为1~3的烷基,特别优选举出甲基。最优选 $Ar^{44} \sim Ar^{48}$ 都是无取代的芳香环基的情况。

[0254] 作为 R^{31} 和 R^{32} , 优选各自独立地是有时具有取代基的苯基、萘基、萸基、吡啶基、三嗪基、吡唑基、喹啉基、噻吩基或联苯基, 优选为苯基、萘基或联苯基, 更优选为苯基。作为该取代基, 可以举出与作为 $Ar^{44} \sim Ar^{48}$ 的芳香环可具有的基团的上述基团相同的基团。

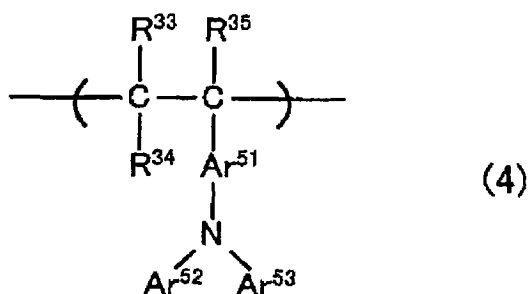
[0255] 通式(3)中, Ar^{49} 是可以具有取代基的2价芳香环基, 从空穴传输性方面考虑优选为芳香族烃环基, 具体可以举出可以具有取代基的2价的源自苯环、萘环、萸环的基团、亚联苯基和亚三联苯基等。此外, 作为该取代基, 可以举出与作为 $Ar^{44} \sim Ar^{48}$ 中的芳香环可具有的基团的上述基团相同的基团。其中, 优选举出碳原子数为1~3的烷基, 特别优选举出甲基。

[0256] Ar^{50} 是可以具有取代基的芳香环基, 从空穴传输性方面考虑优选为芳香族烃环基, 具体可以举出有时具有取代基的苯基、萘基、萸基、吡啶基、三嗪基、吡唑基、喹啉基、噻吩基和联苯基等。作为该取代基, 可以举出与作为通式(2)的 $Ar^{44} \sim Ar^{48}$ 中的芳香环可具有的基团的上述基团相同的基团。

[0257] 通式(3)中, 最优选 Ar^{49} 和 Ar^{50} 都是无取代的芳香环基的情况。

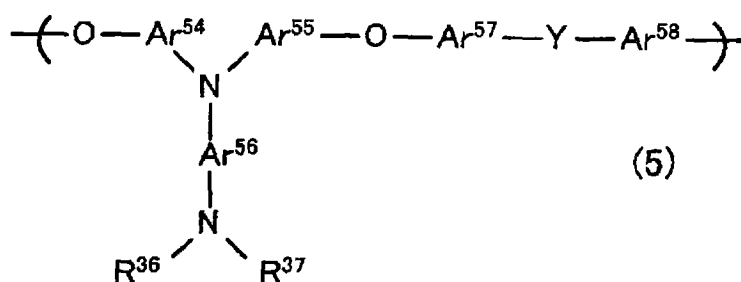
[0258] 作为含有芳香族叔氨基作为侧链的空穴注入性化合物, 例如可以举出具有以下通式(4)和(5)所示结构作为所具有的重复单元的化合物。

[0259]



[0260] (式(4)中, Ar^{51} 表示可以具有取代基的2价芳香环基, $Ar^{52} \sim Ar^{53}$ 各自独立地表示可以具有取代基的1价芳香环基, $R^{33} \sim R^{35}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、烷氧基、可以具有取代基的1价芳香环基。)

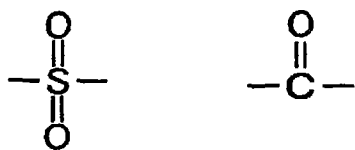
[0261]



[0262] (式(5)中, $Ar^{54} \sim Ar^{58}$ 各自独立地表示可以具有取代基的2价芳香环基, R^{36} 和

R³⁷ 各自独立地表示可以具有取代基的芳香环基, Y 选自直接键合或下述的连接基团。)

[0263]



[0264] 通式 (4) 中, Ar⁵⁰ 优选为分别可以具有取代基的 2 价的源自苯环、萘环、蒽环的基团、亚联苯基, 此外, 作为取代基, 例如可以举出与作为上述的通式 (2) 的 Ar⁴⁴ ~ Ar⁴⁸ 中的芳香环可具有的基团的上述基团相同的基团, 优选的基团也相同。

[0265] 作为 Ar⁵² 和 Ar⁵³, 优选各自独立地是苯基、萘基、蒽基、吡啶基、三嗪基、吡唑基、喹啉基、噻吩基和联苯基, 这些基团有时具有取代基。作为该取代基, 例如可以举出与作为通式 (2) 的 Ar⁴⁴ ~ Ar⁴⁸ 中的芳香环可具有的基团的上述基团相同的基团, 优选的基团也相同。

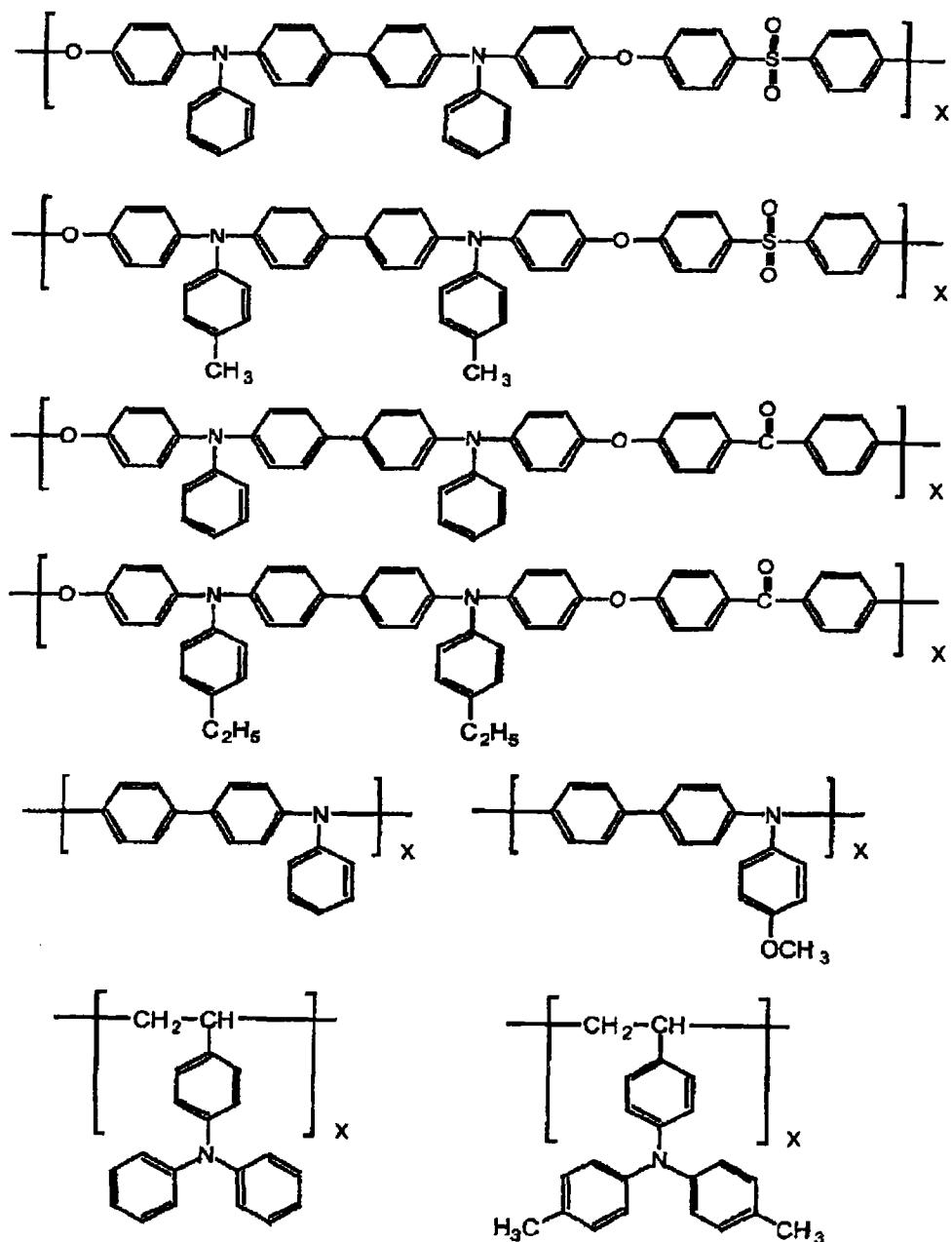
[0266] R³³ ~ R³⁵ 优选各自独立地是氢原子; 卤原子; 甲基、乙基等碳原子数为 1 ~ 6 的直链或支链的烷基; 甲氧基、乙氧基等碳原子数为 1 ~ 6 的直链或支链的烷氧基; 苯基; 或者甲基。

[0267] 通式 (5) 中, Ar⁵⁴ ~ Ar⁵⁸ 优选各自独立地是有时具有取代基的 2 价的源自苯环、萘环、蒽环的基团、亚联苯基, 优选是源自苯环的基团。作为该取代基, 可以举出与作为通式 (2) 的 Ar⁴⁴ ~ Ar⁴⁸ 中的芳香环可具有的基团的上述基团相同的基团, 优选的基团也相同。

[0268] R³⁶ 和 R³⁷ 优选各自独立地是有时具有取代基的苯基、萘基、蒽基、吡啶基、三嗪基、吡唑基、喹啉基、噻吩基或联苯基。作为该取代基, 可以举出与作为通式 (2) 的 Ar⁴⁴ ~ Ar⁴⁸ 中的芳香环可具有的基团的上述基团相同的基团, 优选的基团也相同。

[0269] 以下给出通式 (2) ~ (5) 所示结构之中优选的例子, 但都并不限于这些例子。

[0270]



[0271] 对于作为在分子中具有空穴传输部位的高分子化合物的空穴注入性化合物来说,最优选是通式(2)~(5)中的任一个表示的结构均聚物,但也可以是与其他任意单体的共聚物(copolymer,异分子聚合物)。为共聚物时,优选含有50摩尔%以上、特别是70摩尔%以上的通式(2)~(5)表示的结构单元。此外,作为高分子化合物的空穴注入性材料也可以在一个化合物中含有两种以上用通式(2)~(5)表示的结构。此外,也可以将含有通式(2)~(5)表示的结构化合物以两种以上进行合用来使用。通式(2)~(5)之中,特别优选为由通式(2)表示的重复单元形成的均聚物。

[0272] 作为由高分子化合物形成的空穴注入性材料,还可以举出共轭系高分子。为了该目的,优选聚芴、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚对苯乙炔。

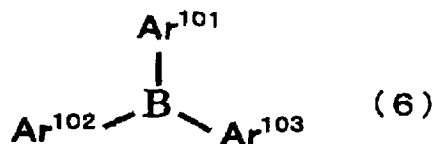
[0273] 接着,对电子接受性化合物进行说明。

[0274] 作为空穴注入层中含有的电子接受性化合物,例如可以举出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、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。这些电子接受性化合物与空穴注入性材料混合使用,将空穴注入性材料氧化,从而可以提高空穴注入层的电导率。

[0275] 作为电子接受性化合物,对于三芳基硼化合物可以举出下述通式 (6) 所示的硼化合物。通式 (6) 表示的硼化合物优选为路易斯酸。此外,该硼化合物的电子亲和力通常为 4eV 以上、优选为 5eV 以上。

[0276]



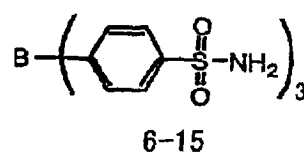
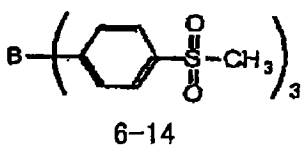
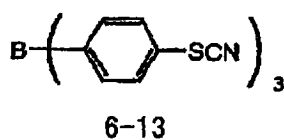
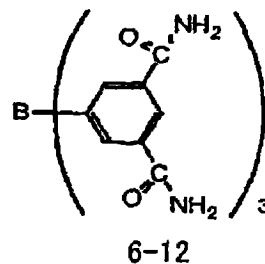
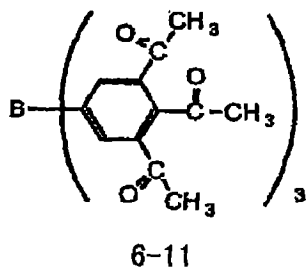
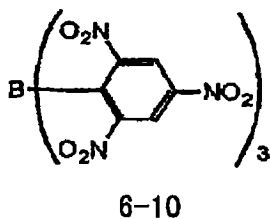
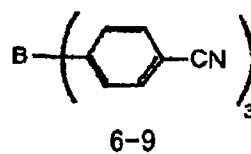
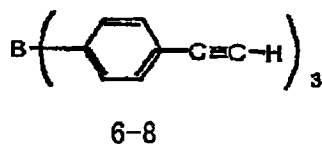
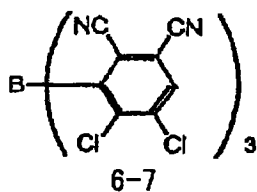
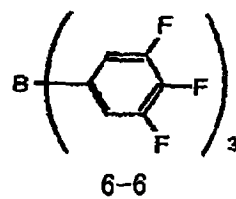
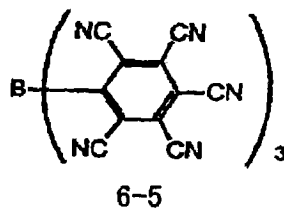
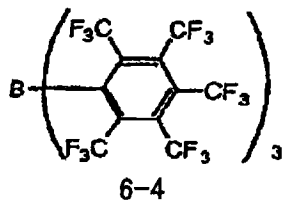
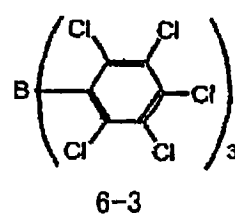
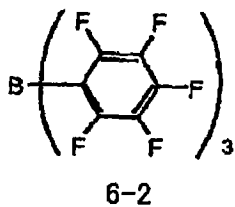
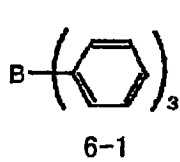
[0277] 通式 (6) 中,优选的是, $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 各自独立地表示有时具有取代基的苯基、萘基、蒽基、联苯基等五元或六元环单环、或它们 2 个~3 个稠合和 / 或直接键合而成的芳香族烃环基;或表示有时具有取代基的噁吩基、吡啶基、三嗪基、吡唑基、喹啉基等五元或六元环单环、或它们 2 个~3 个稠合和 / 或直接键合而成的芳香族杂环基。

[0278] 作为 $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 有时具有的取代基,例如可以举出卤原子;烷基;链烯基;烷氧基;羰基;烷氧基;芳氧基;酰基;卤烷基;氰基等。

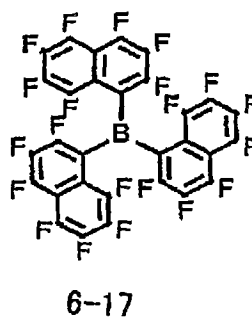
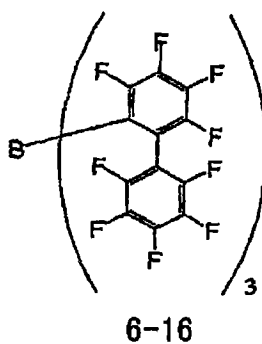
[0279] 尤其优选 $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 中的至少 1 个是 Hammett 常数 (σ_m 和 / 或 σ_p) 显示正值的取代基,特别优选 $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 都是 Hammett 常数 (σ_m 和 / 或 σ_p) 显示正值的取代基。通过具有这样的吸电子性的取代基,这些化合物的电子接受性得到提高。此外,进一步优选 $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 都是具有卤原子取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基。

[0280] 将通式 (6) 表示的硼化合物的优选具体例示于以下的 6-1 ~ 6-17,但并不限于这些例子。

[0281]

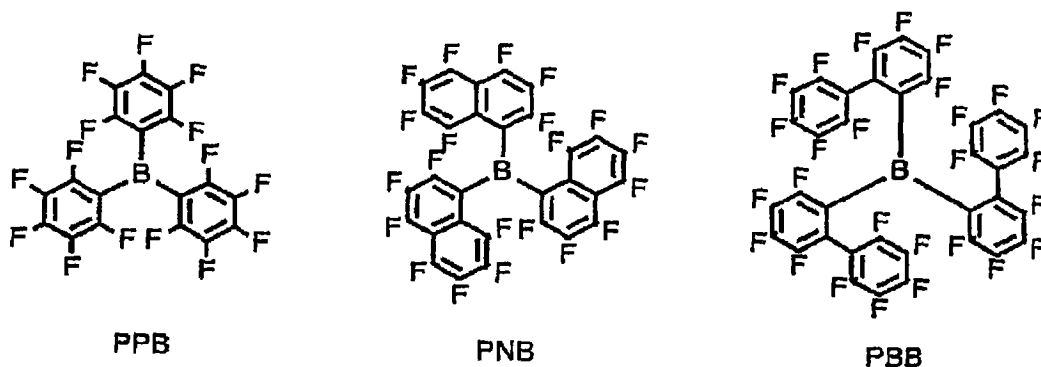


[0282]



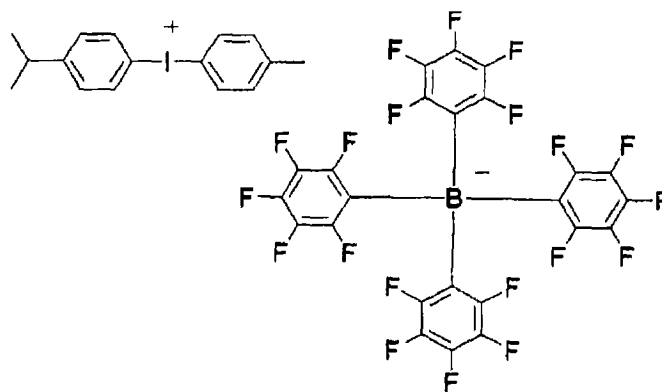
[0283] 其中,特别优选以下示出的化合物。

[0284]



[0285] 作为电子接受性化合物,对于鎇盐可以举出 W02005/089024 号公报中记载的化合物,其优选例也同样,但特别优选为以下的化合物。

[0286]



[0287] 空穴注入层 3 的膜厚通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上,且通常为 1000nm 以下、优选为 500nm 以下。

[0288] 此外,空穴注入层 3 中的电子接受性化合物相对于空穴注入性化合物的含量通常为 0.1 摩尔%以上、优选为 1 摩尔%以上。但通常为 100 摩尔%以下,优选为 40 摩尔%以下。

[0289] 空穴传输层

[0290] 空穴传输层 4 具有将按阳极 2、空穴注入层 3 的顺序注入的空穴注入到有机发光层 5 的功能,同时具有抑制因电子从发光层 5 注入到阳极 2 侧而导致的发光效率降低的功能。

[0291] 为了表现出该功能,空穴传输层 4 优选是由作为本发明的有机电致发光元件用组合物的有机器件用组合物形成的层。即,优选将本发明的高分子膜用作空穴传输层。

[0292] 空穴传输层采用上述本发明的高分子膜的说明中所记载的方法形成。其膜厚通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上,且通常为 1000nm 以下、优选为 500nm 以下。

[0293] 有机发光层

[0294] 在空穴传输层 4 之上通常设置有机发光层 5。有机发光层 5 是在赋予电场的电极之间被空穴(其是从阳极 2 通过空穴注入层 3 和空穴传输层 4 注入的)和电子(其是从阴极 9 通过电子注入层 7、空穴阻止层 6 注入的)的再结合而激发成为主要发光光源的层。

[0295] 有机发光层 5 至少含有具有发光性质的材料(发光材料),并且优选含有具有空穴传输性质的材料(空穴传输性化合物)或具有电子传输性质的材料(电子传输性化合物)。进而,在不脱离本发明主旨的范围内,有机发光层 5 也可以含有其他成分。作为这些

材料,如后所述,从采用湿式成膜法形成有机发光层 5 的观点出发,优选使用的都是低分子系的材料。

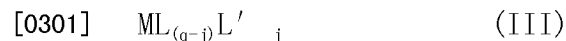
[0296] 作为发光材料,可以应用任意的公知材料。例如,可以是荧光发光材料,也可以是磷光发光材料,但从内部量子效率的观点出发,优选是磷光发光材料。

[0297] 此外,为了提高在溶剂中的溶解性,使发光材料的分子对称性、刚性降低,或导入烷基等亲油性取代基也是重要的。

[0298] 作为赋予蓝色发光的荧光色素,可以举出茈、茈、葱、香豆素、对双(2-苯基乙烯基)苯和它们的衍生物等。作为绿色荧光色素,可以举出喹吡啉酮衍生物、香豆素衍生物等。作为黄色荧光色素,可以举出红荧烯、萘啶酮衍生物等。作为红色荧光色素,可以举出 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)系化合物、苯并吡喃衍生物、若丹明衍生物、苯并噻吨衍生物、氮杂苯并噻吨等。

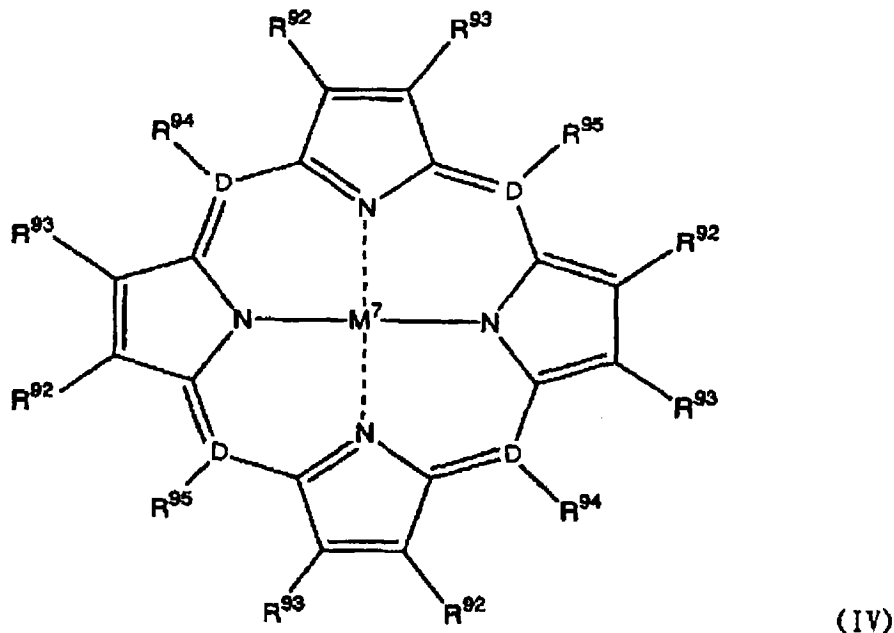
[0299] 作为磷光发光材料,例如可以举出含有从长周期型周期表(以下,只要没有特别说明,说“周期表”时就是指长周期型周期表。)第 7~11 族中选择的金属的有机金属络合物。

[0300] 作为磷光性有机金属络合物所含有的、从周期表第 7~11 族中选择的金属,优选钪、铈、钇、银、镧、铕、铽、铈、铂、金等。作为这些有机金属的络合物,优选下述式 (III) 或式 (IV) 表示的化合物。



[0302] (式 (III) 中, M 表示金属, q 表示上述金属的价数。此外, L 和 L' 表示二齿配位体。j 表示 0、1 或 2 的数。)

[0303]



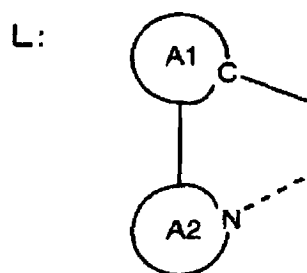
[0304] (式 (IV) 中, M^7 表示金属, D 表示碳原子或氮原子。 $R^{92} \sim R^{95}$ 各自独立地表示取代基。但 D 为氮原子时,没有 R^{94} 和 R^{95} 。)

[0305] 以下,首先对式 (III) 表示的化合物进行说明。

[0306] 式 (III) 中, M 表示任意的金属,作为优选的金属的具体例,可以举出作为从周期表第 7~11 族中选择的金属而在上文叙述的金属。

[0307] 此外,式(III)中,二齿配位体 L 表示具有以下部分结构的配位体。

[0308]



[0309] (上述 L 的部分结构中,环 A1 表示可以具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基。)

[0310] 作为该芳香族烃基,可以举出五元或六元环单环或 2~5 稠环。作为具体例,可以举出源自苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环、茚并茚环、芘环、苯并芘环、(1,2-苯并菲)环、苯并[9,10]菲环、萘环、蒽环、芴环的 1 价基团等。

[0311] 作为该芳香族杂环基,可以举出五元或六元环单环或 2~4 稠环。作为具体例,可以举出源自呋喃环、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、吡嗪环、哒嗪环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹啉酮环、菲啶环、苯并咪唑环、萘嵌间二氮杂苯环、喹啉酮环、喹啉酮环、甘菊环的 1 价基团等。

[0312] 此外,上述 L 的部分结构中,环 A2 表示可以具有取代基的含氮芳香族杂环基。

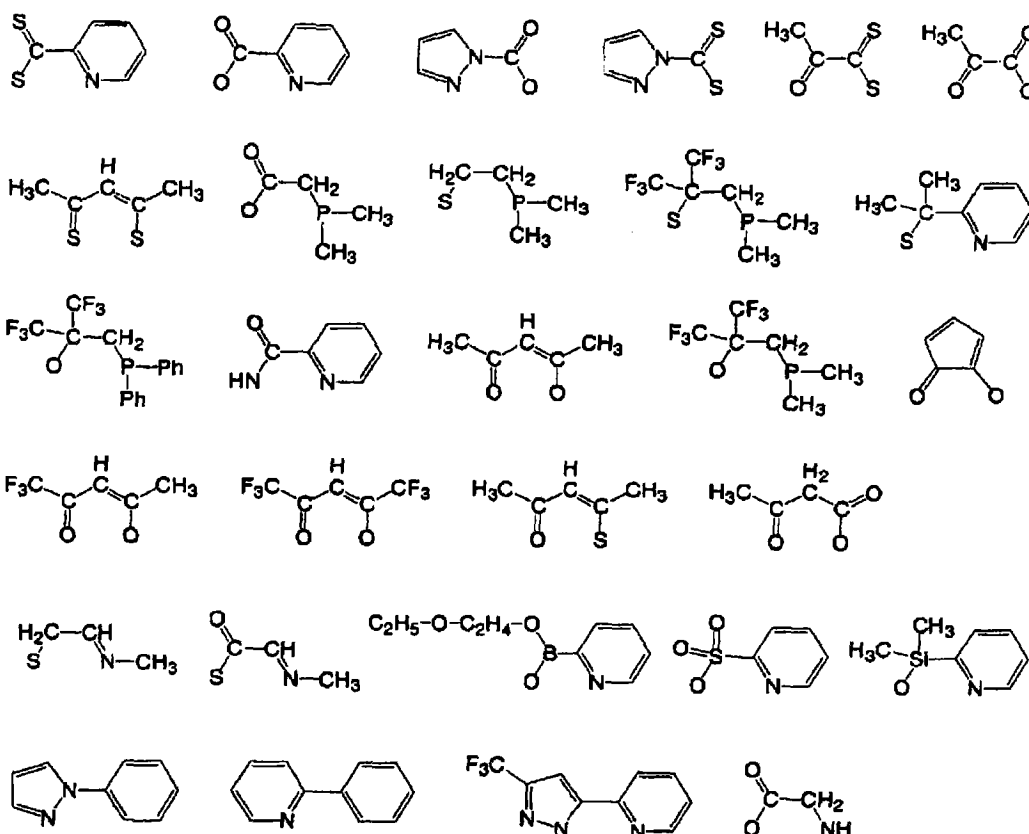
[0313] 作为该含氮芳香族杂环基,可以举出源自五元或六元环单环或 2~4 稠环的基团。作为具体例,可以举出源自吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹啉酮环、菲啶环、苯并咪唑环、萘嵌间二氮杂苯环、喹啉酮环、喹啉酮环的 1 价基团等。

[0314] 作为环 A1 或环 A2 各自可以具有的取代基的例子,可以举出卤原子;烷基;链烯基;烷氧基羰基;烷氧基;芳氧基;二烷基氨基;二芳基氨基;呋唑基;酰基;卤烷基;氰基;芳香族烃基等。

[0315] 此外,式(III)中,二齿配位体 L' 表示具有以下部分结构的配位体。其中,在以下的式中,“Ph”表示苯基。

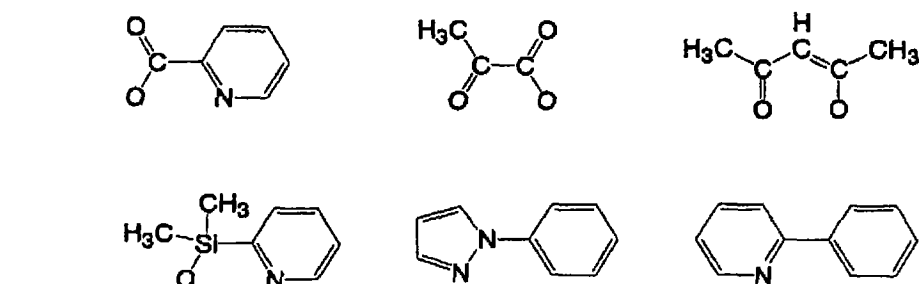
[0316] L' :

[0317]



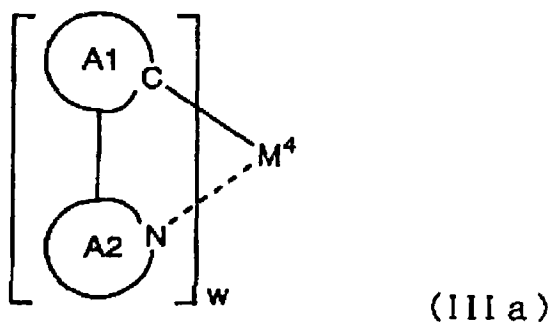
[0318] 其中,作为 L' , 从络合物稳定性的观点出发, 优选以下举出的配位体。

[0319]



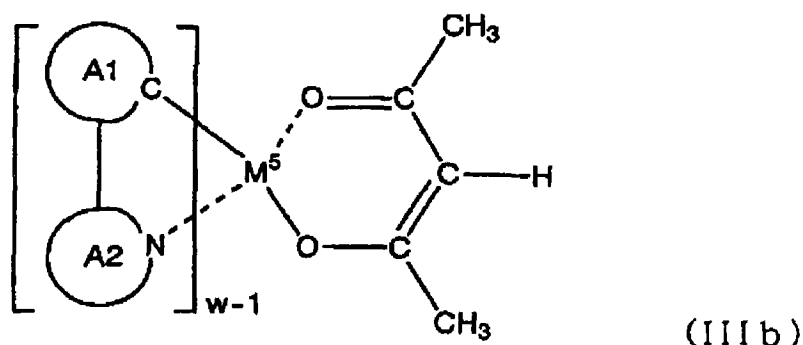
[0320] 作为式 (III) 表示的化合物, 进一步优选下述式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 表示的化合物。

[0321]



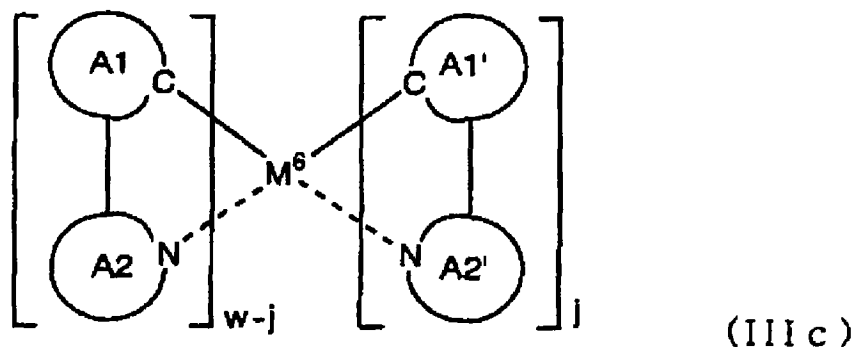
[0322] (式 (IIIa) 中, M^4 表示与 M 同样的金属, w 表示上述金属的价数, 环 A1 表示可以具有取代基的芳香族烃基, 环 A2 表示可以具有取代基的含氮芳香族杂环基。)

[0323]



[0324] (式(IIIb)中, M^5 表示与 M 同样的金属, w 表示上述金属的价数, 环 A1 表示可以具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基, 环 A2 表示可以具有取代基的含氮芳香族杂环基。)

[0325]



[0326] (式(IIIc)中, M^6 表示与 M 同样的金属, w 表示上述金属的价数, j 表示 0、1 或 2, 环 A1 和环 A1' 各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基, 环 A2 和环 A2' 各自独立地表示可以具有取代基的含氮芳香族杂环基。)

[0327] 上述式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)中, 作为环 A1 和环 A1' 的优选例, 可以举出苯基、联苯基、萘基、蒽基、噻吩基、呋喃基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、咪唑基等。

[0328] 上述式(IIIa)~(IIIc)中, 作为环 A2 和环 A2' 的优选例, 可以举出吡啶基、嘧啶基、咪唑基、三嗪基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、菲啶基等。

[0329] 作为上述式(IIIa)~(IIIc)表示的化合物可以具有的取代基, 可以举出卤原子; 烷基; 链烯基; 烷氧基羰基; 烷氧基; 芳氧基; 二烷基氨基; 二芳基氨基; 咪唑基; 酰基; 卤烷基; 氰基等。

[0330] 此外, 这些取代基可以相互连接形成环。作为具体例, 可以是环 A1 具有的取代基与环 A2 具有的取代基结合, 或者环 A1' 具有的取代基与环 A2' 具有的取代基结合, 从而形成一个稠环。作为这样的稠环, 可以举出 7, 8- 苯并喹啉基等。

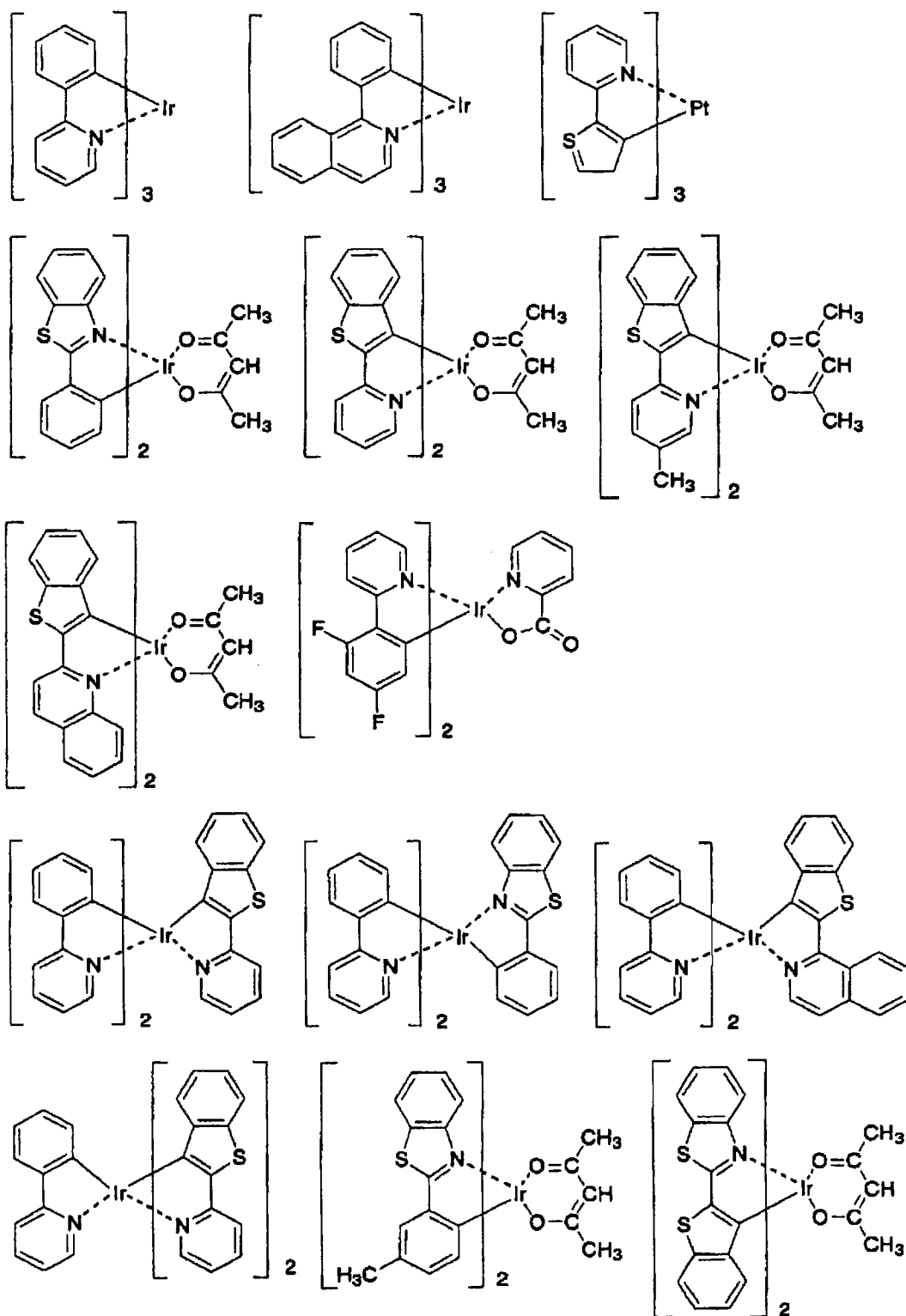
[0331] 其中, 作为环 A1、环 A1'、环 A2 和环 A2' 的取代基, 可以更优选地举出烷基、烷氧基、芳香族烃基、氰基、卤原子、卤烷基、二芳基氨基、咪唑基。

[0332] 此外, 作为式(IIIa)~(IIIc)中的 $M^4 \sim M^6$ 的优选例, 可以举出钷、铈、钇、银、铈、钕、铟、铂或金。

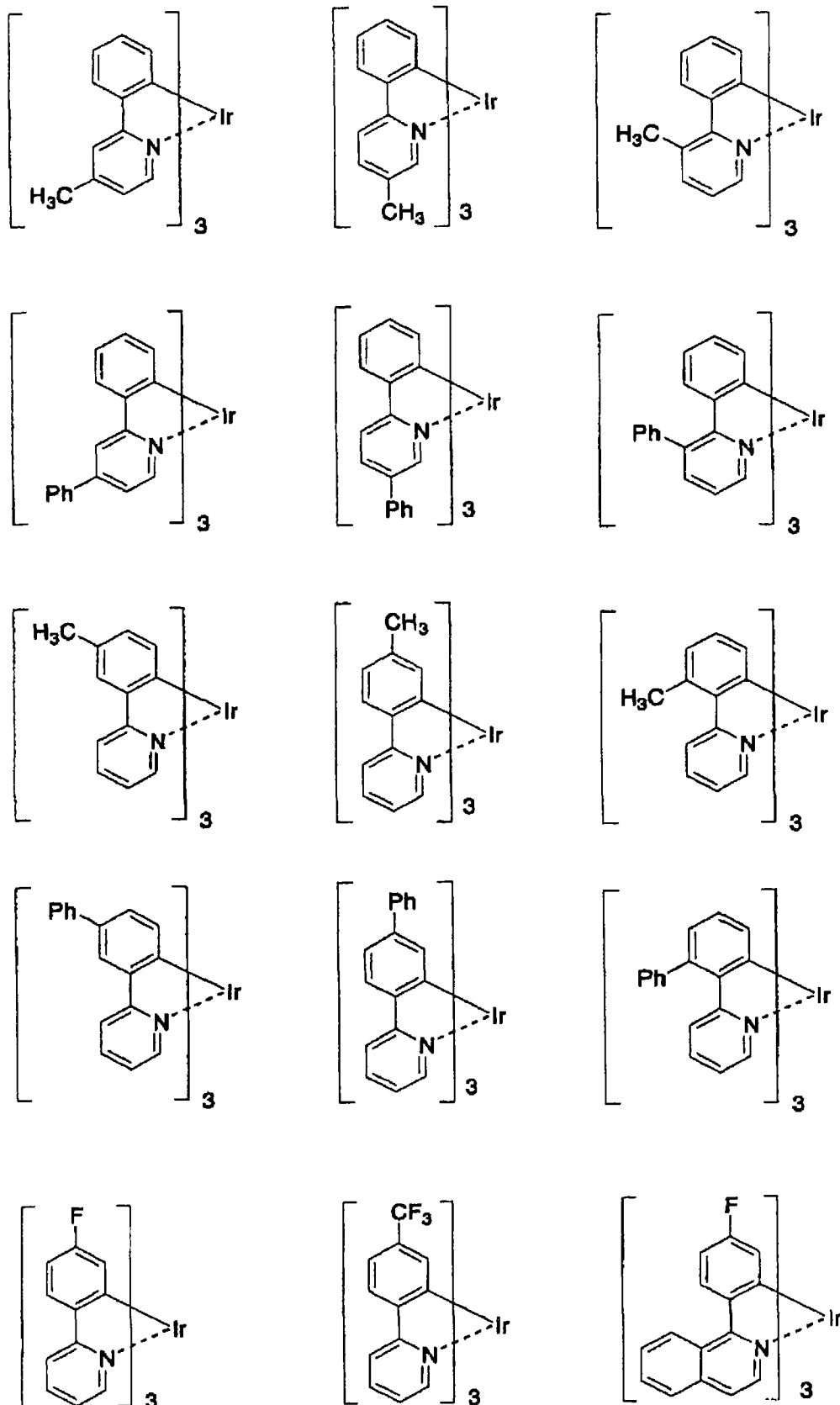
[0333] 以下给出上述式(III)和(IIIa)~(IIIc)表示的有机金属络合物的具体例, 但

并不限于下述的化合物。

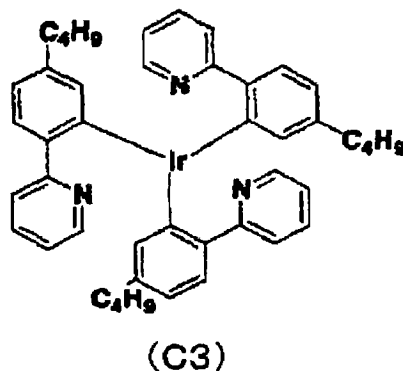
[0334]



[0335]



[0336]



[0337] 在上述式 (III) 表示的有机金属络合物之中,特别优选具有 2-芳基吡啶系配位体 (即 2-芳基吡啶、在其上结合有任意取代基的配位体、和在其上缩合任意基团而成的配位体) 作为配位体 L 和 / 或 L' 的化合物。

[0338] 此外,国际专利公开第 2005/019373 号说明书中记载的化合物也可以用作发光材料。

[0339] 接着,对式 (IV) 表示的化合物进行说明。

[0340] 式 (IV) 中, M^7 表示金属。作为具体例,可以举出作为从周期表第 7 ~ 11 族中选择的金属而在上文叙述的金属。其中优选钕、铈、钐、银、铯、钷、铷、铂或金,特别优选铂、钐等 2 价金属。

[0341] 此外,式 (IV) 中, R^{92} 和 R^{93} 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳烷基、链烯基、氰基、氨基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷基氨基、芳烷基氨基、卤烷基、羟基、芳氧基、芳香族烃基或芳香族杂环基。

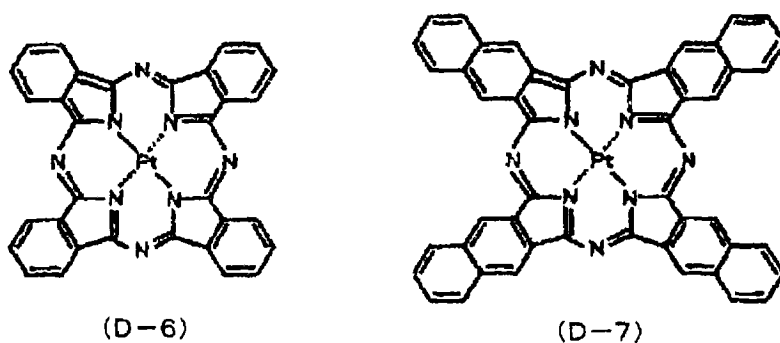
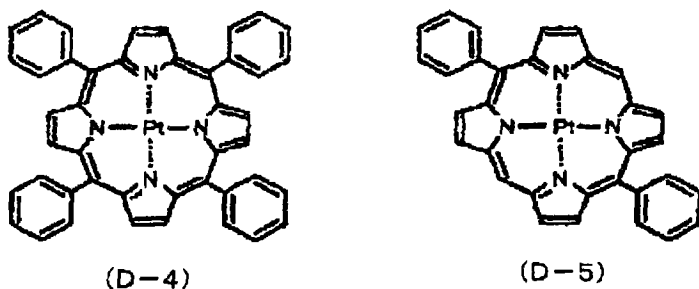
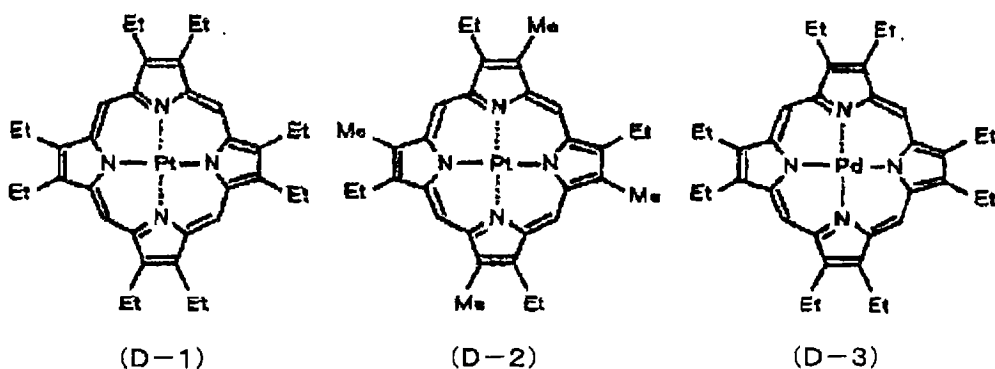
[0342] 进而,D 为碳原子时, R^{94} 和 R^{95} 各自独立地表示与 R^{92} 和 R^{93} 同样的例示物所表示的取代基。此外,D 为氮原子时,没有 R^{94} 和 R^{95} 。

[0343] 此外, $R^{92} \sim R^{95}$ 还可以带有取代基。带有取代基时,对取代基的种类没有特别限制,可以将任意基团作为取代基。

[0344] 进而, $R^{92} \sim R^{95}$ 之中的任意两个以上的基团可以相互连接形成环。

[0345] 以下给出式 (IV) 表示的有机金属络合物的具体例 (D-1 ~ D-7),但并不限于下述的例示物。此外,在以下的化学式中,Me 表示甲基,Et 表示乙基。

[0346]



[0347] 本发明中,用作发光材料的化合物的分子量通常为 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、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。分子量小于 100 时,耐热性显著降低,或成为产生气体的原因,或形成膜时导致膜质降低,或因迁移等导致有机电致发光元件的形态学变化,因此不优选。分子量超过 10000 时,有机化合物的精制变难,或者溶解于溶剂时很可能需要花费时间,因此不优选。

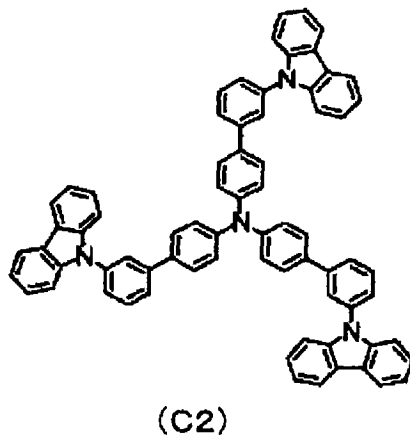
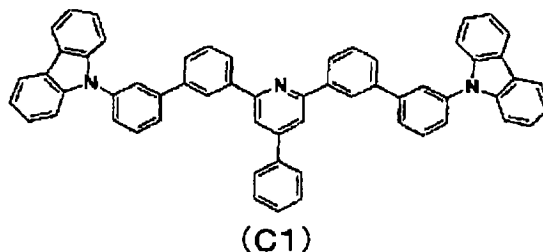
[0348] 此外,发光层可以单独含有上述说明的各种发光材料之中的任意一种,还可以以任意的组合和比例并用两种以上。

[0349] 作为低分子系的空穴传输性化合物的例子,除了作为上述的空穴传输层的空穴传输性化合物例示的各种化合物之外,还可以举出以 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 个以上缩合芳香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)、由三苯胺的四聚体形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'-螺二芴等螺环化合物(Synthetic Metals,1997 年,Vol. 91, pp. 209)等。

[0350] 作为低分子系的电子传输性化合物的例子,有 2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)、2,5-双(6'-(2',2''-联吡啶基))-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯(PyPySPyPy)、红菲绕啉(BPhen)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP、浴铜灵)、2-(4-联苯基)-5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(tBu-PBD)、4,4'-双(9-咔唑)-联苯(CBP)等。

[0351] 这些空穴传输性化合物、电子传输性化合物优选在发光层中作为主材料使用,作为主材料,具体可以使用以下的化合物。

[0352]



[0353] 作为有机发光层 5 的形成法,可以举出湿式成膜法、真空蒸镀法,如上所述,从容易得到均质且无缺陷的薄膜的观点、形成有机发光层所用的时间短的观点、进而从可以享受本发明的有机器件用组合物带来的空穴传输层 4 的不溶化效果的观点考虑,优选湿式成膜法。采用湿式成膜法形成有机发光层 5 时,使上述材料溶解在适当的溶剂中制备成涂布溶液,将其涂布到上述的形成后的空穴传输层 4 之上进行成膜,并进行干燥以除去溶剂,从而形成有机发光层 5。作为其形成方法,与上述空穴传输层的形成方法同样。

[0354] 有机发光层 5 的膜厚通常为 3nm 以上、优选为 5nm 以上、且通常为 200nm 以下、优选为 100nm 以下的范围。

[0355] 空穴阻止层

[0356] 在图 1 中,在有机发光层 5 与电子传输层 7 之间设置空穴阻止层 6,但也可以省略空穴阻止层 6。

[0357] 空穴阻止层 6 以与有机发光层 5 的阴极 9 侧界面相接的方式层积在有机发光层 5 之上,是由具有阻止从阳极 2 移动来的空穴到达阴极 9 的作用、和能够有效地将从阴极 9 注入的电子向有机发光层 5 的方向传输的化合物形成的。

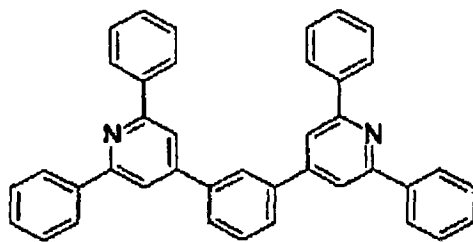
[0358] 作为对构成空穴阻止层 6 的材料所要求的物性,可以举出电子迁移率高且空穴迁移率低的性质、能隙(HOMO、LUMO 之差)大的性质、激发三重态能级(T1)高的性质。

[0359] 作为满足这样的条件的空穴阻止材料,可以举出二(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)络铝等混合配位络合物;二(2-甲基-8-羟基喹啉络)铝- μ -氧杂-二-(2-甲基-8-羟基喹啉络)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)。进而,还优选国际公开第 2005-022962 号公报中记载的至少具有 1 个在 2,4,6 位具有取代基的吡啶环的化合物作为空穴阻止材料。

[0360] 具体可以举出以下记载的化合物。

[0361]



(C4)

[0362] 空穴阻止层 6 与空穴注入层 3、有机发光层 5 同样,也可以采用湿式成膜法形成,但通常采用真空蒸镀法形成。真空蒸镀法的详细过程与后述的电子注入层 8 的情况同样。

[0363] 空穴阻止层 6 的膜厚通常为 0.5nm 以上、优选为 1nm 以上,且通常为 100nm 以下、优选为 50nm 以下。

[0364] 电子传输层

[0365] 电子传输层 7 是为了使元件的发光效率进一步提高而在发光层 5 与电子注入层 8 之间设置的。

[0366] 电子传输层 7 是由在赋予电场的电极之间能够有效地将从阴极 9 注入的电子向发光层 5 的方向传输的化合物形成的。作为电子传输层 7 中使用的电子传输性化合物,必须是从阴极 9 或电子注入层 8 的电子注入效率高、且具有高电子迁移率、能够将所注入的电子有效地传输的化合物。

[0367] 作为满足这样的条件的材料,可以举出 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-或 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)、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。

[0368] 电子传输层 7 的膜厚通常下限为 1nm、优选为 5nm 左右,上限通常为 300nm、优选为 100nm 左右。

[0369] 电子传输层 7 可以与上述同样地采用湿式成膜法或真空蒸镀法在空穴阻止层 6 上进行层积而形成,但通常采用真空蒸镀法。

[0370] 电子注入层

[0371] 电子注入层 8 发挥有效地将从阴极 9 注入的电子向电子传输层 7 或有机发光层 5 注入的作用。

[0372] 为了有效地进行电子注入,形成电子注入层 8 的材料优选功函低的金属。作为例子,可以使用钠或铯等碱金属、钡或钙等碱土金属等。其膜厚通常为 0.1nm 以上、且优选为 5nm 以下。

[0373] 进而,通过在后述的以红菲绕啉等含氮杂环化合物和 8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物为代表的有机电子传输材料中掺杂钠、钾、铯、锂、铷等碱金属(在日本特开平 10-270171 号公报、日本特开 2002-100478 号公报、日本特开 2002-100482 号公报等中有记载),可以同时实现电子注入/传输性的提高和优异的膜质,因此是优选的。此时的膜厚通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上,且通常为 200nm 以下、优选为 100nm 以下。

[0374] 电子注入层 8 可以采用湿式成膜法或真空蒸镀法在有机发光层 5 或其之上的空穴阻止层 6 上进行层积而形成。

[0375] 湿式成膜法时的详细情况与空穴注入层 3 和有机发光层 5 的情况同样。

[0376] 另一方面,采用真空蒸镀法时,在设置于真空容器内的坩埚或金属舟中装入蒸镀源,用适当的真空泵将真空容器内排气直至 10^{-4} Pa 左右之后,加热坩埚或金属舟进行蒸发,在与坩埚或金属舟对向配置的基板上的有机发光层 5、空穴阻止层 6 或电子传输层 7 上形成电子注入层 8。

[0377] 作为电子注入层的碱金属的蒸镀中,使用将铬酸碱金属和还原剂填充于尼克洛姆镍铬耐热合金(nichrome)而成的碱金属释放剂(dispenser)来进行蒸镀。通过在真空容器内加热该释放剂,铬酸碱金属被还原,从而碱金属蒸发。将有机电子传输材料和碱金属共蒸镀时,将有机电子传输材料装入设置于真空容器内的坩埚中,用适当的真空泵将真空容器内排气直至 10^{-4} Pa 左右之后,将各个坩埚和释放剂同时加热使之蒸发,在与坩埚和释放剂对向配置的基板上形成电子注入层 8。

[0378] 此时,在电子注入层 8 的膜厚方向均匀地共蒸镀,在膜厚方向也可以存在浓度分布。

[0379] 阴极

[0380] 阴极 9 发挥将电子注入到有机发光层 5 侧的层(电子注入层 8 或有机发光层 5 等)的作用。作为阴极 9 的材料,可以使用上述的阳极 2 中使用的材料,但为了有效地进行电子注入,优选功函低的金属,可以使用锡、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-锂合金等低功函合金电极。

[0381] 阴极 9 的膜厚通常与阳极 2 相同。

[0382] 为了保护由低功函金属形成的阴极,优选在其上进一步层积功函高且对大气稳定的金属层,从而增强元件的稳定性。基于该目的,可以使用铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属。

[0383] 其他

[0384] 以上,以图 1 所示的层构成的有机电致发光元件为中心进行了说明,但本发明的有机电致发光元件在不脱离其要旨的范围内可以具有另外的构成。例如,只要无损其性能,可以在阳极 2 与阴极 9 之间具有除了上述说明的层以外的任意层,此外,也可以省略任意层。

[0385] 此外,在本发明中,通过在空穴传输层 4 使用本发明的有机器件用组合物,可以全部采用湿式成膜法层积形成空穴注入层 3、空穴传输层 4 和有机发光层 5。由此,可以制造大面积的显示屏。

[0386] 此外,也可以是与图 1 相反的结构,即在基板 1 上依次层积阴极、电子注入层、电子传输层、空穴阻止层、发光层、空穴传输层、空穴注入层、阳极,如所述的那样也可以在至少一片基板的透明性高的 2 片基板之间设置本发明的有机电致发光元件。

[0387] 进而,也可以制成将多段图 1 所示的层构成重叠而得到的结构(使多个发光单元层积而得到的结构)。此时,代替段间(发光单元之间)的界面层(阳极为 ITO、阴极为 Al 时的 2 层),使用例如 V_2O_5 等作为电荷产生层(CGL)时,段间的势垒变少,从发光效率、驱动电压的观点考虑是更优选的。

[0388] 本发明的有机电致发光元件可以应用于单一元件、由配置成阵列状的结构形成的元件、阳极与阴极配置成 X-Y 矩阵状的结构中的任意方式。

[0389] 实施例

[0390] 接着,通过实施例更具体地说明本发明,但本发明只要不超出其要点,并不限于以下的实施例的记载。

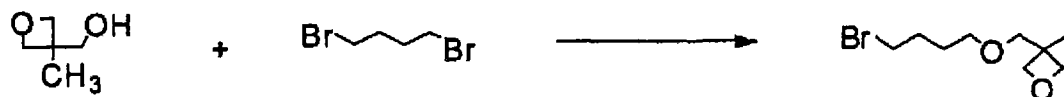
[0391] [合成例]

[0392] 以下示出交联性化合物的合成例。

[0393] (合成例 1)

[0394] 目的物 1 的合成

[0395]



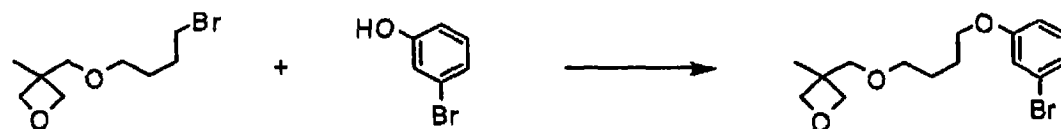
[0396]

目的物 1

[0397] 在装备有 DC 搅拌器、滴液漏斗、冷却管的四口烧瓶中加入 50 重量% NaOH 水溶液(300g)和己烷(250mL)的混合溶液,添加四正丁基溴化铵(TBABr)(4.98g, 15.5mmol)。将混合物冷却到 5℃后,一边剧烈搅拌一边滴加氧杂环丁烷(31g)和二溴丁烷(200g)的混合物。滴加结束后,在室温下搅拌 15 分钟,进而在回流下搅拌 15 分钟,自然冷却到室温,同时搅拌 15 分钟。将有机层分离,然后对有机层进行水洗,用硫酸镁进行干燥,在减压下除去溶剂,采用减压蒸馏(0.42mmHg、72℃)得到目的物 1(52.2g)。

[0398] 目的物 2 的合成

[0399]



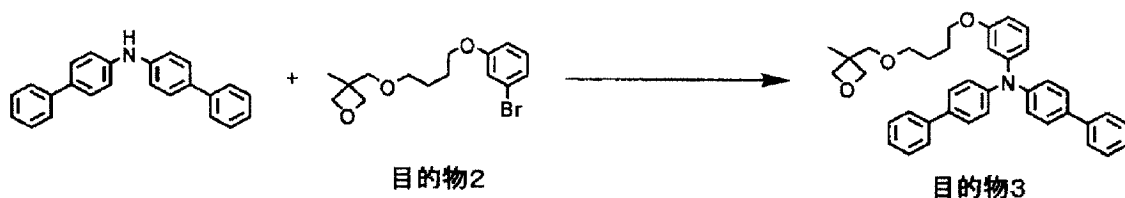
[0400] 目的物 1

目的物 2

[0401] 在氮气流中,向二甲亚砜(50ml)的溶液中加入粉碎的氢氧化钾(8.98g),并加入间溴苯酚(6.92g),搅拌 30 分钟后,加入目的物 1(12.33g),在室温下搅拌 6 小时。将析出物滤取后,用二氯甲烷提取并浓缩油层,通过用己烷:二氯甲烷=2:1 进行柱精制,得到目的物 2(11.4g)。

[0402] 目的物 3 的合成

[0403]



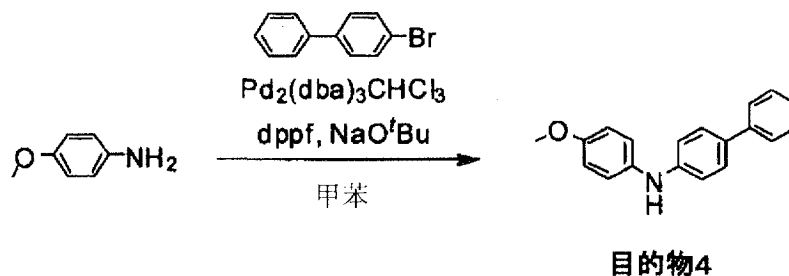
[0404] 在氮气流中,向 N, N' - 双 (4- 联苯) 胺 (4.69g)、目的物 2(4.00g)、叔丁醇钠 (1.63g) 和甲苯 (90ml) 的溶液中加入制备的溶液,在 85℃ 加热下,搅拌 4 小时,所加的溶液是将三 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) 三氯甲烷络合物 (0.063g)、三叔丁基膦 (0.098g) 和甲苯 (10ml) 在氮气气氛下、于 60℃ 搅拌 15 分钟而制备成的。自然冷却后,加入甲苯和活性白土,在室温搅拌 15 分钟后,滤出不溶物,浓缩滤液,用硅胶柱色谱 (二氯甲烷溶剂) 进行精制,用甲苯溶剂进行活性白土处理,由此得到目的物 3(2.61g)。

[0405] 通过 DEI-MS ($m/z = 569 (M^+)$) 确认是目的物 3。

[0406] (合成例 2)

[0407] 目的物 4 的合成

[0408]



[0409] 在氮气流中,向对茴香胺 (5.42g)、4- 溴联苯 (9.32g)、叔丁醇钠 (5.38g) 和甲苯 (80ml) 的溶液中加入制备的溶液,在加热回流下搅拌 10 小时,所加的溶液是将三 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) 三氯甲烷络合物 (0.104g)、二 (三苯基膦) 二茂铁 (0.222g) 和甲苯 (5ml) 在氮气气氛下、于 60℃ 搅拌 15 分钟而制备成的。自然冷却后,加入活性白土和甲苯 (100ml),在加热回流下搅拌 15 分钟。自然冷却后,滤出不溶物,向滤液中加入活性白土,在加热回流下搅拌 15 分钟。自然冷却后,将不溶物滤出,浓缩,将所得到的析出物用甲苯进行重结晶,由此得到目的物 4(6.59g)。

[0410] 目的物 5 的合成

[0411]

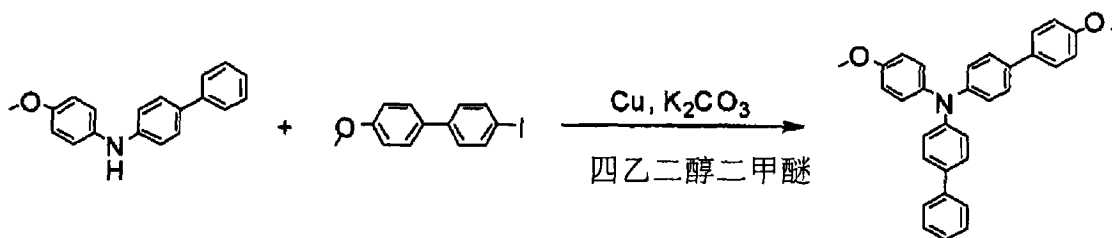


[0412]

[0413] 在氮气流中,将 4- 溴 -4' - 甲氧基联苯 (10.0g)、碘化钾 (63.1g)、碘化亚铜 (I) (36.2g)、二甲基甲酰胺 (DMF) (64ml) 在加热回流下搅拌 8 小时。将反应混合物加入 0.1N 盐酸 (360ml) 中,搅拌后,滤出沉淀,用乙醇清洗。向所得到的固体成分中加入三氯甲烷 (150ml),在加热回流下搅拌 1 小时,使可溶成分溶解后,将溶液成分滤出,浓缩。通过采用甲醇进行重结晶来精制所得到的固体成分,得到目的物 5(9.56g)。

[0414] 目的物 6 的合成

[0415]



[0416] 目的物 4

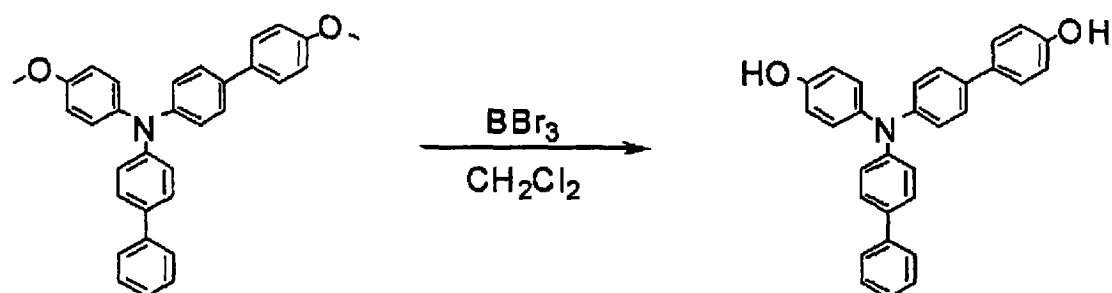
目的物 5

目的物 6

[0417] 在氮气流中,将目的物 4(5.78g)、目的物 5(7.16g)、铜(1.87g)、碳酸钾(5.80g)、四乙二醇二甲醚(15ml)在 200℃加热下搅拌 10 小时。自然冷却后,加入三氯甲烷(200ml),搅拌后,将不溶物滤出,浓缩滤液。将所得到的固体成分用乙醇悬浮清洗,得到目的物 6(7.10g)。

[0418] 目的物 7 的合成

[0419]



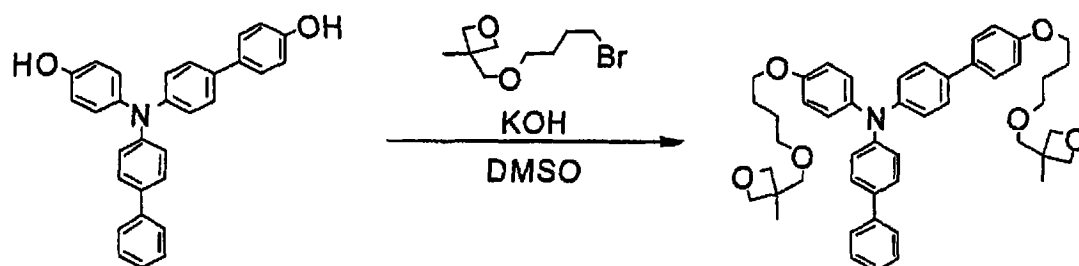
[0420] 目的物 6

目的物 7

[0421] 在氮气流中,将目的物 6(6.86g)、二氯甲烷(100ml)冷却到 0℃,滴加三溴化硼的 1M 二氯甲烷溶液(35ml)。升温到室温,搅拌 2 小时。加入碳酸氢钠水后,用乙酸乙酯萃取,将有机层浓缩,采用硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=1/1)精制,得到目的物 7(3.68g)。

[0422] 通过 EI-MS($m/z = 429 (M^+)$) 确认为目的物 7。

[0423]



[0424] 目的物 7

目的物 8

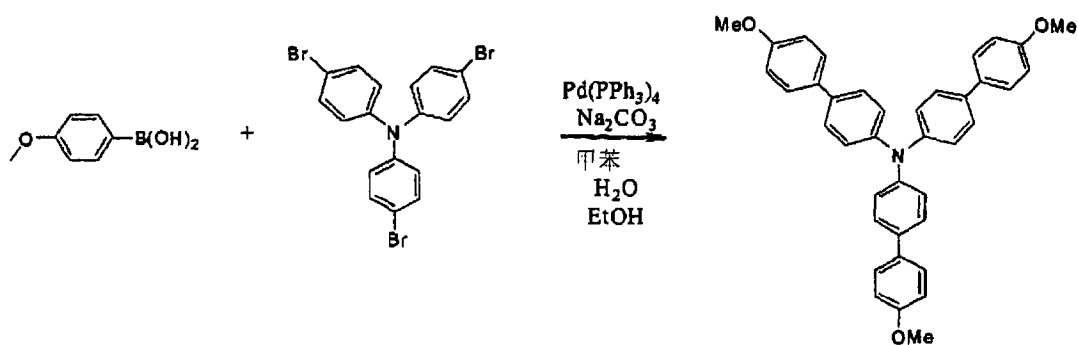
[0425] 在氮气流中,将氢氧化钾(3.25g)、二甲亚砜(100ml)在室温下搅拌 15 分钟,加入目的物 7(5.00g),在室温下搅拌 15 分钟,加入 3-(4-溴丁氧甲基)-3-甲基氧杂环丁烷(6.90g),在室温下搅拌 8 小时。加入二氯甲烷(200ml)和水(200ml),搅拌后,将有机层用硫酸镁干燥后,浓缩,用硅胶层析法(己烷/乙酸乙酯混合液)精制,得到目的物 8(4.2g)。

[0426] 通过 DEI-MS($m/z = 741 (M^+)$) 确认为目的物 8。

[0427] (合成例 3)

[0428] 目的物 9 的合成

[0429]

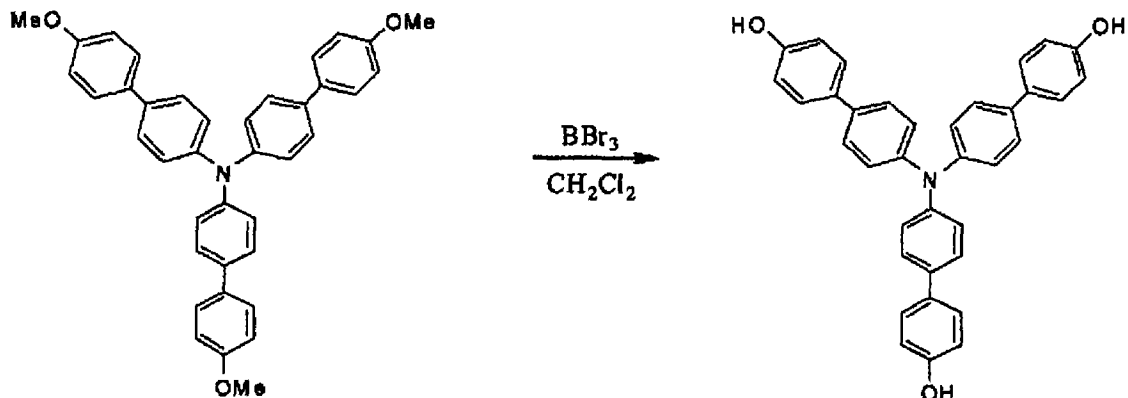


[0430]

[0431] 在氮气流中,加入对甲氧基苯基硼酸 (20.51g)、三(4-溴苯基)胺 (14.46g)、碳酸钠 (28.62g)、甲苯 (200ml)、乙醇 (50ml)、去离子水 (100ml),用氮鼓泡将体系内用氮置换。加入 3.12g 四(三苯基膦)钯后,在油浴中,在 80℃、氮气流下加热搅拌 5 小时 30 分钟。自然冷却后,滤取所得到的沉淀,用水-甲醇悬浮洗涤以除去无机物,得到白色结晶的目的物 9 (14.12g)。

[0432] 目的物 10 的合成

[0433]

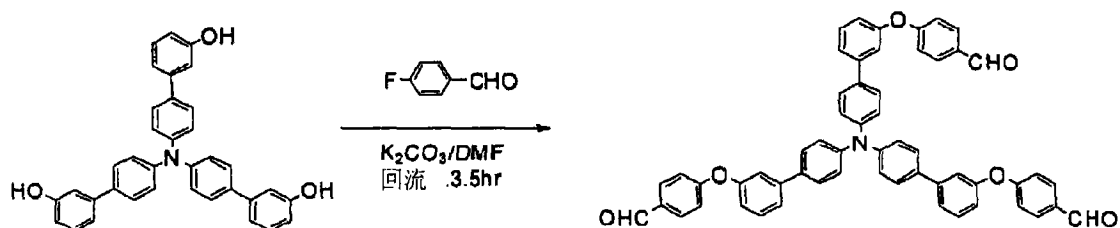


[0434]

[0435] 在氮气流中,搅拌目的物 9 (13.53g) 和二氯甲烷 (200ml) 的混合物,采用冰浴冷却到 0℃。向其中滴加三溴化硼 (1mol/1 二氯甲烷溶液 100ml),滴加结束后在室温下搅拌,使之反应一晚。将其添加到装有 100ml 冰水的烧杯中,滤取析出的沉淀。所得到的固体成分用硅胶柱色谱(己烷:乙酸乙酯)精制,用乙酸乙酯、己烷进行再沉淀,由此得到目的物 10 (9.6g)。

[0436] 目的物 11 的合成

[0437]



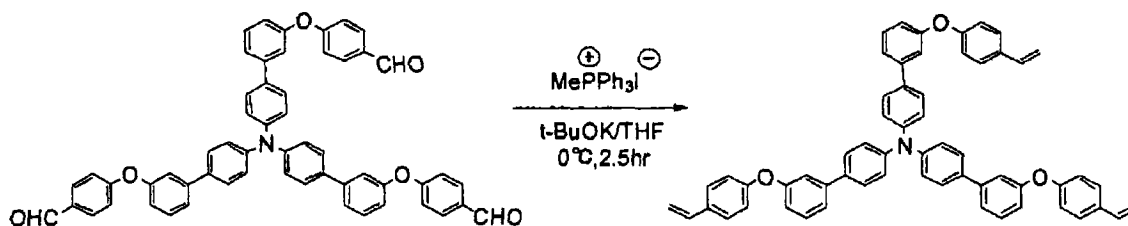
[0438]

[0439] 在氮气流中,将目的物 10 (5.0g)、对氟苯甲醛 (3.69g)、碳酸钾 (3.98g)、N,N-二甲基甲酰胺 (50ml) 加热回流 3.5 小时,自然冷却至室温。向反应混合物中加入 20 重量%甲

醇水溶液,将不溶物滤出。将所得到的粗结晶用 80 重量%甲醇水溶液悬浮洗涤,得到目的物 11(7.53g)。

[0440] 目的物 12 的合成

[0441]



[0442]

(目的物 12)

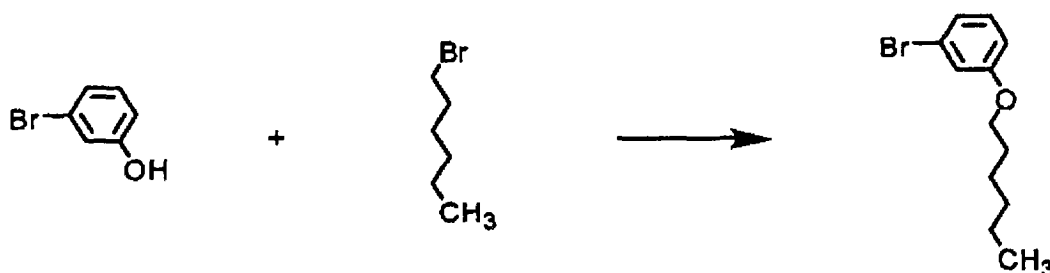
[0443] 在氮气流中,向目的物 11(8.45g)、甲基三苯基碘化磷(12.7g)、无水四氢呋喃(170ml)中,在冰冷却下一点一点地加入叔丁醇钾(3.53g)。在该温度下搅拌 2.5 小时后,向反应混合物中加入水,用乙酸乙酯萃取。将有机层水洗、浓缩后,采用硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯、第 2 次是甲苯)精制,用甲醇进行清洗,由此得到目的物 12(3.09g)。

[0444] 通过 DEI-MS($m/z = 828 (M^+)$) 确认为目的物 12。

[0445] (合成例 4)

[0446] 目的物 13 的合成

[0447]



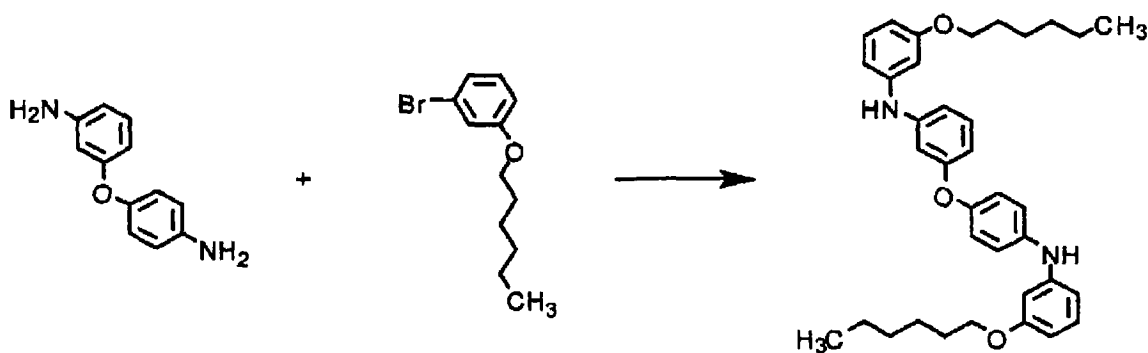
[0448]

(目的物 13)

[0449] 在氮气流中,向氢氧化钾(49.4g)、二甲亚砜(220ml)的混合溶液中依次投入 1-溴己烷(28.1ml)、3-溴苯酚(36.3g),在室温下搅拌 8 小时。向反应溶液中加入 350ml 水,从得到的溶液中用二氯甲烷(450ml)萃取,将萃取液用食盐水清洗 2 次后,用无水硫酸镁干燥,然后进行浓缩。将其用硅胶柱色谱(己烷)精制,得到无色液体的目的物 13(44.3g)。

[0450] 目的物 14 的合成

[0451]



[0452]

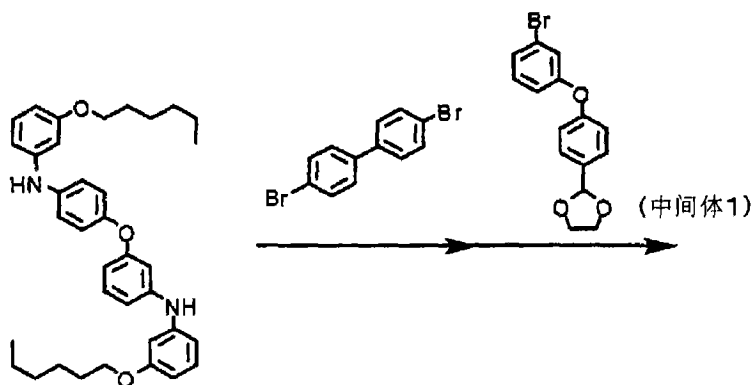
(目的物 13)

(目的物 14)

[0453] 在氮气流中,将三(二亚苄基丙酮)二钪(0)三氯甲烷络合物(0.673g)、二(三苯基膦)二茂铁(0.708g)和甲苯(455ml)在室温下搅拌10分钟,在得到的溶液中依次投入3,4'-二氨基二苯基醚(13.02g)、目的物13(33.10g)、叔丁醇钠(14.99g),在90℃的油浴中搅拌6小时。自然冷却后,加入1升乙酸乙酯和500ml食盐水,振荡混合后,将有机层用无水硫酸镁干燥,浓缩,用硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷混合液)和采用二氯甲烷/甲醇的重结晶来进行精制,得到目的物14的白色结晶(21.44g)。

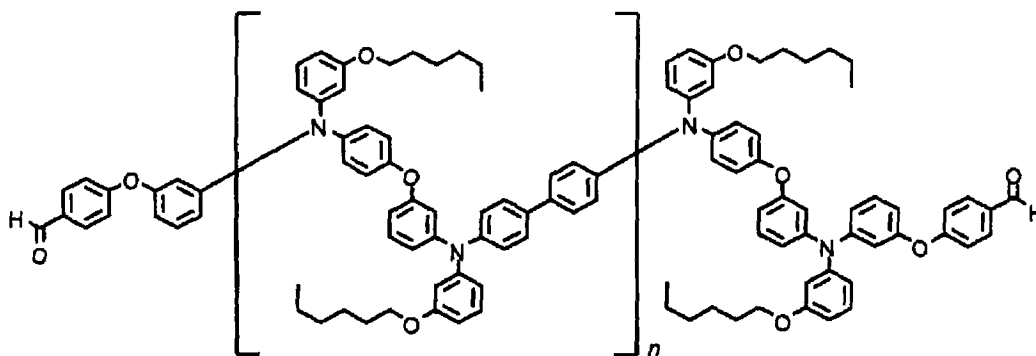
[0454] 目的物15的合成

[0455]



[0456] (目的物 14)

[0457]



[0458]

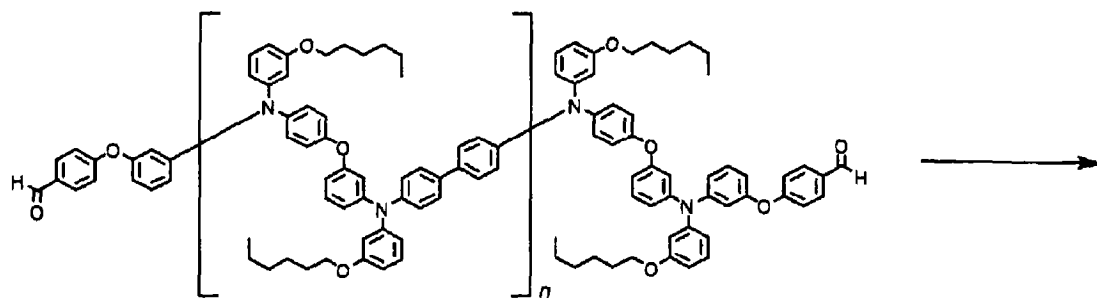
(目的物 15)

[0459] 将三(二亚苄基丙酮)二钪(0)三氯甲烷络合物(0.046g)、二(三苯基膦)二茂铁(0.048g)和甲苯(10ml)在氮气气氛下、于室温搅拌30分钟,将得到的溶液投入到目的物14(3.663g)、4,4'-二溴联苯(1.378g)、叔丁醇钠(1.02g)的混合溶液中,在加热回流下搅拌4.5小时。向其中投入中间体1(0.922g)、叔丁醇钠(1.02g),4小时后加入将三(二亚苄基丙酮)二钪(0)三氯甲烷络合物(0.065g)、二(三苯基膦)二茂铁(0.072g)和甲苯(7ml)在氮气气氛下、于室温搅拌15分钟而得到的溶液,搅拌1小时后,再投入中间体1(3g),搅拌1.5小时,向其中加入将三(二亚苄基丙酮)二钪(0)三氯甲烷络合物(0.100g)、二(三苯基膦)二茂铁(0.115g)和甲苯(8ml)在氮气气氛下、于50℃搅拌15分钟而得到的溶液,搅拌1.5小时。自然冷却后,加入活性白土充分搅拌,然后过滤,将滤液用2当量盐酸水溶液清洗、接下来用食盐水清洗后,用无水硫酸镁干燥,浓缩。将其用硅胶柱色谱(二氯甲烷/己烷和二氯甲烷/乙酸乙酯)精制后,使其溶解于甲苯,在得到的溶液中加入活性白土,充

分搅拌后,过滤,将滤液浓缩,在减压下加热干燥,得到目的物 15(4.44g)。

[0460] 目的物 16 的合成

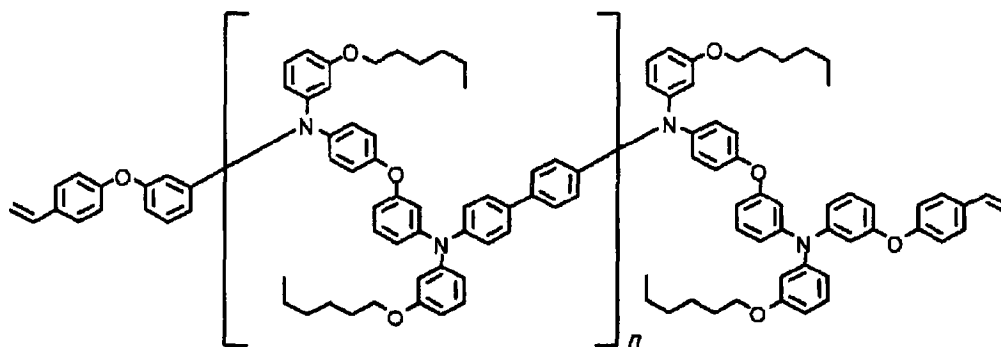
[0461]



[0462]

(目的物 15)

[0463]



[0464]

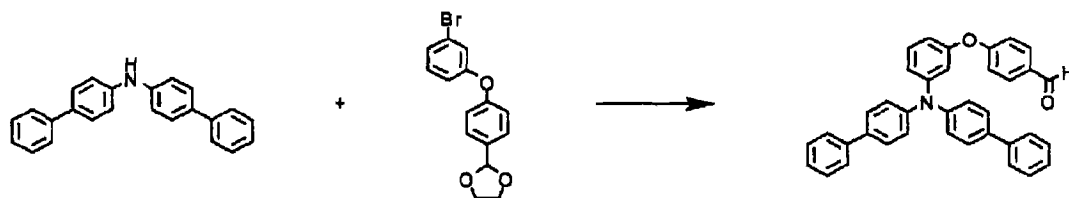
(目的物 16)

[0465] 在氮气流中,在甲基三苯基碘化磷 (2.292g)、四氢呋喃 (10ml) 的溶液中在冰冷却下用 10 分钟滴加叔丁醇钾 (0.668g) 的四氢呋喃溶液 (10ml) 后,搅拌 15 分钟,将得到的溶液在冰冷却下投入到目的物 15(4.44g) 的四氢呋喃溶液 (20ml) 中,搅拌 1 小时后,在室温下进一步搅拌 1 小时。向所得到的溶液中投入冰水和食盐后,用二氯甲烷萃取,将萃取液用无水硫酸镁干燥后,浓缩,用硅胶柱色谱 (二氯甲烷 / 己烷) 精制后,溶解于甲苯,向所得到的溶液中加入活性白土充分搅拌后,将不溶成分除去,然后进行浓缩。将其再次用硅胶柱色谱 (二氯甲烷 / 己烷) 精制,将所得到的固体成分在减压下、于 70°C 加热干燥,得到目的物 16(1.40g) ($n = 0 \sim 4$)。

[0466] (合成例 5)

[0467] 目的物 17 的合成

[0468]



[0469]

(中间体 1)

(目的物

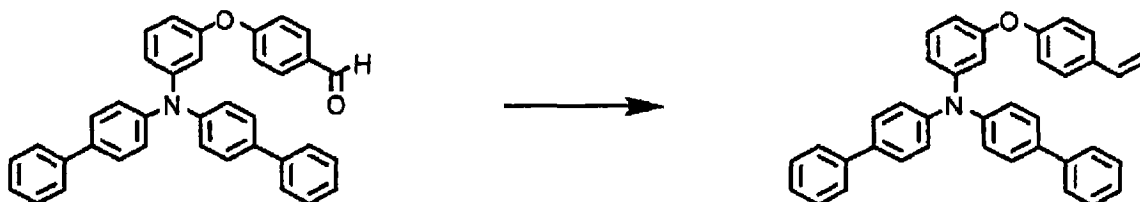
17)

[0470] 在氮气流中,向 N, N' - 双 (4- 联苯) 胺 (4.82g)、中间体 1(5.06g)、叔丁醇钠 (2.02g) 和甲苯 (90ml) 的溶液中加入将三 (二亚苄基丙酮) 二钪 (0) 三氯甲烷络合物

(0.078g)、三叔丁基膦 (0.121g) 和甲苯 (10ml) 在氮气气氛下、于 60℃ 搅拌 15 分钟而制备成的溶液, 在 85℃ 加热下搅拌 4 小时。自然冷却后, 加入甲苯和活性白土, 在室温下搅拌 15 分钟后, 将不溶物滤出, 浓缩滤液, 用硅胶柱色谱 (二氯甲烷溶剂) 精制后, 使之溶解于二氯甲烷 (200ml), 将所得到的溶液用 1 当量盐酸水溶液清洗、接下来用食盐水清洗后, 用无水硫酸镁干燥。将所得到的溶液浓缩到 50ml 后, 使之在甲醇中再沉淀, 由此得到目的物 17 (6.50g)。

[0471] 目的物 18 的合成

[0472]



[0473] (目的物 17)

(目的物 18)

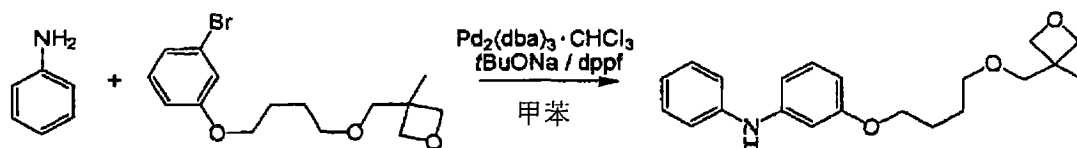
[0474] 在氮气流中, 向目的物 17 (5.00g)、甲基三苯基碘化膦 (4.23g)、无水四氢呋喃 (80ml) 中在冰冷却下一点一点地加入叔丁醇钾 (1.19g) 的无水四氢呋喃溶液 (20ml)。在该温度下搅拌 50 分钟后, 向反应混合物中加入水和甲苯, 进行搅拌。将有机层用食盐水清洗后, 加入硫酸镁和活性白土并搅拌后, 将不溶物滤出, 浓缩滤液, 采用硅胶柱色谱 (己烷 / 甲苯) 精制, 用二氯甲烷 / 甲醇进行再沉淀, 用乙酸乙酯 / 乙醇进行重结晶, 由此得到目的物 18 (2.83g)。

[0475] 通过 DEI-MS ($m/z = 515 (M^+)$) 确认为目的物 18。

[0476] (合成例 6)

[0477] 目的物 19 的合成

[0478]



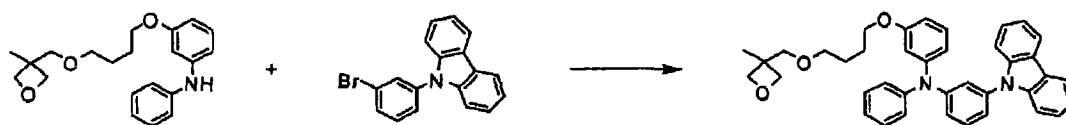
[0479] (目的物 2)

(目的物 19)

[0480] 将三 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) 三氯甲烷络合物 (0.185g)、二 (三苯基膦) 二茂铁 (0.198g)、甲苯 (200ml) 在氮气气氛下、于室温搅拌 10 分钟后, 加入苯胺 (7.15g)、目的物 2 (8.425g)、叔丁醇钠 (2.951g), 在 100℃ 的加热下搅拌 9 小时。自然冷却后进行抽滤, 浓缩滤液, 将残渣用硅胶柱色谱 (从己烷 / 二氯甲烷 = 1/10 到二氯甲烷 / 乙酸乙酯 = 10/1) 精制, 得到目的物 19 (8.28g)。

[0481] 目的物 20 的合成

[0482]



[0483] (目的物 19)

(目的物 20)

[0484] 在氮气流中,向目的物 19(2.67g)、N-(3-溴苯基)吡啶(3.28g)、叔丁醇钠(0.82g)和甲苯(50ml)的溶液中,加入将三(二亚苄基丙酮)二钯(0)三氯甲烷络合物(0.10g)、三叔丁基膦(0.11g)和甲苯(7ml)在氮气气氛下、于 50℃ 搅拌 15 分钟而制备成的溶液,在 100℃ 搅拌 2 小时。自然冷却后,用水清洗反应液,将油层用硫酸钠干燥后,进行浓缩。将所得到的油状成分用硅胶柱色谱(二氯甲烷:乙酸乙酯=20:1)精制,进行浓缩。加入甲苯和活性白土并搅拌 30 分钟后,将不溶物滤出,浓缩滤液,得到目的物 20(4.04g)。

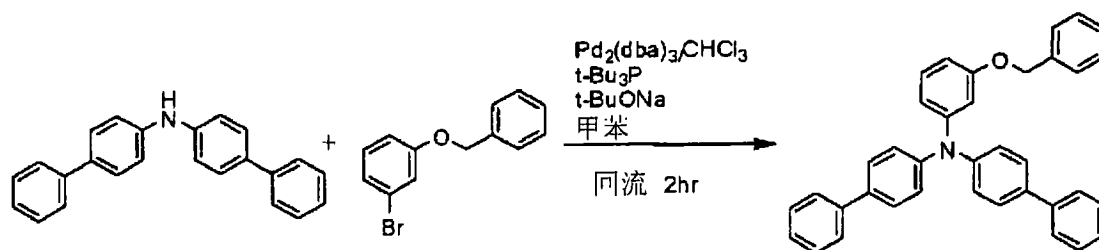
[0485] 该物质的玻璃化转变温度为 35.7℃,在氮气流下重量开始减少时的温度为 452℃。

[0486] 通过 DEI-MS($m/z = 722(M^+)$) 确认为目的物 20。

[0487] (合成例 7)

[0488] 目的物 21 的合成

[0489]



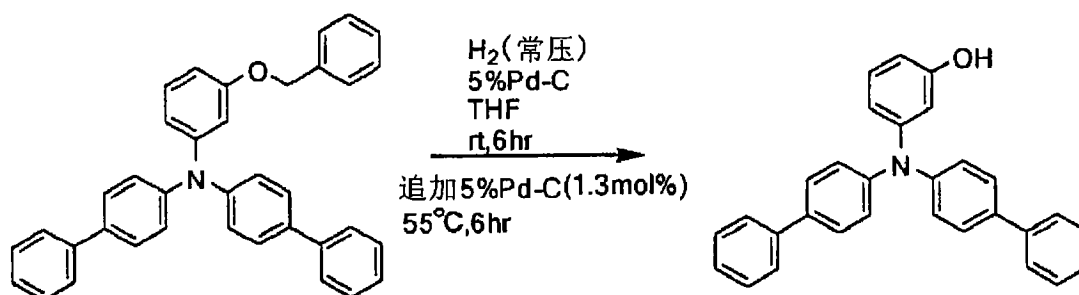
[0490]

(目的物 21)

[0491] 将 N, N' - 双 (4- 联苯) 胺 (16.5g)、1- 苄氧基 -3- 溴苯 (14.86g)、叔丁醇钠 (10.85g)、甲苯 (220ml) 加入反应器中,将体系内进行氮气置换,加热到 60℃ (溶液 A)。向三(二亚苄基丙酮)二钯三氯甲烷络合物 (1.06g) 的甲苯 (20ml) 溶液中加入三叔丁基膦 (1.25g),加热到 60℃ (溶液 B)。在氮气流中,向溶液 A 中添加溶液 B,加热回流 3.5 小时。自然冷却到室温,将不溶物滤出,浓缩滤液。将所得到的粗产物用己烷/二氯甲烷 (1/1) 溶液悬浮洗涤 2 次,进而用甲醇悬浮洗涤,得到目的物 21(18.4g)。

[0492] 目的物 22 的合成

[0493]



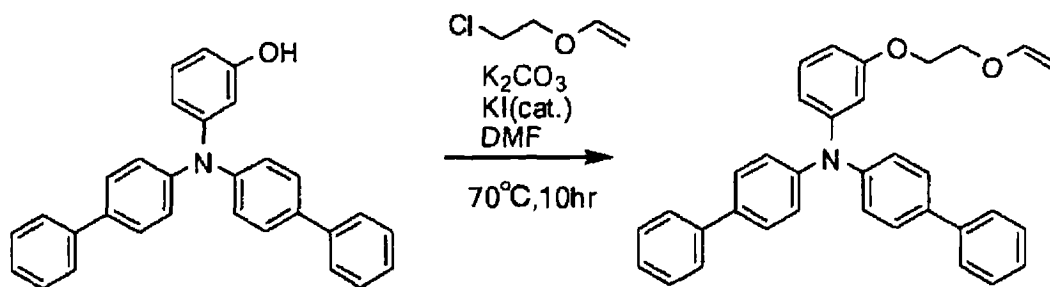
[0494] (目的物 21)

(目的物 22)

[0495] 将目的物 21(18g) 溶解于四氢呋喃 (120ml) 中,加入 5% Pd/C(2.52g),进行氢置换,在 55℃ 进行还原反应 6 小时。反应结束后,将体系内进行氮气置换,将催化剂滤出,浓缩滤液。采用硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷)进行精制,得到目的物 22(14.33g)。

[0496] 目的物 23 的合成

[0497]



[0498] (目的物 22)

(目的物 23)

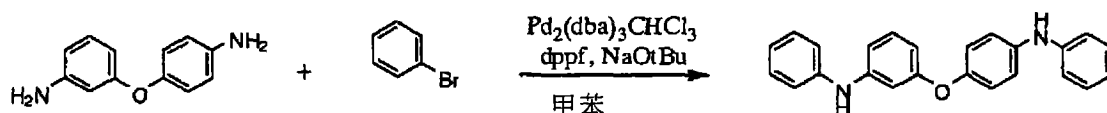
[0499] 将目的物 22 (3.06g)、2-氯乙基乙烯基醚 (0.9g)、碳酸钾 (2.05g) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (30ml) 加入到反应器中,加入少量的碘化钾,在 70°C 加热反应 10 小时。自然冷却后,向反应液中加入水,用乙酸乙酯萃取。将所得到的有机层水洗 2 次,进而用饱和食盐水清洗。在有机层中加入硫酸钠进行脱水干燥,浓缩。将粗产物用硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷)精制,得到目的物 23 (1.46g)。

[0500] 通过 DEI-MS ($m/z = 483 (M^+)$) 确认为目的物 23。

[0501] (合成例 8)

[0502] 目的物 24 的合成

[0503]



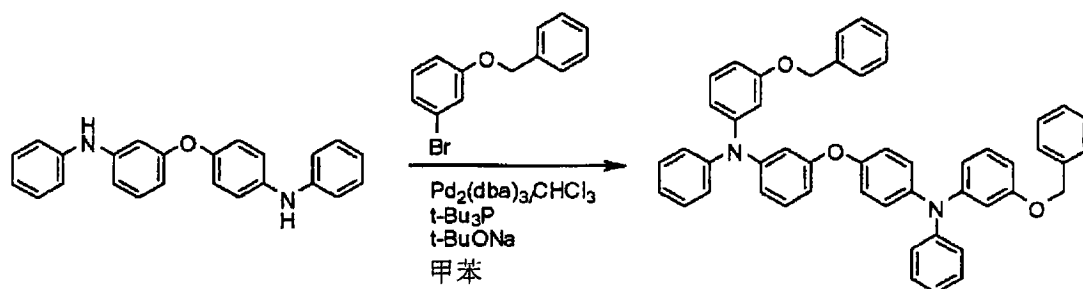
[0504]

(目的物 24)

[0505] 将 3,4'-二苯基氨基醚 (24.03g)、溴苯 (37.68g)、叔丁醇钠 (25.37g) 和甲苯 (190ml) 加入到反应器中,将体系内充分进行氮气置换,加热到 50°C (溶液 A)。向三(二亚苄基丙酮)二钯三氯甲烷络合物 (0.62g) 的甲苯 (10ml) 溶液中加入二(三苯基膦)二茂铁 (1.35g),加热到 50°C (溶液 B)。在氮气流中,向溶液 A 中添加溶液 B,在 100°C 加热反应 6.5 小时。自然冷却后,进行抽滤,浓缩滤液。采用硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷=1:1)精制,得到化合物 24 (23.60g)。

[0506] 目的物 25 的合成

[0507]



[0508] 目的物 24

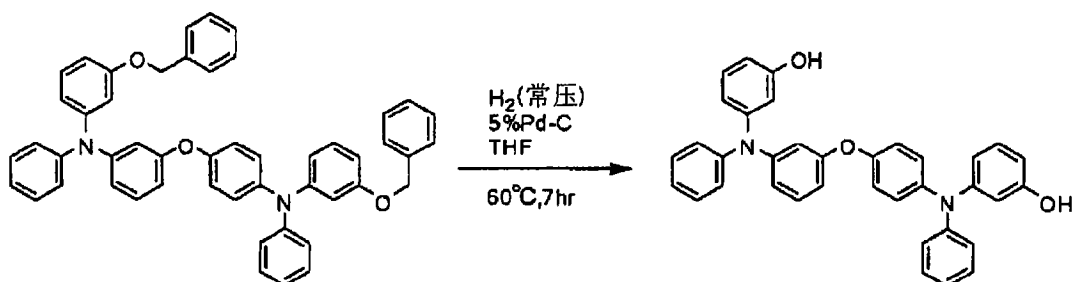
目的物 25

[0509] 将目的物 24 (7.8g)、1-苄氧基-3-溴苯 (12.88g)、叔丁醇钠 (9.36g) 和甲苯 (190ml) 加入到反应器中,将体系内充分进行氮气置换,加热到 60°C (溶液 A)。向三(二亚苄基丙酮)二钯三氯甲烷络合物 (0.92g) 的甲苯 (15ml) 溶液中加入三叔丁基膦 (1.1g),加热到 60°C (溶液 B)。在氮气流中,向溶液 A 中添加溶液 B,加热回流 5 小时。自然冷却至室

温,将不溶物滤出,浓缩滤液。将所得到的粗产物用硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷)精制,得到目的物 25(14.8g)。

[0510] 目的物 26 的合成

[0511]



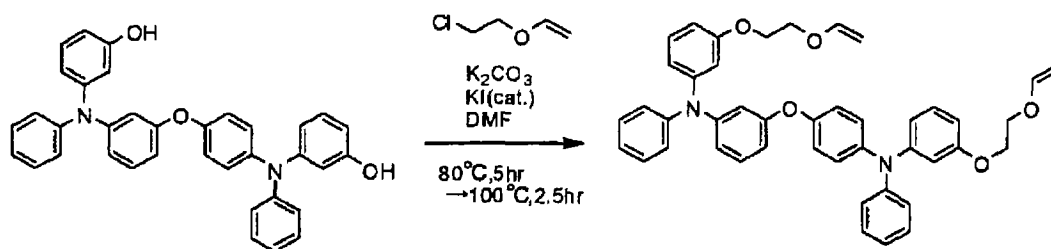
[0512] 目的物 25

目的物 26

[0513] 将目的物 25(14.8g) 溶解于四氢呋喃(100ml)中,加入 5% Pd/C(2.20g),将体系内进行氢置换。在 60°C 使之还原 7 小时。反应结束后,将体系内进行氮气置换,将催化剂滤出,浓缩滤液。采用硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷)精制,得到目的物 26(10.00g)。

[0514] 目的物 27 的合成

[0515]



[0516] 目的物 26

目的物 27

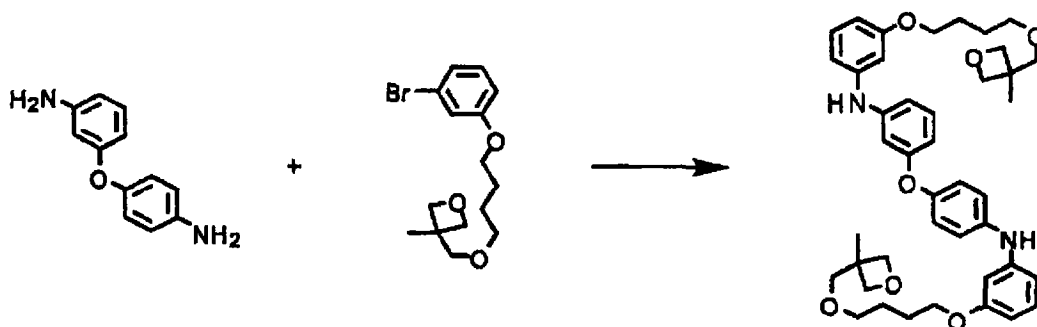
[0517] 将目的物 26(3.05g)、2-氯乙基乙烯基醚(2.42g)、碳酸钾(3.53g)和 N,N-二甲基甲酰胺(25ml) 加入到反应器中,加入少量的碘化钾,在 80°C 加热搅拌 5 小时,进而在 100°C 加热搅拌 2.5 小时。反应结束后,向反应液中加入水,用乙酸乙酯萃取。将所得到的有机层水洗 2 次,进而用饱和食盐水清洗。向有机层中加入硫酸钠进行脱水干燥,其后进行浓缩。将粗产物用硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷、第 2 次为己烷/乙酸乙酯)精制,得到目的物 27(1.91g)。

[0518] 通过 DEI-MS($m/z = 676 (M^+)$) 确认为目的物 27。

[0519] (合成例 9)

[0520] 目的物 28 的合成

[0521]



[0522]

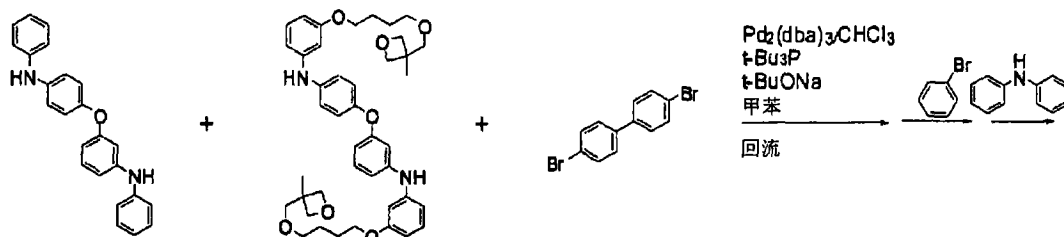
(目的物 2)

(目的物 28)

[0523] 在氮气气流中,向 3,4'-二氨基二苯基醚 (2.74g)、目的物 2(9.00g)、叔丁醇钠 (3.69g) 和甲苯 (50ml) 的溶液中,加入将三(二亚苄基丙酮)二钯(0)三氯甲烷络合物 (0.071g)、二(三苯基膦)二茂铁 (0.152g) 和甲苯 (5ml) 在氮气气氛下、于 60℃ 搅拌 15 分钟而制备成的溶液,在 85℃ 加热下搅拌 2 小时。自然冷却后,加入甲苯和活性白土,搅拌 15 分钟后,将不溶物滤出,浓缩滤液,用硅胶层析法(乙酸乙酯/二氯甲烷混合液)精制,由此得到目的物 28(6.52g)。

[0524] 目的物 29 的合成

[0525]

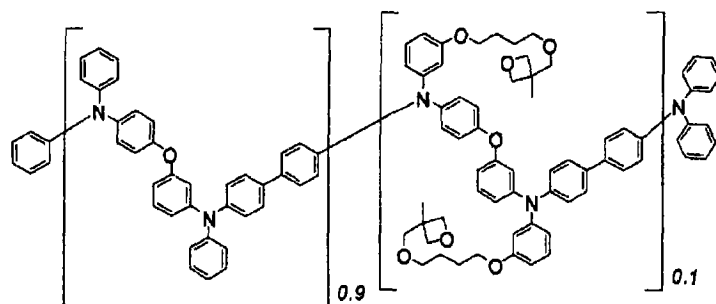


[0526]

(目的物 24)

(目的物 28)

[0527]



[0528]

(目的物 29)

[0529] 在氮气气流中,向目的物 24(3.06g)、目的物 28(0.659g)、4,4'-二溴联苯 (2.95g)、叔丁醇钠 (2.91g) 和甲苯 (30ml) 的溶液中,加入将三(二亚苄基丙酮)二钯(0)三氯甲烷络合物 (0.098g)、三叔丁基膦 (0.153g) 和甲苯 (10ml) 在氮气气氛下、于 60℃ 搅拌 15 分钟而制备成的溶液,在加热回流下搅拌 1 小时。接着加入 4,4'-二溴联苯 (0.030g),在加热回流下搅拌 1 小时,继续加入 4,4'-二溴联苯 (0.029g) 和甲苯 (10ml),在加热回流下搅拌 1 小时。接着加入溴苯 (0.149g),在加热回流下搅拌 1 小时。接着加入二苯基胺 (0.320g) 和甲苯 (5ml),进而加入将三(二亚苄基丙酮)二钯(0)三氯甲烷络合物 (0.049g)、三叔丁基膦 (0.077g) 和甲苯 (5ml) 在氮气气氛下、于 60℃ 搅拌 15 分钟而制备的溶液,在加热回流下搅拌 3.5 小时。自然冷却后,向甲醇中添加反应液,将析出的固体用甲醇/水混合液悬浮洗涤后,滤取。使得到的固体溶解于甲苯后进行抽滤,使滤液在丙酮中再沉淀。滤取所析出的固体,使之溶解于甲苯后在丙酮中再沉淀。滤取所析出的固体,使之溶解于甲苯后在甲醇中再沉淀,得到目的物 29(3.09g)。

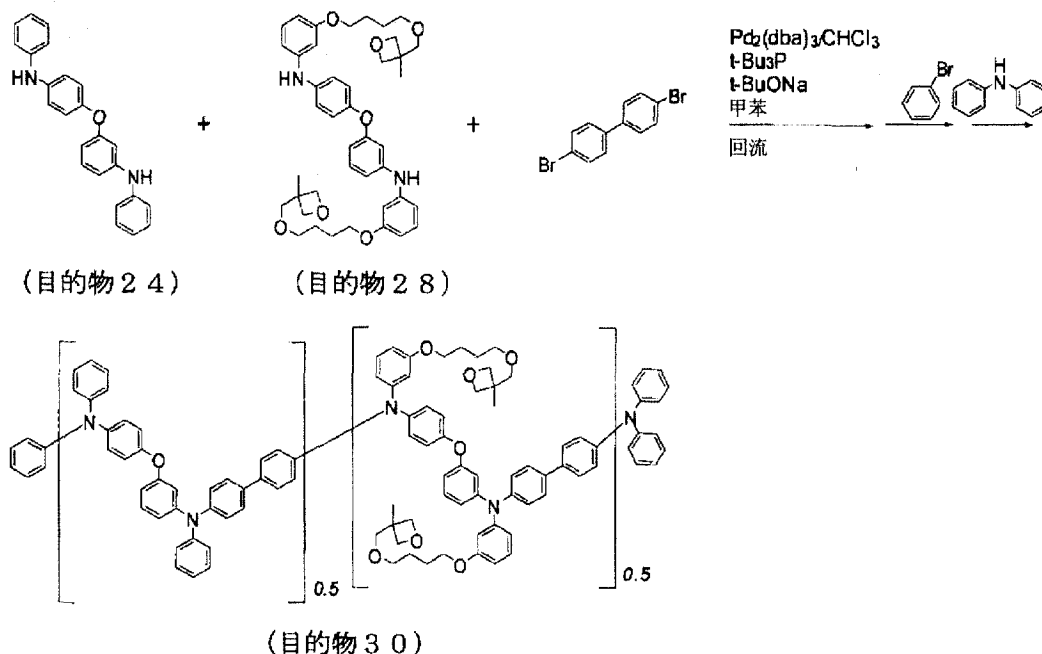
[0530] 该高分子化合物的重均分子量 (Mw) 为 144000、数均分子量 (Mn) 为 31100。

[0531] 此外,目的物 29 的每重复单元的平均交联基数目为 0.2。

[0532] (合成例 10)

[0533] 目的物 30 的合成

[0534]



[0535] 加入目的物 24 (3.00g)、目的物 28 (5.93g)、4,4'-二溴联苯 (5.02g)、叔丁醇钠 (4.49g) 和甲苯 (35ml), 将体系内充分进行氮气置换, 加热到 50℃ (溶液 A)。向三(二亚苄基丙酮)二钯三氯甲烷络合物 (0.20g) 的甲苯 (5ml) 溶液中加入三叔丁基膦 (0.31g), 加热到 50℃ (溶液 B)。在氮气流中, 向溶液 A 中添加溶液 B, 加热回流反应 2 小时。将反应液自然冷却, 将反应液滴加到甲醇 / 乙醇 200ml 中, 使粗聚合物晶析。

[0536] 使得到的粗聚合物溶解于 240ml 甲苯中, 加入溴苯 (0.53g)、叔丁醇钠 (0.82g), 将体系内充分进行氮气置换, 加热到 60℃ (溶液 C)。向三(二亚苄基丙酮)二钯(0)三氯甲烷络合物 (0.088g) 的甲苯 (10ml) 溶液中加入三叔丁基膦 (0.138g), 加热到 60℃ (溶液 D)。在氮气流中, 在溶液 C 中添加溶液 D, 加热回流反应 1 小时。向该反应液中添加 N,N-二苯基胺 (0.85g), 进而加热回流反应 2 小时。将反应液自然冷却, 滴加到乙醇中, 得到粗聚合物。将该粗聚合物溶解于甲苯中, 在丙酮中再沉淀, 将所析出的聚合物滤出。使所得到的聚合物溶解于甲苯, 用稀盐酸清洗, 用含有氨的乙醇再沉淀。采用柱色谱精制所滤取的聚合物, 得到目的物 30 (4.36g)。

[0537] 该高分子化合物的重均分子量 (Mw) 为 92400、数均分子量 (Mn) 为 39800。

[0538] 此外, 目的物 30 的每重复单元的平均交联基数目为 1.0。

[0539] [有机电致发光元件的制作]

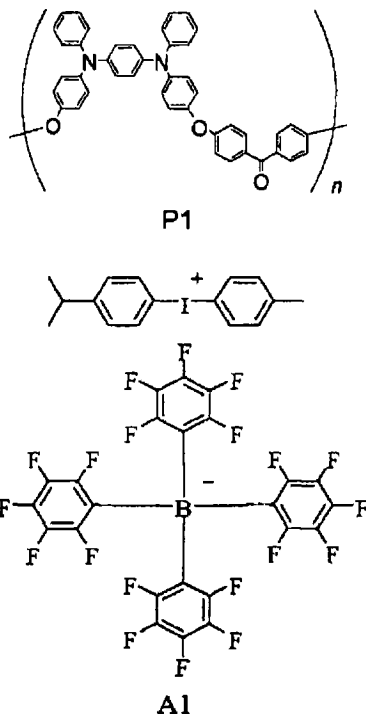
[0540] (实施例 1)

[0541] 制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0542] 对在玻璃基板 1 上堆积了厚度为 120nm 的铟·锡氧化物 (ITO) 透明导电膜的物品 (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形成 2mm 宽的条纹图案, 形成阳极 2。将形成了图案的 ITO 基板按利用表面活性剂水溶液进行的超声波清洗、利用超纯水进行的水洗、利用超纯水进行的超声波清洗、利用超纯水进行的水洗的顺序进行清洗后, 用压缩空气使之干燥, 最后进行紫外线臭氧清洗。

[0543] 首先,制备含有具有下述结构式 (P1) 所示重复结构的空穴传输性高分子材料(重均分子量:26500、数均分子量:12000)、结构式 (A1) 所示的 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的、下述组成的空穴注入层形成用涂布液。在下述条件下通过旋涂将该涂布液在阳极 2 上成膜,得到膜厚 30nm 的空穴注入层 3。

[0544]



[0545] < 空穴注入层形成用涂布液组成 >

[0546] 溶剂 苯甲酸乙酯

[0547] 涂布液浓度 P1 :2.0 重量%

[0548] A1 :0.8 重量%

[0549] < 空穴注入层的成膜条件 >

[0550] 旋涂器转速 1500rpm

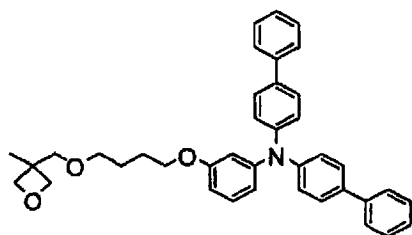
[0551] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0552] 旋涂气氛 大气中

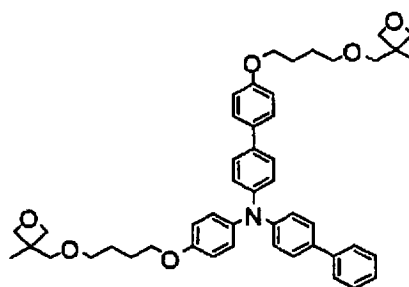
[0553] 加热条件 大气中 230℃ 3 小时

[0554] 接着,使用含有以下结构式所示的、具有一个交联基的交联性化合物 (H1) (在合成例 1 中合成的目的物 3)、具有两个交联基的交联性化合物 (H2) (在合成例 2 中合成的目的物 8) 和二甲苯的下述组成的有机器件用组合物,在下述的条件下采用旋涂成膜后,通过加热使之聚合,由此形成膜厚 16nm 的空穴传输层 4。

[0555]



(H1)



(H2)

[0556] < 有机器件用组合物组成 >

[0557] 溶剂 二甲苯

[0558] 固体成分浓度 1.0 重量%

[0559] 固体成分组成 (H1) : (H2) = 90 : 10 (摩尔比)

[0560] < 空穴传输层的成膜条件 >

[0561] 旋涂器转速 1500rpm

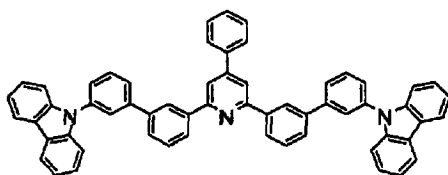
[0562] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0563] 旋涂气氛 氮气中

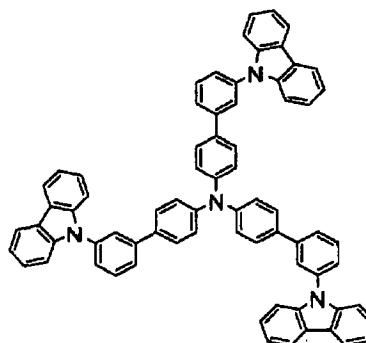
[0564] 加热条件 氮气中、200℃、1 小时

[0565] 接着,制备含有以下结构式所示的化合物 (C1)、(C2)、(C3) 和二甲苯的下述组成的发光层形成用涂布液。在下述的条件下通过旋涂将该涂布液成膜,由此形成膜厚 40nm 的发光层 5。

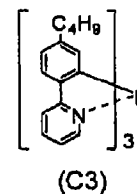
[0566]



(C1)



(C2)



(C3)

[0567] < 发光层形成用涂布液组成 >

[0568] 溶剂 二甲苯

[0569] 涂布液浓度 C1 : 1.0 重量%

[0570] C2 : 1.0 重量%

[0571] C3 : 0.1 重量%

[0572] < 发光层的成膜条件 >

[0573] 旋涂器转速 1500rpm

[0574] 旋涂器旋转时间 30 秒

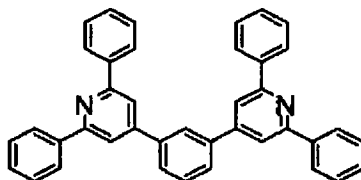
[0575] 旋涂气氛 氮气中

[0576] 烘焙条件 真空中 130℃ 1 小时

[0577] 接着,将成膜有空穴注入层 3、空穴传输层 4 和发光层 5 的基板不暴露于大气中而

是搬入与手套箱连接的多腔室型真空蒸镀装置内,采用油密封旋转式真空泵进行装置的粗排气后,使用低温泵排气到装置内的真空度为 5.3×10^{-5} Pa 以下,采用真空蒸镀法层积下述结构式 (C4) 表示的化合物,得到空穴阻止层 6。蒸镀时的真空度控制在 $3.1 \sim 4.8 \times 10^{-5}$ Pa,蒸镀速度控制在 $0.6 \sim 1.1 \text{ \AA} / \text{秒}$ 的范围,在发光层 5 之上进行层积,形成膜厚 5nm 的膜的空穴阻止层 6。

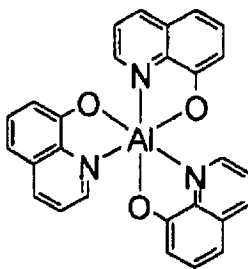
[0578]



(C4)

[0579] 接下来,加热下述结构式 (C5) 所示的三(8-羟基喹啉)合铝 (Alq₃) 进行蒸镀,成膜形成电子传输层 7。蒸镀时的真空度控制在 $2.9 \sim 4.9 \times 10^{-5}$ Pa,蒸镀速度控制在 $0.7 \sim 1.3 \text{ \AA} / \text{秒}$ 的范围,在空穴阻止层 6 之上层积膜厚 30nm 的膜,形成电子传输层 7。

[0580]



(C5)

[0581] 此处,在真空中将进行蒸镀至电子传输层 7 的元件从蒸镀到电子传输层为止的有机层蒸镀腔室传送到金属蒸镀腔室,使作为阴极蒸镀用的掩模即 2mm 宽的条纹状荫罩与元件密合并使该掩模与阳极 2 的 ITO 条纹成正交,设置在另外的真空蒸镀装置内,与有机层蒸镀时同样地排气至装置内的真空度为 8.7×10^{-5} Pa 以下。

[0582] 作为电子注入层 8,首先,使用钼舟,将蒸镀速度控制在 $0.07 \sim 0.15 \text{ \AA} / \text{秒}$ 、真空度控制在 $4.7 \sim 10.0 \times 10^{-5}$ Pa,以 0.5nm 的膜厚将氟化锂 (LiF) 成膜在电子传输层 7 之上。接着,作为阴极 9,同样地采用钼舟将铝加热,将蒸镀速度控制在 $0.6 \sim 16.0 \text{ \AA} / \text{秒}$ 、真空度控制在 $2.0 \sim 13.0 \times 10^{-5}$ Pa,形成膜厚 80nm 的铝层。进行以上 2 层的蒸镀时基板温度保持在室温。

[0583] 接着,为了防止元件在保存中因大气中的水分等而发生劣化,采用以下记载的方法进行密封处理。

[0584] 在与真空蒸镀装置连接的氮手套箱中,在 $23\text{mm} \times 23\text{mm}$ 尺寸的玻璃板的外周部以约 1mm 宽涂布光固化性树脂(株式会社 ThreeBond 制造的 30Y-437),在中央部设置水分吸除片(Dynic 株式会社制造)。在其上以所蒸镀的面与干燥剂片相对的方式贴合已完成了阴极形成的基板。其后,仅对涂布有光固化性树脂的区域照射紫外光,使树脂固化。

[0585] 如上操作,得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 尺寸的发光面积部分的有机电致发光元件。

[0586] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的标准化驱动寿命

列于表 1。

[0587] 如表 1 所示,通过使用本发明的有机器件用组合物,得到长寿命的元件。

[0588] (实施例 2)

[0589] 在实施例 1 中,如下变更用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物中的交联性化合物 (H1) 和 (H2) 的组成比,形成膜厚 21nm 的空穴传输层 4,除此之外,与实施例 1 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0590] <有机器件用组合物组成>

[0591] 溶剂 二甲苯

[0592] 固体成分浓度 1.0 重量%

[0593] 固体成分组成 (H1) : (H2) = 70 : 30 (摩尔比)

[0594] <空穴传输层的成膜条件>

[0595] 旋涂器转速 1500rpm

[0596] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0597] 旋涂气氛 氮气中

[0598] 加热条件 氮气中 200℃ 1 小时

[0599] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 2500cd/m² 时的标准化驱动寿命列于表 1。

[0600] 如表 1 所示,通过使用本发明的有机器件用组合物,可以得到长寿命的元件。

[0601] (实施例 3)

[0602] 在实施例 1 中,如下变更用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物中的交联性化合物 (H1) 和 (H2) 的组成比,形成膜厚 14nm 的空穴传输层 4,除此之外,与实施例 1 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0603] <有机器件用组合物组成>

[0604] 溶剂 二甲苯

[0605] 固体成分浓度 1.0 重量%

[0606] 固体成分组成 (H1) : (H2) = 95 : 5 (摩尔比)

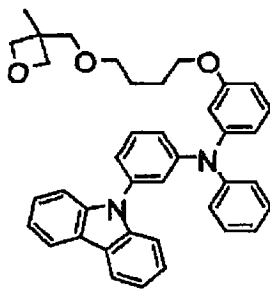
[0607] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 2500cd/m² 时的标准化驱动寿命列于表 1。

[0608] 如表 1 所示,通过使用本发明的有机器件用组合物,得到长寿命的元件。

[0609] (实施例 4)

[0610] 与实施例 1 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件,不同之处在于:作为用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物,使用含有上述的交联性化合物 (H1)、(H2)、如下所示结构的交联性化合物 (H3) (在合成例 5 中合成的目的物 20) 和二甲苯的下述组成的组合物,在以下的条件下采用旋涂成膜后,通过加热使之聚合,将聚合后的膜进行二甲苯漂洗,形成膜厚 17nm 的空穴传输层 4;以及将用于形成发光层 5 的发光层形成用涂布液变更成以下组成的涂布液。

[0611]



(H3)

[0612] <有机器件用组合物组成>

[0613] 溶剂 二甲苯

[0614] 固体成分浓度 1.0 重量%

[0615] 固体成分组成 (H1) : (H2) : (H3) = 50 : 40 : 10 (摩尔比)

[0616] <空穴传输层的成膜条件>

[0617] 旋涂器转速 1500rpm

[0618] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0619] 旋涂气氛 氮气中

[0620] 加热条件 氮气中 200℃ 1 小时

[0621] <发光层形成用涂布液组成>

[0622] 溶剂 二甲苯

[0623] 涂布液浓度 C1 : 1.8 重量%

[0624] C2 : 0.2 重量%

[0625] C3 : 0.1 重量%

[0626] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 5000cd/m² 时的标准化驱动寿命列于表 1。

[0627] 如表 1 所示,通过使用本发明的有机器件用组合物,得到长寿命的元件。

[0628] (比较例 1)

[0629] 如实施例 1,其中作为用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物的交联性化合物,以下述的组成仅使用上述的交联性化合物 (H2),在以下的条件下采用旋涂进行成膜,通过加热使之聚合,形成膜厚 18nm 的空穴传输层 4,除此之外,与实施例 1 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0630] <有机器件用组合物组成>

[0631] 溶剂 二甲苯

[0632] 固体成分浓度 0.8 重量%

[0633] 固体成分组成 (H2)

[0634] <空穴传输层的成膜条件>

[0635] 旋涂器转速 1500rpm

[0636] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0637] 旋涂气氛 氮气中

[0638] 加热条件 真空中 130℃ 1 小时

[0639] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的标准化驱动寿命列于表 1。

[0640] [表 1]

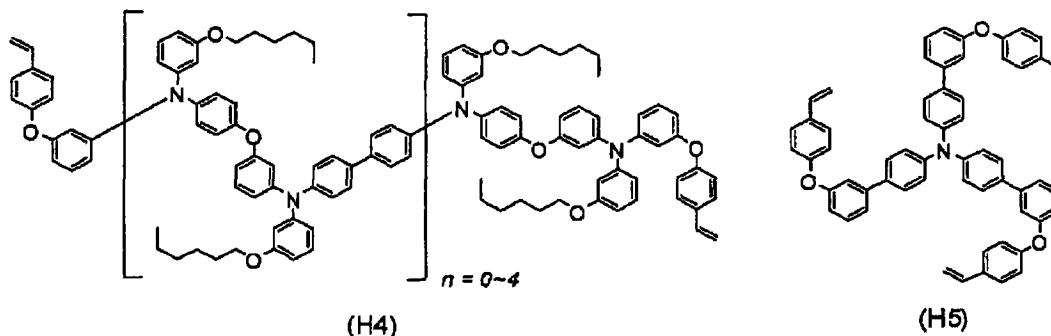
[0641]

	形成空穴传输层的有机器件用组合物的交联性化合物组成 (摩尔比)	以比较例 1 为 1 时的标准化驱动寿命	驱动试验时的初期辉度 (cd/m^2)
实施例 1	(H1) : (H2) = 90 : 10	5.55	2500
实施例 2	(H1) : (H2) = 70 : 30	2.90	2500
实施例 3	(H1) : (H2) = 95 : 5	5.85	2500
实施例 4	(H1) : (H2) : (H3) = 50 : 10 : 40	0.95	5000
比较例 1	仅 (H2)	1	2500

[0642] (实施例 5)

[0643] 如实施例 1, 其中作为用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物, 使用含有如下所示结构的交联性化合物 (H4) (在合成例 4 中合成的目的物 16)、(H5) (在合成例 3 中合成的目的物 12) 和甲苯的下述组成的组合物, 形成膜厚 24nm 的空穴传输层 4, 以及将用于形成发光层 5 的发光层形成用涂布液组成变更成以下条件的涂布液组成, 除此之外, 与实施例 1 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0644]



[0645] <有机器件用组合物组成>

[0646] 溶剂 甲苯

[0647] 固体成分浓度 0.5 重量%

[0648] 固体成分组成 (H4) : (H5) = 95 : 5 (摩尔比)

[0649] <发光层形成用涂布液组成>

[0650] 溶剂 二甲苯

[0651] 涂布液浓度 C1 : 1.8 重量%

[0652] C2 : 0.2 重量%

[0653] C3 : 0.1 重量%

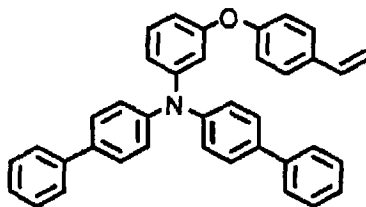
[0654] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的标准化驱动寿命列于表 2。

[0655] 如表 2 所示, 通过使用本发明的有机器件用组合物, 得到长寿命的元件。

[0656] (实施例 6)

[0657] 如实施例 5, 其中使用含有上述的交联性化合物 (H4)、具有下述所示结构的交联性化合物 (H6) (在合成例 5 中合成的目的物 18) 和二甲苯的下述组成的有机器件用组合物, 在以下的条件下采用旋涂进行空穴传输层 4 的成膜后, 照射紫外线后加热使之聚合, 形成膜厚 22nm 的空穴传输层 4, 除此之外, 与实施例 5 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0658]



(H6)

[0659] <有机器件用组合物组成>

[0660] 溶剂 二甲苯

[0661] 固体成分浓度 1.0 重量%

[0662] 固体成分组成 (H4) : (H6) = 95 : 5 (摩尔比)

[0663] <空穴传输层的成膜条件>

[0664] 旋涂器转速 1500rpm

[0665] 旋涂器旋转时间 30 秒

[0666] 旋涂气氛 氮气中

[0667] UV 曝光条件 氮气中 5J/cm²

[0668] 加热条件 氮气中 200°C 1 小时

[0669] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 2500cd/m² 时的标准化驱动寿命列于表 2。

[0670] 如表 2 所示, 通过使用本发明的有机器件用组合物, 得到长寿命的元件。

[0671] (比较例 2)

[0672] 如实施例 5, 其中作为用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物的交联性化合物, 以下述的组成仅使用上述的交联性化合物 (H4), 形成膜厚 22nm 的空穴传输层 4, 除此之外, 与实施例 5 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0673] <有机器件用组合物组成>

[0674] 溶剂 二甲苯

[0675] 固体成分浓度 1.0 重量%

[0676] 固体成分组成 (H4)

[0677] 将所得到的有机电致发光元件的初期辉度设定为 2500cd/m² 时的标准化驱动寿命列于表 2。

[0678] [表 2]

[0679]

用比较例 3 的值将辉度成为初期辉度 90% 的时间标准化, 将得到的值列于表 3。

[0700] [表 3]

[0701]

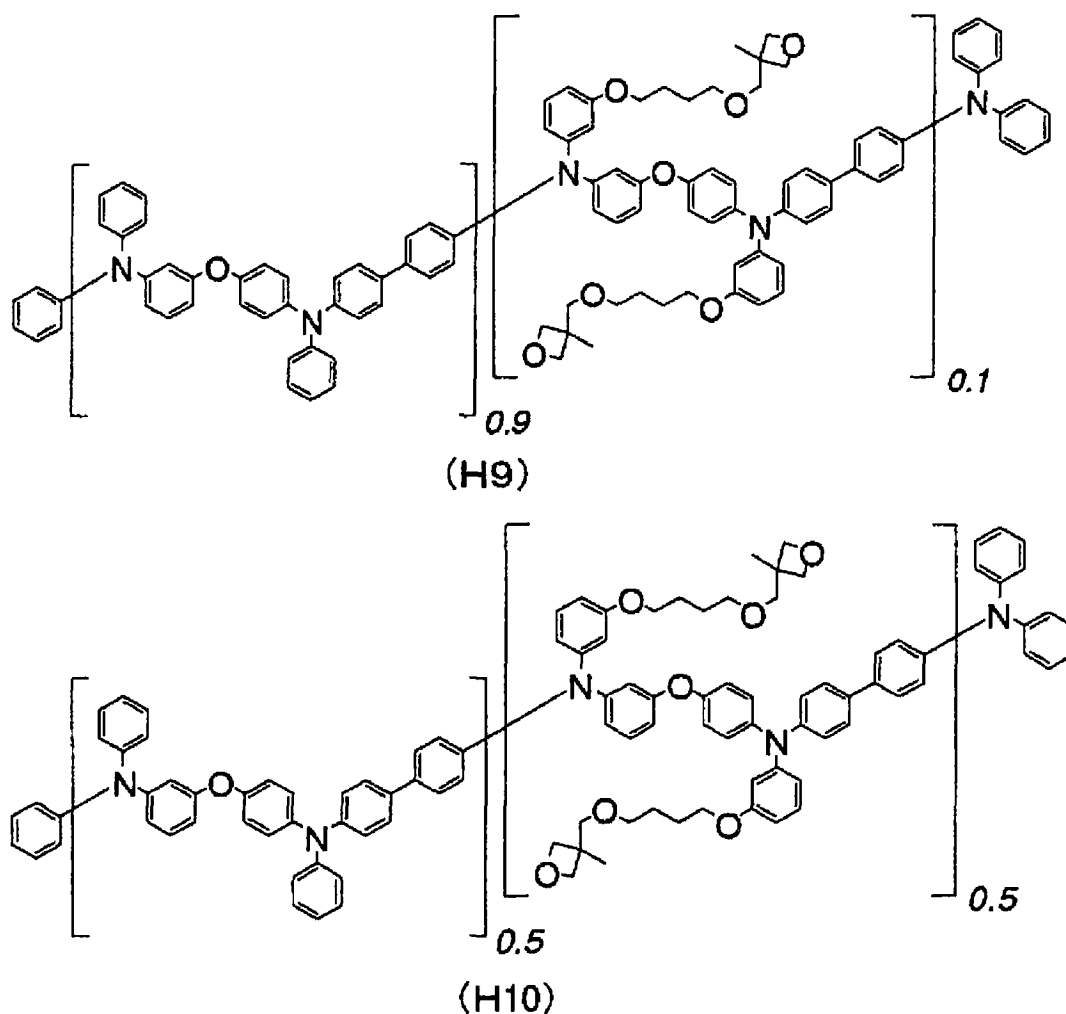
	形成空穴传输层的有机器件用组合物的交联性化合物组成 (摩尔比)	至以比较例 3 为 1 时的辉度减少到 90% 为止的标准化驱动寿命	驱动试验时的初期辉度 (cd/m ²)
实施例 7	(H7) : (H8) = 70 : 30	2.15	2500
比较例 3	仅 (H8)	1	2500

[0702] (实施例 8)

[0703] 制作图 1 所示的有机电致发光元件。

[0704] 直至形成空穴注入层 3 为止, 与实施例 1 同样地进行操作, 然后, 作为用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物, 使用含有下述所示结构的交联性化合物 (H9) (在合成例 9 中合成的目的物 29)、(H10) (在合成例 10 中合成的目的物 30) 和甲苯的下述组成的组合物, 在以下的条件下采用旋涂成膜后, 通过加热使之聚合, 由此形成膜厚 20nm 的空穴传输层 4。

[0705]



[0706] <有机器件用组合物组成>

- [0707] 溶剂 甲苯
 [0708] 涂布液浓度 H9 :0.2 重量%
 [0709] H10 :0.2 重量%
 [0710] < 空穴传输层的成膜条件 >
 [0711] 旋涂器转速 1500rpm
 [0712] 旋涂器旋转时间 30 秒
 [0713] 旋涂气氛 氮气中
 [0714] 加热条件 氮气中 180°C 15 分钟

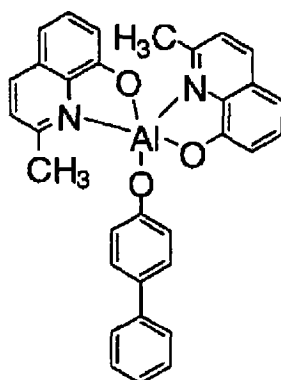
[0715] 接着,使用在实施例 1 中使用的化合物 (C1)、(C2) 和 (C3) 制备以下所示组成的发光层形成用涂布液,采用旋涂在以下所示的条件下将该涂布液在空穴传输层 4 上成膜,由此形成膜厚 60nm 的发光层 5。

- [0716] < 发光层形成用涂布液组成 >
 [0717] 溶剂 二甲苯
 [0718] 涂布液浓度 C1 :1.8 重量%
 [0719] C2 :0.2 重量%
 [0720] C1 :0.1 重量%

- [0721] < 发光层的成膜条件 >
 [0722] 旋涂器转速 1500rpm
 [0723] 旋涂器旋转时间 30 秒
 [0724] 旋涂气氛 氮气中
 [0725] 烘焙条件 真空中 130°C 1 小时

[0726] 此处,将成膜至发光层 5 为止的基板转移到真空蒸镀装置内,采用油密封旋转式真空泵进行装置的粗排气后,使用低温泵排气至装置内的真空度达到 2.4×10^{-4} Pa 以下之后,采用真空蒸镀法层积下述结构的化合物 (C6),得到空穴阻止层 6。此时,将蒸镀速度控制在 $0.7 \sim 0.8 \text{ \AA} / \text{秒}$ 的范围,在发光层 5 之上层积,从而形成膜厚 10nm 的膜的空穴阻止层 6。蒸镀时的真空度为 $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ Pa。

[0727]



(C6)

[0728] 接着,将在实施例 1 中使用的三(8-羟基喹啉)合铝 (Alq3) 加热,进行蒸镀,成膜形成电子传输层 7。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 $1.0 \sim 1.5 \text{ \AA} / \text{秒}$,在空穴阻止层 6 之上层积膜厚 10nm 的膜,形成电子传输层 7。

[0729] 此处,将进行蒸镀至电子传输层 7 为止的元件从上述真空蒸镀装置 内一次取出到大气中,将作为阴极蒸镀用的掩模的 2mm 宽的条纹状荫罩密合于元件并使该掩模与阳极 2 的 ITO 条纹成正交,设置在另外的真空蒸镀装置内,与有机层蒸镀时同样地进行排气直至装置内的真空度为 6.4×10^{-4} Pa 以下。

[0730] 作为电子注入层 8,首先,使用钼舟,将蒸镀速度控制在 $0.1 \sim 0.4 \text{ \AA} / \text{秒}$ 、真空度控制在 $3.2 \sim 6.7 \times 10^{-4}$ Pa,以 0.5nm 的膜厚在电子传输层 7 之上将氟化锂 (LiF) 成膜。接着,作为阴极 9,同样地采用钼舟加热铝,将蒸镀速度控制在 $0.7 \sim 5.3 \text{ \AA} / \text{秒}$ 、真空度控制在 $2.8 \sim 11.1 \times 10^{-4}$ Pa,形成膜厚 80nm 的铝层。进行以上 2 层的蒸镀时基板温度保持在室温。

[0731] 接着,为了防止元件在保存中因大气中的水分等而发生劣化,与实施例 1 同样地进行密封处理。

[0732] 如上操作,得到具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 尺寸的发光面积部分的有机电致发光元件。将所得到的元件的特性 (使元件的初期辉度为 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 进行直流电流驱动,用比较例 4 的值将辉度成为初期辉度一半的时间标准化而得的标准化半衰减驱动寿命和 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电流效率) 列于表 4。

[0733] (比较例 4)

[0734] 如实施例 8,其中作为用于形成空穴传输层 4 的有机器件用组合物的交联性化合物,以下述的组成仅使用上述的交联性化合物 (H10),形成膜厚 20nm 的空穴传输层 4,除此之外,与实施例 8 同样地制作图 1 所示的有机电致发光元件。将所得到的元件的特性列于表 4。

[0735] < 有机器件用组合物组成 >

[0736] 溶剂 甲苯

[0737] 涂布液浓度 H10 :0.4 重量%

[0738] [表 4]

[0739]

	形成空穴传输层的有机器件用 组合物的交联性化合物组成 (重量比)	以比较例 4 为 1 时的标准化辉度半衰减寿命	100cd/m ² 时的 电流效率 [cd/A]
实施 例 8	(H9) : (H10) = 50 : 50	3.5	26.0
比较 例 4	仅 (H10)	1	21.9

[0740] 由以上的结果可知,与使用含有单一交联性化合物的组合物来形成空穴传输层的比较例的元件相比,使用含有交联基数目不同的 2 种以上交联性化合物的组合物来形成空穴传输层的实施例的有机电致发光元件可以得到效率高、驱动时的辉度降低小、更稳定的元件。

[0741] 本发明可以很好地用于使用有机电致发光元件的各种领域,例如平板显示屏 (例如办公自动化计算机用或壁挂式电视机)、发挥作为面发光体的特征的光源 (例如,复印机的光源、液晶显示屏或计量仪器的背部照明光源)、显示板、标识灯等领域中。

[0742] 虽然使用特定的方式详细说明了本发明,但本领域技术人员明白,可以在不脱离本发明的意图和范围的条件下进行各种变更。

[0743] 此外,本申请基于 2007 年 3 月 7 日提出申请的日本专利申请 (日本特愿 2007-057363),以引用的方式援用其全部内容。



图 1

专利名称(译)	有机器件用组合物、高分子膜和有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN101558509B	公开(公告)日	2011-11-16
申请号	CN200880001073.5	申请日	2008-03-06
[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 绪方朋行 饭田宏一郎		
发明人	冈部一毅 绪方朋行 饭田宏一郎		
IPC分类号	H01L51/50 C08G65/18		
CPC分类号	C08G65/22 C09K2211/1433 C08G2261/3162 C08G2261/226 H01L51/0068 H01L51/0087 H01L51/0071 C08G2261/512 C08G75/23 H01L51/5088 C08G2261/41 H01L51/0059 H05B33/14 H01L51/0043 H01L51/0052 C09K11/06 H01L51/008 C08G2261/312 C08G2261/222 C08G65/4012 H01L51/0035 H01L51/006 C08G65/18 H01L51/5048 C08G2261/76 H01L51/0072 H01L51/5056 H01L51/0003 H01L51/5012 H01L51/56		
审查员(译)	刘颖洁		
优先权	2007057363 2007-03-07 JP		
其他公开文献	CN101558509A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机器件用组合物、高分子膜和有机电致发光元件。所述有机器件用组合物对于得到驱动稳定性高的有机电致发光元件等有机器件是有用的，该组合物含有2种以上的交联性化合物，其特征在于，在该交联性化合物之中，至少2种交联性化合物的交联基数目不同。所述高分子膜是将该有机器件用组合物成膜后，使该交联性化合物聚合而得到的。所述有机电致发光元件在基板上具有阳极和阴极、以及配置于该阳极和阴极之间的有机层，其中，该有机层的至少1层是将该有机器件用组合物成膜后使交联性化合物聚合而得到的层。

