



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473852 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201080031267. 7

C08K 3/04(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 12

C08L 65/00(2006. 01)

C09K 11/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-165364 2009. 07. 14 JP

2010-010742 2010. 01. 21 JP

(56) 对比文件

JP 特开 2009-73808 A, 2009. 04. 09,

CN 1969403 A, 2007. 05. 23,

WO 2006064183 A1, 2006. 06. 22,

WO 2008082665 A2, 2008. 07. 10,

WO 2009022733 A1, 2009. 02. 19,

WO 2009068884 A1, 2009. 06. 04,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/062027 2010. 07. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/007851 JA 2011. 01. 20

审查员 吴昊

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 上谷保则

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

C07C 69/618(2006. 01)

C08G 61/10(2006. 01)

权利要求书4页 说明书28页

(54) 发明名称

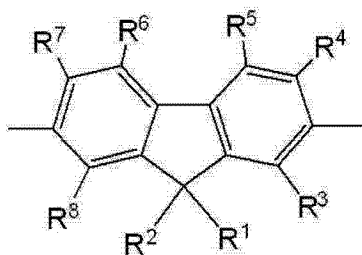
机电致发光元件以及高分子发光体组合物

(57) 摘要

一种机电致发光元件,其包括由阳极和阴极构成的一对电极和在这些电极之间设置的发光层,所述发光层中含有高分子发光体;和富勒烯和/或富勒烯的衍生物,所述高分子发光体具有选自未取代或取代的茚二基和未取代或取代的苯并茚二基构成的一组中的1种以上的二基作为重复单元。

1. 一种蓝色发光的有机电致发光元件,其包括由阳极和阴极构成的一
对电极和在这些电极之间设置的发光层,
所述发光层中含有:

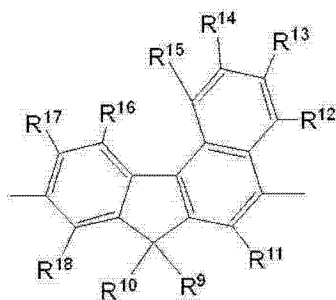
具有选自下述式 (1) 表示的基团和下述式 (2) 表示的基团所组成的组中的一种以上的
基团作为重复单元,且该重复单元之间直接键合或者经由选自由亚苯基、亚联苯基、萘二基
和蒽二基所组成的组中的连结基键合的高分子发光体;以及
富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物,



(1)

式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基或 1
价的芳香族杂环基,这些基团中含有的氢原子任选被氟原子取代,

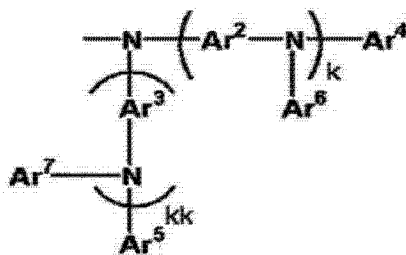
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少之一表示下述式 (4) 所示的具有取代基的芳基,



(2)

式 (2) 中, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 以及 R^{18} 分别独立地表示氢原子、烷基、烷
氧基、芳基、或 1 价的芳香族杂环基,这些基团中含有的氢原子任选被氟原子取代,

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 以及 R^{18} 中的至少之一表示下述式 (4) 所示的具有
取代基的芳基,



(4)

式 (4) 中, Ar^2 和 Ar^3 分别独立地表示亚芳基或相同或不同的 2 个以上的亚芳基以单键

键合而成的 2 价基团，

Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 分别独立地表示芳基或 1 价芳香族杂环基，

选自以 Ar^3 、 Ar^6 和 Ar^7 表示的基团中的基团任选与和该基团键合在相同的氮原子上的、选自以 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 表示的基团中的基团，彼此以单键或 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{19})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{19})-$ 或 $-\text{C}(\text{R}^{19})(\text{R}^{19})-$ 键合而形成 5 ~ 7 元环，

R^{19} 表示氢原子、烷基、芳基或 1 价的芳香族杂环基，

以 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 和 R^{19} 表示的基团任选分别被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 价的芳香族杂环基、氟原子或氰基取代，

k 和 kk 分别独立地表示 0 ~ 3 的整数， k 和 kk 中的至少一个是 1 ~ 3 的整数，

在 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 和 R^{19} 中存在多个的基团，可相同或不同。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中富勒烯的衍生物是亚甲基富勒烯衍生物、苯基丁酸甲酯衍生物、噻吩基丁酸甲酯衍生物、Prato 衍生物、Bingel 衍生物、Diazoline 衍生物、氮杂富勒烯衍生物、酮内酰胺衍生物或狄尔斯-阿尔德衍生物。

3. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中高分子发光体是共轭系高分子。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中所述高分子发光体为 100 重量份时，发光层中的富勒烯和 / 或富勒烯衍生物的含量为 0.001 ~ 5 重量份。

5. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中所述高分子发光体为 100 重量份时，发光层中的富勒烯和 / 或富勒烯衍生物的含量为 0.01 ~ 1 重量份。

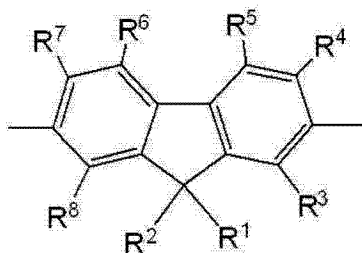
6. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，所述高分子发光体除了具有选自上述式 (1) 表示的基团和上述式 (2) 表示的基团所组成的组中的一种以上的基团作为重复单元，还具有选自由二苯并呋喃二基、未取代或取代的二苯并噻吩二基、未取代或取代的咪唑二基、未取代或取代的噻吩二基、未取代或取代的呋喃二基、未取代或取代的吡咯二基、未取代或取代的苯并噻二唑二基、未取代或取代的亚苯基亚乙烯基二基、未取代或取代的亚噻吩基亚乙烯基二基、和未取代或取代的三苯基胺二基、吩噻嗪二基、吩噻嗪二基所组成的组中的一种或二种以上作为重复单元，且该重复单元之间直接键合或者经由选自由亚苯基、亚联苯基、萘二基和蒽二基所组成的组中的连结基键合。

7. 一种发光装置，其具备权利要求 1 ~ 6 中的任意一项所述的有机电致发光元件。

8. 一种蓝色发光的高分子发光体组合物，含有：

具有选自下述式 (1) 表示的基团和下述式 (2) 表示的基团所组成的组中的一种以上的基团作为重复单元，且该重复单元之间直接键合或者经由选自由亚苯基、亚联苯基、萘二基和蒽二基所组成的组中的连结基键合的高分子发光体；以及

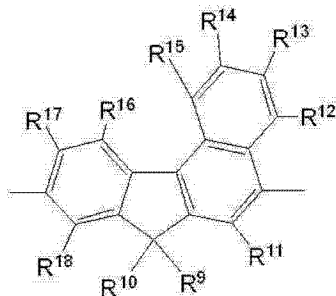
富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物，



(1)

式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基或 1 价的芳香族杂环基, 这些基团中含有的氢原子任选被氟原子取代,

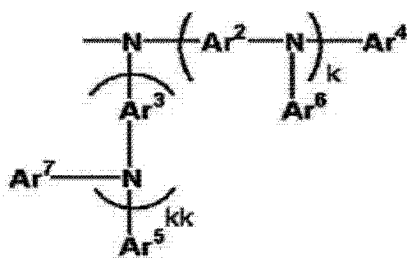
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少之一表示下述式 (4) 所示的具有取代基的芳基,



(2)

式 (2) 中, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 以及 R^{18} 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基、或 1 价的芳香族杂环基, 这些基团中含有的氢原子任选被氟原子取代,

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 以及 R^{18} 中的至少之一表示下述式 (4) 所示的具有取代基的芳基,



(4)

式 (4) 中, Ar^2 和 Ar^3 分别独立地表示亚芳基或相同或不同的 2 个以上的亚芳基以单键键合而成的 2 价基团,

Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 分别独立地表示芳基或 1 价芳香族杂环基,

选自以 Ar^3 、 Ar^6 和 Ar^7 表示的基团中的基团任选与和该基团键合在相同的氮原子上的、选自以 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 表示的基团中的基团, 彼此以单键或 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-N(R^{19})-$ 、 $-C(=O)-N(R^{19})-$ 或 $-C(R^{19})(R^{19})-$ 键合而形成 5 ~ 7 元环,

R^{19} 表示氢原子、烷基、芳基或 1 价的芳香族杂环基,

以 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 和 R^{19} 表示的基团任选分别被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 价的芳香族杂环基、氟原子或氰基取代,

k 和 kk 分别独立地表示 0 ~ 3 的整数, k 和 kk 中的至少一个是 1 ~ 3 的整数,

在 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 和 R^{19} 中存在多个的基团, 可相同或不同。

9. 根据权利要求 8 所述的高分子发光体组合物, 其中富勒烯的衍生物是亚甲基富勒烯衍生物、苯基丁酸甲酯衍生物、噻吩基丁酸甲酯衍生物、Prato 衍生物、Bingel 衍生物、Diazoline 衍生物、氮杂富勒烯衍生物、酮内酰胺衍生物或狄尔斯-阿尔德衍生物。

10. 根据权利要求 8 所述的高分子发光体组合物, 其中高分子发光体是共轭系高分子。

11. 根据权利要求 8 ~ 10 中的任意一项所述的高分子发光体组合物, 其中所述高分子

发光体为 100 重量份时,富勒烯和 / 或富勒烯衍生物的含量为 0.001 ~ 5 重量份。

12. 根据权利要求 8 ~ 10 中的任意一项所述的高分子发光体组合物,其中所述高分子发光体为 100 重量份时,富勒烯和 / 或富勒烯衍生物的含量为 0.01 ~ 1 重量份。

13. 根据权利要求 8 所述的高分子发光体组合物,所述高分子发光体除了具有选自上述式 (1) 表示的基团和上述式 (2) 表示的基团所组成的组中的一种以上的基团作为重复单元,还具有选自由二苯并呋喃二基、未取代或取代的二苯并噻吩二基、未取代或取代的咔唑二基、未取代或取代的噻吩二基、未取代或取代的呋喃二基、未取代或取代的吡咯二基、未取代或取代的苯并噻二唑二基、未取代或取代的亚苯基亚乙烯基二基、未取代或取代的亚噻吩基亚乙烯基二基、和未取代或取代的三苯基胺二基、吩噻嗪二基、吩噻嗪二基所组成的组中的一种或二种以上作为重复单元,且该重复单元之间直接键合或者经由选自由亚苯基、亚联苯基、萘二基和蒽二基所组成的组中的连结基键合。

有机电致发光元件以及高分子发光体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件（下面，有时称为有机 EL 元件）、用于该有机 EL 元件的高分子发光体组合物以及发光装置。

背景技术

[0002] 有机电致发光元件是包括由阳极和阴极构成的一对电极和设置在这些电极之间的发光层的发光元件。当对有机 EL 元件的电极之间施加电压时，从阳极注入空穴，同时从阴极注入电子，在发光层中这些空穴和电子复合，由此进行发光。

[0003] 有机 EL 元件中使用有机物作为发光层中所含的发光体。由于高分子发光体（高分子量的发光材料）比较容易溶解于溶剂中，因此作为形成发光层的方法可以使用涂布法。涂布法是能够形成大面积发光层的成膜方法，并且工艺简单，因此符合元件的大面积化和工艺简单化的要求。因此，近年来提出了各种高分子发光体（例如 Advanced Materials Vol. 12 1737-1750 (2000)）。

发明内容

[0004] 对于有机 EL 元件，期望其因驱动造成的亮度经时降低的程度少，换言之，期望元件的寿命长。但是，使用了高分子发光体的有机 EL 元件的寿命并不足够长，因此希望元件的寿命得到进一步的改善。

[0005] 本发明的目的在于提供一种元件寿命长的有机 EL 元件以及用于该有机 EL 元件中的高分子发光体组合物。

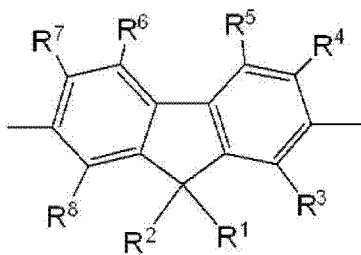
[0006] 本发明提供如下的有机 EL 元件以及高分子发光体组合物。

[0007] (1) 一种有机电致发光元件，其包括由阳极和阴极构成的一对电极和在这些电极之间设置的发光层，所述发光层中含有：具有选自由未取代或取代的苧二基和未取代或取代的苯并苧二基构成的一组中的 1 种以上的二基作为重复单元的高分子发光体；和富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物。

[0008] (2) (1) 所述的有机电致发光元件，其中富勒烯的衍生物是亚甲基富勒烯衍生物、苯基丁酸甲酯衍生物、噻吩基丁酸甲酯衍生物、Prato 衍生物、Bingel 衍生物、Diazoline 衍生物、氮杂富勒烯 (Azafulleroid) 衍生物、酮内酰胺 (Ketolactam) 衍生物或狄尔斯-阿尔德衍生物。

[0009] (3) (1) 或 (2) 所述的有机电致发光元件，其中未取代或取代的苧二基是以式 (1) 表示的基团。

[0010]

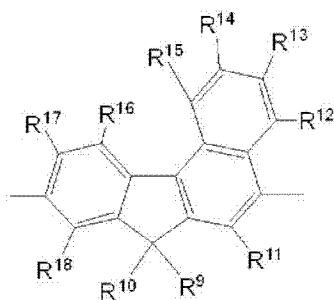


(1)

[0011] (式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基或1价的芳香族杂环基。这些基团中含有的氢原子可以被氟原子取代。)

[0012] (4) (1)~(3)中的任意一项所述的有机电致发光元件,其中未取代或取代的苯并芴二基是以下式(2)表示的基团。

[0013]



(2)

[0014] (式(2)中, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 以及 R^{18} 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基或1价的芳香族杂环基。这些基团中含有的氢原子可以被氟原子取代。)

[0015] (5) (1)~(4)中的任意一项所述的有机电致发光元件,其中高分子发光体是共轭系高分子。

[0016] (6) (1)~(5)中的任意一项所述的有机电致发光元件,其中将所述高分子发光体作为100重量份时,发光层中的富勒烯和/或富勒烯衍生物的含量为0.001~5重量份。

[0017] (7) (1)~(5)中的任意一项所述的有机电致发光元件,其中将所述高分子发光体作为100重量份时,发光层中的富勒烯和/或富勒烯衍生物的含量为0.01~1重量份。

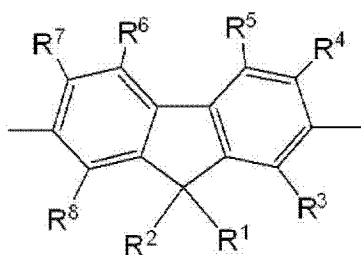
[0018] (8) 一种发光装置,其具备(1)~(7)中的任意一项所述的有机电致发光元件。

[0019] (9) 一种高分子发光体组合物,含有:具有选自未取代或取代的芴二基和未取代或取代的苯并芴二基构成的一组中的1种以上的二基作为重复单元的高分子发光体;和富勒烯和/或富勒烯的衍生物。

[0020] (10) (9)所述的高分子发光体组合物,其中富勒烯的衍生物是亚甲基富勒烯衍生物、苯基丁酸甲酯衍生物、噻吩基丁酸甲酯衍生物、Prato衍生物、Bingel衍生物、Diazoline衍生物、氮杂富勒烯(Azafulleroid)衍生物、酮内酰胺(Ketolactam)衍生物或狄尔斯-阿尔德衍生物。

[0021] (11) (9)或(10)所述的高分子发光体组合物,其中未取代或取代的芴二基是以式(1)表示的基团,

[0022]

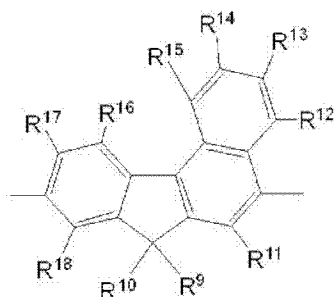


(1)

[0023] (式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基或1价的芳香族杂环基。这些基团中含有的氢原子可以被氟原子取代。)

[0024] (12) (9)~(11)中的任意一项所述的高分子发光体组合物,其中未取代或取代的苯并芴二基是以下式(2)表示的基团。

[0025]



(2)

[0026] (式(2)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 以及 R^{18} 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基或1价的芳香族杂环基。这些基团中含有的氢原子可以被氟原子取代。)

[0027] (13) (9)~(12)中的任意一项所述的高分子发光体组合物,其中高分子发光体是共轭系高分子。

[0028] (14) (9)~(13)中的任意一项所述的高分子发光体组合物,其中将所述高分子发光体作为100重量份时,富勒烯和/或富勒烯衍生物的含量为0.001~5重量份。

[0029] (15) (9)~(13)中的任意一项所述的高分子发光体组合物,其中将所述高分子发光体作为100重量份时,富勒烯和/或富勒烯衍生物的含量为0.01~1重量份。

具体实施方式

[0030] 本发明的有机EL元件具备由阳极和阴极构成的一对电极和设置在这些电极之间的发光层。

[0031] 发光层中含有:具有选自由未取代或取代的芴二基和未取代或取代的苯并芴二基构成的一组中的1种以上的二基作为重复单元的高分子发光体;和富勒烯和/或富勒烯的衍生物。可以分别含有2种以上的富勒烯和富勒烯的衍生物。

[0032] 作为发光层中含有的富勒烯,可以举出 C_{60} 、 C_{70} 、碳纳米管。作为富勒烯的衍生物的例子可以举出,亚甲基富勒烯衍生物、PCBM衍生物(苯基丁酸甲酯衍生物)、ThCBM衍生物(噻吩基丁酸甲酯衍生物)、Prato衍生物、Bingel衍生物、Diazoline衍生物、氮杂富勒烯(Azafulleroid)衍生物、酮内酰胺(Ketolactam)衍生物以及狄尔斯-阿尔德(Diels

Alder) 衍生物等 (例如参照特表 2009-542725)。

[0033] 亚甲基富勒烯衍生物:

[0034]



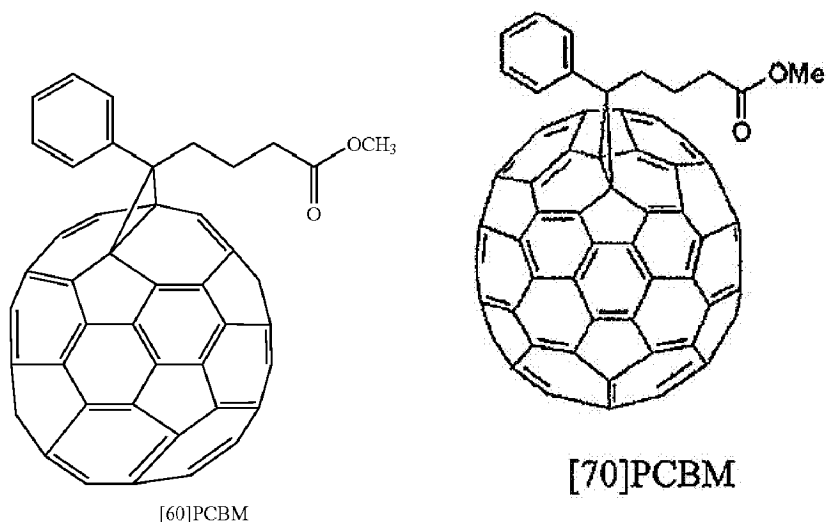
[0035] 其中, A 表示富勒烯骨架 (优选 C60 富勒烯骨架、C70 富勒烯骨架),

[0036] $-\text{C}(\text{X})(\text{Y})-$ 基经由亚甲基桥与富勒烯骨架结合。X 以及 Y 表示碳数 6 ~ 60 的芳基、碳数 1 ~ 20 的烷基或其他化学基团 (例如碳数 3 ~ 20 的烷氧基羰基烷基)。n 表示 1 或 2。

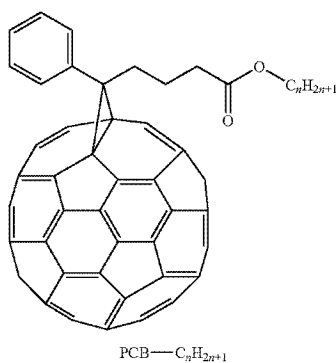
[0037] 作为具体例, 可以举出 X 为未取代芳基、Y 为丁酸 - 甲基 - 酯的化合物 (PCBM) 等。

[0038] PCBM 衍生物:

[0039]



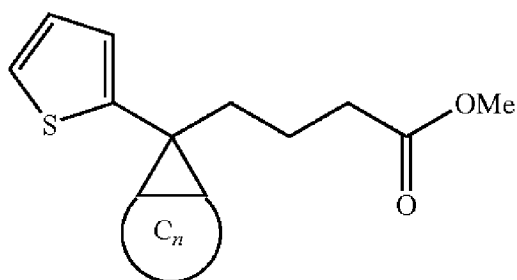
[0040]



[0041] 其中, n 表示 1 ~ 20 的整数。

[0042] ThCBM 衍生物:

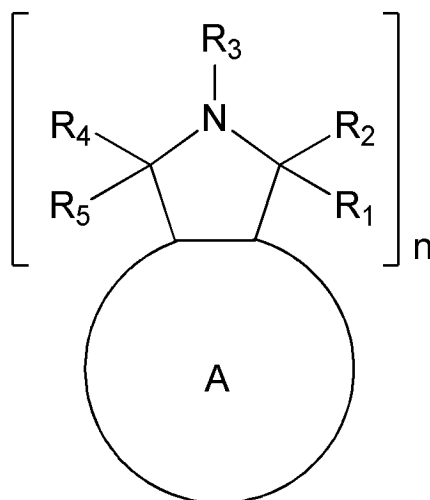
[0043]

[C_n]ThCBM

[0044] 其中, C_n 表示富勒烯骨架 (优选 C₆₀ 富勒烯骨架、C₇₀ 富勒烯骨架)。

[0045] Prato 衍生物 :

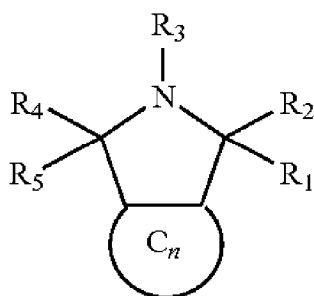
[0046]



[0047] 其中 A 表示与 -C(R₄R₅)-N(R₃)-C(R₁R₂)- 结合的富勒烯骨架 (优选 C₆₀ 富勒烯骨架、C₇₀ 富勒烯骨架), R₁ 表示可以被取代的碳数 6 ~ 60 的芳基或碳数 7 ~ 60 的芳烷基, R₂、R₃、R₄ 以及 R₅ 独立地表示可以被取代的碳数 1 ~ 20 的烷基、可以被取代的碳数 3 ~ 60 的环烷基、可以被取代的碳数 1 ~ 20 的杂烷基、可以被取代的碳数 2 ~ 60 的杂环烷基、可以被取代的碳数 1 ~ 20 的链烯基、可以被取代的碳数 7 ~ 60 的芳烷基, n 是 1 ~ 40。

[0048] 其中优选

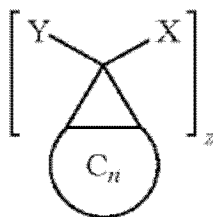
[0049]

[C_n]Prato

[0050] C_n 表示富勒烯骨架 (优选 C₆₀ 富勒烯骨架、C₇₀ 富勒烯骨架)。

[0051] Bingel 衍生物 :

[0052]



Bingel

[0053] 其中 C_n 表示富勒烯骨架（优选 C₆₀ 富勒烯骨架、C₇₀ 富勒烯骨架）。

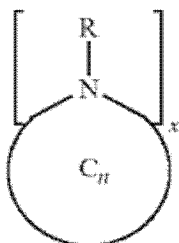
[0054] z 是 1 ~ 40，

[0055] X 是碳数 1 ~ 20 的酯、腈、硝基、氰基、碳数 1 ~ 20 的酮、碳数 2 ~ 20 的二烷基磷酸酯、（取代）吡啶、C≡C-R、（别名乙炔）等的吸电子基团（EWG），R 是 Si-(R)₃ 或三取代甲硅烷基（相同或不同），

[0056] Y 是 H、碳数 6 ~ 60 的芳基、碳数 6 ~ 60 的取代芳基、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的取代烷基。

[0057] 氮杂富勒烯衍生物：

[0058]



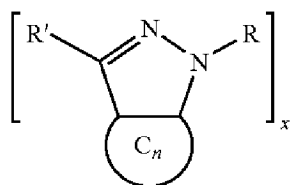
[0059] 其中 C_n 表示富勒烯骨架（优选 C₆₀ 富勒烯骨架、C₇₀ 富勒烯骨架），

[0060] X 是 1 ~ 40，

[0061] R 是碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的取代烷基、碳数 6 ~ 60 的芳基、碳数 6 ~ 60 的取代芳基、SO₂-R'。R' 是碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数的芳基、碳数 6 ~ 60 的取代芳基。

[0062] Diazoline 衍生物：

[0063]



Diazoline

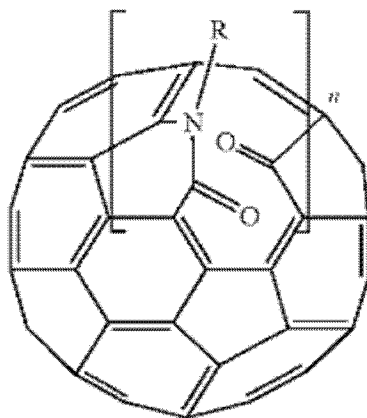
[0064] 其中，C_n 表示富勒烯骨架（优选 C₆₀ 富勒烯骨架、C₇₀ 富勒烯骨架），

[0065] R 以及 R' 独立地表示碳数 6 ~ 60 的芳基，

[0066] x 是 1 ~ 40。

[0067] 酮内酰胺衍生物：

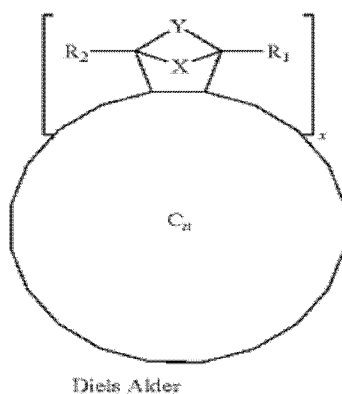
[0068]



[0069] 其中 R 是烷基或取代烷基, n 是 1 ~ 40。

[0070] 狄尔斯-阿尔德 (Diels Alder) 衍生物:

[0071]



[0072] 其中

[0073] x 是 1 ~ 40,

[0074] Cn 是富勒烯骨架 (优选 C60 富勒烯骨架、C70 富勒烯骨架);

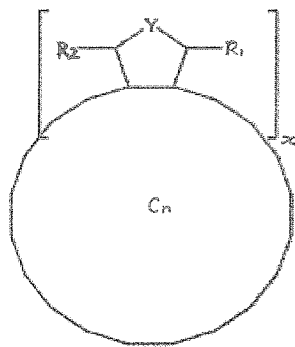
[0075] R1 是 H、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷基氧、碳数 6 ~ 60 的芳基、碳数 1 ~ 20 的取代烷基、碳数 6 ~ 60 的取代芳基、碳数 6 ~ 60 的杂芳基、或者是碳数 6 ~ 60 的取代杂芳基;

[0076] R2 是 H、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷基氧、碳数 6 ~ 60 的芳基、碳数 1 ~ 20 的取代烷基、碳数 6 ~ 60 的取代芳基、碳数 6 ~ 60 的杂芳基、或者是碳数 6 ~ 60 的取代杂芳基;

[0077] X 是 O、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的取代烷基、碳数 6 ~ 60 的芳基、碳数 6 ~ 60 的取代芳基、碳数 5 ~ 60 的杂芳基、或者是碳数 5 ~ 60 的取代杂芳基;

[0078] Y 是碳数 6 ~ 60 的芳基、碳数 6 ~ 60 的取代芳基、碳数 5 ~ 60 的杂芳基、碳数 5 ~ 60 的取代杂芳基、亚乙烯基、或者是碳数 2 ~ 20 的取代亚乙烯基。

[0079]



狄尔斯-阿尔德衍生物

[0080] 其中

[0081] x 是 $1 \sim 40$;

[0082] C_n 表示富勒烯骨架 (优选 C_{60} 富勒烯骨架、 C_{70} 富勒烯骨架) ;

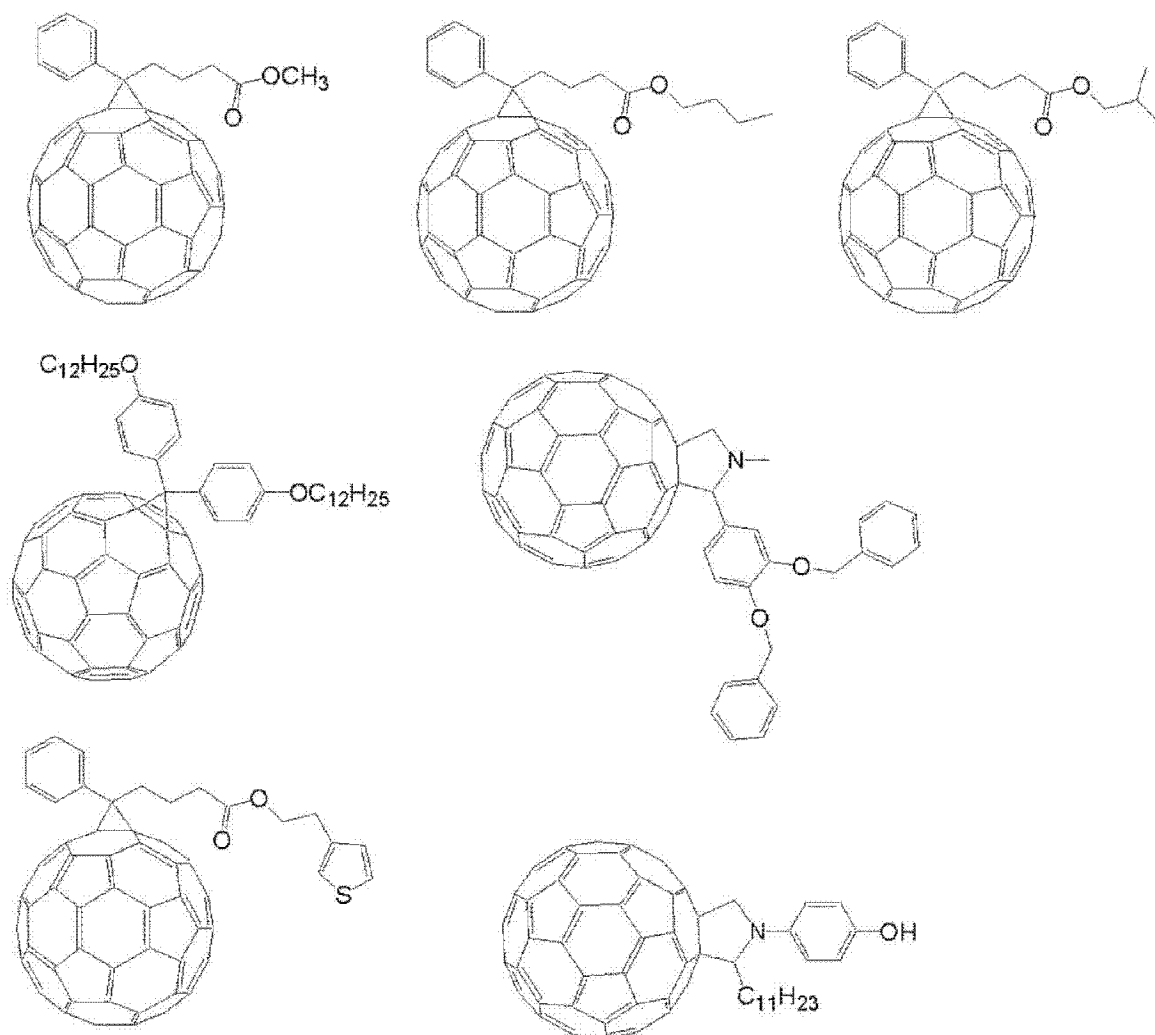
[0083] R_1 是 H、碳数 $1 \sim 20$ 的烷基、碳数 $1 \sim 20$ 的烷基氧、碳数 $6 \sim 60$ 的芳基、碳数 $1 \sim 20$ 的取代烷基、碳数 $6 \sim 60$ 的取代芳基、碳数 $5 \sim 60$ 的杂芳基、或者是碳数 $5 \sim 60$ 的取代杂芳基 ;

[0084] R_2 是 H、碳数 $1 \sim 20$ 的烷基、碳数 $1 \sim 20$ 的烷基氧、碳数 $6 \sim 60$ 的芳基、碳数 $1 \sim 20$ 的取代烷基、碳数 $6 \sim 60$ 的取代芳基、碳数 $5 \sim 60$ 的杂芳基、或者是碳数 $5 \sim 60$ 的取代杂芳基 ;

[0085] Y 是碳数 $6 \sim 60$ 的芳基、碳数 $6 \sim 60$ 的取代芳基、碳数 $5 \sim 60$ 的杂芳基、碳数 $5 \sim 60$ 的取代杂芳基、亚乙烯基、或者是碳数 $2 \sim 20$ 的取代亚乙烯基。

[0086] 具体来说可以举出如下物质。

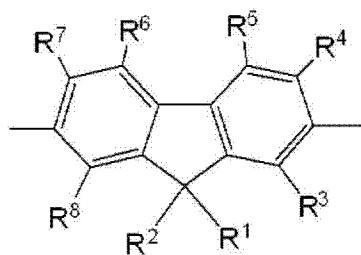
[0087]



[0088] 下面对本发明中使用的高分子发光体进行说明。本发明中使用的高分子发光体具有选自由未取代或取代的芴二基和未取代或取代的苯并芴二基构成的一组中的 1 种以上的二基作为重复单元。

[0089] 未取代或取代的芴二基的重复单元例如可以表示为下式 (1)。

[0090]

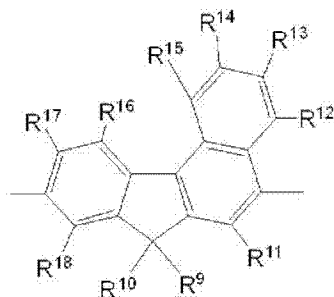


(1)

[0091] (式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基或者是 1 价的芳香族杂环基。这些基团中所含的氢原子可以被氟原子取代。)

[0092] 未取代或取代的苯并芴二基的重复单元可以表示为下式 (2)。

[0093]



(2)

[0094] (式(2)中、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷以及R¹⁸分别独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基、或者是1价的芳香族杂环基。这些基团中含有的氢原子可以被氟原子取代。)

[0095] 作为式(1)、(2)中的以R¹~R¹⁸表示的烷基可以是直链状或者是支链状,也可以是环烷基。烷基的碳数是通常为1~20左右。

[0096] 作为烷基的例子可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、3-甲基丁基、正戊基、正己基、2-乙基己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、3,7-二甲基辛基、正月桂基等。烷基中的氢原子可以被氟原子取代。作为被烷基取代了的烷基的例子,可以举出三氟甲基、五氟乙基、全氟丁基、全氟己基、全氟辛基等。

[0097] 式(1)、(2)中的以R¹~R¹⁸表示的烷氧基可以是直链状或者是支链状,也可以是环烷基。烷氧基的碳数是通常为1~20左右。作为烷氧基的例子,可以举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、正壬氧基、正癸氧基、3,7-二甲基辛氧基、正月桂氧基等。烷氧基中的氢原子可以被氟原子取代。作为被氟原子取代了的烷氧基的例子,可以举出三氟甲氧基、五氟乙氧基、全氟丁氧基、全氟己基、全氟辛基等。

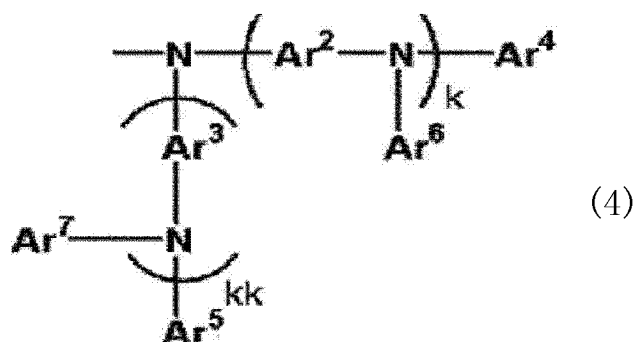
[0098] 式(1)、(2)中的以R¹~R¹⁸表示的芳基是从芳香族烃中除去了一个氢原子后的原子团。芳基中也包括具有稠环的基团、独立的苯环或者稠环的2个以上直接或者通过1,2-亚乙烯基等基团键合而成的基团。芳基的碳数通常是6~60左右,优选是6~48。芳基可以具有取代基。作为取代基,可以举出碳数1~20的直链状或支链状的烷基或碳数1~20的环烷基、在结构中含有碳数1~20的直链状、支链状的烷基或碳数1~20的环烷基的烷氧基、以下式(3)表示的基团、以下式(4)表示的基团。作为芳基的例子,可以举出苯基、C₁~C₁₂烷氧基苯基(C₁~C₁₂表示碳数1~12。以下相同。)、C₁~C₁₂烷基苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、五氟苯基等,优选C₁~C₁₂烷氧基苯基、C₁~C₁₂烷基苯基。作为C₁~C₁₂烷氧基苯基,具体可以举出甲氧基苯基、乙氧基苯基、正丙氧基苯基、异丙氧基苯基、正丁氧基苯基、异丁氧基苯基、仲丁氧基苯基、叔丁氧基苯基、正戊氧基苯基、正己氧基苯基、环己氧基苯基、正庚氧基苯基、正辛氧基苯基、2-乙基己氧基苯基、正壬氧基苯基、正癸氧基苯基、3,7-二甲基辛氧基苯基、正月桂氧基苯基等。作为C₁~C₁₂烷基苯基,具体地可以举出甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、正丙基苯基、~~菜~~基、甲基乙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、异丁基苯基、仲丁基苯基、叔丁基苯基、正戊基苯基、异戊基苯基、己基苯基、正庚基苯基、正辛基苯基、正壬基苯基、正癸基苯基、正十二烷基苯基等。芳基中的氢原子可以被氟原子取代。

[0099] $\text{—O—(CH}_2\text{)}_g\text{—O—(CH}_2\text{)}_h\text{—CH}_3$

[0100] (3)

[0101] (式 (3) 中, g 表示 1 ~ 6 的整数, h 表示 0 ~ 5 的整数。)

[0102]



[0103] (式中, Ar^2 和 Ar^3 分别独立地表示亚芳基或相同或不同的 2 个以上的亚芳基以单键键合而成的 2 价基团。 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 分别独立地表示芳基或 1 价芳香族杂环基。选自以 Ar^3 、 Ar^6 和 Ar^7 表示的基团中的基团可以与和相同的氮原子结合的选自以 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 表示的基团中的基团,彼此以单键或 —O— 、 —S— 、 —C(=O)— 、 —C(=O)—O— 、 $\text{—N(R}^{19}\text{)—}$ 、 $\text{—C(=O)—N(R}^{19}\text{)—}$ 或 $\text{—C(R}^{19}\text{)(R}^{19}\text{)—}$ 键合而形成 5 ~ 7 元环。 R^{19} 表示氢原子、烷基、芳基或 1 价的芳香族杂环基。以 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 和 R^{19} 表示的基团可以分别被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 价的芳香族杂环基、氟原子或氰基取代。 k 和 kk 分别独立地表示 0 ~ 3 的整数, k 和 kk 中的至少一个是 1 ~ 3 的整数。在 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 和 R^{19} 中存在多个的基团,可相同或不同。)

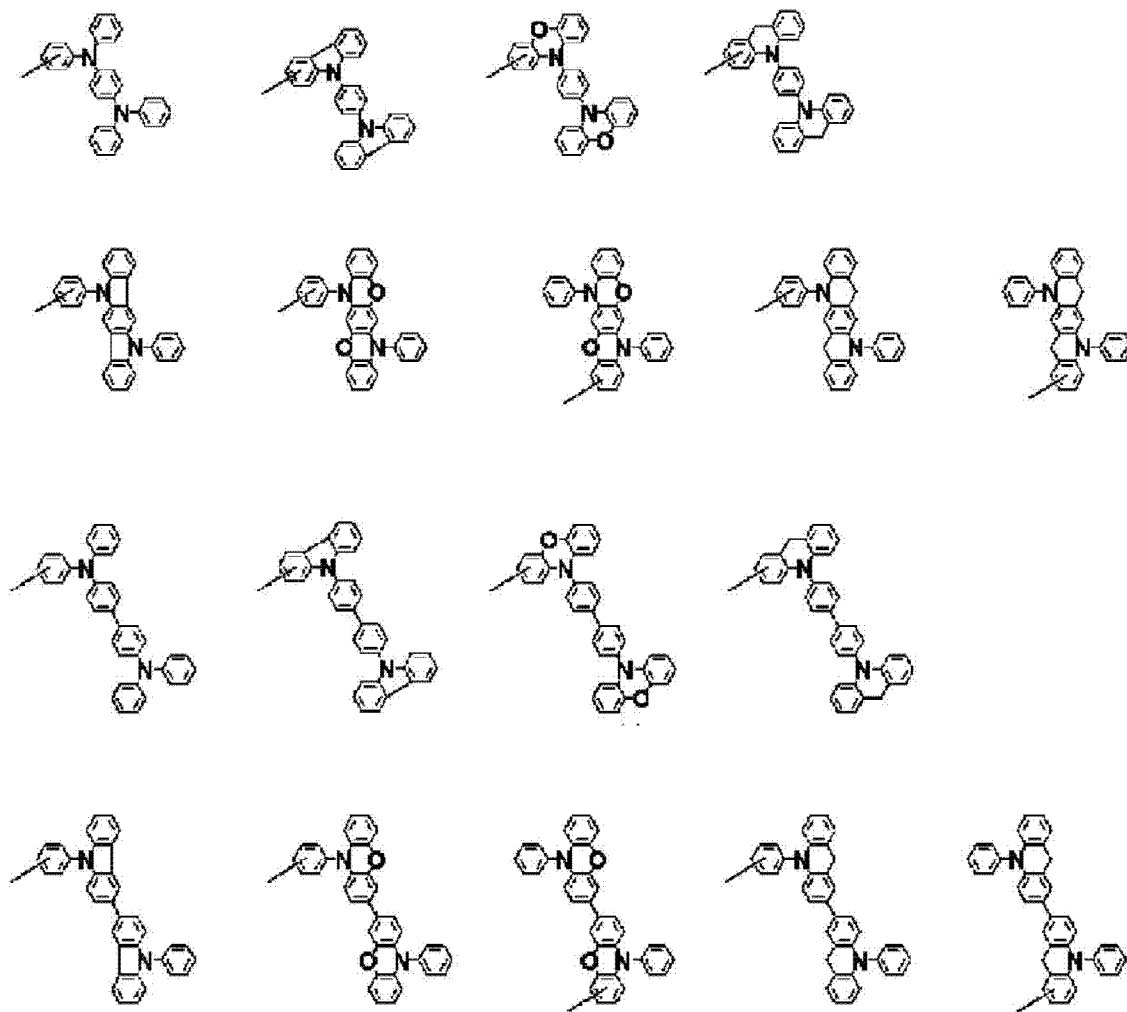
[0104] 式 (1)、(2)、(4) 中的 1 价芳香族杂环基的碳数通常为 3 ~ 60 左右,优选是 3 ~ 20。碳数中不包含取代基的碳数。作为 1 价芳香族杂环基,可以举出 2- 噁二唑基、2- 噻二唑基、2- 噻唑基、2- 噁唑基、2- 噻吩基、2- 吡咯基、2- 呋喃基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4 吡啶基、2- 吡嗪基、2- 嘧啶基、2- 三嗪基、3- 哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、2- 咪唑基、3- 咪唑基、2- 吩噻嗪基、3- 吩噻嗪基、2- 吩噻嗪基、3- 吩噻嗪基等。

[0105] 以 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ 表示的芳基可以具有取代基,从 EL 发光的色纯度的观点出发,特别是从改善蓝色的色纯度的观点出发,芳基优选具有以式 (4) 表示的取代基。

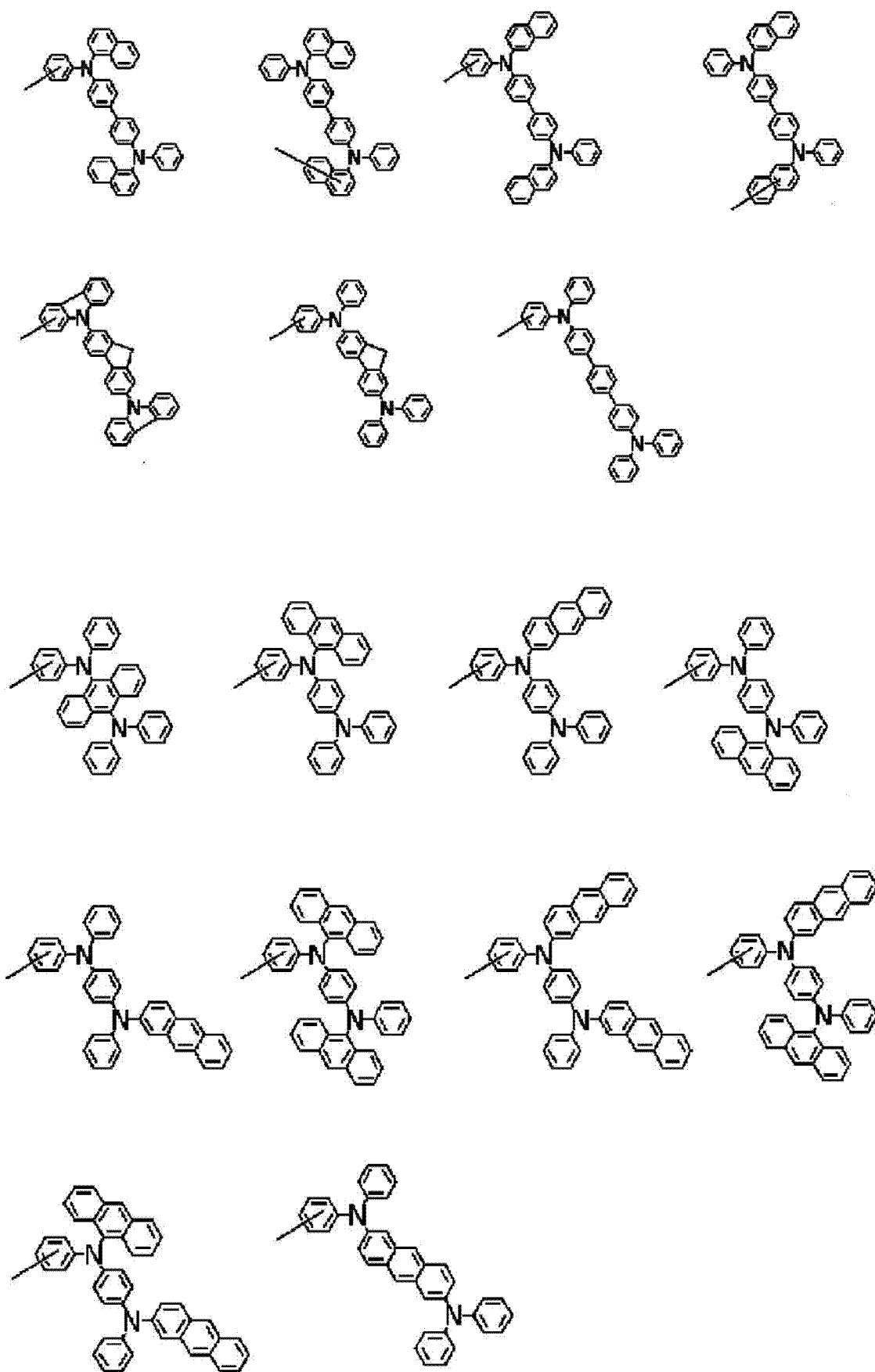
[0106] 在芳基具有以式 (4) 表示的取代基时,该芳基可以与式 (4) 中的选自以 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 表示的基团中的基团彼此以单键或 —O— 、 —S— 、 —C(=O)— 、 —C(=O)—O— 、 $\text{—N(R}^{19}\text{)—}$ 、 $\text{—C(=O)—N(R}^{19}\text{)—}$ 或 $\text{—C(R}^{19}\text{)(R}^{19}\text{)—}$ 键合,形成 5 ~ 7 元环。

[0107] 作为具有以式 (4) 表示的取代基的芳基的例子,可以举出以下式表示的基团、以及这些基团被选自由烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 价的芳香族杂环基、氟原子和氰基构成的一组中的基团所取代后的基团等。

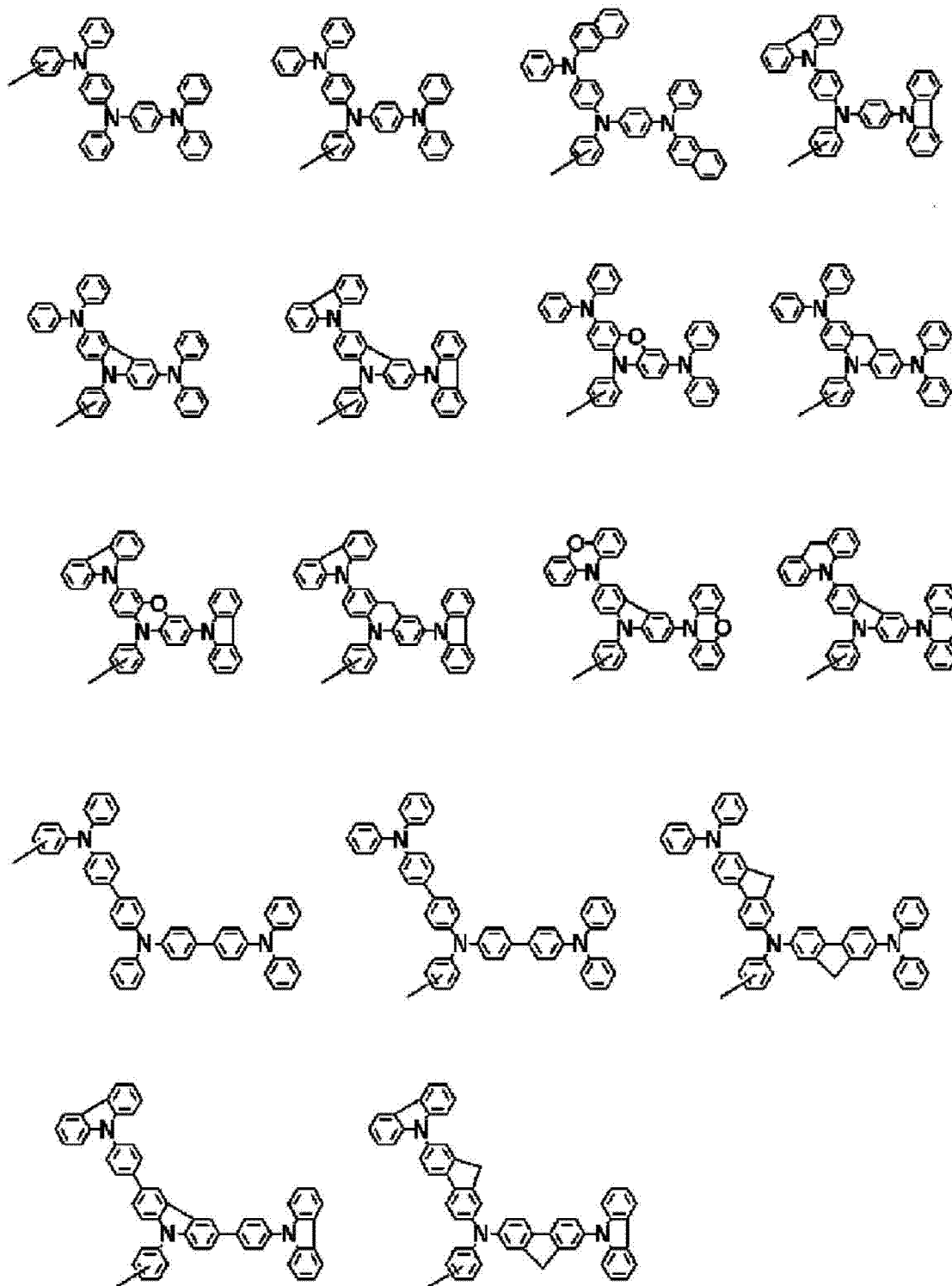
[0108]



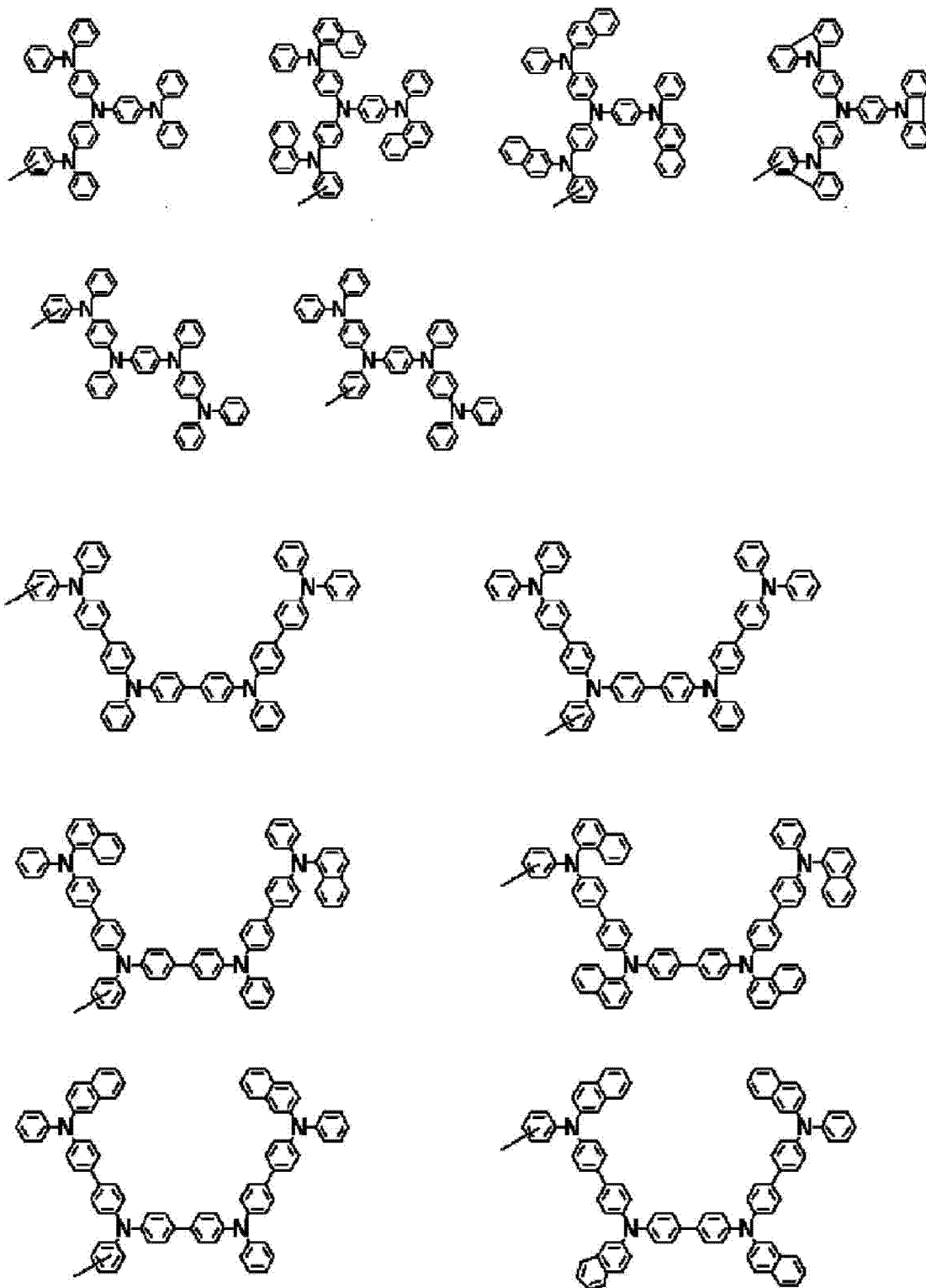
[0109]



[0110]



[0111]



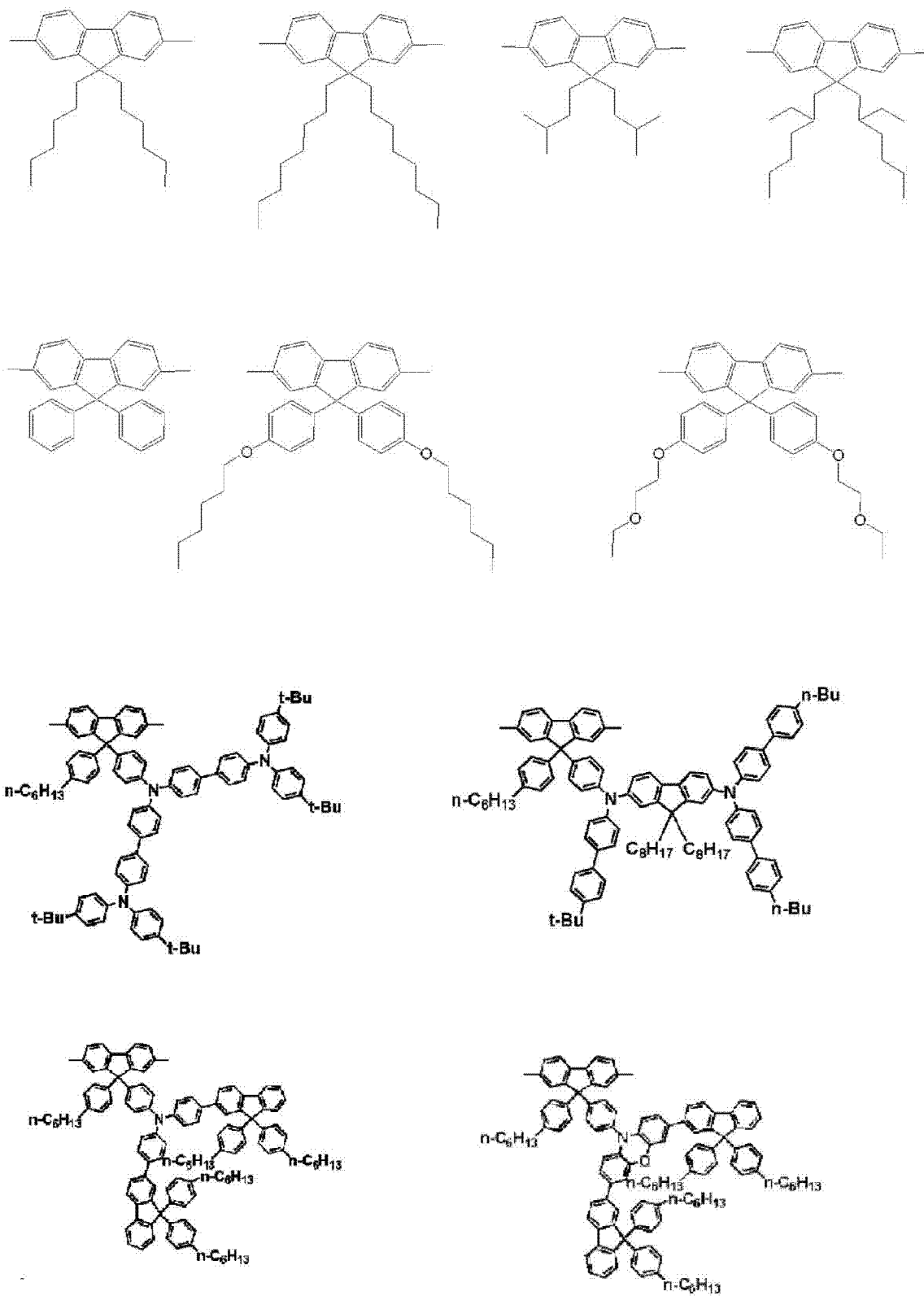
[0112] (式中,从芳香环中伸出来的结合键直接表示结合键或者是经由亚芳基的结合键。)

[0113] 从在有机溶剂中的溶解性的观点,优选式(1)、(2)中的 R^1 、 R^2 、 R^9 以及

[0114] R^{10} 是烷基、烷氧基或者是芳基,更优选烷基或者是芳基。

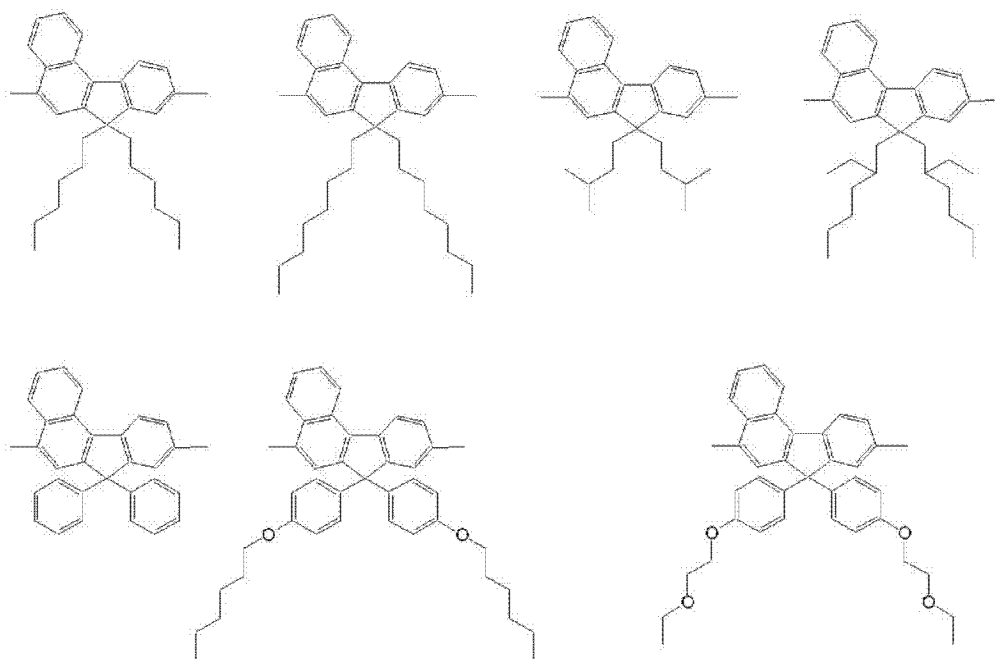
[0115] 作为以式(1)表示的二基,例如可以举出以下的二基。

[0116]



[0117] 作为以式 (2) 表示的二基, 可以举出例如以下的二基。

[0118]



[0119] 本发明中使用的高分子发光体可以是均聚物也可以是共聚物。

[0120] 对于本发明中使用的高分子发光体的数均分子量,从膜形成能力、在溶剂中的溶解性的观点出发,优选用聚苯乙烯换算为 $10^3 \sim 10^8$ 左右,更优选用聚苯乙烯换算为 $10^3 \sim 10^6$ 左右。对于发明中使用的高分子发光体的重均分子量,优选用聚苯乙烯换算为 $10^3 \sim 1 \times 10^8$,更优选用聚苯乙烯换算为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 。

[0121] 对于本发明的高分子发光体中的未取代或取代的茚二基和未取代或取代的苯并茚二基的总量而言,相对于该高分子发光体所具有的全部重复单元的量,通常为 10mol% 以上,优选为 20mol% 以上。

[0122] 本发明中使用的高分子发光体既可以是共轭系高分子也可以是非共轭系高分子,优选为共轭系高分子。

[0123] 共轭系高分子是指 (1) 实质上由双键和单键交替排列的结构构成的高分子、(2) 实质上由双键和单键经由氮原子排列的结构构成的高分子、(3) 实质上由双键和单键交替排列的结构和双键和单键经由氮原子排列的结构构成的高分子等,在本说明书中具体来说是至少具有选自未取代或取代的茚二基、和未取代或取代的苯并茚二基构成的一组中的 1 种以上的二基作为重复单元,并且该重复单元之间直接或经由连结键而键合的高分子。共轭系高分子除了具有选自未取代或取代的茚二基、和未取代或取代的苯并茚二基构成的一组中的 1 种以上,还可以具有例如选自二苯并呋喃二基、未取代或取代的二苯并噻吩二基、未取代或取代的咪唑二基、未取代或取代的噻吩二基、未取代或取代的呋喃二基、未取代或取代的吡咯二基、未取代或取代的苯并噻二唑二基、未取代或取代的亚苯基亚乙烯基二基、未取代或取代的亚噻吩基亚乙烯基二基、和未取代或取代的三苯基胺二基、吩噻嗪二基、吩噻嗪基中的一种或二种以上作为重复单元。还可以是除了具有上述的未取代或取代的茚二基、和未取代或取代的苯并茚二基以外,这些重复单元之间直接或经由连结基团键合的高分子。

[0124] 共轭系高分子中,在所述重复单元之间经由连结键键合的情况下,作为该连结基团,可以举出例如亚苯基、亚联苯基、萘二基、蒽二基等。

[0125] 对于共轭系高分子的数均分子量而言,从膜形成能力、在溶剂中的溶解性的观点出发,优选聚苯乙烯换算为 $10^3 \sim 10^8$ 左右,更优选聚苯乙烯换算为 $10^3 \sim 10^6$ 左右。对于所述共轭系高分子的重均分子量而言,优选聚苯乙烯换算为 $10^3 \sim 1 \times 10^8$,更优选聚苯乙烯换算为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 。

[0126] 构成共轭系高分子的未取代或取代的茚二基和未取代或取代的苯并茚二基的总的分子量在共轭系高分子中占有的比例为,将共轭系高分子的分子量作为1时,通常为0.3以上,优选为0.5以上。

[0127] 对于共轭系高分子,可以在合成具有适合于采用的聚合反应的官能基团的单体之后,根据需要将其溶解在有机溶剂中,例如利用使用了碱或适当的催化剂、配体的公知的芳基偶联法等聚合方法来进行聚合,由此合成。

[0128] 利用芳基偶联的聚合方法,没有特别的限定。可以举出:利用如下 Suzuki 偶联反应进行聚合的方法,即将具有适于所述聚合反应中的官能基团例如硼酸基或硼酸酯基的单体和具有溴原子、碘原子、氯原子等卤素原子或三氟甲烷磺酸酯基、对甲苯磺酸酯基等磺酸酯基的单体,在碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、磷酸三钾、氟化钾等无机碱、氟化四丁基铵、氯化四丁基铵、溴化四丁基铵、氢氧化四乙基铵等有机碱的存在下,使用[四(三苯基膦)]钯、[三(二亚苄基丙酮)]二钯、乙酸钯、双(三苯基膦)二氯化钯、双(环辛二烯)镍等的 Pd 或 Ni 络合物催化剂,根据需要还使用三苯基膦、三(2-甲基苯基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、二苯基膦基丙烷、三(环己基)膦、三(叔丁基)膦等配体催化剂的 Suzuki 偶联反应;利用 Yamamoto 偶联反应进行聚合的方法,即将具有卤素原子或三氟甲烷磺酸酯基等磺酸酯基的单体彼此,使用由双(环辛二烯)镍等镍 0 价络合物和联二吡啶等配体构成的催化剂,或者使用具有[双(二苯基膦)乙烷]二氯化镍、[双(二苯基膦)丙烷]二氯化镍等的 Ni 络合物、根据需要添加的三苯基膦、二苯基膦基丙烷、三(环己基)膦、三(叔丁基)膦等配体的催化剂,并采用锌、镁等还原剂,根据需要在脱水条件下进行反应;采用利用芳基偶联反应进行聚合的 Kumada-Tamao 偶联反应来聚合的方法,即将具有卤化镁基的化合物和具有卤素原子的化合物,使用[双(二苯基膦)乙烷]二氯化镍、[双(二苯基膦)丙烷]二氯化镍等 Ni 催化剂,在脱水条件下进行反应;将氢原子作为官能基团,利用 FeCl_3 等的氧化剂进行聚合的方法;电化学地氧化聚合的方法等。

[0129] 对于反应溶剂,考虑采用的聚合反应、单体和聚合物的溶解性等进行选择。具体而言举出四氢呋喃、甲苯、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、这些溶剂的2种以上的混合溶剂等有机溶剂,或这些有机溶剂和水的2相体系。

[0130] Suzuki 偶联反应中优选四氢呋喃、甲苯、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、这些溶剂的2种以上的混合溶剂等有机溶剂,或这些有机溶剂和水的2相体系。通常为了抑制副反应,优选对反应溶剂进行脱氧处理。

[0131] Yamamoto 偶联反应中优选四氢呋喃、甲苯、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、这些溶剂的2种以上的混合溶剂等有机溶剂。通常为了抑制副反应,优选对反应溶剂进行脱氧处理。

[0132] 从反应性的观点出发,所述芳基偶联反应中优选 Suzuki 偶联反应、Yamamoto 偶联反应,更优选 Suzuki 偶联反应和使用了镍 0 价络合物的 Yamamoto 偶联反应。关于利用 Suzuki 偶联进行的聚合,更详细情况可以参考例如 Journal of Polymer Science :Part A :

Polymer Chemistry, Vol. 39, 1533-1556 (2001) 中记载的公知方法。关于利用 Yamamoto 偶联进行的聚合,例如可以参考 Macromolecules 1992, 25, 1214-1223 中记载的公知方法。

[0133] 这些反应的反应温度,只要是反应溶液保持液状的温度范围,则没有特别的限定,从反应性的观点出发,其下限优选是 -100°C ,更优选是 -20°C 、特别优选是 0°C ,从所述共轭系高分子和以所述式 (1) 或者是式 (2) 表示的化合物的稳定性的观点出发,其上限优选是 200°C ,更优选是 150°C ,特别优选是 120°C 。

[0134] 所述共轭系高分子的取出可以根据公知的方法进行。例如,将反应溶液加入到甲醇等低级醇中析出沉淀后,过滤,干燥,可以获得所述共轭系高分子。在所得的共轭系高分子的纯度低的情况下,可以利用重结晶、使用索克斯累特回流提取器的连续提取、柱层析法等通常方法来进行精制。

[0135] 本发明的高分子发光体组合合物中除了含有所述高分子发光体和富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物之外,还可以含有溶剂或者是分散介质。换句话说,本发明的高分子发光体组合合物可以是所述高分子发光体和富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物溶解于溶剂或者是分散于分散介质中的液体状的组合物。

[0136] 对于所述溶剂,可以从公知的溶剂中适当选择使用能够使所述高分子发光体以及富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物均匀地溶解或分散的稳定的溶剂。作为这样的溶剂,可以举出醇类(甲醇、乙醇、异丙醇等)、酮类(丙酮、甲基乙基酮等)、有机氯类(氯仿、1,2-二氯乙烷等)、芳香族烃类(苯、甲苯、二甲苯等)、脂肪族烃类(正己烷、环己烷等)、酰胺类(二甲基甲酰胺等)、亚砷类(二甲亚砷等)等。这些溶剂可以单独使用也可以并用 2 种以上。

[0137] 对于发光层中的富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物的含量而言,将所述高分子发光体作为 100 重量份时,通常为 0.001 ~ 10 重量份,优选为 0.001 ~ 5 重量份,更优选为 0.01 ~ 1 重量份,进一步优选为 0.05 重量份 ~ 1 重量份。

[0138] 在本发明的高分子发光体组合合物含有溶剂时,相对于所述高分子发光体和富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物的总量 100 重量份,高分子发光体组合合物中的溶剂的量通常为 1000 ~ 100000 重量份左右。

[0139] 在不损害电荷输送性、电荷注入性的范围内,本发明的高分子发光体组合合物中除了含有所述高分子发光体、富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物之外,还可以含有其他成分。在有机 EL 元件中,相对于发光层 100 重量份,高分子发光体以及富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物的总量通常为 30 重量份以上,优选 50 重量份以上,更优选 70 重量份以上。

[0140] 如上所述,本发明的有机 EL 元件具备一对电极和设置在这些电极之间的发光层,发光层中含有:具有选自由未取代或取代的芴二基和未取代或取代的苯并芴二基构成的一组中的 1 种以上的二基作为重复单元的高分子发光体;和富勒烯和 / 或富勒烯的衍生物。

[0141] 有机 EL 元件的电极之间除了发光层之外还可以具备给定的层,此外也可以具备 2 层以上的发光层。

[0142] 本实施方式的有机 EL 元件具有阳极、阴极、在阳极和阴极之间配置的发光层作为必要构成元件,还可以在阳极和发光层之间、和 / 或发光层和阴极之间具有与发光层不同的其他层。阳极和阴极之间并不限于一层发光层,也可以配置多个发光层。

[0143] 作为在阴极和发光层之间设置的层,可以举出电子注入层、电子输送层、空穴阻挡层等。在阴极和发光层之间设置有电子注入层和电子输送层这两个层的情况下,将与阴极

相接的层称为电子注入层,将该电子注入层之外的层称为电子输送层。

[0144] 电子注入层具有改善从阴极的电子注入效率的作用。电子输送层具有改善从与阴极层的表面相接的层的电子注入的作用。空穴阻挡层具有挡住空穴的输送的作用。另外,在电子注入层和 / 或电子输送层具有挡住空穴的输送的作用时,有时这些层兼作空穴阻挡层。

[0145] 空穴阻挡层是否具有阻挡空穴的输送的作用,可以通过制作仅使空穴电流流过的元件,并根据其电流值的减少来确认阻挡效果。

[0146] 作为在阳极和发光层之间设置的层,可以举出空穴注入层、空穴输送层、空穴阻挡层等。在阳极和发光层之间设置有空穴注入层和空穴输送层这两个层的情况下,将与阳极相接的层称为空穴注入层,将该空穴注入层之外的层称为空穴输送层。

[0147] 空穴注入层具有改善从阳极的空穴注入效率的作用。空穴输送层具有改善从与阳极层的表面相接的层的空穴注入的作用。电子阻挡层具有挡住电子的输送的作用。另外,在空穴注入层和 / 或空穴输送层具有挡住电子的输送的作用时,有时这些层兼作电子阻挡层。

[0148] 电子阻挡层是否具有阻挡电子的输送的作用,可以通过制作仅使电子电流流过的元件,并根据其电流值的减少来确认阻挡效果。

[0149] 有时将电子注入层和空穴注入层统称为电荷注入层,有时将电子输送层和空穴输送层统称为电荷输送层。

[0150] 下面示出本实施方式的有机 EL 元件能够采用的层结构的一例。

[0151] a) 阳极 / 发光层 / 阴极

[0152] b) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 阴极

[0153] c) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极

[0154] d) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0155] e) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层 / 阴极

[0156] f) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 阴极

[0157] g) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极

[0158] h) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0159] i) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层 / 阴极

[0160] j) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 阴极

[0161] k) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极

[0162] l) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0163] m) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层 / 阴极

[0164] n) 阳极 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极

[0165] o) 阳极 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0166] p) 阳极 / 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层 / 阴极

[0167] (这里,符号“/”表示隔着符号“/”的各层相邻地层叠。以下相同。)

[0168] 本实施方式的有机 EL 元件可以具有 2 层以上的发光层。在上述 a) ~ p) 层结构中的任意一个结构中,如果将夹持在阳极和阴极之间的层叠体作为“结构单元 A”,则作为具有 2 层以上的发光层的有机 EL 元件的结构,可以举出下述 q) 所示的层结构。此外,存在的

2 个 (结构单元 A) 的层可以相同或不同。

[0169] q) 阳极 / (结构单元 A) / 电荷发生层 / (结构单元 A) / 阴极

[0170] 如果将“(结构单元 A)/电荷发生层”作为“结构单元 B”,则作为具有 3 层以上的发光层的有机 EL 元件的结构,可以举出以下 r) 所表示的层结构。

[0171] r) 阳极 / (结构单元 B)_x / (结构单元 A) / 阴极

[0172] 另外,上述符号“x”表示2以上的整数,(结构单元B)_x表示结构单元B层叠有x层的层叠体。多个(结构单元B)的层结构可以相同也可以不同。

[0173] 有机EL元件通常可以将构成上述有机EL元件的各层按给定的方法依次层叠在支撑基板上而制作,例如对于上述的a)~r)结构,可以从右侧到左侧、或者是从左侧到右侧,依次将各层层叠在支撑基板上而制作。

[0174] < 阳极 >

[0175] 在具有从发光层发射的光透过阳极射出到元件外部这样结构的有机 EL 元件的情况下,阳极中可以使用具有光透过性的电极。作为显示光透过性的电极,可以使用金属氧化物、金属硫化物以及金属等薄膜,适合使用电导率和光透过率高的材料。具体而言,可以使用由氧化铟、氧化锌、氧化锡、ITO、铟锌氧化物(Indium Zinc Oxide:简称 IZO)、金、铂、银以及铜等构成的薄膜,其中优选使用由 ITO、IZO 或氧化锡构成的薄膜。作为阳极的制作方法,可以举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、镀膜法等。另外,作为该阳极,也可以使用聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物等有机的透明导电膜。

[0176] 对于阳极的膜厚,可以考虑要求的特性以及工艺的简单化等而适当地选择,例如为 10nm ~ 10 μm,优选 20nm ~ 1 μm,更优选 50nm ~ 500nm。

[0177] < 阴极 >

[0178] 作为阴极材料优选功函数小、向发光层中的电子注入容易、电导率高的材料。在从阳极侧取出光线这样结构的有机 EL 元件中，为了将从发光层发射的光在阴极向阳极侧反射，作为阴极材料优选可见光反射率高的材料。阴极中可以使用碱金属、碱土类金属、过渡金属和周期表的 13 族金属等。作为阴极材料可以举出，锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、铝、镓、铟、锌、镉、铊、铪、铌、钽、锡、锑、碲等金属；及它们中的 2 种以上的合金；或它们中的一种以上与金、银、铂、铜、锰、钛、钴、镍、钨、锡中的一种以上的合金；石墨或石墨层间化合物等。作为合金的例子，可以举出镁—银合金、镁—铟合金、镁—铝合金、铟—银合金、锂—铝合金、锂—镁合金、锂—铟合金、钙—铝合金等。作为阴极可以使用由导电性金属氧化物和导电性有机物等构成的透明导电性电极。具体而言，作为导电性金属氧化物，可以举出氧化铟、氧化锌、氧化锡、ITO 以及 IZO，作为导电性有机物可以举出聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物等。另外，阴极也可以由层叠了 2 层以上的层叠体构成。另外，有时电子注入层可以用作阴极。

[0179] 对于阴极的膜厚,可以考虑要求的特性以及工艺的简单化等而适当地选择,例如为 10nm ~ 10 μm,优选 20nm ~ 1 μm,更优选 50nm ~ 500nm。

[0180] 作为阴极的制作方法,可以举出真空蒸镀法、溅射法或将金属薄膜热压接的层压法等。

[0181] <发光层>

[0182] 发光层优选是通过涂布法形成。从能够简化制造工艺、生产性优异的观点考虑,优

选涂布法。作为涂布法,可以举出流延法、旋涂法、棒涂法、刮刀涂法、辊涂法、凹版印刷、丝网印刷、喷墨法等。在使用所述涂布法形成发光层时,首先将含有所述高分子发光体和富勒烯和/或富勒烯的衍生物和溶剂的溶液状态的组合物作为涂布液来制作,并利用上述的给定的涂布法将该涂布液涂布在待涂布的层或电极上,进而将其干燥,由此能够形成所需膜厚的发光层。

[0183] <其他层>

[0184] 对于空穴注入层、空穴输送层、电子注入层以及电子输送层等的材料没有特别的限制,可以利用涂布法、真空蒸镀法、溅射法以及层压法等给定的成膜方法来形成。

[0185] 以上说明的有机 EL 元件能够适宜地用于曲面状或平面状的照明装置,例如用作扫描器的光源的面状光源、以及显示装置等发光装置中。

[0186] 作为具有有机 EL 元件的显示装置,可以举出分段显示装置、点矩阵显示装置等。点矩阵显示装置包括有源矩阵显示装置和无源矩阵显示装置。有机 EL 元件在有源矩阵显示装置和无源矩阵显示装置中作为构成各像素的发光元件来使用。有机 EL 元件在分段显示装置中作为构成各分段的发光元件或背光灯来使用,在液晶显示装置中作为背光灯来使用。

实施例

[0187] 下面,为了更详细地说明本发明而给出实施例,但是本发明并不限于这些实施例。

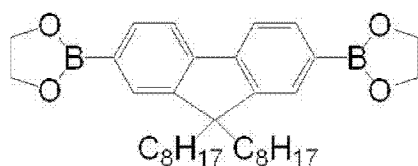
[0188] - 分子量的测定方法 -

[0189] 实施例中数均分子量 (Mn) 以及重均分子量 (Mw) 是利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 按聚苯乙烯换算的值。具体来说,利用 GPC (东曹制、商品名: HLC-8220GPC), 使用串联了 TSKgel SuperHM-H (东曹制) 3 根的柱子, 使四氢呋喃作为洗脱溶剂以 0.5mL/ 分钟的流速流过, 在 40℃ 进行测定。检测器使用了差示折射率检测器。

[0190] <合成例 1> (高分子化合物 1 的合成)

[0191] 在 500ml 的 4 口烧瓶中取入三辛酰基甲基氯化铵 (Triscaprylylmethylammonium chloride、商品名: Aliquat336) 1.72g、下式:

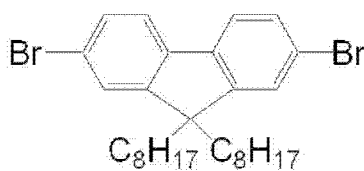
[0192]



化合物A

[0193] 表示的化合物 A 6.2171g、下式:

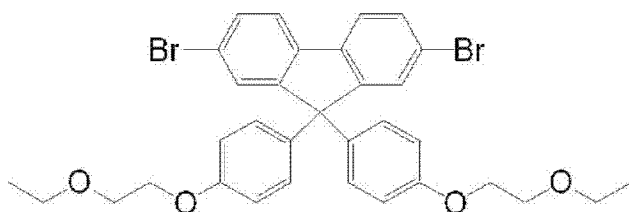
[0194]



化合物B

[0195] 表示的化合物 B 0.5085g、下式：

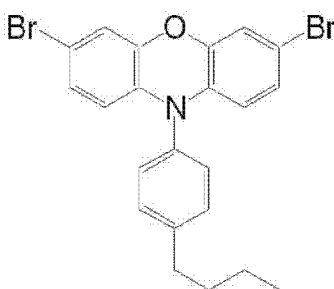
[0196]



化合物C

[0197] 表示的化合物 C 6.2225g、和下式：

[0198]



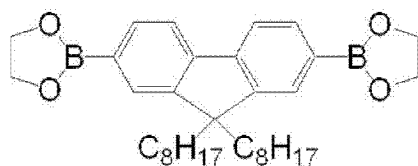
化合物D

[0199] 表示的化合物 D 0.5487g,进行了氮置换。加入甲苯 100ml,并加入双(三苯基膦)二氯化钯(II)7.6mg、碳酸钠水溶液 24ml,在回流下搅拌 3 小时后加入苯基硼酸 0.40g,搅拌一夜。加入 N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液,进一步在回流下搅拌 3 小时。将得到的反应液分层,用乙酸水溶液和水洗涤有机相之后,滴加到甲醇中,结果产生了沉淀。将得到的沉淀过滤、减压干燥之后,使之溶解于甲苯中,通入硅胶-氧化铝柱中,用甲苯洗涤。将得到的甲苯溶液滴加到甲醇中,结果产生了沉淀。将得到的沉淀过滤、减压干燥,溶解于甲苯,滴加到甲醇,生成了沉淀。将得到的沉淀过滤、减压干燥,得到 7.72g 的高分子化合物 1(共轭系高分子)。高分子化合物 1 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 M_n 是 1.2×10^5 ,聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 是 2.9×10^5 。

[0200] <合成例 2>(高分子化合物 2 的合成)

[0201] 5L 可分离式烧瓶中取入三辛酰基甲基氯化铵”(Triscaprylylmethylammoniumchloride、商品名:Aliquat336)40.18g、下式：

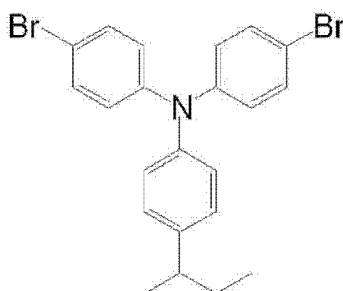
[0202]



化合物A

[0203] 表示的化合物 A 234.06g、下式：

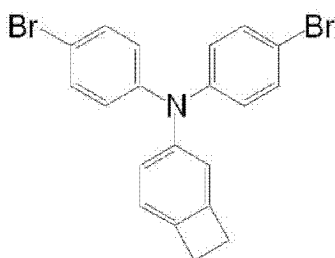
[0204]



化合物E

[0205] 表示的化合物 E 172.06g、和下式：

[0206]



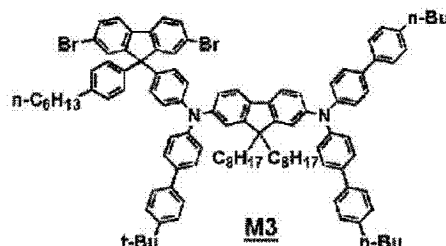
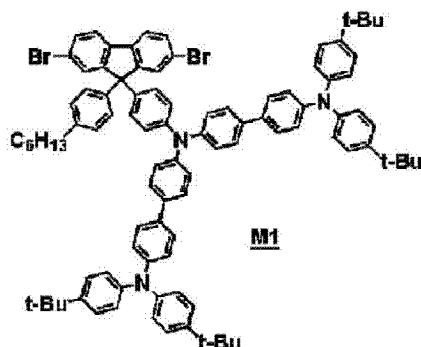
化合物F

[0207] 表示的化合物 F 28.5528g, 进行氮置换。加入进行了氩气鼓泡的甲苯 2620g, 边搅拌, 边进一步鼓泡 30 分钟。加入乙酸钡 99.1mg、三(邻甲苯基)膦 937.0mg, 用 158g 的甲苯冲洗, 加热到 95℃。滴加 17.5 重量%碳酸钠水溶液 855g 之后, 浴温升温到 110℃, 搅拌 9.5 小时, 然后在其中加入将苯基硼酸 5.39g 溶解于甲苯 96ml 得到的溶液, 搅拌 14 个小时。加入 200ml 的甲苯, 将反应液分层, 将有机相用 3 重量%乙酸水溶液 850ml 洗涤 2 次, 进而加入 850ml 的水和 N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠 19.89g, 搅拌 4 小时。分层之后, 通入硅胶-氧化铝柱, 用甲苯洗涤。将得到的甲苯溶液滴加到甲醇 50L 中, 结果生成了沉淀。将得到的沉淀用甲醇洗涤。减压干燥后溶解于 11L 的甲苯中, 将得到的甲苯溶液滴加到甲醇 50L 中, 结果生成了沉淀。将得到的沉淀过滤、减压干燥, 得到了 278.39g 的高分子化合物 2。高分子化合物 2 的苯乙烯换算的数均分子量 M_n 是 7.7×10^4 , 聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 是 3.8×10^5 。

[0208] 上述化合物 A ~ F 可以利用例如 W02005/52027 中记载的方法来合成。

[0209] 关于下述单体化合物 M1、M3、以及以下所示的合成例 3 的高分子化合物 P9, 可以利用例如日本特开 2009-149850 号公报中记载的方法来合成。

[0210]



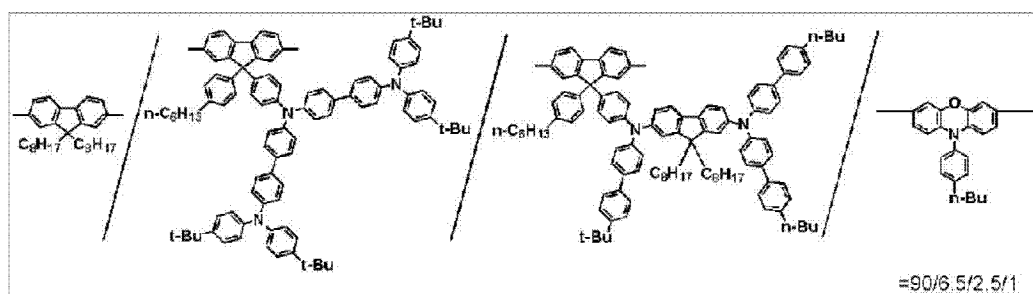
[0211] <合成例 3>(高分子化合物 P9 的合成)

[0212] 将 2,7-双(1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴 (1.0675g、2.012mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴 (0.8873g、1.618mmol)、化合物 M1 (0.3782g、0.263mmol)、化合物 M3 (0.1622g、0.101mmol)、N-(4-正丁基苯基)-3,7-二溴吩噻嗪 (化合物 D) (0.0191g、0.040mmol) 和三辛基甲基氯化铵 (AldRich 社製、商品名:Aliquat336) (0.26g、0.65mmol), 在氩气氛下溶解于甲苯 (20ml) 中。溶液中鼓泡氩气之后,升温到 80℃,然后加入二氯双三苯基膦钯 (2.8mg、4.0 μmol) 和 17.5 重量%碳酸钠水溶液 (5.5ml、9.1mmol),在回流下反应 7 个小时。先冷却之后加入苯基硼酸 (0.02g、0.2mmol) 和二氯双三苯基膦钯 (1.4mg、2.0 μmol),进一步在回流下反应 2 小时。加入甲苯 (20ml) 进行稀释之后,除去水层,加入 9 重量% N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液 (12ml),在 90℃ 搅拌 2 小时之后将有机层依次用离子交换水 (26ml) 洗涤 2 次,用 3 重量%乙酸水溶液 (26ml) 洗涤 2 次,用离子交换水 (26ml) 洗涤 2 次,接着滴加到甲醇 (300ml) 中,搅拌 30 分钟之后过滤出析出的聚合物,用甲醇 (60ml) 洗涤、减压干燥,得到了粗聚合物。

[0213] 将该粗聚合物溶解于甲苯 (80ml) 中,通入填充于柱中的氧化铝 (14g)、硅胶 (31g) 中,进一步通入甲苯 (50ml)。将得到的溶液滴加到甲醇 (300ml) 中,搅拌 30 分钟之后,滤出析出的聚合物,用甲醇 (60ml) 洗涤,减压干燥,得到了作为聚合物的高分子化合物 P9 (1.38g、收率 72%)。高分子化合物 P9 的聚苯乙烯换算的数均分子量 M_n 是 1.2×10^5 ,聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 是 3.3×10^5 ,玻璃化转变温度是 109℃,薄膜的荧光峰波长是 446nm 和 462nm。

[0214] 由加入的原料可以推测高分子化合物 P9 是以下述比例 (摩尔比) 来含有下述重复单元的高分子化合物。

[0215]



[0216] < 涂布溶液 A1 的制作 >

[0217] 将高分子化合物 1 以 1.0 重量%的浓度溶解于二甲苯中后,将该溶液用孔径 0.2 μm 的特氟龙(注册商标)滤色器进行过滤,制作了涂布溶液 A1。

[0218] < 涂布溶液 B 的制作 >

[0219] 将高分子化合物 2 以 0.5 重量%的浓度溶解于二甲苯中后,将该溶液用孔径 0.2 μm 的特氟龙(注册商标)滤色器进行过滤,制作了涂布溶液 B。

[0220] < 涂布溶液 A2 的制作 >

[0221] 将高分子化合物 1 以 1.0 重量%的浓度溶解于二甲苯中,进而作为富勒烯衍生物溶解 [6,6]-苯基 C61-丁酸甲酯 (PCBM) (アメリカンダイソー社製 ADS61BFB) { 高分子化合物 1 : PCBM = 100 : 0.2 (重量比) }, 然后将该溶液用孔径 0.2 μm 的特氟隆(注册商标)滤色器进行过滤,制作了涂布溶液 A2。

[0222] < 涂布溶液 A3 的制作 >

[0223] 将高分子化合物 1 以 1.0 重量%的浓度溶解于二甲苯中,进而作为富勒烯衍生物溶解 [6,6]-苯基 C61-丁酸甲酯 (PCBM) (アメリカンダイソー社製 ADS61BFB) { 高分子化合物 1 : PCBM = 100 : 0.1 (重量比) }, 然后将该溶液用孔径 0.2 μm 的特氟隆(注册商标)滤色器进行过滤,制作了涂布溶液 A3。

[0224] < 涂布溶液 A4 的制作 >

[0225] 将高分子化合物 1 以 1.0 重量%的浓度溶解于二甲苯中,进而作为富勒烯衍生物溶解 [6,6]-苯基 C61-丁酸甲酯 (PCBM) (アメリカンダイソー社製 ADS61BFB) { 高分子化合物 1 : PCBM = 100 : 0.01 (重量比) }, 然后将该溶液用孔径 0.2 μm 的特氟隆(注册商标)滤色器进行过滤,制作了涂布溶液 A4。

[0226] < 涂布溶液 A5 的制作 >

[0227] 将高分子化合物 P9 以 1.0 重量%的浓度溶解于二甲苯中后,将该溶液用孔径 0.2 μm 的特氟龙(注册商标)滤色器进行过滤,制作了涂布溶液 A5。

[0228] < 涂布溶液 A6 的制作 >

[0229] 将高分子化合物 P9 以 1.0 重量%的浓度溶解于二甲苯中,进而作为富勒烯衍生物溶解 [6,6]-苯基 C61-丁酸甲酯 (PCBM) (アメリカンダイソー社製 ADS61BFB) { 高分子化合物 1 : PCBM = 100 : 0.1 (重量比) }, 然后将该溶液用孔径 0.2 μm 的特氟隆(注册商标)滤色器进行过滤,制作了涂布溶液 A6。

[0230] (有机 EL 元件的制作、评价)

[0231] < 实施例 1 >

[0232] 在通过溅射法在表面形成有作为阳极的 ITO 膜(膜厚:150nm)的玻璃基板上,旋涂空穴注入层形成用溶液(PlextRonics 社製、商品名:HIL764),进一步,将其在大气中,热

板上用 170℃干燥 15 分钟,形成了空穴注入层(膜厚:50nm)。接着,在空穴注入层上旋涂涂布溶液 B,在手套箱中氮气气氛下用 180℃烘烤 60 分钟,由此形成了空穴输送层(膜厚:20nm)。进而在空穴输送层上旋涂所述涂布溶液 A2,形成了发光层。在发光层的形成中将其膜厚调节为 80nm。

[0233] 然后在氮气气氛下用 130℃的手套箱中烘烤 10 分钟,进而以 4nm 的厚度蒸镀 NaF,接着以 100nm 的厚度蒸镀 Al,形成了阴极。

[0234] 蒸镀时的真空度是 $1 \times 10^{-4} \text{Pa} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的范围。元件的形状是 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的正方形。将得到的原件以初期亮度 5000cd/m^2 恒电流驱动,进行了寿命试验。测定了初期亮度降低至 4000cd/m^2 (初期亮度的 80%) 的时间(将该时间称为 LT80)。测定了亮度为 100cd/m^2 时的 EL 发光的色度,也即色度坐标 (C. I. E1931) 上的坐标值。将测定结果示于表 1 中。

[0235] < 实施例 2>

[0236] 除了代替涂布溶液 A2 而使用了涂布溶液 A3 之外,按照与实施例 1 相同的方法制作有机 EL 元件,测定了有机 EL 元件的 LT80 和色度。将测定结果示于表 1 中。

[0237] < 实施例 3>

[0238] 除了代替涂布溶液 A2 而使用了涂布溶液 A4 之外,按照与实施例 1 相同的方法制作有机 EL 元件,测定了有机 EL 元件的 LT80 和色度。将测定结果示于表 1 中。

[0239] < 实施例 4>

[0240] 除了代替涂布溶液 A2 而使用了涂布溶液 A6 之外,按照与实施例 1 相同的方法制作有机 EL 元件,测定了有机 EL 元件的 LT80 和色度。将测定结果示于表 1 中。

[0241] < 比较例 1>

[0242] 除了代替涂布溶液 A2 而使用了涂布溶液 A1 之外,按照与实施例 1 相同的方法制作有机 EL 元件,测定了有机 EL 元件的 LT80 和色度。将测定结果示于表 1 中。

[0243] < 比较例 2>

[0244] 除了代替涂布溶液 A2 而使用了涂布溶液 A5 之外,按照与实施例 1 相同的方法制作有机 EL 元件,测定了有机 EL 元件的 LT80 和色度。将测定结果示于表 1 中。

[0245] 表 1

[0246]

	发光层	LT80 (小时)	色度 色度坐标 (x, y)
实施例 1	高分子化合物 1/PCBM =100/0.2(重量比例)	12	0.14, 0.19
实施例 2	高分子化合物 1/PCBM =100/0.1(重量比例)	7	0.14, 0.20
实施例 3	高分子化合物 1/PCBM =100/0.01(重量比例)	0.75	0.15, 0.21
实施例 4	高分子化合物 P9/PCBM =100/0.1(重量比例)	3	0.14, 0.14
比较例 1	高分子化合物 1	0.6	0.16, 0.22
比较例 2	高分子化合物 P9	0.4	0.15, 0.17

[0247] 由表 1 可知,具备含有高分子发光体(高分子化合物 1)以及富勒烯和/或富勒烯的衍生物的发光层的有机 EL 元件,与具备仅由高分子发光体构成的发光层的有机 EL 元件

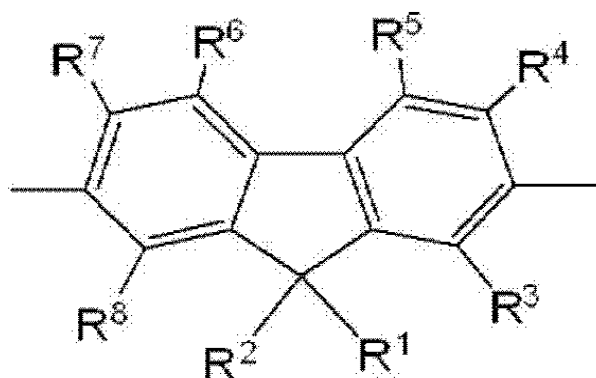
相比,初期亮度相同情况下的 LT80 寿命显著提高。因此可以确认,具备含有本发明的高分子发光体组合物的发光层的有机 EL 元件的元件寿命优异。通过形成含有具有以式 (4) 表示的取代基的高分子发光体的发光层,可以获得色纯度高的蓝色发光的有机 EL 元件。产业上的可利用性

[0248] 根据本发明,可以实现元件寿命得以改善的有机 EL 元件。

专利名称(译)	有机电致发光元件以及高分子发光体组合物		
公开(公告)号	CN102473852B	公开(公告)日	2015-08-19
申请号	CN201080031267.7	申请日	2010-07-12
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	上谷保则		
发明人	上谷保则		
IPC分类号	H01L51/50 C07C69/618 C08G61/10 C08K3/04 C08L65/00 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K19/32 C09K2211/1433 C09K11/06 C09K2019/0433 C08G2261/411 H01L51/006 B82Y10/00 C08G2261/3142 C08L65/00 H05B33/14 H01L51/0043 C08G2261/3162 C09K2211/1416 H01L51/0039 H01L51/0046		
审查员(译)	吴昊		
优先权	2010010742 2010-01-21 JP 2009165364 2009-07-14 JP		
其他公开文献	CN102473852A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光元件，其包括由阳极和阴极构成的一对电极和在这些电极之间设置的发光层，所述发光层中含有高分子发光体；和富勒烯和/或富勒烯的衍生物，所述高分子发光体具有选自由未取代或取代的茚二基和未取代或取代的苯并茚二基构成的一组中的1种以上的二基作为重复单元。



(1)