



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102349171 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 08

(21) 申请号 201080011172. 9

(72) 发明人 加藤刚

(22) 申请日 2010. 03. 01

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30) 优先权数据

11247

055466/2009 2009. 03. 09 JP

代理人 段承恩 田欣

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2011. 09. 09

H01L 51/50 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08F 212/02 (2006. 01)

PCT/JP2010/053262 2010. 03. 01

C08F 224/00 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C09K 11/06 (2006. 01)

W02010/103951 JA 2010. 09. 16

H05B 33/02 (2006. 01)

H05B 33/22 (2006. 01)

(71) 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

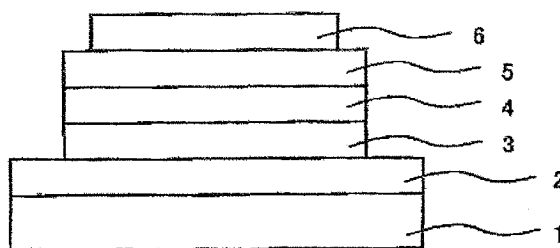
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称

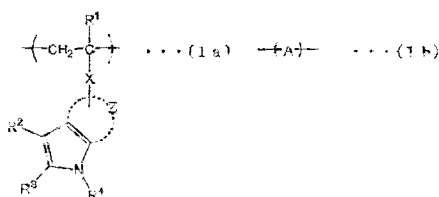
有机发光元件材料、以及有机发光元件和其
制造方法

(57) 摘要

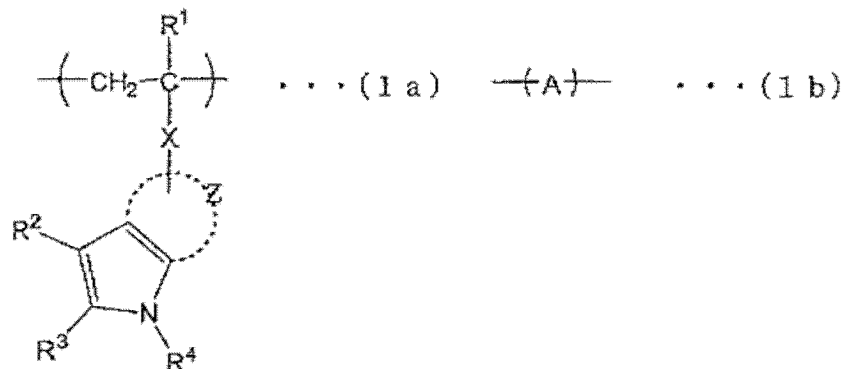
本发明的课题在于, 提供可以得到以高辉度发光、显示出较高的外部量子效率、并且耐久性优异的有机发光元件的有机发光元件材料。为此提供了一种有机发光元件材料, 其特征在于, 是含有 k 摩尔% 的下述通式 (1a) 所示的构成单元和 n 摩尔% 的下述通式 (1b) 所示的构成单元的高分子化合物 ($0 < k \leq 100, 0 \leq n < 100, k+n = 100$)。 (式 (1a) 中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或取代基, 也可以彼此结合形成环, R^4 表示氢原子、或取代或无取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基或氨磺酰基, Z 表示形成芳香环的原子团, X 表示 2 价连接基, 式 (1b) 中, A 表示由乙烯基单体衍生出的共聚单体



单元。)



1. 一种有机发光元件材料,其特征在于,是含有 k 摩尔%的下述通式 (1a) 所示的构成单元和 n 摩尔%的下述通式 (1b) 所示的构成单元的高分子化合物,其中, $0 < k \leq 100$, $0 \leq n < 100$, $k+n = 100$,



式 (1a) 中, R^1 表示氢原子或甲基,

R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或取代基,也可以彼此结合形成环,

R^4 表示氢原子,或者取代或无取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基或氨磺酰基,

Z 表示形成芳香环的原子团,

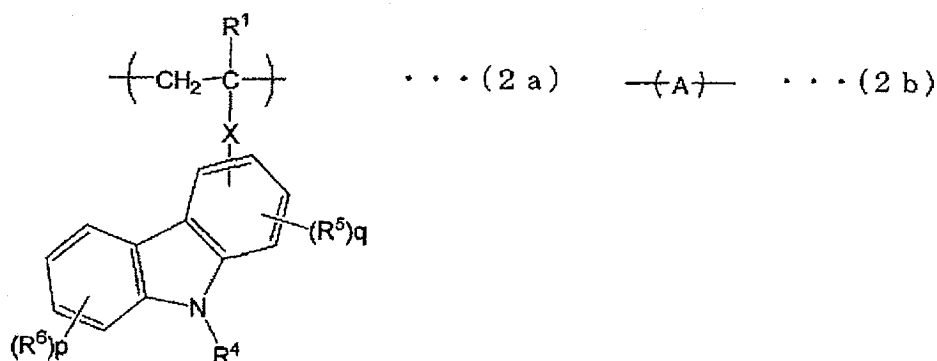
X 表示 2 价连接基,

式 (1b) 中, A 表示由乙烯基单体衍生出的共聚单体单元。

2. 如权利要求 1 所述的有机发光元件材料,其特征在于,上述通式 (1a) 中的上述 X 选自亚烷基、亚芳基和二价芳香族杂环基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的有机发光元件材料,其特征在于,由上述通式 (1a) 中的上述 Z 形成的芳香环是苯环。

4. 如权利要求 3 所述的有机发光元件材料,其特征在于,是含有 k 摩尔%下述通式 (2a) 所示的构成单元和 n 摩尔%下述通式 (2b) 所示的构成单元的高分子化合物,其中, $0 < k \leq 100$, $0 \leq n < 100$, $k+n = 100$,



式 (2a) 中, R^1 表示氢原子或甲基,

R^4 表示氢原子,或者取代或无取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基或氨磺酰基,

R^5 和 R^6 分别独立地表示取代基,

p 表示 0 ~ 4 的整数,

q 表示 0 ~ 3 的整数,

X 表示 2 价连接基，

式 (2b) 中，A 表示由乙烯基单体衍生出的共聚单体单元。

5. 一种有机发光元件，是在一对电极间具有有机层的有机发光元件，其特征在于，上述有机层中的至少一层含有权利要求 1～4 的任一项所述的有机发光元件材料。

6. 如权利要求 5 所述的有机发光元件，其特征在于，上述有机层中的至少一层含有能够由三线态激子发光的发光材料。

7. 一种有机发光元件，其特征在于，具有空穴注入电极层、电子注入电极层、和插在空穴注入电极层与电子注入电极层之间的电介质层，

还具有至少穿过这些电极层中的一层和上述电介质层并延伸的、带有内部凹坑表面的凹坑，上述内部凹坑表面具有空穴注入电极区域、电子注入电极区域和电介质区域，

还具有含有权利要求 1～4 的任一项所述的有机发光元件材料、并与上述内部凹坑表面的上述空穴注入电极区域和上述电子注入电极区域电接触的有机层。

8. 如权利要求 7 所述的有机发光元件，其特征在于，上述有机层含有能够由三线态激子发光的发光材料。

9. 一种有机发光元件的制造方法，是在一对电极间具有有机层的有机发光元件的制造方法，其特征在于，包括下述工序：在上述电极中的一者上形成含有权利要求 1～4 的任一项所述的有机发光元件材料的上述有机层的工序，以及，在上述有机层上形成另一上述电极的工序。

10. 如权利要求 9 所述的有机发光元件的制造方法，其特征在于，在形成上述有机层的工序中，在上述电极中的一者上涂布至少含有权利要求 1～4 的任一项所述的有机发光元件材料的液体，以形成上述有机层。

11. 一种有机发光元件的制造方法，其特征在于，包括下述工序：

形成具有空穴注入电极层、电子注入电极层、和插在空穴注入电极层和电子注入电极层之间的电介质层的叠层结构的工序，上述叠层结构还具有至少穿过这些电极层中的一层和所述电介质层并延伸的、带有内部凹坑表面的凹坑，上述内部凹坑表面具有空穴注入电极区域、电子注入电极区域和电介质区域；以及

以与上述内部凹坑表面的空穴注入电极区域和电子注入电极区域电接触的方式在上述内部凹坑表面上形成含有权利要求 1～4 的任一项所述的有机发光元件材料的有机层的工序。

12. 如权利要求 11 所述的有机发光元件的制造方法，上述有机层还含有能够由三线态激子发光的发光材料。

有机发光元件材料、以及有机发光元件和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光元件材料、以及使用它的有机发光元件和其制造方法。

背景技术

[0002] 现在人们对各种显示元件进行积极的研究开发。其中有机发光元件（下文中也称作“有机 EL 元件”。）由于可以在低电压下发出高辉度的光而受到人们关注，已知例如通过蒸镀有机化合物形成有机薄膜的有机发光元件（Applied Physics Letters, 51, 913 (1987)）。该有机发光元件具有电子传输材料和空穴传输材料叠层而成的结构，与过去的单层型元件相比，发光特性大幅提高。作为空穴传输材料使用了 TPD (N, N' - 二间甲苯基 -N, N' - 二苯基联苯胺)。以 TPD 为代表的三芳基胺衍生物是最有效的空穴传输材料之一。但由于三芳基胺衍生物结晶性高，所以使用它的有机发光元件在存储性方面存在问题。此外，虽然从制造工序的简化、加工性的改善、元件的大面积化等方面考虑，优选通过涂布法制造有机发光元件，但三芳基胺衍生物对有机溶剂的溶解度低，不适合涂布法。

[0003] 作为代替三芳基胺衍生物的空穴传输材料研究了咔唑衍生物等的含氮的杂环化合物。例如在应用物理学会有机分子・バイオエレクトロニクス分科会第 6 次讲习会予稿 (1997) 中，关于使用低分子咔唑衍生物、聚 N- 乙基咔唑衍生物作为空穴传输材料的技术，记载了大量研究例。但使用这种空穴传输材料的有机发光元件存在驱动电压高、发光效率不好的问题。

[0004] 在日本特开 2002-105445 号公报（专利文献 1）中作为有机发光元件材料记载了由咔唑衍生物等特定吡咯衍生物直接结合成主链的高分子化合物，但使用该材料的有机发光元件的耐久性、和辉度不足。

[0005] 专利文献 1：日本特开 2002-105445 号公报

发明内容

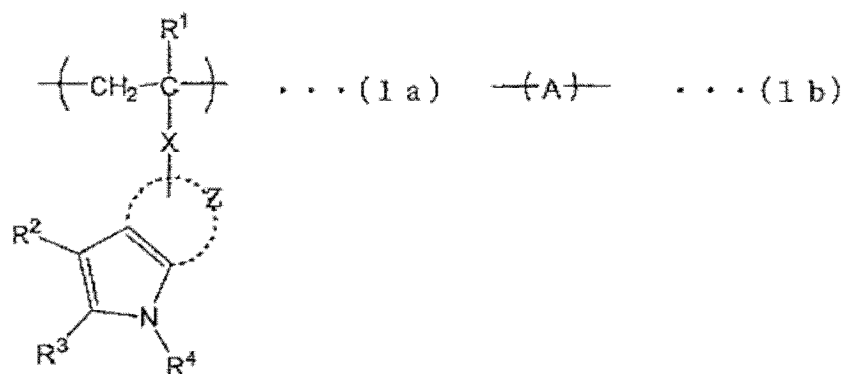
[0006] 本发明的目的是提供，可以得到以高辉度发光、显示出较高的外部量子效率、并且耐久性优异的有机发光元件的有机发光元件材料、以及使用该有机发光元件材料而成的有机发光元件和其制造方法。

[0007] 为了实现上述目的，本发明人进行了深入的研究，结果发现，有机层含有主链由特定的吡咯衍生物介由连接基结合而成的高分子化合物的有机发光元件，可以以高辉度发光，显示出较高的外部量子效率，并且耐久性优异，从而完成本发明。

[0008] 本发明涉及例如以下的方案 [1] ~ [12]。

[0009] [1]. 一种有机发光元件材料，其特征在于，是含有 k 摩尔% 的下述通式 (1a) 所示的构成单元和 n 摩尔% 的下述通式 (1b) 所示的构成单元的高分子化合物，其中， $0 < k \leq 100, 0 \leq n < 100, k+n = 100$,

[0010]



[0011] 式 (1a) 中, R^1 表示氢原子或甲基,

[0012] R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或取代基,也可以彼此结合形成环,

[0013] R^4 表示氢原子,或者取代或无取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基或氨磺酰基,

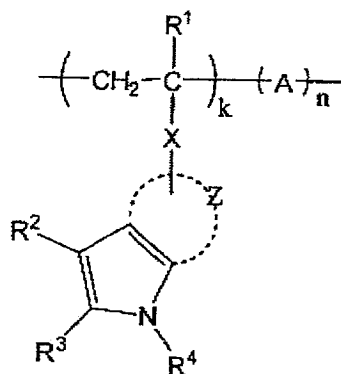
[0014] Z 表示形成芳香环的原子团,

[0015] X 表示 2 价连接基,

[0016] 式 (1b) 中, A 表示由乙烯基单体衍生出的共聚单体单元。

[0017] 此外,在本说明书中,该高分子化合物有时以式 (1) 表示。

[0018]



(1)

[0019] (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Z 、 X 、 A 、 k 和 n 含义同上。)

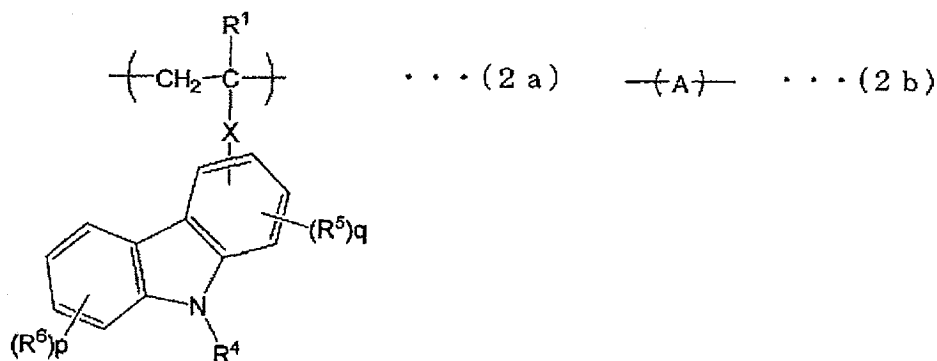
[0020] 但该式 (1) 的表示只是为了方便,该式 (1) 所示的高分子化合物并不限于含有由 k 摩尔%的上述通式 (1a) 所示的构成单元构成的链段和由 n 摩尔%的上述通式 (1b) 所示的构成单元构成的链段的嵌段共聚物。

[0021] [2]. 如上述 [1] 所述的有机发光元件材料,其特征在于,上述通式 (1a) 中的上述 X 选自亚烷基、亚芳基和二价芳香族杂环基。

[0022] [3]. 如上述 [1] 或 [2] 所述的有机发光元件材料,其特征在于,由上述通式 (1a) 中的上述 Z 形成的芳香环是苯环。

[0023] [4]. 如上述 [3] 所述的有机发光元件材料,其特征在于,是含有 k 摩尔%下述通式 (2a) 所示的构成单元和 n 摩尔%下述通式 (2b) 所示的构成单元的高分子化合物,其中,
 $0 < k \leq 100, 0 \leq n < 100, k+n = 100$,

[0024]



[0025] 式(2a)中, R^1 表示氢原子或甲基,

[0026] R^4 表示氢原子, 或者取代或无取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基或氨磺酰基,

[0027] R^5 和 R^6 分别独立地表示取代基,

[0028] p 表示 $0 \sim 4$ 的整数,

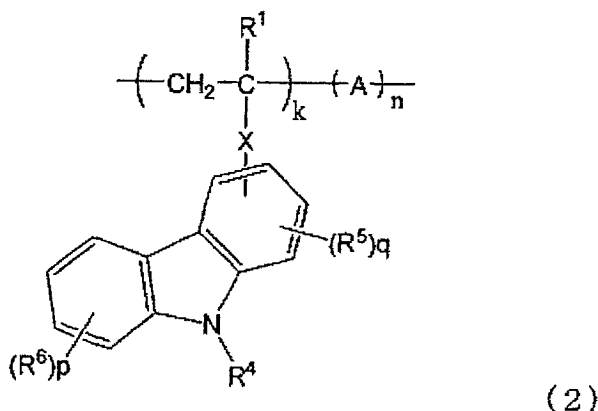
[0029] q 表示 $0 \sim 3$ 的整数,

[0030] X 表示 2 价连接基,

[0031] 式(2b)中,A表示由乙烯基单体衍生出的共聚单体单元。

[0032] 此外,在本说明书中,该高分子化合物有时以式(2)表示。

[0033]



[0034] (R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 p 、 q 、 X 、 A 、 k 和 n 含义同上。)

[0035] 但该式 (2) 的表示只是为了方便, 该式 (2) 所示的高分子化合物并不限于含有由 k 摩尔%的上述通式 (2a) 所示的构成单元构成的链段和由 n 摩尔%的上述通式 (2b) 所示的构成单元构成的链段的嵌段共聚物。

[0036] [5]. 一种有机发光元件,是在一对电极间具有有机层的有机发光元件,其特征在于,上述有机层中的至少一层含有上述[1]~[4]的任一项所述的有机发光元件材料。

[0037] [6]. 如上述 [5] 所述的有机发光元件,其特征在於,上述有机层中的至少一层含有能够由三线态激子发光的发光材料。

[0038] [7]. 一种有机发光元件,其特征在于,具有空穴注入电极层、电子注入电极层、和插在空穴注入电极层与电子注入电极层之间的电介质层,

[0039] 还具有至少穿过这些电极层中的一层和上述电介质层并延伸的、带有内部凹坑表面的凹坑,上述内部凹坑表面具有空穴注入电极区域、电子注入电极区域和电介质区域,

[0040] 还具有含有上述 [1] ~ [4] 的任一项所述的有机发光元件材料、并与上述内部凹

坑表面的上述空穴注入电极区域和上述电子注入电极区域电接触的有机层。

[0041] [8]. 如上述 [7] 所述的有机发光元件,其特征在於,上述有机层含有能够由三线态激子发光的发光材料。

[0042] [9]. 一种有机发光元件的制造方法,是在一对电极间具有有机层的有机发光元件的制造方法,其特征在於,包括下述工序:在上述电极中的一者上形成含有上述 [1] ~ [4] 的任一项所述的有机发光元件材料的上述有机层的工序,以及,在上述有机层上形成另一上述电极的工序。

[0043] [10]. 如上述 [9] 所述的有机发光元件的制造方法,其特征在於,在形成上述有机层的工序中,在上述电极中的一者上涂布至少含有上述 [1] ~ [4] 的任一项所述的有机发光元件材料的液体,以形成上述有机层。

[0044] [11]. 一种有机发光元件的制造方法,其特征在於,包括下述工序:

[0045] 形成具有空穴注入电极层、电子注入电极层、和插在空穴注入电极层和电子注入电极层之间的电介质层的叠层结构的工序,上述叠层结构还具有至少穿过这些电极层中的一层和所述电介质层并延伸的、带有内部凹坑表面的凹坑,上述内部凹坑表面具有空穴注入电极区域、电子注入电极区域和电介质区域;以及

[0046] 以与所述内部凹坑表面的空穴注入电极区域和电子注入电极区域电接触的方式在所述内部凹坑表面上形成含有上述 [1] ~ [4] 的任一项所述的有机发光元件材料的有机层的工序。

[0047] [12]. 如上述 [11] 所述的有机发光元件的制造方法,上述有机层还含有能够由三线态激子发光的发光材料。

[0048] 含有本发明的有机发光元件材料的有机发光元件,以高辉度发光,显示出较高的外部量子效率,并且耐久性优异。

附图说明

[0049] 图 1 是本发明的有机发光元件的一形态的示意截面图。

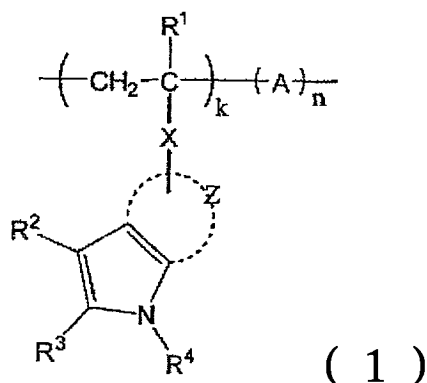
[0050] 图 2 是本发明的有机发光元件的一形态(具有凹坑的有机发光元件)的示意截面图。

具体实施方式

[0051] [1] 有机发光元件材料

[0052] 本发明的有机发光元件材料是下述通式 (1) 所示的高分子化合物。

[0053]



[0054] 通式 (1) 中, R^1 表示氢原子或甲基。此外, R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或取代基, R^2 和 R^3 也可以彼此结合形成环。

[0055] 在 R^2 和 R^3 是取代基时, 作为其具体例, 可以列举出,

[0056] 卤素原子 (可以列举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、

[0057] 氰基、

[0058] 磺基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、

[0059] 甲酰基、

[0060] 羧基、

[0061] 烷基 (优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15, 可以列举出例如甲基、叔丁基、环己基等。)、

[0062] 链烯基 (优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15, 可以列举出例如乙烯基、1- 丙烯基、1- 丁烯 -2- 基、环己烯 -1- 基等。)、

[0063] 炔基 (优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15, 可以列举出例如乙炔基、1- 丙炔基等。)、

[0064] 芳基 (优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15, 可以列举出例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基、茈基等。)、

[0065] 杂环基 (优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15, 优选具有 5 或 6 元环结构, 还可以与其它环缩合, 杂原子可以是氮原子、氧原子、硫原子等, 可以列举出例如吡啶基、哌啶基、**噁**唑基、**噁**二唑基、四氢呋喃基、噻吩基等。)、

[0066] 伯~叔氨基 (优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 16, 可以是氨基、一烷基氨基、一芳基氨基、二烷基氨基、二芳基氨基、烷基芳基氨基、一杂环氨基、双杂环氨基等, 优选为叔氨基, 可以列举出例如二甲基氨基、二苯基氨基、苯基萘基氨基等。)、

[0067] 亚氨基 (优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15, 可以是 $-\text{CR}^{11} = \text{NR}^{12}$ 或 $-\text{N} = \text{CR}^{13}\text{R}^{14}$ ($\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基或伯~叔氨基) 所示的基团。)、

[0068] 烷氧基 (优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15, 可以列举出例如甲氧基、乙氧基、环己基氧基等。)、

[0069] 芳氧基 (优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15, 可以列举出例如苯氧基、1- 萘氧基、4- 苯基苯氧基等。)、

[0070] 烷硫基 (优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15, 可以列举出例如甲基硫基、乙基硫基、环己基硫基等。)、

[0071] 芳硫基（优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15，可以列举出例如苯基硫基、甲苯基硫基等。）、

[0072] 碳酰胺基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如乙酰胺基、苯甲酰胺基、N- 甲基苯甲酰胺基等。）、

[0073] 磺酰胺基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如甲磺酰胺基、苯磺酰胺基、对甲苯磺酰胺基等。）、

[0074] 氨基甲酰基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如无取代氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、苯基氨基甲酰基、二苯基氨基甲酰基、二辛基氨基甲酰基等。）、

[0075] 氨磺酰基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如无取代氨磺酰基、甲基氨磺酰基、二甲基氨磺酰基、苯基氨磺酰基、二苯基氨磺酰基、二辛基氨磺酰基等。）、

[0076] 烷基羰基（优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15，可以列举出例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、月桂酰基等。）、

[0077] 芳基羰基（优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15，可以列举出例如苯甲酰基、萘甲酰基等。）、

[0078] 烷基磺酰基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如甲磺酰基、乙磺酰基等。）、

[0079] 芳基磺酰基（优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15，可以列举出例如苯磺酰基、对甲苯磺酰基、1- 萘磺酰基等。）、

[0080] 烷氧基羰基（优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15，可以列举出例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丁氧基羰基等。）、

[0081] 芳氧基羰基（优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15，可以列举出例如苯氧基羰基、1- 萘氧基羰基等。）、

[0082] 烷基羰基氧基（优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15，可以列举出例如乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基等。）、

[0083] 芳基羰基氧基（优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15，可以列举出例如苯甲酰基氧基、1- 萘甲酰基氧基等。）、

[0084] 氨基甲酸酯基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如甲氧基碳酰胺基、苯氧基碳酰胺基、甲基氨基碳酰胺基等。）、

[0085] 酰脲基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如甲基氨基碳酰胺基、二甲基氨基碳酰胺基、二苯基氨基碳酰胺基等。）、

[0086] 碳酸酯基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如甲氧基羰基氧基、苯氧基羰基氧基等。）、

[0087] 甲硅烷基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如三甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基等。）等。

[0088] 其中，作为 R^2 和 R^3 分别优选烷基。或优选 R^2 和 R^3 结合成芳香环。

[0089] 通式 (1) 中， R^4 表示氢原子、或取代或无取代的

[0090] 烷基（优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15，可以列举出例如甲基、

叔丁基、环己基等。)、

[0091] 链烯基(优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15,可以列举出例如乙烯基、1-丙烯基、1-丁烯-2-基、环己烯-1-基等。)、

[0092] 炔基(优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15,可以列举出例如乙炔基、1-丙炔基等。)、

[0093] 芳基(优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15,可以列举出例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基、茈基等。)、

[0094] 杂环基(优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15,优选具有 5 或 6 元环结构,还可以与其它环缩合,杂原子可以是氮原子、氧原子、硫原子等,可以列举出例如吡啶基、哌啶基、噁唑基、噁二唑基、四氢呋喃基、噻吩基等。)、

[0095] 烷基羰基(优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15,可以列举出例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、月桂酰基等。)、

[0096] 芳基羰基(优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15,可以列举出例如苯甲酰基、萘甲酰基等。)、

[0097] 烷基磺酰基(优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15,可以列举出例如甲磺酰基、乙磺酰基等。)、

[0098] 芳基磺酰基(优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15,可以列举出例如苯磺酰基、对甲苯磺酰基、1-萘磺酰基等。)、

[0099] 烷氧基羰基(优选为碳原子数 2 ~ 30、更优选为碳原子数 2 ~ 15,可以列举出例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丁氧基羰基等。)、

[0100] 芳氧基羰基(优选为碳原子数 6 ~ 30、更优选为碳原子数 6 ~ 15,可以列举出例如苯氧基羰基、1-萘氧基羰基等。)、

[0101] 氨基甲酰基(优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15,可以列举出例如无取代氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、苯基氨基甲酰基、二苯基氨基甲酰基、二辛基氨基甲酰基等。)或

[0102] 氨磺酰基(优选为碳原子数 1 ~ 30、更优选为碳原子数 1 ~ 15,可以列举出例如无取代氨磺酰基、甲基氨磺酰基、二甲基氨磺酰基、苯基氨磺酰基、二苯基氨磺酰基、二辛基氨磺酰基等。)、

[0103] 通式(1)中,Z表示形成芳香环的原子团。Z形成的芳香环可以含有杂原子。作为Z形成的芳香环,优选苯环、萘环、蒽环、吡啶环或哌嗪环,更优选苯环。

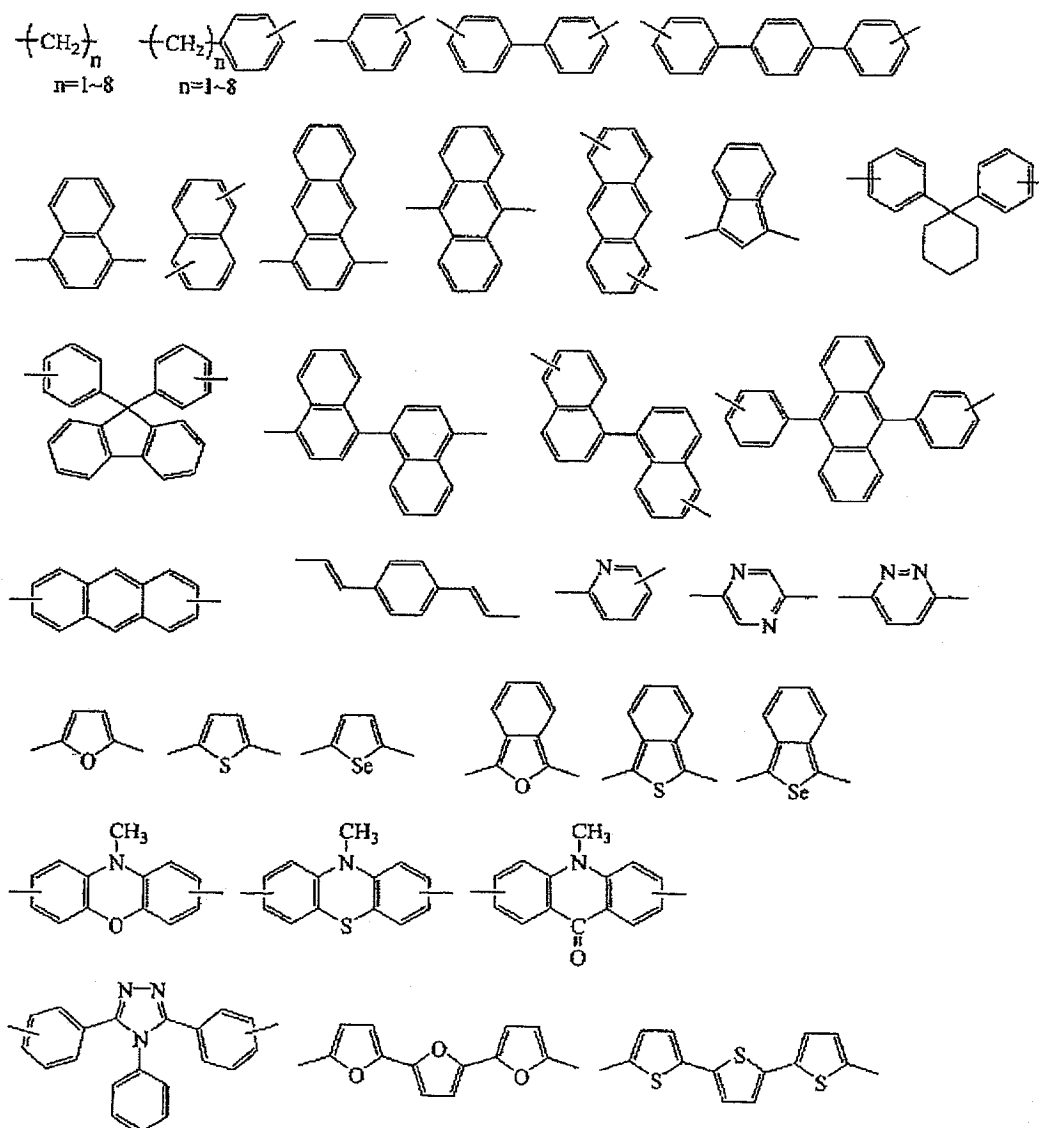
[0104] R^2 和 R^3 、以及Z还可以具有取代基。作为该取代基的具体例,可以列举出上述的、 R^2 和 R^3 的具体例。

[0105] 通式(1)中,X表示2价连接基。通过X的存在,可以使高分子主链和特定的吡咯衍生物结构之间保持适度距离,所以有机层含有式(1)所示的高分子化合物的有机发光元件的最高辉度和外部量子效率高,耐久性优异。

[0106] X优选为亚烷基、亚芳基或二价芳香族杂环基,进而优选为亚芳基。X为这些基团时,与X是其它2价基(例如-COO-、-CONH-)的情况相比,有机层含有式(1)所示的高分子化合物的有机发光元件的耐久性进一步提高。

[0107] 作为X所示的连接基的具体例,可以列举出例如以下的基团。

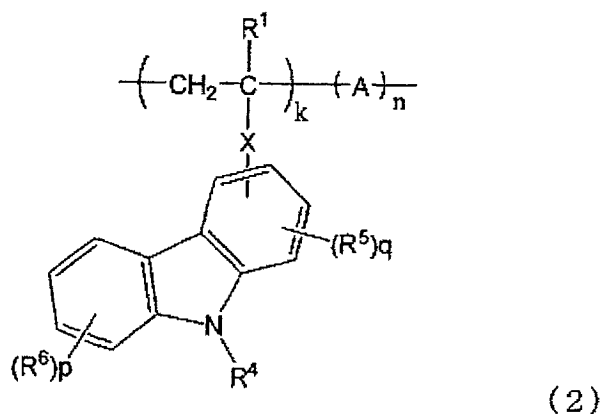
[0108]



[0109] 通式 (1) 中, A 表示由乙烯基单体衍生出的共聚单体单元。此外, k (摩尔%) 表示满足 $0 < k \leq 100$ 、优选 $10 \leq k \leq 100$ 、进一步优选 $30 \leq k \leq 100$ 的数, n (摩尔%) 表示满足 $0 \leq n < 100$ 、优选为 $0 \leq n \leq 90$ 、进一步优选为 $0 \leq n \leq 70$ 的数, k 和 n 之和为 100。即, 作为通式 (1) 所示高分子化合物的本发明的有机发光元件材料, 可以是具有 A 所示的由乙烯基单体衍生出的共聚单体单元的共聚物, 也可以是不具有该单体单元的均聚物。该共聚物可以是无规共聚物, 也可以是嵌段共聚物。作为衍生出 A 所示的共聚单体单元的乙烯基单体, 可以使用各种乙烯基单体。该单体既可以单独使用, 也可以多种并用。作为其具体例, 可以列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁二烯、乙酸乙烯基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、以及在这些单体上连接各种官能团而成的单体等。

[0110] 通式 (1) 所示的高分子化合物中, 非常优选吡咯环、 R^2 、 R^3 和 Z 形成呋唑环。即, 作为本发明的有机发光元件材料的高分子化合物优选如下述通式 (2) 所示:

[0111]

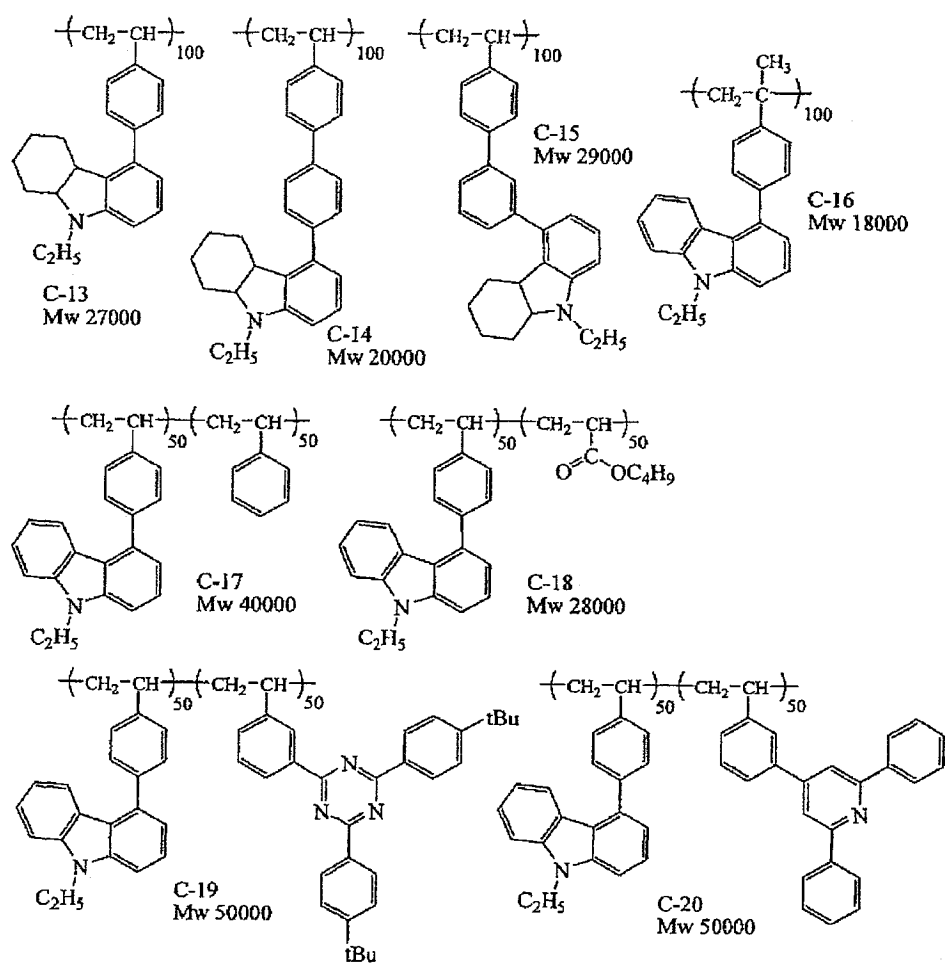


[0112] 通式 (2) 中的 R^1 、 R^4 、X、A、k 和 n 分别与上述通式 (1) 中的含义相同, 优选形态也相同。 R^5 和 R^6 分别独立地表示取代基, 作为其例, 可以列举出与上述 R^2 、 R^3 和 Z 所具有的取代基的例子同样的例子。此外, p 表示 0 ~ 4 的整数, q 表示 0 ~ 3 的整数。

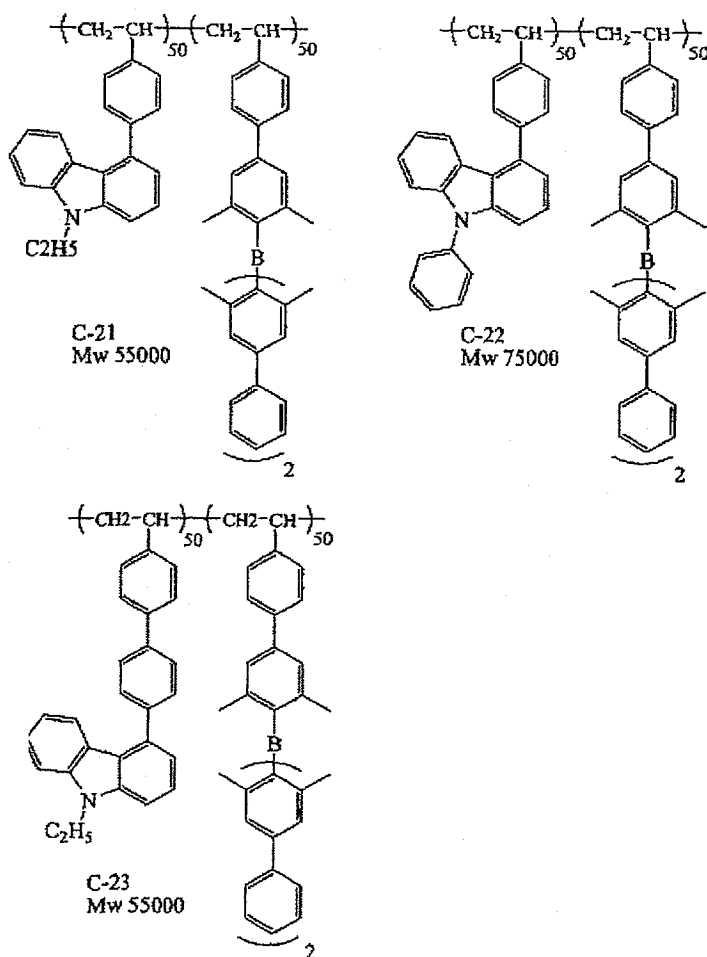
[0113] 作为本发明的有机发光元件材料的高分子化合物, 可以通过一般的自由基聚合法或离子聚合法使能够衍生出上述高分子化合物中的各构成单元的乙烯基单体聚合, 从而得到。其中优选使用自由基聚合法和阳离子聚合法。这些聚合法在《高分子合成的实验法》大津・木下共著, 化学同人刊 (1972) 中有详细记载。构成本发明的有机发光元件材料的高分子化合物的重均分子量 (Mw) 通常为 1,000 ~ 10,000,000, 优选为 2,000 ~ 1,000,000, 特别优选为 5,000 ~ 500,000。

[0114] 本发明的有机发光元件材料可以作为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料和电子注入材料的任一种使用, 但优选作为空穴注入材料、空穴传输材料或发光材料使用。本发明的有机发光元件材料既可以单独使用, 也可以与其它有机材料、无机材料并用。并用的有机材料可以是低分子有机材料, 也可以是高分子有机材料。作为该低分子有机材料可以列举出, TPD(N,N'-二甲基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)、 α -NPD(4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯)、m-MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺)等的三苯基胺衍生物、N-苯基咪唑、4,4'-咪唑基联苯等咪唑衍生物、三(三甲苯基)硼烷等三苯基硼烷衍生物等, 作为该高分子有机材料可以列举出, 在上述三苯基胺衍生物中导入聚合官能基并聚合而成的高分子化合物、聚对苯乙烯撑、聚二烷基茆等的发光性高分子化合物等, 作为该无机材料, 可以列举出 p 型-Si、p 型-SiC 等。此外, 还可以与其它高分子有机材料叠层涂布使用。进而还可以与低分子化合物混合或叠层使用。这种情况下, 低分子化合物既可以与聚合物粘合剂混合在一起涂布, 也可以通过真空蒸镀、溅射等方法叠层。下面将示出作为本发明的有机发光元件材料的高分子化合物的具体例。

[0115]



[0117]



[0118] [2] 有机发光元件

[0119] 作为本发明的有机发光元件,可以列举出图 1 所示的在一对电极(阳极 2 和阴极 6)间具有有机层的有机发光元件。有机层由发光层 4 构成、或由含有发光层 4 的多层有机化合物薄膜层构成。有机层的至少一层含有前述本发明的有机发光元件材料。

[0120] 此外,作为本发明的有机发光元件,可以列举出国际公开 No01/06577 号小册子中记载的有机发光元件,即是,如图 2 所示的具有空穴注入电极层 36、电子注入电极层 40、和插在空穴注入电极层 36 和电子注入电极层 40 之间的电介质层 38 的有机发光元件,其还具有至少穿过这些电极层中的一层和该电介质层 38 并延伸的、带有内部凹坑表面的凹坑 34,该内部凹坑表面具有空穴注入电极区域 42、电子注入电极区域 46 和电介质区域 44,前述的含有本发明的有机发光元件材料的有机层 50 与该内部凹坑表面的空穴注入电极区域 42 和电子注入电极区域 46 电接触(具有凹坑的有机发光元件)。

[0121] 上述有机发光元件的制造方法是在一对电极间具有有机层的有机发光元件的制造方法,包括在一上述电极上形成含有本发明的有机发光元件材料的上述有机层的工序、和在上述有机层上形成另一上述电极的工序。

[0122] 此外,后面的有机发光元件可以通过国际公开第 01/06577 号小册子中记载的制造方法制造,即通过包括以下工序的制造方法制造:

[0123] 形成具有空穴注入电极层 36、电子注入电极层 40、和插在空穴注入电极层 36 和电子注入电极层 40 之间的电介质层 38 的叠层结构的工序,上述叠层结构还具有至少穿过这些电极层中的一层和该电介质层 38 并延伸的、带有内部凹坑表面的凹坑 34,内部凹坑表面

具有空穴注入电极区域 42、电子注入电极区域 46 和电介质区域 44 ;以及

[0124] 以与该内部凹坑表面的空穴注入电极区域 42 和电子注入电极区域 46 电接触的方式在该内部凹坑表面上形成含有前述本发明的有机发光元件材料的有机层 50 的工序。

[0125] 作为含有本发明的有机发光元件材料的有机层的形成方法,可以列举出例如涂布法、喷墨法等的方法。

[0126] 有机层可以含有空穴注入层、电子注入层、保护层等,这些各层分别可以具有其它功能。如上所述,本发明的有机发光元件材料可以在这些层中的任一个中含有,优选在空穴注入层、空穴传输层或发光层中含有。优选有机层的至少一层通过涂布法形成。

[0127] 下面将举例针对各层来详细说明上述有机发光元件的情况。

[0128] (有机发光元件的构成)

[0129] 图 1 示出了本发明的有机发光元件的构成的一例,但本发明的有机发光元件的构成并不限于此。图 1 中,在设置在透明基板 1 上的阳极 2 和阴极 6 之间依次设置了空穴传输层 3、发光层 4 和电子传输层 5。该有机发光元件例如、还可以在阳极 2 和阴极 6 之间设置 (1) 空穴传输层 / 发光层、或者 (2) 发光层 / 电子传输层。此外,还可以设置仅一层下述层: (3) 含有空穴传输材料、发光材料和电子传输材料的层, (4) 含有空穴传输材料和发光材料的层, (5) 含有发光材料和电子传输材料的层, (6) 上述发光层中的任一层。进而也可以将发光层 2 层以上叠层在一起。此外,还可以在阳极 2 和发光层 4 之间设置电洞注入层,此外,还可以在发光层 4 和阴极 6 之间设置电子注入层。

[0130] (a) 阳极

[0131] 阳极用于向空穴注入层、空穴传输层、发光层等提供空穴。作为形成阳极的材料,可以使用金属、合金、金属氧化物、电传导性化合物、它们的混合物等,优选使用功函数为 4eV 以上的材料。作为具体例可以列举出金属 (金、银、铬、镍等)、导电性金属氧化物 (氧化锡、氧化锌、氧化铟、ITO (氧化铟锡) 等)、这些金属和导电性金属氧化物的混合物或叠层物、无机导电性物质 (碘化铜、硫化铜等)、有机导电性材料 (聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等) 和它们与 ITO 的叠层物等。阳极优选由导电性金属氧化物制成,从生产性、高导电性、透明性等方面考虑,特别优选 ITO。

[0132] 阳极的形成法可以按照使用材料来适当选择,例如在 ITO 的情况中,可以使用电子束法、溅射法、电阻加热蒸镀法、化学反应法 (溶胶-凝胶法等)、涂布氧化铟锡分散物等的方法。通过对阳极进行洗净等处理,可以降低有机发光元件的驱动电压,提高发光效率。例如在由 ITO 制成的阳极的情况中,UV- 臭氧处理、等离子体处理等是有效的。阳极的片电阻优选为几百 $\Omega / \square$ 以下。阳极的膜厚可以按照材料来适当选择,通常优选 10nm ~ 5 μ m,更优选 50nm ~ 1 μ m,特别优选 100nm ~ 500nm。

[0133] 阳极通常在钠钙玻璃、无碱玻璃、透明树脂等制成的基板上形成。在玻璃基板的情况中,为了降低从玻璃溶出的离子,优选使用无碱玻璃。在使用钠钙玻璃的情况中,优选预先对表面进行二氧化硅等的防护涂层 (barrier coat) 处理。基板的厚度只要足以保持机械强度即可,没有特殊限定,在玻璃基板的情况中,通常为 0.2mm 以上、优选为 0.7mm 以上。

[0134] (b) 阴极

[0135] 阴极用于向电子注入层、电子传输层、发光层等提供电子。作为阴极的材料可以使用金属、合金、金属卤化物、金属氧化物、电传导性化合物、它们的混合物等,可以考虑与发

光层等相邻层之间的附着性、电离势、稳定性等来选择。作为具体例可以列举出碱金属(Li、Na、K、Cs等)和其氟化物、碱土金属(Mg、Ca等)和其氟化物、金、银、铅、铝、钠钾合金、锂铝合金、镁银合金和它们的混合金属、稀土金属(钪、镱等)等。阴极优选由功函数为4eV以下的材料制成,更优选由铝、锂铝合金、镁银合金、或它们的混合金属制成。

[0136] 阴极既可以是由上述材料制成的单层结构,也可以是由含有由上述材料制成的层的叠层结构。阴极可以通过电子束法、溅射法、电阻加热蒸镀法、涂布法等形成。在蒸镀法的情况下,既可以蒸镀单独的材料,也可以将两种以上的材料同时蒸镀。在形成合金电极的情况下,可以同时蒸镀多种金属来形成,此外还可以蒸镀预先调制的合金。阴极的片电阻优选为几百 $\Omega/\square$ 以下。阴极的膜厚可以按照材料来适当选择,通常优选10nm $\sim$ 5 μ m,更优选50nm $\sim$ 1 μ m,特别优选100nm $\sim$ 1 μ m。

[0137] (c) 空穴注入层和空穴传输层

[0138] 作为在空穴注入层和空穴传输层中使用的材料,只要具有由阳极注入空穴的功能、传输空穴的功能和阻碍由阴极注入的电子的功能中的任一种功能即可。作为其具体例可以列举出,咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二甲川系化合物、卟啉系化合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基咪唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等的导电性高分子等。

[0139] 空穴注入层和空穴传输层可以由1种或2种以上的上述材料形成的单层结构,也可以是由相同组成或不同组成的多层构成的多层结构。作为空穴注入层和空穴传输层的形成方法,可以使用真空蒸镀法、LB法、喷墨法、将上述材料溶解或分散在溶剂中并涂布的方法(旋转涂布法、流延涂布法、浸渍涂布法等)等。涂布方法的情况下,可以将上述材料和树脂成分一起溶解或分散调制涂布液,作为该树脂成分可以使用聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酯、聚砜、聚苯醚、聚丁二烯、聚(N-乙烯基咪唑)、烃树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚酰胺、乙基纤维素、聚乙酸乙烯酯、ABS树脂、聚氨酯、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、硅树脂等。对空穴注入层和空穴传输层的膜厚没有特殊限定,通常优选1nm $\sim$ 5 μ m,更优选5nm $\sim$ 1 μ m,特别优选10nm $\sim$ 500nm。

[0140] (d) 发光层

[0141] 若对有机发光元件作用电场,则在发光层中由阳极、空穴注入层或空穴传输层注入的空穴、和由阴极、电子注入层或电子传输层注入的电子再次结合而发光。作为形成发光层的材料,优选使用上述本发明的有机发光元件材料,而且还可以使用苯并噁唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯乙烯基苯衍生物、聚苯衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、蔡二甲酰胺衍生物、香豆素衍生物、茈衍生物、紫环酮衍生物、噁二唑衍生物、坎利酮衍生物、哌嗪衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙烯基蒽衍生物、喹吖啶酮衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、苯乙烯基胺衍生物、芳香族二甲川化合物、金属配合物(8-羟基喹啉衍生物的金属配合物、稀土类配合物等)、高分子发光材料(聚噻吩、多聚苯、聚苯乙烯撑等)等。

[0142] 发光材料有由单线态激子发光的、由三线态激子发光的、以及由两者发光的,本发

明的有机发光元件可以使用这些中的任一种发光材料。当将本发明的有机发光元件材料用于发光层时,特别优选与可由三线态激子发光的发光材料组合使用,这样可以进一步发挥其效果。作为可由三线态激子发光的发光材料,已知有铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (铱(III)与2-苯基吡啶的三邻位金属配合物)。使用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的绿色发光元件达到8%的外部量子收率,超过了过去被认为是有机发光元件的极限的外部量子收率5% (Applied Physics Letters 75,4(1999))。对发光层的形成方法没有特殊限定,可以使用电阻加热蒸镀法、电子束法、溅射法、分子叠层法、涂布法(旋转涂布法、流延法、浸渍涂布法等)、LB法、喷墨法等,其中优选电阻加热蒸镀法和涂布法。对发光层的膜厚没有特殊限定,通常优选 $1\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$,更优选 $5\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$,特别优选 $10\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

[0143] (e) 电子注入层和电子传输层

[0144] 作为形成电子注入层和电子传输层的材料只要是具有由阴极注入电子的功能、传输电子的功能、以及阻碍由阳极注入的空穴的功能中的任一种功能就可。作为其具体例可以列举出,三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、茚酮衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯基苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺衍生物、茚叉基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘茚等的杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、金属配合物(8-羟基喹啉衍生物的金属配合物、金属酞菁、以苯并噁唑、苯并噻唑为配体的金属配合物等)等。

[0145] 电子注入层和电子传输层可以是由1种或2种以上的上述材料形成的单层结构,也可以是由相同组成或不同组成的多层构成的多层结构。作为电子注入层和电子传输层的形成方法,可以使用真空蒸镀法、LB法、喷墨法、将上述材料溶解或分散在溶剂中并涂布的方法(旋转涂布法、流延涂布法、浸渍涂布法等)等。涂布方法的情况中,还可以将上述材料和树脂成分一起溶解或分散来调制涂布液。作为该树脂成分可以使用与前述空穴注入层和空穴传输层的情况中同样的物质。对电子注入层和电子传输层的膜厚没有特殊限定,通常分别优选 $1\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$,更优选 $5\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$,特别优选 $10\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

[0146] (f) 保护层

[0147] 保护层具有抑制水分、氧气等促进元件劣化的物质进入元件内的功能。作为保护层的材料可以使用金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等)、金属氧化物(MgO 、 SiO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO 、 NiO 、 CaO 、 BaO 、 Fe_2O_3 、 Y_2O_3 、 TiO_2 等)、金属氟化物(MgF_2 、 LiF 、 AlF_3 、 CaF_2 等)、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚脲、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚二氯二氟乙烯、三氟氯乙烯和二氯二氟乙烯的共聚物、由含有四氟乙烯和至少一种共聚单体的单体混合物共聚而成的共聚物、在共聚主链中具有环状结构的含氟共聚物、吸水率1%以上的吸水性物质、吸水率0.1%以下的防湿性物质等。

[0148] 对保护层的形成方法没有特殊限定,适合使用真空蒸镀法、溅射法、反应性溅射法、MBE(分子束外延)法、团簇离子束法、离子镀膜法、等离子体聚合法(高频感应离子镀膜法)、等离子体CVD法、激光CVD法、热CVD法、气源CVD法、涂布法、喷墨法等。

[0149] [3] 用途

[0150] 本发明的有机发光元件优选作为用公知方法、以矩阵(matrix)方式或者片段(segment)方式形成的像素而用于图像显示装置。另外,上述有机发光元件也可以在不形成像素的情况下作为面发光光源理想使用。

[0151] 本发明的有机发光元件,具体来说可以理想地用于计算机、电视、便携终端、手机、

汽车导航仪、摄像机的取景器等显示器、背光源、电子照片、照明光源、记录光源、曝光光源、读取光源、标识、广告牌、室内装饰、光通信等。

[0152] 实施例

[0153] 以下,基于实施例进而具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

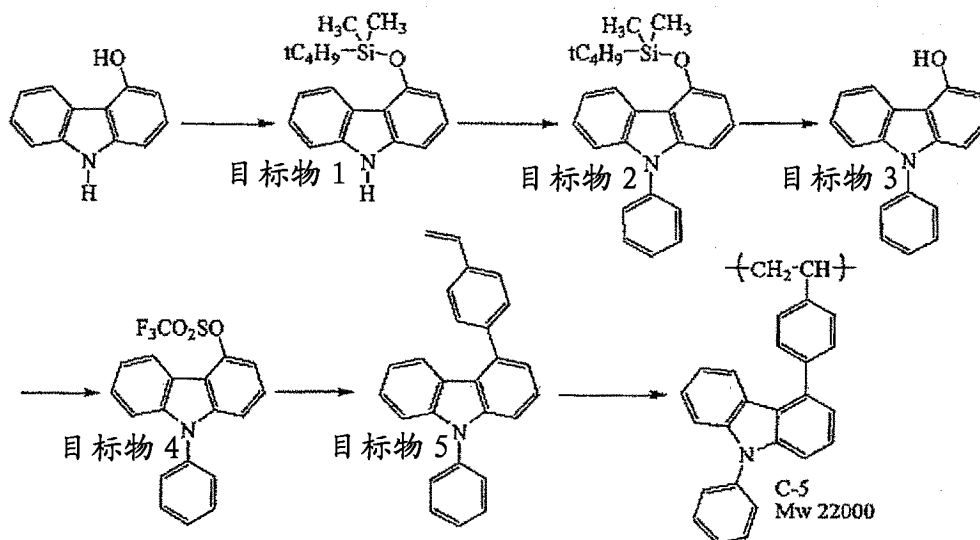
[0154] 1. 有机发光元件材料的合成

[0155] 下述表 1 中的“聚合物 C-1”是上述式 (C-1) 所示的高分子化合物,其它材料也同样。聚合物 C-24 ~ 27 的结构将在后面叙述。

[0156] 这些聚合物可以通过使原料单体用现有公知的方法聚合来制造。下面将以聚合物 C-5 的合成为例来详细说明制造方法。

[0157] < 聚合物 C-5 的合成 >

[0158]



[0159] (目标物 1 的合成)

[0160] 在安装有温度计和回流冷凝管的 500ml 三口烧瓶中加入 18.32g (0.1mol) 的 4-羟基咔唑、叔丁基二甲基氯硅烷 15.80g (0.105mol)、100ml 的二氯甲烷、10ml 的 N,N-二甲基甲酰胺,向其中通入氮气流,使用磁搅拌子搅拌内容物。向该混合物中慢慢加入咪唑 7.15g (0.105mol),然后室温搅拌 2 小时。搅拌后过滤反应混合物,将不溶物用二氯甲烷洗净。将滤液浓缩,加入乙酸乙酯 150mL 和水 100mL 进行分液操作,提取有机层并将其浓缩。将残渣用硅胶色谱柱(洗出溶剂:己烷/二氯甲烷=1/3)纯化而得到目标物 1。(25.2g)

[0161] (目标物 2 的合成)

[0162] 在安装有冷却管的 500mL 三口烧瓶中加入 25.2g (85mmol) 目标物 1、甲苯 200mL、碳酸钾 35.2g (255mmol)、碘苯 20.4g (100mmol),110℃ 下加热搅拌 30 分钟。向该混合物中加入乙酸钪 763mg (3.4mmol)、三叔丁基膦 2.0g (10mmol),在 110℃ 搅拌 6 小时。反应后过滤不溶物,向滤液中加入水 100mL,再进行分液操作,提取有机层并浓缩。将残渣用硅胶色谱柱(洗出溶剂:己烷/二氯甲烷=3/1)纯化而得到目标物 2。(23.8g)

[0163] (目标物 3 的合成)

[0164] 向 500mL 茄型烧瓶中加入 23.8g (64mmol) 目标物 2、四氢呋喃 200mL,室温搅拌。向该混合物中加入四丁基氟化铵水和物 40.32g (128mmol),室温搅拌 1 小时。反应后加入 5% 柠檬酸水溶液 200mL,用旋转蒸发仪蒸馏除去 THF。向残渣中加入乙酸乙酯,进行分液操作,

提取有机层并浓缩,从而得到目标物 3。(16.3g)

[0165] (目标物 4 的合成)

[0166] 向 300mL 茄型烧瓶中加入 16.3g(63mmol) 目标物 3、吡啶 100mL,冰冷下搅拌。向该混合物中加入三氟甲磺酸酐 19.8g(70mmol),在相同温度下搅拌 2 小时。将反应混合物倒入冰中,搅拌 10 分钟,然后加入乙酸乙酯,进行分液操作,提取有机层并浓缩。将残渣用硅胶色谱柱(洗出溶剂:己烷/二氯甲烷=3/1)纯化而得到目标物 4。(22.2g)

[0167] (目标物 5 的合成)

[0168] 在安装有温度计和回流冷凝管的 500mL 的三口烧瓶中加入 22.0g(56mmol) 目标物 4、对乙烯基苯基硼酸 9.62g(65mmol)、碳酸钾 23.2g(168mmol)、2,6-二叔丁基对甲酚 100mg、甲苯 100mL、水 60mL,氮气流下 110℃下搅拌 1 小时。向该反应混合物中加入四(三苯基膦)钯(0) 3.76g(3.25mmol),氮气流下 110℃搅拌 4 小时。反应后过滤不溶物,对滤液进行分液操作,提取有机层并浓缩。将残渣用硅胶色谱柱(洗出溶剂:己烷/二氯甲烷=2/1)纯化而得到目标物 5。(14.5g)

[0169] (聚合物 C-5 的合成)

[0170] 在安装有温度计和回流冷凝管的、通入干燥氮气流、干燥的 100mL 三口烧瓶中加入 2g 目标物 5 和 20mL 甲苯,用磁搅拌子搅拌使目标物 5 完全溶解,进而加入作为引发剂的 2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺) 20mg。向该混合物中鼓泡通入氮气,赶出溶解的氧气,然后在 110℃下回流搅拌 3 小时。接着将混合物滴加到 1L 的丙酮中,使固体析出,将其过滤,用丙酮洗净,然后在干燥器中真空干燥,从而得到 1.8g 的聚合物 C-5。所得的聚合物 C-5 的重均分子量(Mw)以聚苯乙烯换算为 20,000。需说明的是,重均分子量是使用凝胶渗透色谱测定的。

[0171] 2. 有机发光元件的制造和其评价

[0172] [实施例 1] 有机 EL 元件 1 的制作和其评价

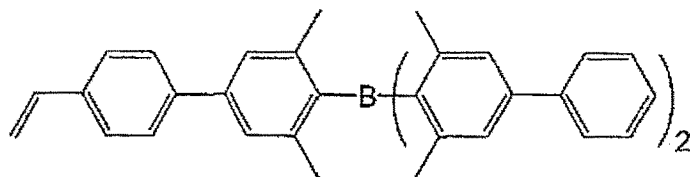
[0173] 使用带有 ITO 的基板(ニッポ电机、Nippo Electric Co., LTD.)来制作有机 EL 元件 1,所述带有 ITO 的基板是通过在 25mm×25mm 的玻璃基板的一面上形成条状作为阳极的宽 4mm 的 2 条 ITO(氧化铟锡)电极而成。

[0174] 先在上述带有 ITO 的基板的 ITO(阳极)上通过旋转涂布在转速 3,500rpm、涂布时间 40 秒钟的条件下涂布聚(3,4-乙撑二氧噻吩)·聚苯乙烯磺酸(バイエル社制、商品名“バイトロンプ”),然后在真空干燥器中减压下、60℃干燥 2 小时,形成阳极缓冲层。所得的阳极缓冲层的膜厚约为 50nm。

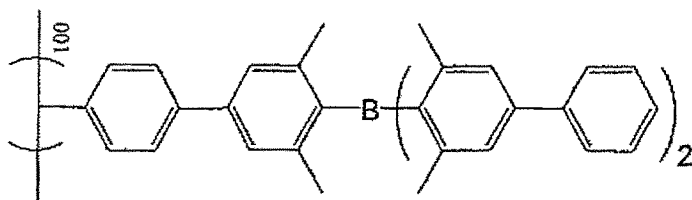
[0175] 接着调制用于形成含有发光性的化合物和载流子传输性的化合物的层的涂布溶液。将聚合物 C-1(45mg)、下述式(E-2)所示的化合物(45mg)和铱配合物 Ir(ppy)₃(铱(III)与 2-苯基吡啶的三邻位金属配合物)(10mg)溶解在甲苯(和光纯药工业制,特级)(2,910mg)中,用孔径 0.2 μm 的过滤器过滤所得的溶液,从而得到涂布溶液。接着通过旋转涂布法在转速 3,000rpm、涂布时间 30 秒的条件下在阳极缓冲层上涂布调制出的涂布溶液,室温(25℃)干燥 30 分钟,从而形成发光层。所得的发光层的膜厚约为 100nm。

[0176] 需说明的是,E-2 所示的化合物是通过将按照日本特开 2005-200638 记载的方法合成的下述式 E-1 所示的化合物以与聚合物 C-5 同样的方法聚合而成的。该聚合物 E-2 的重均分子量(Mw)以聚苯乙烯换算为 50,000。

[0177]



... (E-1)



... (E-2)

[0178] 接着,将形成了发光层的基板配置在蒸镀装置内,以 0.01nm/s 蒸镀速度蒸镀铯源成 2nm 的厚度(作为铯源使用サエスゲツターズ社制碱金属分散体),接着作为阴极以 1nm/s 蒸镀速度蒸镀铝成 250nm 的厚度。铯和铝的层以垂直于阳极的延续存在方向的方式形成 2 根宽 3mm 的条状,每一片玻璃基板上制作 4 个纵 4mm× 横 3mm 的有机 EL 元件 1。

[0179] 使用(株)アドバンテス社制可程式直流电压/电流源 TR6143 对上述有机 EL 元件 1 施加电压使其发光,使用(株)トプコン社制辉度计 BM-8 来测定其发光辉度。表 2 示出了结果所得的发光开始电压、最高辉度和 100cd/m² 点亮时的外部量子效率。需说明的是各值表示在 1 片基板上形成的 4 个有机 EL 元件 1 的平均值。

[0180] 此外,对有机 EL 元件 1 在下述条件下进行驱动寿命试验,评价耐久性。

[0181] 温度:室温

[0182] 驱动方式:直流驱动

[0183] 初期辉度:1000cd/m²

[0184] 在恒定电流下使有机 EL 元件 1 连续发光,测定其辉度变为 50%时的时间(辉度半衰时间),将该辉度半衰时间表示成以后述的比较例 1 中制作的有机 EL 元件的辉度半衰时间当作 1 时的相对时间。

[0185] [实施例 2~9] 有机 EL 元件 2~9 的制作和其评价

[0186] 除了使用表 1 中记载的有机发光元件材料和其它材料以外,以与实施例 1 同样的方式制作有机 EL 元件 2~9,并测定发光辉度。结果得到的发光开始电压、最高辉度和 100cd/m² 点亮时的外部量子效率、以及以与实施例 1 同样的方法进行驱动寿命试验的结果(耐久性)如表 2 所示。

[0187] [比较例 1~4] 有机 EL 元件 10~13 的制作和其评价

[0188] 除了使用表 1 中记载的有机发光元件材料和其它材料以外,以与实施例 1 同样的方式制作有机 EL 元件 10~13,并测定发光辉度。结果得到的发光开始电压、最高辉度和 100cd/m² 点亮时的外部量子效率、以及以与实施例 1 同样的方法进行驱动寿命试验的结果(耐久性)如表 2 所示。

[0189] [实施例 10] 有机 EL 元件 14 的制作和其评价

[0190] 以与国际公开第 01/06577 号小册子中记载的实施例 1 同样的方式制作具有深 0.2~0.4μm、直径 6μm 凹坑的基板。

[0191] 接着,除了使用表3中记载的有机发光元件材料和其它材料以外,以与实施例1同样的方式制作涂布溶液。接着在该基板的具有凹坑的面上以与实施例1同样的方式涂布调制出的涂布溶液并干燥,由此形成发光层(图2中的有机层50),制作有机EL元件14。

[0192] 对该有机EL元件14以与实施例1同样的方式测定发光辉度。结果得到的发光开始电压、最高辉度和100cd/m²点亮时的外部量子效率如表4所示。此外,除了将比较例5中制作的有机EL元件的辉度半衰时间当作1而不是将比较例1中制作的有机EL元件的辉度半衰时间当作1以外,以与实施例1同样的方式评价有机EL元件14的耐久性。

[0193] [实施例11~13]有机EL元件15~17的制作和其评价

[0194] 除了使用表3中记载的有机发光元件材料和其它材料以外,以与实施例10同样的方式制作有机EL元件15~17,并测定发光辉度。结果得到的发光开始电压、最高辉度和100cd/m²点亮时的外部量子效率以及用与实施例10同样的方法进行的驱动寿命试验的结果(耐久性)如表4所示。

[0195] [比较例5~8]有机EL元件18~21的制作和其评价

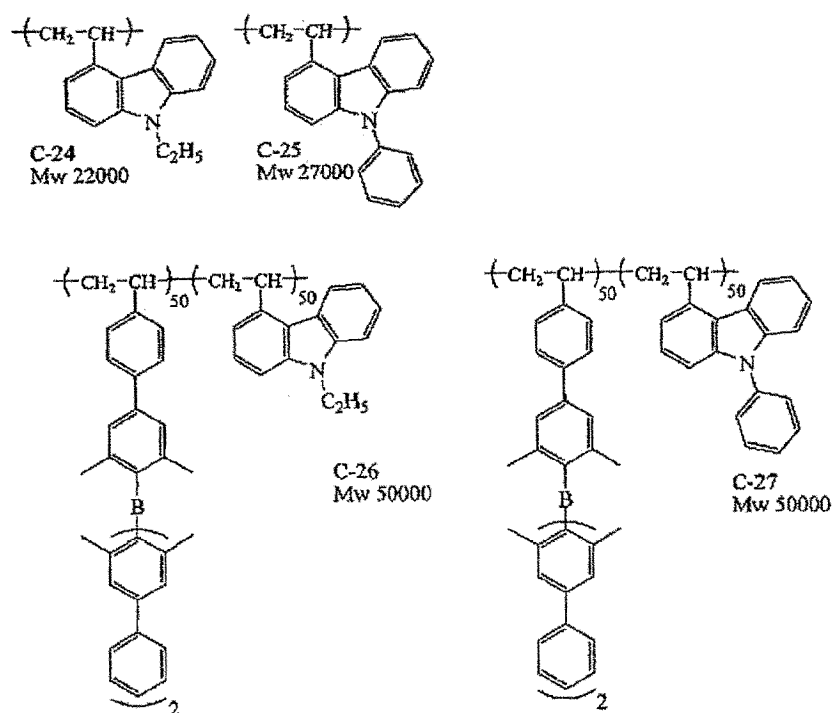
[0196] 除了使用表3中记载的有机发光元件材料和其它材料以外,以与实施例10同样的方式制作有机EL元件18~21,并测定发光辉度。结果得到的发光开始电压、最高辉度和100cd/m²点亮时的外部量子效率以及用与实施例10同样的方法进行的驱动寿命试验的结果(耐久性)如表4所示。

[0197] [表1]

[0198]

	有机EL元件	有机发光元件材料	其它材料
实施例1	1	聚合物C-1 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例2	2	聚合物C-5 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例3	3	聚合物C-9 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例4	4	聚合物C-3 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例5	5	聚合物C-13 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例6	6	聚合物C-17 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例7	7	聚合物C-21 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
实施例8	8	聚合物C-22 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
实施例9	9	聚合物C-23 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比较例1	10	聚合物C-24 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比较例2	11	聚合物C-25 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比较例3	12	聚合物C-26 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比较例4	13	聚合物C-27 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)

[0199]



[0200] [表 2]

	有机 EL 元件	发光开始电压 (V)	最高辉度 (cd/m ²)	外部量子效率 (%)	耐久性
实施例 1	1	2.8	64000	8.2	2.18
实施例 2	2	2.7	58000	7.2	2.00
实施例 3	3	2.8	71000	7.9	2.40
实施例 4	4	2.6	50000	6.1	2.20
实施例 5	5	2.7	79000	6.1	1.88
实施例 6	6	2.5	80000	6.6	3.60
实施例 7	7	2.4	99000	9.2	5.02
实施例 8	8	2.6	78000	8.5	4.55
实施例 9	9	2.5	89000	8.8	4.88
比较例 1	10	3.2	18000	3.9	1.00
比较例 2	11	3.4	21000	3.2	0.95
比较例 3	12	3.3	19000	3.7	1.30
比较例 4	13	3.3	20000	3.5	1.20

[0202] 由表 2 可知,与使用作为不具有连接基 X 的高分子化合物的有机发光元件材料而成的有机发光元件 10 ~ 13(比较例 1 ~ 4) 相比,使用本发明的有机发光元件材料而成的有机发光元件 1 ~ 9(实施例 1 ~ 9),最高辉度高,外部量子效率好。此外还清楚地知道,耐久性得到改善。

[0203] [表 3]

[0204]

	有机 EL 元件	有机发光元件材料	其它材料
实施例 10	14	聚合物 C-1 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例 11	15	聚合物 C-5 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
实施例 12	16	聚合物 C-21 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
实施例 13	17	聚合物 C-22 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比较例 5	18	聚合物 C-24 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比较例 6	19	聚合物 C-25 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比较例 7	20	聚合物 C-26 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比较例 8	21	聚合物 C-27 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)

[0205] [表 4]

[0206]

	有机 EL 元件	发光开始电压 (V)	最高辉度 (cd/m ²)	外部量子效率 (%)	耐久性
实施例 10	14	2.7	69000	12.2	2.88
实施例 11	15	2.7	68000	10.2	2.39
实施例 12	16	2.5	100000	13.2	4.99
实施例 13	17	2.7	98000	12.5	4.78
比较例 5	18	3.4	18000	4.6	1.00
比较例 6	19	3.5	21000	4.0	0.95
比较例 7	20	3.4	19000	4.6	1.30
比较例 8	21	3.6	20000	4.4	1.20

[0207] 由表 4 可知,与使用作为不具有连接基 X 的高分子化合物的有机发光元件材料而成的有机发光元件 18 ~ 21(比较例 5 ~ 8) 相比,使用本发明的有机发光元件材料而成的有机发光元件 14 ~ 17(实施例 10 ~ 13),最高辉度高,外部量子效率高。此外还清楚地知道,耐久性得到改善。

[0208] 附图标记说明

[0209] 1...基板

[0210] 2...阳极

[0211] 3...空穴传输层

[0212] 4...发光层

[0213] 5...电子传输层

[0214] 6...阴极

[0215] 30...有机发光元件

[0216] 32...基板

[0217] 34...凹坑

[0218] 36...空穴注入电极层

[0219] 38...电介质层

[0220] 40...电子注入电极层

[0221] 42...空穴注入电极区域

[0222] 44...电介质区域

- [0223] 46...电子注入电极区域
- [0224] 50...有机层
- [0225] 52...电源

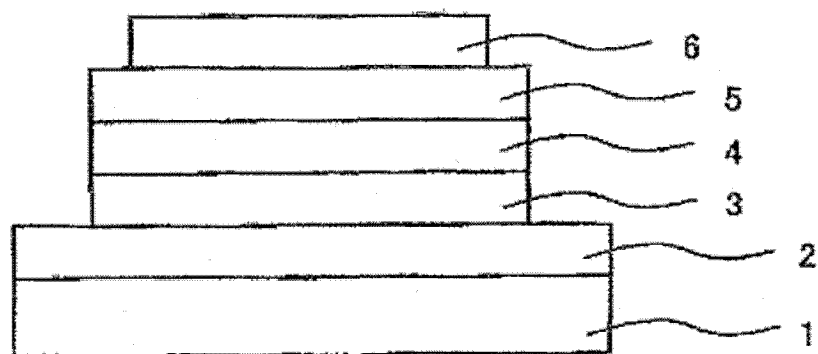


图 1

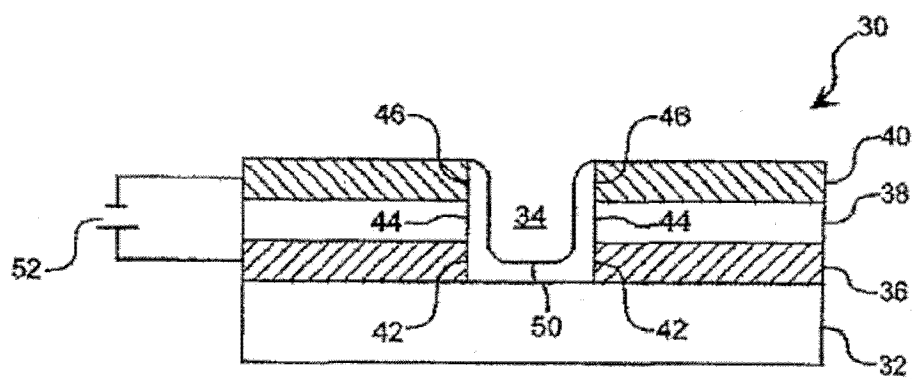


图 2

专利名称(译)	有机发光元件材料、以及有机发光元件和其制造方法		
公开(公告)号	CN102349171A	公开(公告)日	2012-02-08
申请号	CN201080011172.9	申请日	2010-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	加藤刚		
发明人	加藤刚		
IPC分类号	H01L51/50 C08F212/02 C08F224/00 C09K11/06 H05B33/02 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1466 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/0072 H01L51/008 H01L51/5012		
代理人(译)	段承恩 田欣		
优先权	2009055466 2009-03-09 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的课题在于，提供可以得到以高辉度发光、显示出较高的外部量子效率、并且耐久性优异的有机发光元件的有机发光元件材料。为此提供了一种有机发光元件材料，其特征在于，是含有k摩尔%的下述通式(1a)所示的构成单元和n摩尔%的下述通式(1b)所示的构成单元的高分子化合物($0 < k \leq 100$, $0 \leq n < 100$, $k+n=100$)。(式(1a)中，R1表示氢原子或甲基，R2和R3分别独立地表示氢原子或取代基，也可以彼此结合形成环，R4表示氢原子、或取代或无取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基或氨磺酰基，Z表示形成芳香环的原子团，X表示2价连接基，式(1b)中，A表示由乙烯基单体衍生出的共聚单体单元。)

