



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101689613 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200880022124. 2
 (22) 申请日 2008. 07. 10
 (30) 优先权数据
 184402/2007 2007. 07. 13 JP
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2009. 12. 25
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/JP2008/062451 2008. 07. 10
 (87) PCT申请的公布数据
 W02009/011272 JA 2009. 01. 22
 (73) 专利权人 昭和电工株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 鸟羽正彦
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 代理人 段承恩 田欣
 (51) Int. Cl.
 H01L 51/50 (2006. 01)
 C08F 212/02 (2006. 01)
 C08F 226/06 (2006. 01)
 C09K 11/06 (2006. 01)

(56) 对比文件
 JP 特开 2007-173545 A, 2007. 07. 05, 说明书第 0042-0059 段。
 JP 特开 2007-173057 A, 2007. 07. 05, 说明书第 0064-0080 段。
 JP 特开 2007-161932 A, 2007. 06. 28, 说明书第 0011, 0019-0026, 0053-0055, 0116-0117 段。
 JP 特开 2007-23269 A, 2007. 02. 01, 说明书第 0037-0040, 0053-0061, 0069 段。
 JP 特开 2004-185967 A, 2004. 07. 02, 说明书第 0050, 0057, 0074, 0115-0117, 0143, 0159-0160, 0187, 0194, 0198-0199 段。
 JP 特开 2004-185967 A, 2004. 07. 02, 说明书第 0050, 0057, 0074, 0115-0117, 0143, 0159-0160, 0187, 0194, 0198-0199 段。
 CN 1547597 A, 2004. 11. 17, 权利要求 1-31。
 JP 特开 2006-8996 A, 2006. 01. 12, 说明书第 0018-0019, 0023-0024, 0032 段。
 Marc Behl, et al.. Block Copolymers Build-up of Electron and Hole Transport Materials. 《Macromolecular Chemistry and Physics》. 2004, 第 205 卷 1633-1643.

审查员 冯刚

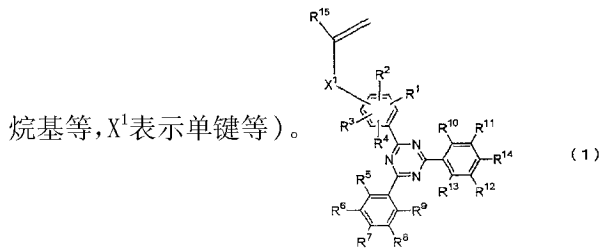
权利要求书 6 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

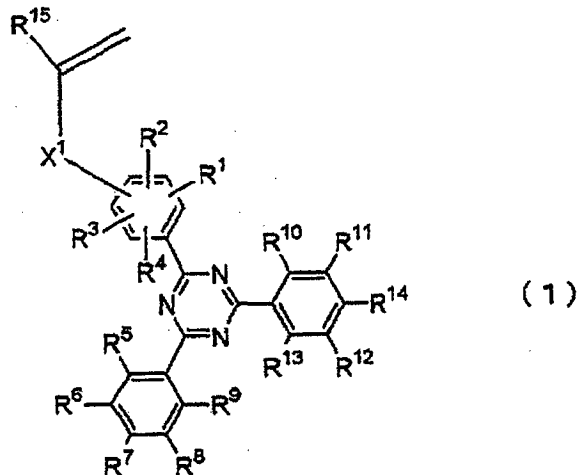
使用含三嗪环的高分子化合物而成的有机发光元件

(57) 摘要

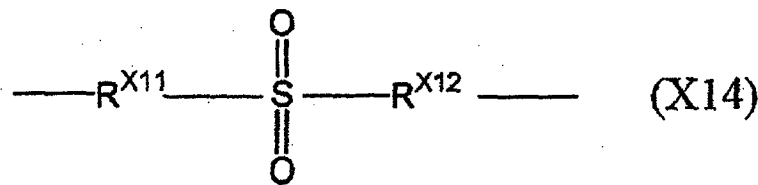
本发明的有机发光元件,是在阳极和阴极之间具有发光层而构成的有机发光元件,其特征在于,该发光层含有高分子化合物,所述高分子化合物具有由下述通式(1)所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元和由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元(式中,R¹~R¹⁴分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、氨基、碳原子数为1~12的烷基等,R¹⁵表示氢原子或碳原子数1~12的



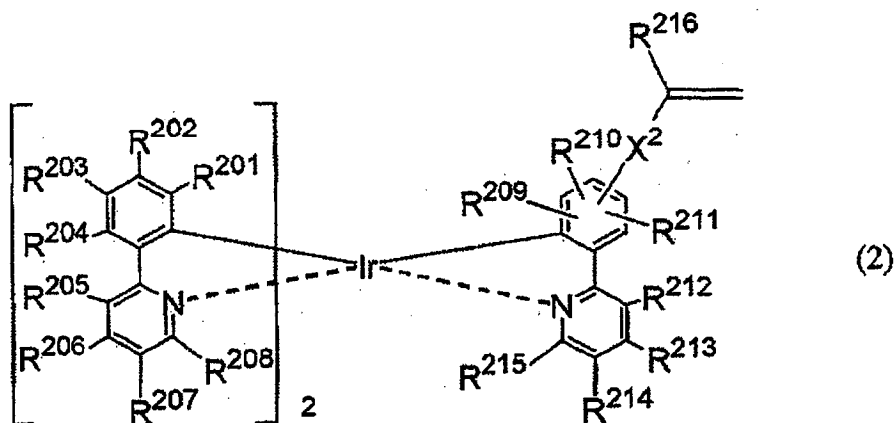
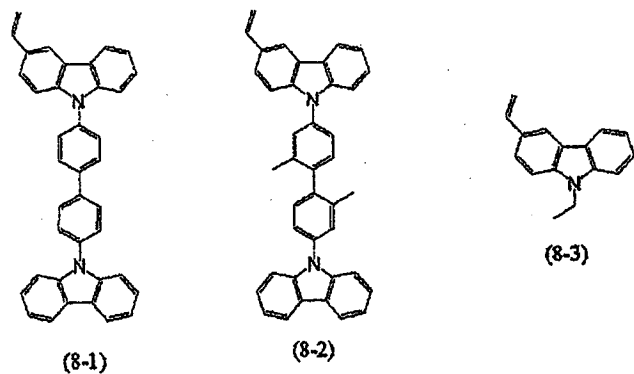
1. 一种有机发光元件,是在阳极和阴极之间具有发光层而构成的有机发光元件,其特征在于,该发光层含有高分子化合物,所述高分子化合物具有由下述通式(1)所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元,由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元,和下述式(8-1)~(8-3)中的一种以上表示的由空穴传输性聚合性化合物衍生的结构单元,上述磷光发光性聚合性化合物是下述式(2)表示的配合物,



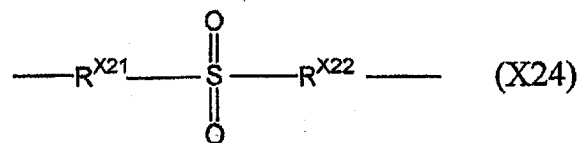
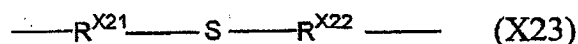
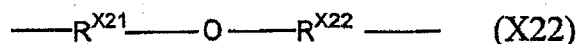
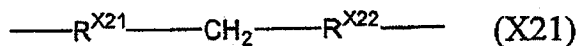
式中, $R^1 \sim R^6$ 、 $R^8 \sim R^{13}$ 和 R^{15} 表示氢原子, R^7 和 R^{14} 表示碳原子数为 1~12 的烷基, X^1 表示单键或下述式 (X11)~(X14) 所示的基团,



式中, R^{X11} 表示单键或碳原子数 1~12 的亚烷基, R^{X12} 表示单键、碳原子数 1~12 的亚烷基或亚苯基,



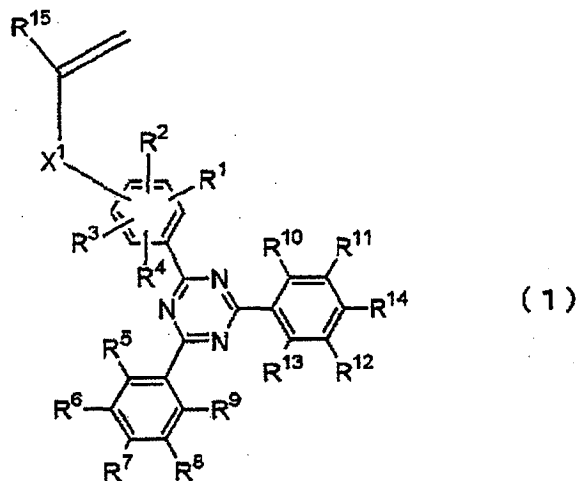
式 (2) 中, $R^{201} \sim R^{215}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基, 在 $R^{201} \sim R^{204}$ 、 $R^{205} \sim R^{208}$ 、 $R^{209} \sim R^{211}$ 、和 $R^{212} \sim R^{215}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环, R^{216} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^2 表示单键或下述式 (X21) ~ (X24) 所示的基团,



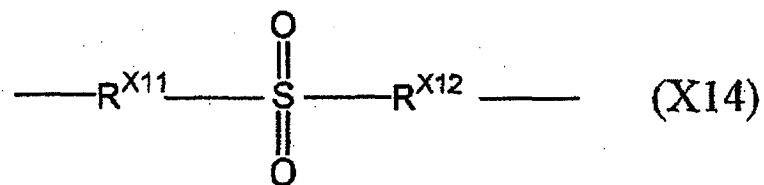
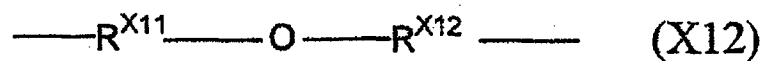
式中, R^{X21} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X22} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。

2. 一种有机发光元件, 是在阳极和阴极之间具有发光层而构成的有机发光元件, 其特征在于, 该发光层含有具有由下述通式 (1) 所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元和由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元的高分子化合物, 和下述式 (8-1) ~ (8-3) 中的一种以上表示的空穴传输性聚合性化合物聚合得到的高分子化合物, 上述磷光

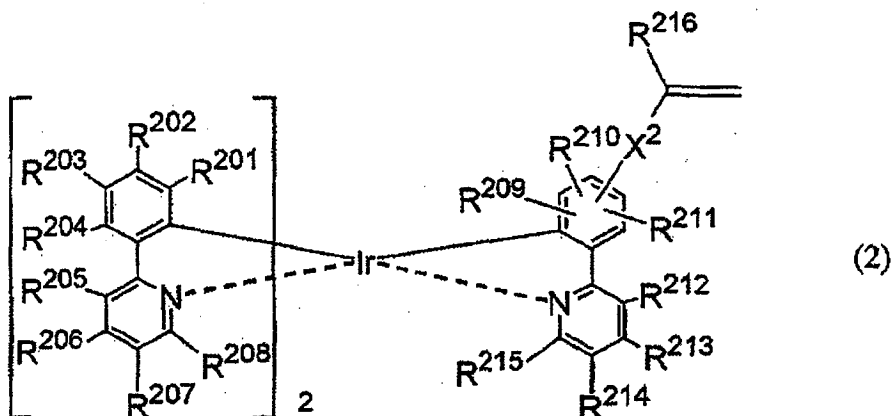
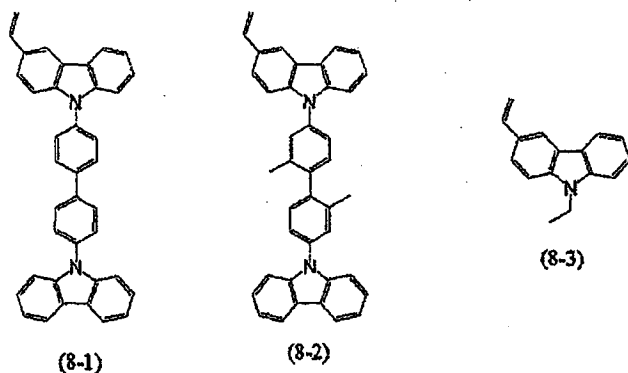
发光性聚合性化合物是下述式 (2) 表示的配合物,



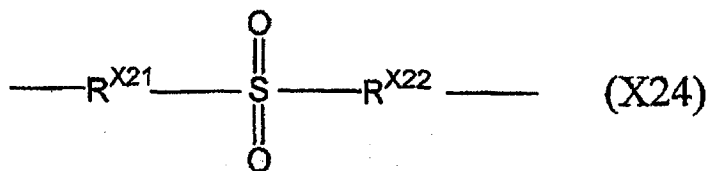
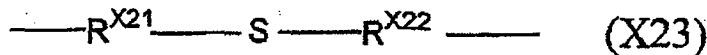
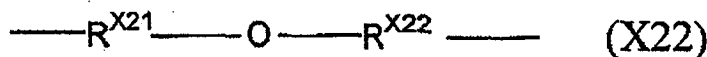
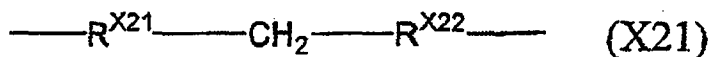
式中, $R^1 \sim R^6$ 、 $R^8 \sim R^{13}$ 和 R^{15} 表示氢原子, R^7 和 R^{14} 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烷基, X^1 表示单键或下述式 (X11) ~ (X14) 所示的基团,



式中, R^{X11} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X12} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基,



式 (2) 中, $R^{201} \sim R^{215}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基, 在 $R^{201} \sim R^{204}$ 、 $R^{205} \sim R^{208}$ 、 $R^{209} \sim R^{211}$ 、和 $R^{212} \sim R^{215}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环, R^{216} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^2 表示单键或下述式 (X21) ~ (X24) 所示的基团,



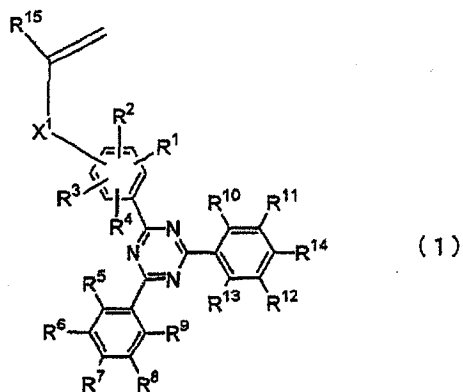
式中, R^{X21} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X22} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机发光元件, 其特征在于, 所述空穴传输性聚合性化合物是式 (8-3) 表示的咪唑衍生物。

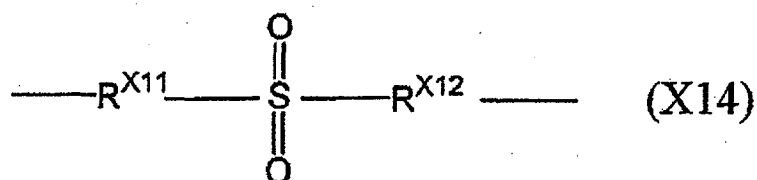
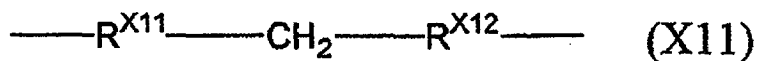
4. 一种面发光源, 其特征在于, 使用了权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的有机发光元件。

5. 一种图像显示装置,其特征在于,使用了权利要求1~3的任一项所述的有机发光元件。

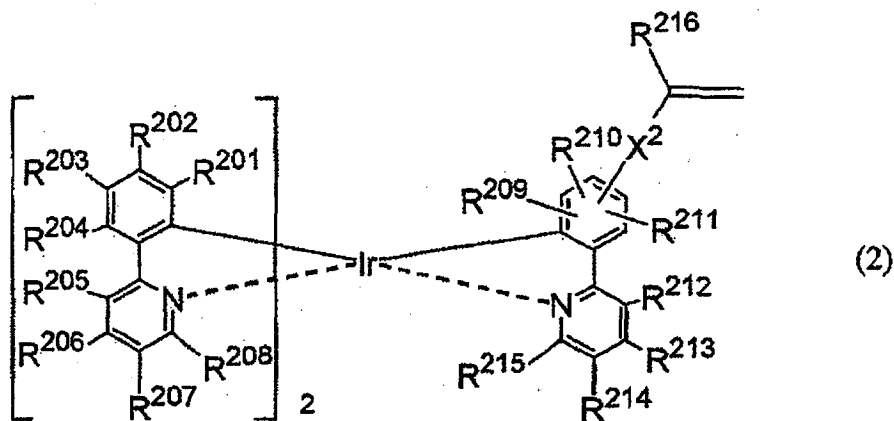
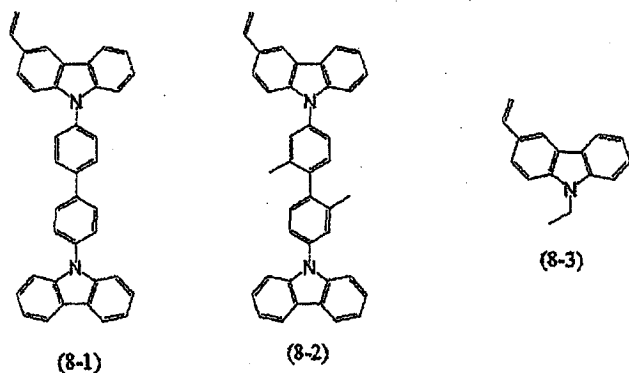
6. 一种高分子化合物,具有由下述通式(1)所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元,由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元,和下述式(8-1)~(8-3)中的一种以上表示的由空穴传输性聚合性化合物衍生的结构单元,上述磷光发光性聚合性化合物是下述式(2)表示的配合物,



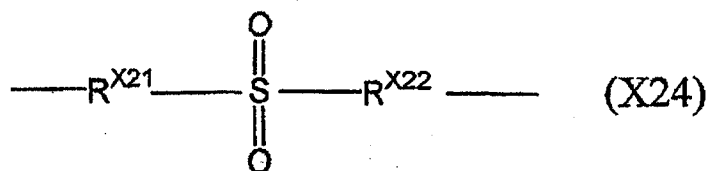
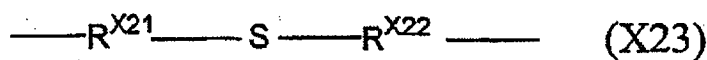
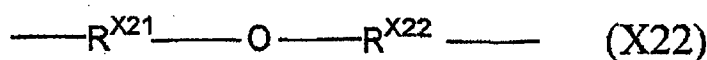
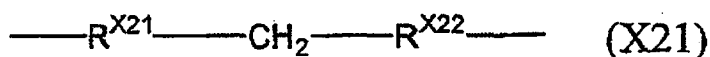
式中, $R^1 \sim R^6$ 、 $R^8 \sim R^{13}$ 和 R^{15} 表示选自氢原子, R^7 和 R^{14} 表示碳原子数为 1~12 的烷基, X^1 表示单键或下述式 (X11)~(X14) 所示的基团,



式中, R^{X11} 表示单键或碳原子数 1~12 的亚烷基, R^{X12} 表示单键、碳原子数 1~12 的亚烷基或亚苯基,



式 (2) 中, $R^{201} \sim R^{215}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基, 在 $R^{201} \sim R^{204}$ 、 $R^{205} \sim R^{208}$ 、 $R^{209} \sim R^{211}$ 和 $R^{212} \sim R^{215}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环, R^{216} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^2 表示单键或下述式 (X21) ~ (X24) 所示的基团,



式中, R^{X21} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X22} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。

7. 根据权利要求 6 所述的高分子化合物, 其特征在于, 所述空穴传输性聚合性化合物是式 (8-3) 表示的咪唑衍生物。

使用含三嗪环的高分子化合物而成的有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及使用含三嗪环的高分子化合物而成的有机发光元件。更详细来说,本发明涉及一种在阳极和阴极之间具有发光层的有机发光元件,该发光层中含有含三嗪环的高分子化合物。

背景技术

[0002] 作为有机发光元件,已知一种在阳极和阴极之间设置有一层或两层以上有机层的多层结构元件。在专利文献 1 中,公开了在有机层中含有低分子化合物三嗪衍生物的有机发光元件。

[0003] 但在使用低分子化合物来形成层时,一般使用真空蒸镀法,该方法存在需要真空设备、层的膜厚容易变得不均匀等问题。

[0004] 而当使用高分子化合物时,有可以利用旋涂等的涂布法来形成层的优点。例如,在专利文献 2 中公开了含有具有三嗪环的重复单元的荧光发光性共轭高分子化合物。

[0005] 另外,在非专利文献 1 中公开了一种可用于有机发光元件、场效应晶体管的具有三嗪骨架的非共轭高分子化合物。该高分子化合物,具体地讲是电子传输性的三苯基三嗪衍生物单体和空穴传输性的三苯基胺衍生物单体共聚得到的高分子化合物。

[0006] 另外,在非专利文献 2 中公开了一种具有由三苯基三嗪衍生物衍生的结构单元、由茈衍生物衍生出的结构单元和由铱配合物衍生的结构单元的非共轭高分子化合物,以及使用该高分子化合物的有机发光元件。该高分子化合物介由酰胺键将电子传输性、空穴传输性和磷光发光性的部位分别键合在聚合物主链上。

[0007] 专利文献 1:特开 2006-173569 号公报

[0008] 专利文献 2:特开 2002-129155 号公报

[0009] 非专利文献 1:Marc Behl et al.,“Block copolymers build-up of Electron and Hole Transport Materials”, Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, 205, 第 1633-1643 页.

[0010] 非专利文献 2:Se young Oh et al.,“Characteristics of Polymer Light Emitting Diode Using a Phosphorescent Terpolymer Containing Perylene, Triazine and Ir(ppy)₃ Moieties in the Polymer Side Chain”, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2006, 458, 第 227-235 页.

发明内容

[0011] 但是,使用非专利文献 2 中记述的高分子化合物而成的有机发光元件,在驱动电压、发光效率、和最高到达辉度方面仍有改善的余地。

[0012] 因此,本发明的目的在于提供一种使用了高分子化合物的有机发光元件,其不仅具有低驱动电压,而且可以得到高发光效率和高辉度。

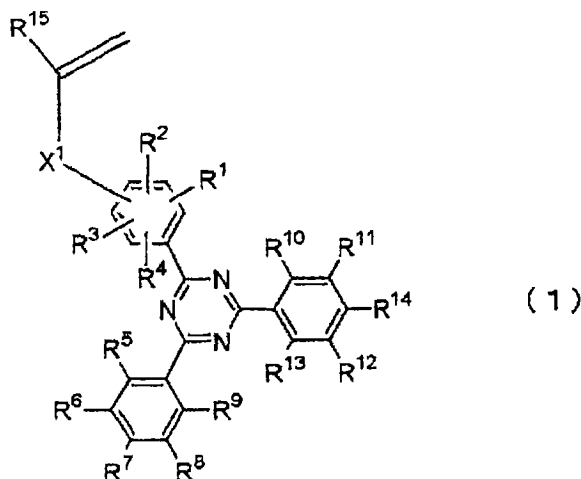
[0013] 本发明者们为了解决上述课题,进行了深入研究,结果发现使用含有由特定的聚

合性化合物衍生的结构单元的高分子化合物,可以得到不仅具有低驱动电压,而且具有高发光效率和高辉度的有机发光元件,从而完成本发明。

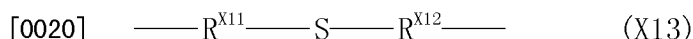
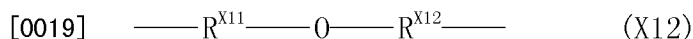
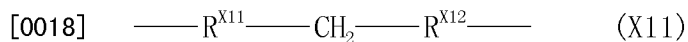
[0014] 即,本发明涉及例如下面的 [1] ~ [9]。

[0015] 一种有机发光元件,是在阳极和阴极之间具有发光层而构成的有机发光元件,其特征在于,该发光层含有高分子化合物,所述高分子化合物具有由下述通式 (1) 所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元和由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元,

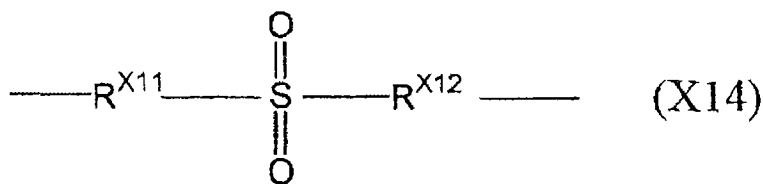
[0016]



[0017] 式中, $R^1 \sim R^{14}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、氨基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、或碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基,在 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^5 \sim R^9$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 的各组中,与苯环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合而形成稠环, R^{15} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^1 表示单键或下述式 (X11) ~ (X14) 所示的基团,



[0021]



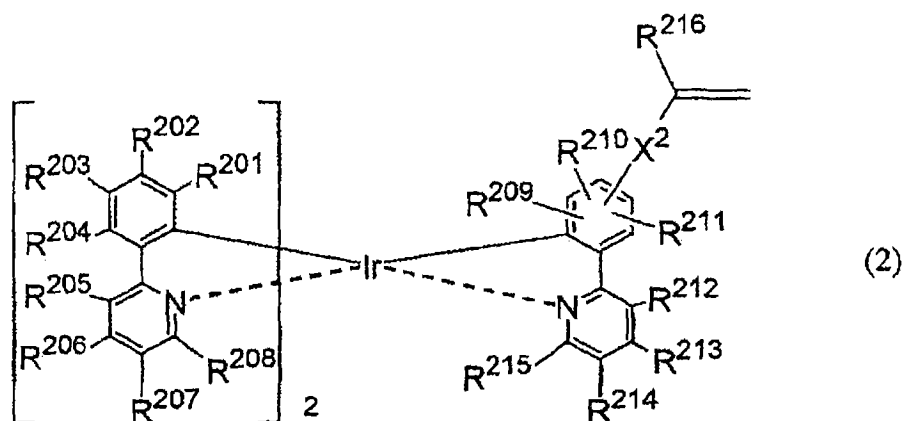
[0022] 式中, R^{X11} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X12} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。

[0023] 根据上述 [1] 所述的有机发光元件,其特征在于,所述高分子化合物还含有由空穴传输性聚合性化合物衍生的结构单元。

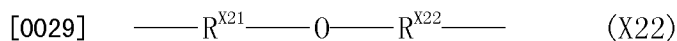
[0024] 根据上述 [1] 所述的有机发光元件,其特征在于,所述发光层还具有空穴传输性化合物。

[0025] 根据上述 [1] ~ [3] 的任一项所述的有机发光元件,其特征在于,所述磷光发光性聚合性化合物是下述通式 (2) ~ (4) 的任一个所示的配合物,

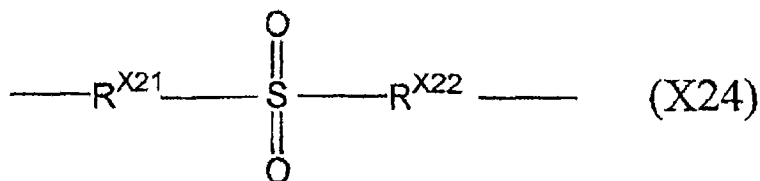
[0026]



[0027] 式(2)中, $R^{201} \sim R^{215}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基, 在 $R^{201} \sim R^{204}$ 、 $R^{205} \sim R^{208}$ 、 $R^{209} \sim R^{211}$ 、和 $R^{212} \sim R^{215}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环, R^{216} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^2 表示单键或下述式 (X21) ~ (X24) 所示的基团,

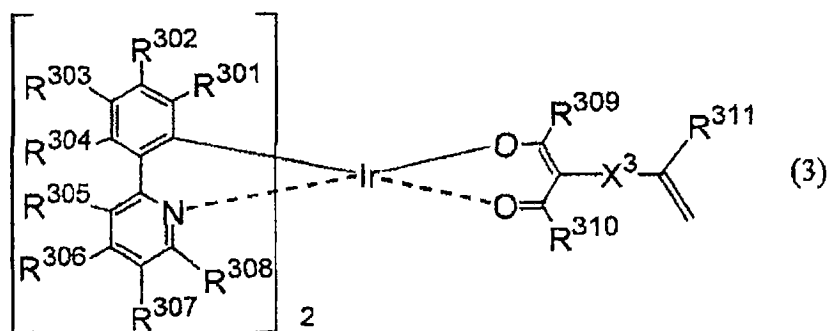


[0031]



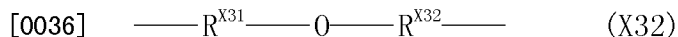
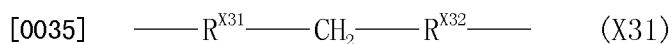
[0032] 式中, R^{X21} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X22} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基,

[0033]

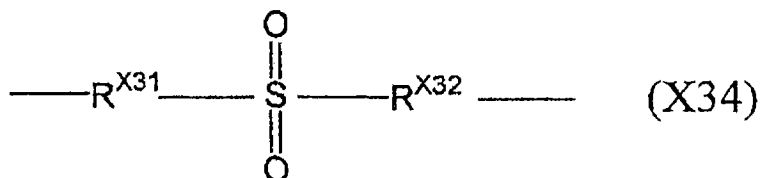


[0034] 式(3)中, $R^{301} \sim R^{308}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基, $R^{309} \sim R^{310}$ 分别独立地表示选自氢原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基, 在 $R^{301} \sim R^{304}$ 、 $R^{305} \sim R^{308}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合而形

成稠环, R^{311} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^3 表示单键或下述式 (X31) ~ (X34) 所示的基团,

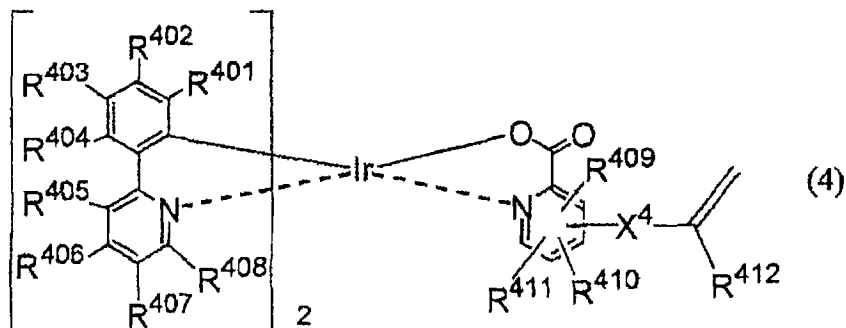


[0038]

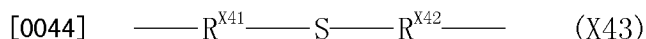
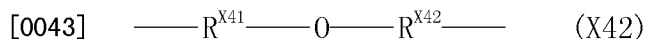
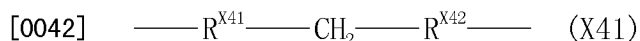


[0039] 式中, R^{X31} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X32} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基,

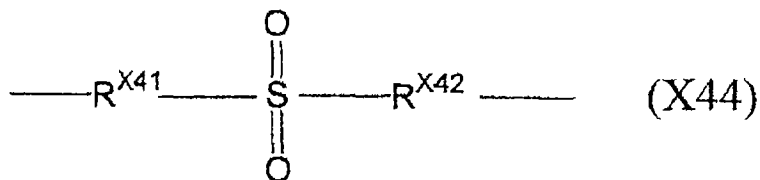
[0040]



[0041] 式 (4) 中, $R^{401} \sim R^{411}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基, 在 $R^{401} \sim R^{404}$ 、 $R^{405} \sim R^{408}$ 、 $R^{409} \sim R^{411}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合而形成稠环, R^{412} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^4 表示单键或下述式 (X41) ~ (X44) 所示的基团,



[0045]



[0046] 式中, R^{X41} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X42} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。

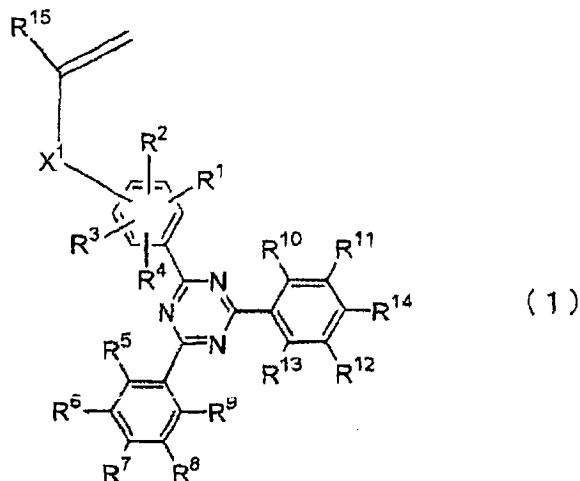
[0047] 根据上述 [2] 所述的有机发光元件, 其特征在于, 所述空穴传输性聚合性化合物是咪唑衍生物或三芳基胺衍生物。

[0048] 一种面发光源, 其特征在于, 使用了上述 [1] ~ [5] 的任一项所述的有机发光元件。

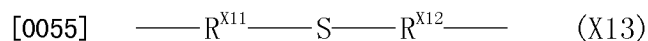
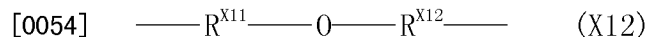
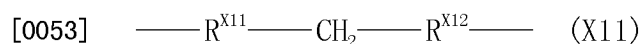
[0049] 一种图像显示装置,其特征在于,使用了上述 [1] ~ [5] 的任一项所述的有机发光元件。

[0050] 一种高分子化合物,具有由下述通式 (1) 所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元和由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元,

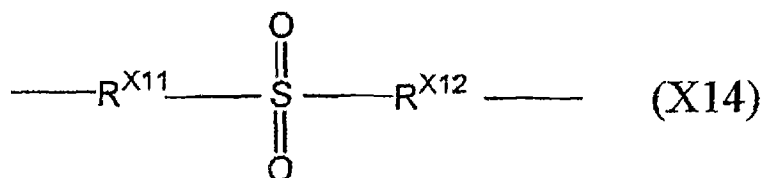
[0051]



[0052] 式中, $R^1 \sim R^{14}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、氨基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、或碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基,在 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^5 \sim R^9$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 的各组中,与苯环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合而形成稠环, R^{15} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基, X^1 表示单键或下述式 (X11) ~ (X14) 所示的基团,



[0056]



[0057] 式中, R^{X11} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X12} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。

[0058] 根据上述 [8] 所述的高分子化合物,其特征在于,所述高分子化合物还含有由空穴传输性聚合性化合物衍生的结构单元。

[0059] 通过本发明的有机发光元件,不仅可以得到低驱动电压,而且可以得到高发光效率和高辉度。

附图说明

[0060] 图 1 是本发明的有机发光元件的例子的截面图。

[0061] 符号说明

[0062] 1:玻璃基板

[0063] 2:阳极

- [0064] 3 :空穴传输层
[0065] 4 :发光层
[0066] 5 :电子传输层
[0067] 6 :阴极

具体实施方式

[0068] 以下,对本发明进行具体说明。另外,在本说明书中将电子传输性和空穴传输性一并称作载流子传输性。

[0069] <有机发光元件>

[0070] 本发明的有机发光元件在阳极和阴极之间具有发光层而构成,其特征在于,该发光层含有具有由上述式(1)所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元、和由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元的特定高分子化合物。即,该高分子化合物,电子传输性的含三嗪环的部位介由特定的2价基团与高分子主链键合。因此,由上述高分子化合物可以得到同时具有低驱动电压、高发光效率和高辉度的有机发光元件。

[0071] 下面对本发明的具体方式进行说明。

[0072] [本发明的实施方式1]

[0073] 本发明的有机发光元件(实施方式1)在阳极和阴极之间具有发光层而构成,其特征在于,该发光层含有特定高分子化合物(1),其具有由上述式(1)所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元、由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元、和由空穴传输性聚合性化合物衍生的结构单元。

[0074] 实施方式1中使用的高分子化合物(1)是由具有上述结构单元的、上述式(1)所示的电子传输性聚合性化合物、磷光发光性聚合性化合物和空穴传输性聚合性化合物共聚得到的。

[0075] 上述式(1)所示的电子传输性聚合性化合物具有作为聚合性官能团的碳碳双键。

[0076] 另外,上述式(1)中, $R^1 \sim R^{14}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、氨基、碳原子数为1~12的烷基、或碳原子数为1~12的烷氧基。

[0077] 作为上述卤原子可以列举氟原子、氯原子、溴原子或者碘原子。

[0078] 作为上述碳原子数为1~12的烷基可以列举例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基、2-乙基己基、十二烷基等。

[0079] 作为上述碳原子数为1~12的烷氧基可以列举例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、癸氧基、十二烷氧基等。

[0080] 其中,从提高溶解性和分子对称性的观点来看,优选 R^7 和 R^{14} 是碳原子数1~12的烷基或碳原子数1~12的烷氧基, $R^1 \sim R^6$ 、 $R^8 \sim R^{13}$ 是氢原子。

[0081] 在 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^5 \sim R^9$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 的各组中,与苯环上相邻的碳原子键合的2个基团可以彼此键合而形成稠环。

[0082] R^{15} 表示氢原子或碳原子数1~12的烷基。作为上述碳原子数1~12的烷基可以列举出前述烷基。

[0083] 其中,从载流子传输能力的观点来看,优选 R^{15} 是氢原子。

[0084] X^1 表示单键或上述式(X11)~(X14)所示的基团。式中, R^{X11} 表示单键或碳原子数

1 ~ 12 的亚烷基, R^{X12} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。另外, 在式 (1) 中, 优选 R^{X11} 与具有 $R^1 \sim R^4$ 的苯环键合, R^{X12} 与乙烯基键合。通过这样的 X^1 , 可以得到具有低驱动电压, 同时具有高发光效率和高辉度的有机发光元件。

[0085] 其中, X^1 优选是单键或碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基, 更优选单键。像这样, 当 X^1 中不含有杂原子时, 可以得到具有更高发光效率的有机发光元件。

[0086] 上述电子传输性聚合性化合物, 可以单独使用, 也可以 2 种以上组合使用。

[0087] 这样的电子传输性聚合性化合物可以通过下述方法制造, 例如, 使用路易斯酸, 使苯甲腈衍生物和溴代苯甲酰氯进行环化反应, 然后通过铃木偶联法, 偶联乙烯基硼酸。

[0088] 上述磷光发光性聚合性化合物, 只要是具有具备聚合性官能团的取代基, 并在室温可以得到来自三重激发状态的发光的低分子化合物即可, 没有特别地限定, 优选是含有具有聚合性官能团的取代基的、钯配合物、钷配合物、铱配合物、铂配合物和金配合物, 更优选铱配合物和铂配合物, 最优选铱配合物。

[0089] 作为这样的铱配合物, 优选使用上述通式 (2) ~ (4) 所示的配合物。这些聚合性化合物具有聚合性官能团碳碳双键。

[0090] 上述式 (2) 中, $R^{201} \sim R^{215}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基。

[0091] 作为上述卤原子可以列举氟原子、氯原子、溴原子或者碘原子。

[0092] 作为上述碳原子数为 1 ~ 10 的烷基可以列举例如, 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基等。

[0093] 作为上述碳原子数为 6 ~ 10 基可以列举例如, 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、萘基等。

[0094] 作为上述可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基, 可以列举例如氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、二丁基氨基等。

[0095] 上述碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基可以列举例如, 甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、癸氧基等。

[0096] 作为上述甲硅烷基可以列举例如, 三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基等。

[0097] 其中, 从载流子传输能力的观点来看, $R^{201} \sim R^{215}$ 分别独立地优选是氢原子、氟原子、氰基、甲基、叔丁基、二甲基氨基、丁氧基、2-乙基己氧基, 更优选 R^{202} 和 R^{204} 是氟原子, R^{206} 和 R^{213} 是叔丁基。另外, 此时, 不是聚合性取代基、上述原子、和上述取代基的 $R^{201} \sim R^{215}$ 是氢原子。

[0098] 在 $R^{201} \sim R^{204}$ 、 $R^{205} \sim R^{208}$ 、 $R^{209} \sim R^{211}$ 、和 $R^{212} \sim R^{215}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环。

[0099] R^{216} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基。作为上述碳原子数 1 ~ 12 的烷基, 可以列举出上述烷基。

[0100] 其中, 从载流子传输能力的观点来看, 优选 R^{216} 是氢原子。

[0101] X^2 表示单键或上述式 (X21) ~ (X24) 所示的基团。式中, R^{X21} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X22} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。另外, 式 (2) 中,

优选 R^{X21} 与具有 $R^{209} \sim R^{211}$ 的苯环键合, 并且 R^{X22} 与乙烯基键合。当 X^2 中不含有杂原子时, 可以得到具有更高发光效率的有机发光元件。

[0102] 在上述式 (3) 中, $R^{301} \sim R^{308}$ 分别独立地表示与 R^{201} 同样的原子或取代基。

[0103] $R^{309} \sim R^{310}$ 分别独立地表示与 R^{201} 同样的原子或取代基, 优选范围和理由也与 R^{201} 相同 (但不包括卤原子)。

[0104] 其中, 从载流子传输能力的观点来看, $R^{301} \sim R^{310}$ 分别独立地优选为氢原子、氟原子、氰基、甲基、叔丁基、二甲基氨基、丁氧基、2-乙基己氧基。更优选 R^{302} 和 R^{304} 是氟原子, 并且除 R^{302} 和 R^{304} 以外的其它 $R^{301} \sim R^{310}$ 为氢原子。

[0105] 在 $R^{301} \sim R^{304}$ 、 $R^{305} \sim R^{308}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合而形成稠环。

[0106] R^{311} 表示与 R^{216} 同样的原子或取代基, 优选范围和理由也与 R^{216} 相同。

[0107] X^3 表示与 X^2 同样的原子或取代基, 优选范围和理由也与 X^2 相同

[0108] 在上述式 (4) 中, $R^{401} \sim R^{411}$ 分别独立地表示与 R^{201} 同样的原子或取代基。

[0109] 其中, 从载流子传输能力的观点来看, $R^{401} \sim R^{411}$ 优选分别独立地为氢原子、氟原子、氰基、甲基、叔丁基、二甲基氨基、丁氧基、2-乙基己氧基, 更优选 R^{402} 和 R^{404} 是氟原子, 并且除 R^{402} 和 R^{404} 以外的其它 $R^{401} \sim R^{411}$ 为氢原子。

[0110] 在 $R^{401} \sim R^{404}$ 、 $R^{405} \sim R^{408}$ 、 $R^{409} \sim R^{411}$ 的各组中, 与环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合而形成稠环。

[0111] R^{412} 表示与 R^{216} 同样的原子或取代基, 优选范围和理由也与 R^{216} 相同。

[0112] X^4 表示与 X^2 同样的原子或取代基, 优选范围和理由也与 X^2 相同。

[0113] 上述磷光发光性聚合性化合物, 可以单独使用, 也可以 2 种以上组合使用。

[0114] 这样的磷光发光性聚合性化合物可以通过下述方法制造, 例如, 使氯化铱和苯基吡啉衍生物反应, 制成铱的双核配合物, 然后使其与具有聚合性官能团的配体 (配位于上述式 (2) ~ (4) 中 Ir 的右侧的配体) 反应。

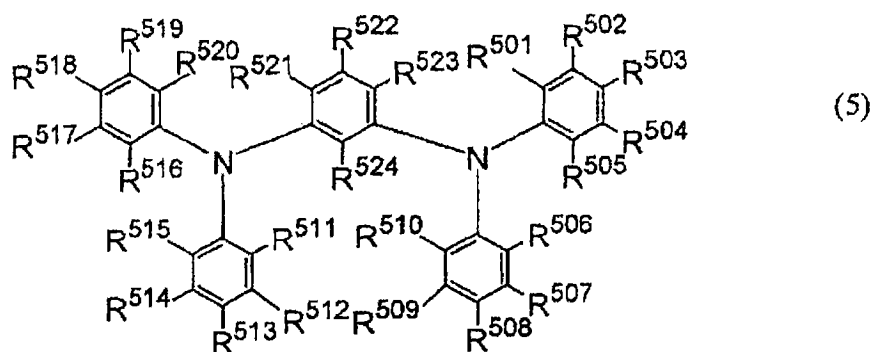
[0115] 作为上述空穴传输性聚合性化合物, 优选使用含有具有聚合性官能团的取代基的咪唑衍生物或三芳基胺衍生物。

[0116] 作为这样的咪唑衍生物和三芳基胺衍生物, 可以列举含有具有聚合性官能团的取代基的 N, N' - 二苯基 -N, N' - (3- 甲基苯基) -1, 1' - 联苯 -4, 4' - 二胺 (TPD)、N, N, N', N' - 四 (3- 甲基苯基) -1, 1' - (3, 3' - 二甲基) 联苯 -4, 4' - 二胺 (HMTPD)、4, 4', 4'' - 三 (3- 甲基苯基苯基氨基) 三苯胺 (m-MTDATA)、4, 4' - 二咪唑基联苯 (CBP)、4, 4' - 二咪唑基 -2, 2' - 二甲基联苯 (CDBP) 等。

[0117] 上述空穴传输性聚合性化合物, 可以单独使用, 也可以 2 种以上组合使用。

[0118] 另外, 下述通式 (5) ~ (6) 所示的空穴传输性聚合性化合物, 从载流子传输能力和光学物性的观点来看, 可以在本发明中优选使用。

[0119]

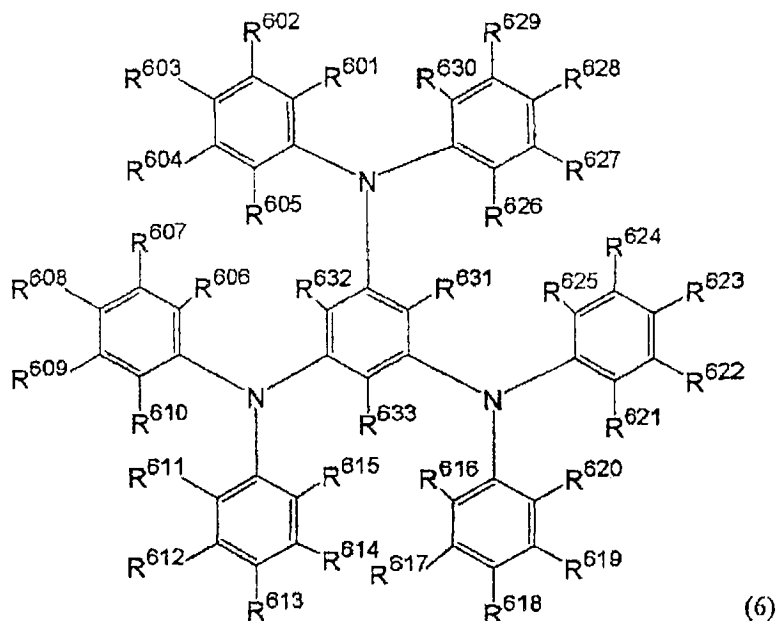


[0120] 上述式 (5) 中, $R^{501} \sim R^{524}$ 中的至少 1 个表示具有聚合性官能团的取代基, 不是该具有聚合性官能团的取代基的其它 $R^{501} \sim R^{524}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基、咪唑基和甲硅烷基中的原子或者取代基。

[0121] 作为上述原子或取代基的具体例, 可以列举出上述原子或取代基。上述咪唑基也可以具有甲基、乙基、叔丁基、甲氧基等取代基。

[0122] 在 $R^{501} \sim R^{505}$ 、 $R^{506} \sim R^{510}$ 、 $R^{511} \sim R^{515}$ 、 $R^{516} \sim R^{520}$ 和 $R^{521} \sim R^{523}$ 的各组中, 与苯环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环。

[0123]



[0124] 上述式 (6) 中, $R^{601} \sim R^{633}$ 中的至少 1 个表示具有聚合性官能团的取代基, 不是该具有聚合性官能团的取代基的其它 $R^{601} \sim R^{633}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基。

[0125] 作为上述原子或取代基的具体例, 可以列举出上述原子或取代基。

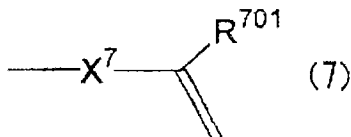
[0126] 在 $R^{601} \sim R^{605}$ 、 $R^{606} \sim R^{610}$ 、 $R^{611} \sim R^{615}$ 、 $R^{616} \sim R^{620}$ 、 $R^{621} \sim R^{625}$ 和 $R^{626} \sim R^{630}$ 的各组中, 与苯环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环。

[0127] 其中, 在上述式 (5) 所示的聚合性化合物中, 在 $R^{501} \sim R^{505}$ 、 $R^{506} \sim R^{510}$ 、 $R^{511} \sim R^{515}$ 、 $R^{516} \sim R^{520}$ 的各组中, 优选至少一个是氢原子以外的上述原子或取代基。另外, 此时不是聚合性官能团、上述原子或取代基的其它 $R^{501} \sim R^{524}$ 是氢原子。另外, 在上述式 (6) 所示的聚

合性化合物中,在 $R^{601} \sim R^{605}$ 、 $R^{606} \sim R^{610}$ 、 $R^{611} \sim R^{615}$ 、 $R^{616} \sim R^{620}$ 、 $R^{621} \sim R^{625}$ 和 $R^{626} \sim R^{630}$ 的各組中,优选至少一个是氢原子以外的上述原子或取代基。另外,此时不是聚合性官能团、上述原子或取代基的其它 $R^{601} \sim R^{633}$ 是氢原子。

[0128] 作为上述具有聚合性官能团的取代基,优选是下述通式 (7) 所示的取代基。

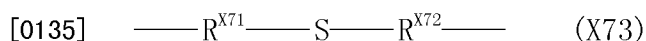
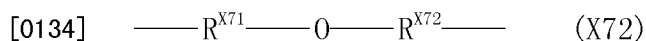
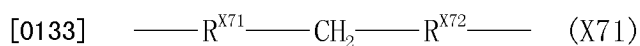
[0129]



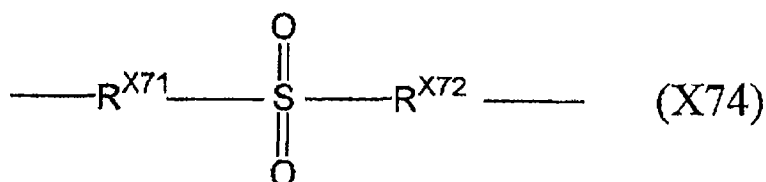
[0130] 上述式 (7) 中, R^{701} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基。作为上述碳原子数为 1 ~ 12 的烷基可以列举上述烷基。

[0131] 其中,从载流子传输能力的观点来看, R^{701} 优选是氢原子。

[0132] X^7 表示单键或下述式 (X71) ~ (X74) 所示的基团。



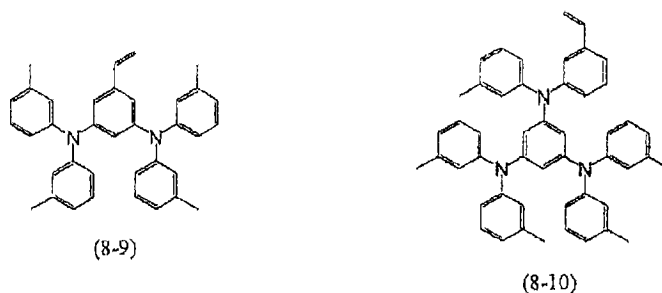
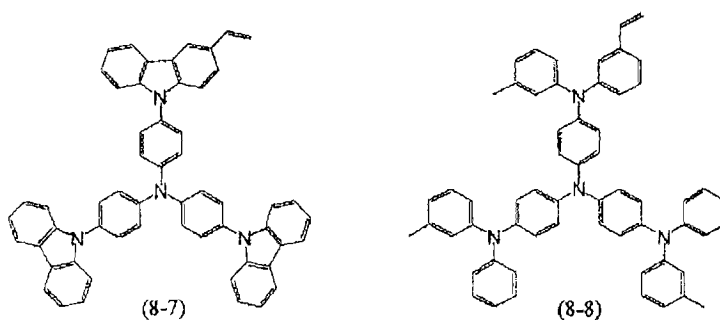
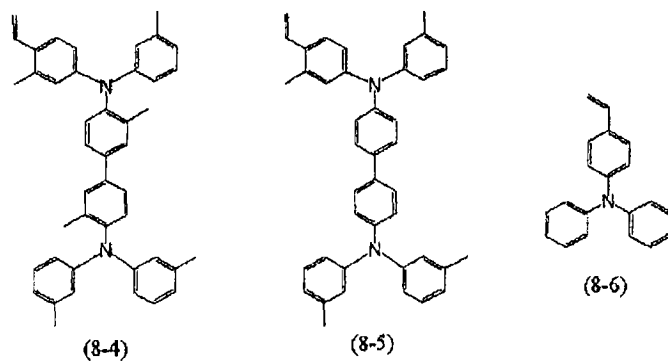
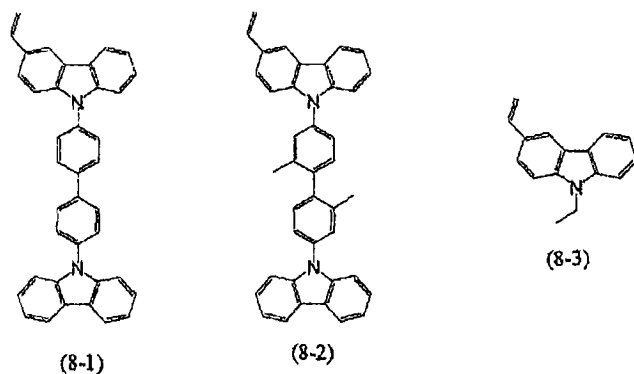
[0136]



[0137] 式中, R^{X71} 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{X72} 表示单键、碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基或亚苯基。另外,式 (5)、(6) 中,优选 R^{X71} 与苯环键合, R^{X72} 与乙烯基键合。 X^7 中不含有杂原子时,可以得到具有更高发光效率的有机发光元件。

[0138] 作为上述空穴传输性聚合性化合物,更具体地可以列举出下述式 (8-1) ~ (8-10) 所示的化合物。

[0139]



[0140] 上述空穴传输性聚合性化合物可以单独使用,也可以将 2 种以上组合使用。

[0141] 上述式 (5) 所示的化合物,可以通过例如间苯二胺衍生物和卤化芳基化合物、或者二芳基胺和间二溴代苯衍生物的钯催化取代反应来制造。对于取代反应的具体方法,记载在例如 Tetrahedron Letters、1998 年、39 卷、2367 页等中。另外,上述式 (6) 所示的化合物可以通过例如,1,3,5-三氨基苯和卤化芳基化合物、或者二芳基胺和 1,3,5-三卤代苯的钯催化取代反应来制造。对于取代反应的具体方法,记载在例如 Tetrahedron Letters、1998 年、39 卷、2367 页等中。

[0142] 另外,在制造高分子化合物 (1) 时,还可以使用其它聚合性化合物。作为上述其它

的聚合性化合物,可以列举例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等的(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯及其衍生物等不具有载流子传输性的化合物,但不限于这些化合物。在聚合物(1)中,由其它的聚合性化合物衍生的结构单元的含量优选为0~50mol%。

[0143] 聚合物(1)的制造,可以使用上述聚合性化合物,通过自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和加成聚合中的任一种来进行,优选通过自由基聚合来进行。

[0144] 聚合物(1)的重均分子量通常为1000~2000000,优选5000~500000。当重均分子量在该范围时,聚合物(1)可溶于有机溶剂中,能够得到均匀的薄膜,因此是优选的。这里,重均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC)法、以四氢呋喃为溶剂、在40℃测定的值。

[0145] 聚合物(1)相对于甲苯、氯仿等有机溶剂的溶解性,优选1重量份聚合物(1)溶解在1~200重量份的量的有机溶剂中,更优选溶解在10~50重量份的量的有机溶剂中。

[0146] 另外,在聚合物(1)中,当将由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元数记作m,将由载流子传输性聚合性化合物衍生的结构单元数记作n时(m、n表示1以上的整数),由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元数相对于全部结构单元数的比例即 $m/(m+n)$ 的值优选为0.001~0.5的范围,更优选0.001~0.2的范围。当 $m/(m+n)$ 的值在该范围时,载流子迁移率高,浓度猝灭的影响小,可以得到高发光效率的有机发光元件。

[0147] 另外,在聚合物(1)中,当将由空穴传输性聚合性化合物衍生的结构单元数记作x,将由电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元数记作y时(x、y表示1以上的整数)时,与上述n之间有 $n = x+y$ 的关系成立。相对于由载流子传输性化合物衍生的结构单元数,由空穴传输性聚合性化合物衍生的结构单元数的比例 x/n 和由电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元数的比例 y/n 的最佳值,由各结构单元的电荷传输能力、浓度等决定。当仅由该聚合物(1)来形成有机发光元件的发光层时, x/n 和 y/n 的值分别优选在0.05~0.95的范围,更优选0.20~0.80的范围。这里,满足 $x/n+y/n = 1$ 。另外,上述聚合物中各结构单元的比例通过ICP元素分析和 ^{13}C -NMR测定来估算。

[0148] 另外,在上述范围内适当调节上述电子传输性聚合性化合物、上述磷光发光性聚合性化合物、和上述空穴传输性聚合性化合物的比例并将它们进行聚合,就可以得到具有希望结构的高分子化合物(1)。

[0149] 并且,上述聚合物(1)可以是无规共聚物、嵌段共聚物和交替共聚物的任一种。

[0150] 实施方式1的有机发光元件,在阳极和阴极之间具有一层含有特定的聚合物(1)的发光层。聚合物(1)同时具有电子传输性、磷发光性、和空穴传输性,所以在使用它形成发光层时,即使在不设置其它有机材料层的情况中,也可以制作具有高发光效率的有机发光元件。进而在实施方式1中,由于仅由聚合物(1)就可以构成发光层,所以具有可以使制造工序更简化的优点。

[0151] 上述发光层在设置在基板上的阳极上通常以以下方式形成。首先,将聚合物(1)溶解来调制溶液。作为在上述溶液的调制中使用的溶剂,没有特别地限定,可以使用例如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等的氯系溶剂、四氢呋喃、茴香醚等的醚系溶剂、甲苯、二甲苯等的芳香族烃系溶剂、丙酮、甲基乙基酮等的酮系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶剂剂

乙酸酯等的酯系溶剂等。接着,在基板上将这样调制的溶液通过旋涂法、浇铸法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、绕线棒涂法、浸涂法、喷涂法、筛网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法等湿式成膜法等进行成膜。虽然依赖于使用的化合物和成膜条件等,但例如对于旋涂法、浸涂法的情况,上述溶液中,优选相对于 100 重量份高分子化合物 (1),含有 1000 ~ 20000 重量份的量的溶剂。

[0152] 如果在这样形成的发光层上设置阴极,则可以得到实施方式 1 的有机发光元件。

[0153] 另外,作为实施方式 1 中使用的基板,优选使用对上述发光材料的发光波长透明的绝缘性基板,具体来说,除了玻璃以外,还可以使用 PET(聚对苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯等透明塑料等。

[0154] 另外,作为在实施方式 1 中使用的阳极材料,优选使用例如 ITO(氧化铟锡)、氧化锡、氧化锌、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等的导电性高分子等公知的透明导电材料。由该透明导电材料形成的电极的表面电阻优选为 $1 \sim 50 \Omega / \square$ (欧姆/square)。阳极的厚度优选为 50 ~ 300nm。

[0155] 另外,作为在实施方式 1 中使用的阴极材料,优选使用例如 Li、Na、K、Cs 等的碱金属;Mg、Ca、Ba 等的碱土金属;Al;MgAg 合金;AlLi、AlCa 等 Al 与碱金属或者与碱土金属的合金等、公知的阴极材料。阴极的厚度优选为 10nm ~ 1 μ m、更优选 50 ~ 500nm。当使用碱金属、碱土金属等活性高的金属时,阴极的厚度优选为 0.1 ~ 100nm、更优选 0.5 ~ 50nm。另外,该情况下,出于保护上述阴极金属的目的,在该阴极上叠层对大气稳定的金属层。作为形成上述金属层的金属,可以列举例如 Al、Ag、Au、Pt、Cu、Ni、Cr 等。上述金属层的厚度优选为 10nm ~ 1 μ m、更优选 50 ~ 500nm。

[0156] 另外,作为上述阳极材料的成膜方法,可以使用例如电子束蒸镀法、溅射法、化学反应法、涂层法等,作为上述阴极材料的成膜方法,可以使用例如电阻加热蒸镀法、电子束蒸镀法、溅射法、离子镀法等。

[0157] [本发明的实施方式 2]

[0158] 本发明的有机发光元件(实施方式 2),在阳极和阴极之间具有一层发光层而构成。该发光层在含有特定的高分子化合物(2)的同时,还含有空穴传输性化合物。所述特定高分子化合物具有由上述式(1)所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元和由发光性聚合性化合物衍生的结构单元。

[0159] 实施方式 2 中使用的高分子化合物(2),具有上述结构单元,是通过上述式(1)所示的电子传输性聚合性化合物、与发光性聚合性化合物共聚得到的。

[0160] 关于上述式(1)所示的电子传输性聚合性化合物和发光性聚合性化合物,与实施方式 1 中使用的电子传输性聚合性化合物和发光性聚合性化合物含义相同,优选范围和理由也相同。

[0161] 另外,在制造高分子化合物(2)时还可以使用的其它聚合性化合物也与实施方式 1 相同。

[0162] 高分子化合物(2)的制造,可以使用上述聚合性化合物,通过自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和加成聚合中的任一种来进行,优选通过自由基聚合来进行。

[0163] 高分子化合物(2)的重均分子量也与实施方式 1 相同。另外,高分子化合物(2)相对于有机溶剂的溶解性也与实施方式 1 相同。

[0164] 另外,在由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元数记作 m , 将由电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元数记作 n 时 (m 、 n 表示 1 以上的整数), 由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元数相对于全部结构单元数的比例即 $m/(m+n)$ 的值优选为 0.001 ~ 0.5 的范围, 更优选 0.001 ~ 0.2 的范围。当 $m/(m+n)$ 的值在该范围时, 载流子迁移率高, 浓度猝灭的影响小, 可以得到高发光效率的有机发光元件。上述那些高分子化合物中的各结构单元的比例是通过 ICP 元素分析和 ^{13}C -NMR 测定来估算的。

[0165] 另外, 如果在上述范围内适当调节上述电子传输性聚合性化合物和上述磷光发光性聚合性化合物的比例并进行聚合, 就可以得到具有期望结构的高分子化合物 (2)。

[0166] 另外, 上述高分子化合物 (2) 可以是无规共聚物、嵌段共聚物和交替共聚物中的任一种。

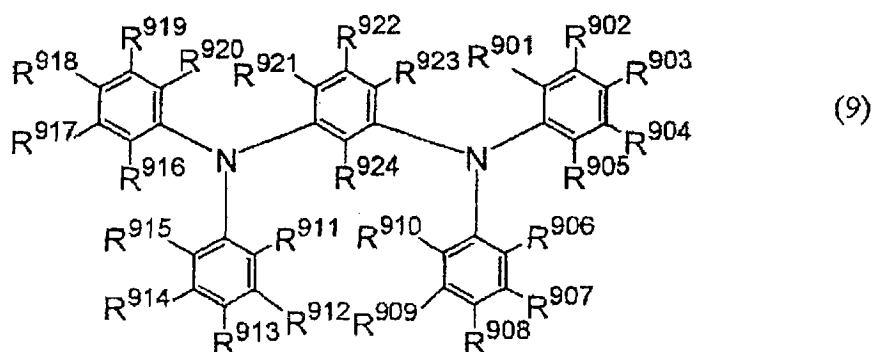
[0167] 作为实施方式 2 中使用的空穴传输性化合物, 优选使用咪唑衍生物或三芳基胺衍生物。

[0168] 作为上述咪唑衍生物和三芳基胺衍生物, 可以列举 N,N' -二苯基- N,N' -(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (TPD)、 N,N,N',N' -四(3-甲基苯基)-1,1'-(3,3'-二甲苯基)联苯-4,4'-二胺 (HMTDP)、4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)三苯胺 (m-MTDATA)、4,4'-二咪唑基联苯 (CBP)、4,4'-二咪唑基-2,2'-二甲基联苯 (CDBP) 等。

[0169] 上述空穴传输性聚合性化合物, 可以单独使用, 也可以 2 种以上组合使用。

[0170] 另外, 下述通式 (9) ~ (10) 所示的空穴传输性化合物, 从载流子传输能力和光学物性的观点来看, 可以在本发明中优选使用。

[0171]

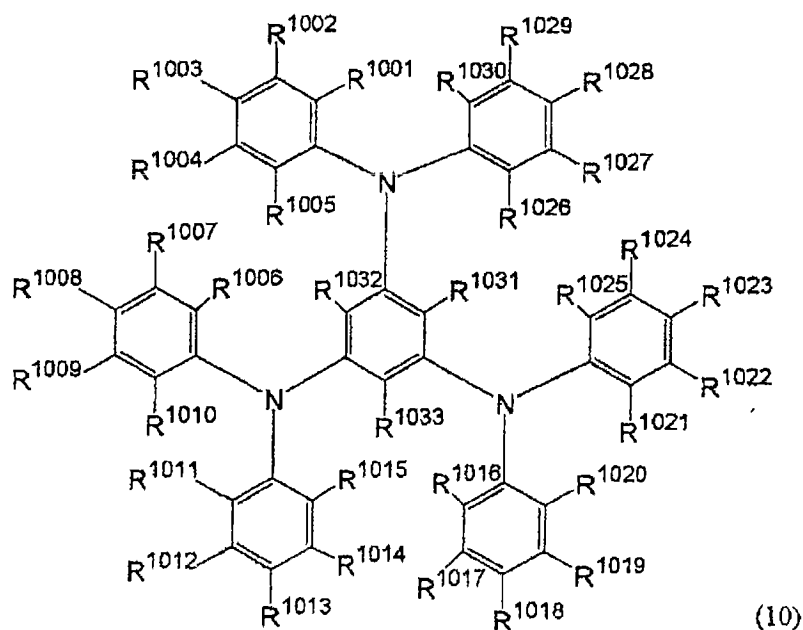


[0172] 上述式 (9) 中, $R^{901} \sim R^{924}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基、咪唑基和甲硅烷基中的原子或者取代基。

[0173] 作为上述原子或取代基的具体例等, 也与 R^{501} 相同。

[0174] 在 $R^{901} \sim R^{905}$ 、 $R^{906} \sim R^{910}$ 、 $R^{911} \sim R^{915}$ 、 $R^{916} \sim R^{920}$ 和 $R^{921} \sim R^{923}$ 的各组中, 与苯环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环。

[0175]



[0176] 上述式 (10) 中, $R^{1001} \sim R^{1033}$ 分别独立地表示选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基、可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基取代的氨基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基和甲硅烷基中的原子或者取代基。

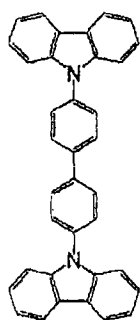
[0177] 作为上述原子或取代基的具体例与 R^{601} 相同。

[0178] 在 $R^{1001} \sim R^{1005}$ 、 $R^{1006} \sim R^{1010}$ 、 $R^{1011} \sim R^{1015}$ 、 $R^{1016} \sim R^{1020}$ 、 $R^{1021} \sim R^{1025}$ 和 $R^{1026} \sim R^{1030}$ 的各组中, 与苯环上相邻的碳原子键合的 2 个基团可以彼此键合形成稠环。

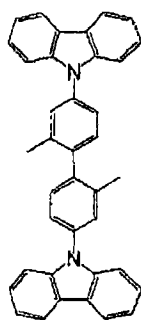
[0179] 其中, 在上述式 (9) 所示的化合物中, 在 $R^{901} \sim R^{905}$ 、 $R^{906} \sim R^{910}$ 、 $R^{911} \sim R^{915}$ 、 $R^{916} \sim R^{920}$ 的各组中, 优选至少一个是氢原子以外的上述原子或取代基。另外, 此时不是上述原子或取代基的其它 $R^{901} \sim R^{924}$ 是氢原子。另外, 在上述式 (10) 所示的化合物中, 在 $R^{1001} \sim R^{1005}$ 、 $R^{1006} \sim R^{1010}$ 、 $R^{1011} \sim R^{1015}$ 、 $R^{1016} \sim R^{1020}$ 、 $R^{1021} \sim R^{1025}$ 和 $R^{1026} \sim R^{1030}$ 的各组中, 优选至少一个是氢原子以外的上述原子或取代基。另外, 此时不是上述原子或取代基的其它 $R^{1001} \sim R^{1033}$ 是氢原子。

[0180] 作为上述空穴传输性化合物, 更具体地可以列举出下述式 (11-1) ~ (11-10) 所示的化合物。

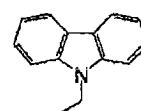
[0181]



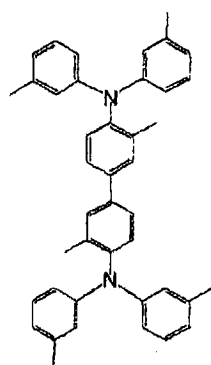
(11-1)



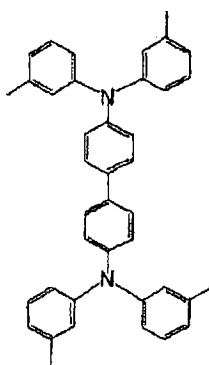
(11-2)



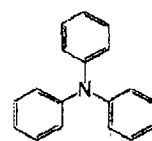
(11-3)



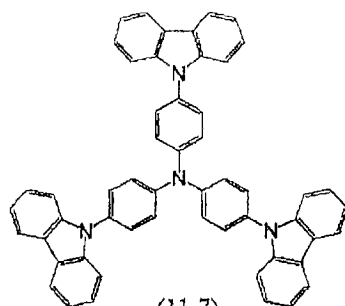
(11-4)



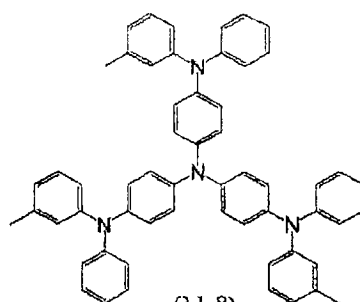
(11-5)



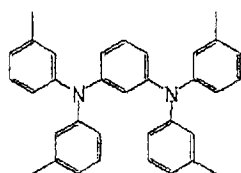
(11-6)



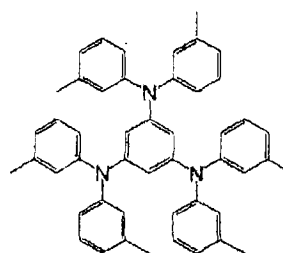
(11-7)



(11-8)



(11-9)



(11-10)

[0182] 上述空穴传输性化合物可以单独使用,也可以将 2 种以上组合使用。

[0183] 上述式 (9) 所示的化合物,可以通过例如间苯二胺衍生物和卤化芳基化合物、或者二芳基胺和间二溴代苯衍生物的钯催化取代反应来制造。对于取代反应的具体方法,记载在例如 Tetrahedron Letters、1998 年、39 卷、2367 页等中。另外,上述式 (10) 所示的化合物可以通过例如,1,3,5-三氨基苯和卤化芳基化合物、或者二芳基胺和 1,3,5-三卤代苯

的钯催化取代反应来制造。对于取代反应的具体方法,记载在例如 Tetrahedron Letters、1998 年、39 卷、2367 页等中。

[0184] 另外,作为空穴传输性化合物,对于低分子化合物,是不可能进行涂布的化合物,可以使用将实施方式 1 所述的空穴传输性聚合性化合物聚合而成的高分子化合物。

[0185] 在使用空穴传输性高分子化合物时,优选的重均分子量、对有机溶剂的溶解性均与实施方式 1 相同。

[0186] 实施方式 2 的有机发光元件,在阳极和阴极之间具有一层发光层,所述发光层含有特定的高分子化合物 (2) 和空穴传输性化合物。此时,发光层中,相对于 100 重量份高分子化合物 (2),优选含有 10 ~ 200 重量份的空穴传输性化合物,更优选含有 50 ~ 150 重量份的空穴传输性化合物。如果由同时具有电子传输性和磷光发光性的高分子化合物 (2)、和空穴传输性化合物形成发光层,即使不设置其它的有机材料层,也可以制作具有高发光效率的有机发光元件。

[0187] 上述发光层在设置在基板上的阳极上通常以以下方式形成。首先,调制将高分子化合物 (2) 和上述空穴传输性化合物溶解的溶液。关于在上述溶液的调制中使用的溶剂,与实施方式 1 相同。调制溶液的成膜方法与实施方式 1 相同。虽然依赖于使用的化合物和成膜条件等,但例如对于旋涂法、浸涂法的情况,上述溶液优选相对于 100 重量份高分子化合物 (2),含有 10 ~ 200 重量份的空穴传输性化合物、1000 ~ 20000 重量份的量的溶剂。

[0188] 若在这样形成的发光层上设置阴极,则可以得到实施方式 2 的有机发光元件。

[0189] 另外,实施方式 2 中使用的基板、阳极材料、阴极材料、以及阳极材料和阴极材料的成膜方法也与实施方式 1 相同。

[0190] [本发明的实施方式 3]

[0191] 本发明的有机发光元件还可以是在阳极和阴极之间除了具有实施方式 1 或 2 所述的发光层以外,还具有其它的有机层,从而构成的有机发光元件(实施方式 3)。

[0192] 作为其它的有机层,可以列举出空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层、缓冲层等。通过设置这些有机层,可以进一步提高发光效率。

[0193] 本发明的有机发光元件(实施方式 3)的构成的一个例子示于图 1。在图 1 中,在设置于透明基板 (1) 上的阳极 (2) 和阴极 (6) 之间,依次设置空穴传输层 (3)、实施方式 1 或 2 所述的发光层 (4) 和电子传输层 (5)。

[0194] 另外,在实施方式 3 中,例如,在阳极 (2) 和阴极 (6) 之间还可以设置 1) 空穴传输层 / 上述发光层、2) 上述发光层 / 电子传输层中的任一组。

[0195] 上述各有机层也可以混合作为粘合剂的高分子材料等来形成。作为上述高分子材料,可以列举例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酯、聚砜、聚苯醚等。

[0196] 另外,在上述空穴传输层和电子传输层中使用的空穴传输性化合物和电子传输性化合物,可以分别单独使用形成各层,也可以与功能不同的材料混合来形成各层。

[0197] 作为形成上述空穴传输层的空穴传输性化合物,可以列举例如 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) 三苯胺) 等的低分子三苯胺衍生物、聚乙烯基咔唑、在上述三苯胺衍生物中引入聚合性官能团并聚合而成的高分子化合物、聚对苯乙炔、聚二烷基苄等的荧光发光性高分子化合物等。作为上述高分子化合

物,可以列举例如在特开平 8-157575 号公报中公开的三苯胺骨架的高分子化合物等。上述空穴传输性的化合物可以单独使用 1 种,也可以将 2 种以上混合使用,还可以将不同的空穴传输性化合物叠层使用。空穴传输层的厚度依赖于空穴传输层的电导率等,但通常优选为 1nm ~ 5 μ m、更优选 5nm ~ 1 μ m、特别优选 10nm ~ 500nm。

[0198] 作为用于形成上述电子传输层的电子传输性化合物,可以列举例如 Alq₃(三(羟基喹啉)铝)等的羟基喹啉衍生物金属配合物、噁二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、三嗪衍生物、三芳基硼烷衍生物等的低分子化合物;在上述低分子化合物中引入聚合性取代基并进行聚合而成的高分子化合物。作为上述高分子化合物,可以列举例如在特开平 10-1665 号公报中公开的聚 PBD 等。上述电子传输性的化合物可以单独使用 1 种,也可以将 2 种以上混合使用,还可以将不同的电子传输性的化合物叠层使用。电子传输层的厚度依赖于电子传输层的电导率等,但通常优选为 1nm ~ 5 μ m、更优选 5nm ~ 1 μ m、特别优选 10nm ~ 500nm。

[0199] 另外,出于抑制空穴通过发光层、并在发光层内使空穴与电子有效再结合的目的,也可以与上述发光层的阴极侧相邻地设置空穴阻挡层。为了形成上述空穴阻挡层,可以使用三唑衍生物、噁二唑衍生物、菲绕啉衍生物等公知的材料。

[0200] 另外,在阳极和空穴传输层之间、或者在阳极和与阳极相邻叠层的有机层之间,也可以为了在空穴注入时缓和注入障碍而设置缓冲层。为了形成上述缓冲层,可以使用酞菁铜、聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸的混合物(PEDOT : PSS)等公知的材料。

[0201] 进而,在阴极与电子传输层之间、或者在阴极和与阴极相邻叠层的有机层之间,也可以为了提高电子注入效率而设置厚度为 0.1 ~ 10nm 的绝缘层。为了形成上述绝缘层,可以使用氟化锂、氟化钠、氟化镁、氧化镁、氧化铝等公知的材料。

[0202] 作为上述空穴传输层和电子传输层的成膜方法,可以使用例如电阻加热蒸镀法、电子束蒸镀法、溅射法等干式成膜法,除此以外还可以使用旋涂法、浇铸法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、绕线棒涂法、浸涂法、喷涂法、筛网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法等湿式成膜法等。对于低分子化合物的情况,优选使用干式成膜法,对于高分子化合物的情况,优选使用湿式成膜法。

[0203] <用途>

[0204] 本发明的有机发光元件优选作为用公知的方法、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,上述有机发光元件在不形成像素的情况下,也可以作为面发光光源理想使用。

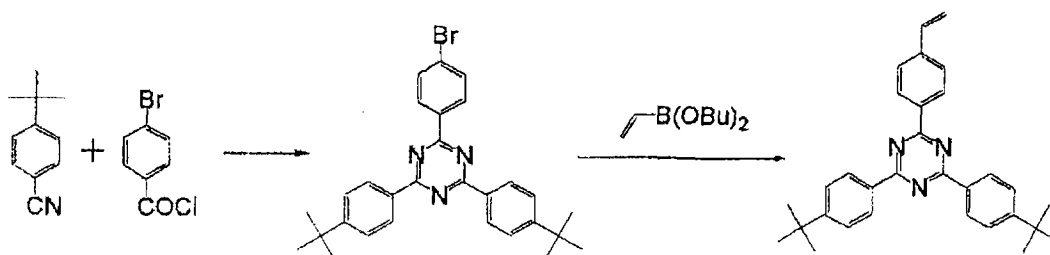
[0205] 本发明的有机发光元件,具体来说可以理想地用于显示器、背光源、电子照片、照明光源、记录光源、曝光光源、读取光源、标识、广告牌、室内装饰、光通信等。

[0206] 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。

[0207] 实施例

[0208] [合成例 1]

[0209]



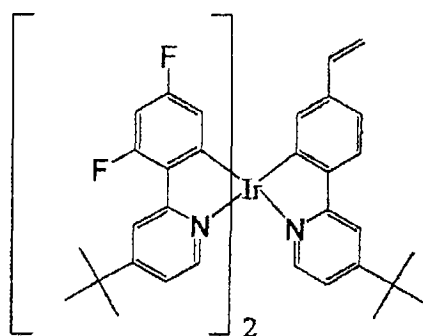
[0210] 将 10mmol 的 4-溴苯甲酰氯和 30mmol 的 4-叔丁基苯甲腈溶解在 50mL 的二氯乙烷中,加入 10mmol 氯化铝和 40mmol 氯化铵,加热回流 24 小时。冷至室温,然后加入到 10% 的盐酸中,搅拌 1 小时。使用氯仿进行提取,用柱色谱纯化,得到卤化三嗪衍生物。

[0211] 将得到的 3mmol 卤化三嗪衍生物、3.3mmol 的乙烯基硼酸二丁酯和 1.5mmol 的四丁基溴化铵加入到 100mL 的梨形烧瓶中,加入 45mL 的甲苯和 30mL 的 2M 碳酸钾水溶液。加入少量的阻聚剂,加入 0.15mmol 的四(三苯基膦)钯,加热回流 3 小时。冷至室温,然后使用乙酸乙酯提取,进行柱色谱、重结晶操作,从而得到白色的三嗪衍生物的乙烯基单体 (1.20g、收率 27%)。

[0212] [实施例 1-1] 高分子化合物 (1) 的合成

[0213] 在密闭容器中,加入 95mg 合成例 1 中合成的化合物,10mg 化合物 (F) 和 95mg 空穴传输性聚合性化合物 (8-3),并添加 2.4mL 脱水甲苯。接着,添加 V-601(和光纯药工业(株)制)的甲苯溶液 (0.1M, 39 μ L),重复进行 5 次冷冻脱气操作。真空状态下密闭,在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌 60 小时。反应后,将反应液滴加在 100mL 丙酮中,得到沉淀。进而用甲苯-丙酮重复进行 2 次再沉淀操作后,在 50 $^{\circ}$ C 真空干燥一晚,得到高分子化合物 (1)。高分子化合物 (1) 的重均分子量 (M_w) 为 82000,分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1.80。由 ICP 元素分析和 13 C-NMR 测定的结果,估算出高分子化合物中的 $m/(m+n)$ 的值为 0.09, x/n 的值是 0.51, y/n 的值是 0.49。

[0214]



[0215] 化合物 (F)

[0216] [实施例 1-2] 使用高分子化合物 (1) 的元件

[0217] 使用带有 ITO 的基板 (ニッポ电机(株)制)。该基板是在边长为 25mm 的正方形玻璃基板的一个面上,以条状形成 2 根宽度为 4mm 的 ITO (氧化铟锡) 电极 (阳极) 而成的基板。

[0218] 接着,在上述带有 ITO 的基板上,利用旋涂法在旋转数为 3500rpm、涂布时间为 40 秒的条件下涂布聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)·聚苯乙烯磺酸 (バイエル(株)制,商品名“バイトロン P”)。然后,在真空干燥器中在减压下、60 $^{\circ}$ C 的条件下干燥 2 小时,形成阳极缓冲层。所得的阳极缓冲层的膜厚为约 50nm。接着,在 2910mg 甲苯 (和光纯药工业(株)制,

特级) 中溶解 90mg 高分子化合物 (1), 将该溶液用孔径为 0.2 μm 的过滤器过滤, 调制涂布溶液。接着, 在上述阳极缓冲层上, 利用旋涂法在旋转数为 3000rpm、涂布时间为 30 秒的条件下涂布上述涂布溶液。涂布后在室温 (25°C) 下干燥 30 分钟, 形成发光层。所得发光层的膜厚约为 100nm。

[0219] 其次, 将形成了发光层的基板装载到蒸镀装置内。接着将钡和铝以 1 : 10 的重量比进行共蒸镀, 按照垂直于阳极延伸方向的方式, 形成 2 根条状的宽度为 3mm 的阴极。得到的阴极的膜厚约为 50nm。

[0220] 最后, 在氩气氛中, 在阳极和阴极安装导线 (配线), 制作 4 个纵向 4mm \times 横向 3mm 的有机 EL 元件。对于上述有机 EL 元件, 使用可编程直流电压 / 电流源 (TR6143, (株) アドバンテクト社制) 外加电压, 使其发光。

[0221] 其发光辉度, 使用辉度计 (BM-8, トプコン (株) 社制) 测定。制作的有机发光元件的最大外部量子效率、最高达到辉度、驱动电压、在初始辉度 100cd/m² 点亮并恒定电流驱动时的辉度半衰减寿命示于表 1。

[0222] [实施例 2-1] 高分子化合物 (2) 的合成

[0223] 在密闭容器中, 加入 160mg 合成例 1 中合成的化合物和 40mg 化合物 (F), 并添加 2.4mL 脱水甲苯。接着, 添加 V-601 (和光纯药工业 (株) 制) 的甲苯溶液 (0.1M, 39 μL), 重复进行 5 次冷冻脱气操作。真空状态下密闭, 在 60°C 的温度下搅拌 60 小时。反应后, 将反应液滴加在 100mL 丙酮中, 得到沉淀。进而用甲苯-丙酮重复进行 2 次再沉淀操作后, 在 50°C 真空干燥一晚, 得到高分子化合物 (2)。高分子化合物 (2) 的重均分子量 (Mw) 为 85000, 分子量分布指数 (Mw/Mn) 为 1.62。由 ICP 元素分析和 ¹³C-NMR 测定的结果, 估算出高分子化合物中的 m/(m+n) 的值为 0.16。

[0224] [实施例 2-2] 使用高分子化合物 (2) 的元件

[0225] 首先, 以下那样合成高分子化合物 (4)。在密闭容器中, 加入 95mg 空穴传输性聚合性化合物 (8-3), 并添加 2.2mL 脱水甲苯。接着, 添加 V-601 (和光纯药工业 (株) 制) 的甲苯溶液 (0.1M, 43 μL), 重复进行 5 次冷冻脱气操作。真空状态下密闭, 在 60°C 的温度下搅拌 60 小时。反应后, 将反应液滴加在 100mL 丙酮中, 得到沉淀。进而用甲苯-丙酮重复进行 2 次再沉淀操作后, 在 50°C 真空干燥一晚, 得到高分子化合物 (4)。

[0226] 下面, 除了使用 45mg 高分子化合物 (2)、45mg 高分子化合物 (4) 和 2910mg 甲苯来替换 90mg 高分子化合物 (1)、和 2910mg 甲苯, 调制用于形成发光层的涂布溶液以外, 其它与实施例 1-2 同样操作来制作有机发光元件。制作出的有机发光元件的最大外部量子效率、最高达到辉度、驱动电压、在初始辉度 100cd/m² 点亮并恒定电流驱动时的辉度半衰减寿命示于表 1。

[0227] 表 1

[0228]

实施 例	高分子化 合物	最大外部量子 效率 (%)	最高达到辉度 (cd/m ²)	驱动电压 (V)	辉度半衰 减寿命 (h)
1-2	(1)	7.1	37000	3.2	1000

2-2	(2)、(4)	5.9	31000	4.4	760
-----	---------	-----	-------	-----	-----

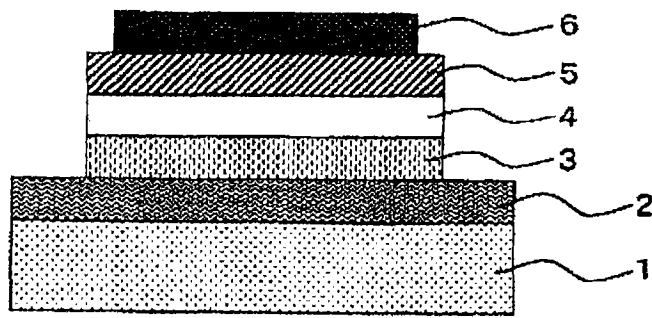


图 1

专利名称(译)	使用含三嗪环的高分子化合物而成的有机发光元件		
公开(公告)号	CN101689613B	公开(公告)日	2011-12-14
申请号	CN200880022124.2	申请日	2008-07-10
[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	鸟羽正彦		
发明人	鸟羽正彦		
IPC分类号	H01L51/50 C08F212/02 C08F226/06 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0059 C09K11/06 H01L51/0043 C09K2211/1059 C09K2211/1007 H01L51/5012 H01L51/0067 H01L51/0085 C08F226/06		
代理人(译)	段承恩 田欣		
审查员(译)	冯刚		
优先权	2007184402 2007-07-13 JP		
其他公开文献	CN101689613A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的有机发光元件，是在阳极和阴极之间具有发光层而构成的有机发光元件，其特征在于，该发光层含有高分子化合物，所述高分子化合物具有由下述通式(1)所示的电子传输性聚合性化合物衍生的结构单元和由磷光发光性聚合性化合物衍生的结构单元(式中，R1~R14分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、氨基、碳原子数为1~12的烷基等，R15表示氢原子或碳原子数1~12的烷基等，X1表示单键等)。

