

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1875054 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200480032242.3

C08G 61/00(2006.01)

(22) 申请日 2004.10.29

C08G 75/20(2006.01)

(30) 优先权数据

H05B 33/22(2006.01)

369864/2003 2003.10.30 JP

H05B 33/14(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2006.04.29

JP 2001-166519 A, 2001.06.22, 说明书第
0133, 0217-0225, 0241 段, 实施例 10.

(86) PCT申请的申请数据

JP 2002-40686 A, 2002.02.06, 说明书第

PCT/JP2004/016094 2004.10.29

0103, 0134-0135 段, 实施例 31-32.

(87) PCT申请的公布数据

US 4983482 A, 说明书第 8-10 栏, 实施例

W02005/042621 JA 2005.05.12

VI.

(73) 专利权人 日产化学工业株式会社

审查员 李开扬

地址 日本东京都

(72) 发明人 山田智久 吉本卓司 小野豪

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C08G 85/00(2006.01)

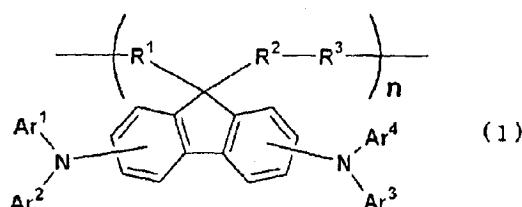
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 2 页

(54) 发明名称

电荷输送性化合物、电荷输送性材料、电荷输
送性清漆、电荷输送性薄膜及有机电致发光元件

(57) 摘要

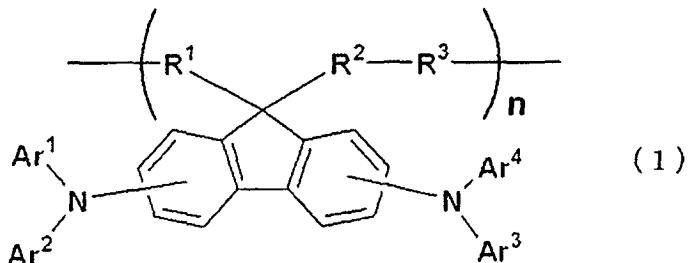
通过在电荷输送性薄膜中使用包含在被具有芳香环或杂环的氨基取代的芴衍生物的 9 位上连接着高分子主链的聚合物的电荷输送性化合物，例如，下述式 (1) 所示的化合物，可以实现有机 EL 元件的低电压化、高辉度化、超寿命化及无缺陷化。



1. 有机电致发光元件，其具有使用电荷输送性清漆制作的电荷输送性薄膜，所述电荷输送性清漆含电荷输送性化合物，所述电荷输送性化合物是在被具有芳香环或杂环的氨基取代的芴衍生物的9位上连接着高分子主链的聚合物。

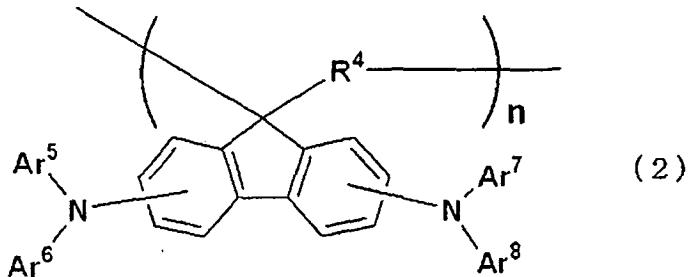
2. 权利要求1所述的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性化合物的数均分子量是1000～1000000。

3. 权利要求2所述的有机电致发光元件，其中所述聚合物是下述式(1)的结构，



式中，Ar¹、Ar²、Ar³和Ar⁴表示相同或彼此不同的取代或未取代的芳香环或杂环，Ar¹与Ar²及Ar³与Ar⁴分别结合形成环或不结合形成环，R¹及R²表示具有或不具有取代基的2价有机基团，R³表示两端具有氧原子或氮原子的具有或不具有取代基的2价有机基团。

4. 权利要求2所述的有机电致发光元件，其中所述聚合物是下述式(2)的结构，



式中，Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷与Ar⁸表示相同或彼此不同的取代或未取代的芳香环或杂环基，Ar⁵与Ar⁶及Ar⁷与Ar⁸分别结合形成环或不结合形成环，R⁴表示具有或不具有取代基的2价有机基团。

5. 权利要求1～4任一项所述的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是空穴输送层。

6. 权利要求1～4任一项所述的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是空穴注入层。

7. 权利要求1～4任一项所述的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是电子输送层。

8. 权利要求1～4任一项所述的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是电子注入层。

电荷输送性化合物、电荷输送性材料、电荷输送性清漆、电荷输送性薄膜及有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及作为电荷输送性材料有用的新型胺化合物、使用这种胺化合物的电荷输送性有机材料、电荷输送性清漆、电荷输送性薄膜及有机电致发光（以下简称有机EL）元件。

技术背景

[0002] 作为有机EL元件，例如1987年伊士曼柯达公司的Tang等报告了在小于等于10V的驱动电压下显示1000cd/m²左右特性的有机电致发光元件（例如，参照非专利文献1）。

[0003] Tang等为了提高元件的发光效率，进行电极与有机化合物的最优化，制作了使用芳香族胺系化合物作为空穴输送层、使用8-羟基喹啉的铝络合物作为电子输送性发光层的有机电致发光元件。

[0004] 作为空穴输送性材料，已知芳香族二胺衍生物（例如，参照专利文献1、2和3）、含有芳香族胺的高分子等（例如，参照专利文献4和5）。作为具体例，可举出四苯基联苯二胺(TPD)、N-苯基咔唑及4,4'-[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)。

[0005] 然而，这些材料的玻璃化转变温度是60℃～95℃，由于元件驱动时的焦耳热等而结晶化，这成为引起元件劣化的原因。因此，需要具有高玻璃化转变温度、稳定的材料。

[0006] 为了提高玻璃化转变温度也有时使用高分子材料，作为这样的高分子材料，例如已知聚乙烯咔唑等高分子材料。然而，使用聚乙烯咔唑等高分子材料的元件，有元件的驱动电压高，而且寿命特性差的问题。因此，期望能实现元件驱动电压的降低，同时可改善驱动寿命的高分子材料。

[0007] 非专利文献1：Appl. Phys. Lett., 51卷, 913页, 1987年

[0008] 专利文献1：特开平8-20771号公报

[0009] 专利文献2：特开平8-40995号公报

[0010] 专利文献3：特开平8-40997号公报

[0011] 专利文献4：特开平11-283750号公报

[0012] 专利文献5：特开2000-36390号公报

发明内容

[0013] 本发明是鉴于上述状况而完成的研究，其目的在于提供具有优异电荷输送性和高玻璃化转变温度的电荷输送性化合物及含有这种化合物的电荷输送性材料、电荷输送性清漆、电荷输送性薄膜、以及具有该薄膜的有机EL元件。

[0014] 本发明者为了达到上述目的潜心进行研究的结果，发现在被具有芳香环或杂环的氨基取代的芴衍生物的9位上连接着高分子主链的聚合物构成的电荷输送性化合物具有优异的电荷输送性和高玻璃化转变温度，同时发现通过用作电荷输送性薄膜，可提高元件的低电压驱动及长寿命化。

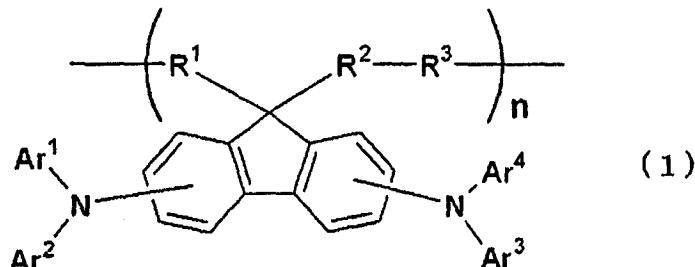
[0015] 即,本发明提供下述[1]~[13]的发明。

[0016] 电荷输送性化合物,其包含在被具有芳香环或杂环的氨基取代的芴衍生物的9位上连接着高分子主链的聚合物。

[0017] 上述[1]的电荷输送性化合物,其中数均分子量是1000~1000000。

[0018] 上述[1]或[2]的电荷输送性化合物,其中所述聚合物是下述式(1)的结构。

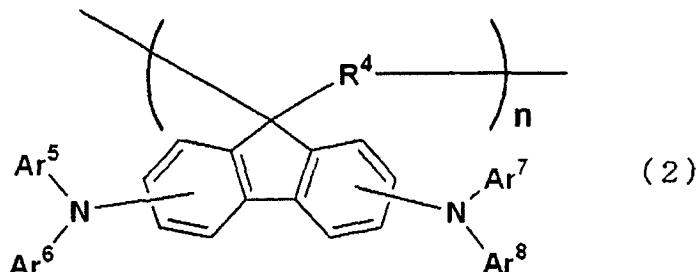
[0019]



[0020] (式中,Ar¹、Ar²、Ar³和Ar⁴表示可以相同也可以彼此不同的取代或未取代的芳香环或杂环,Ar¹与Ar²及Ar³与Ar⁴可以分别结合形成环。R¹及R²表示可以具有取代基的2价有机基团,R³表示两端具有氧原子或氮原子的可以具有取代基的2价有机基团)。

[0021] 上述[1]或[2]的电荷输送性化合物,其中所述聚合物是下述式(2)的结构。

[0022]

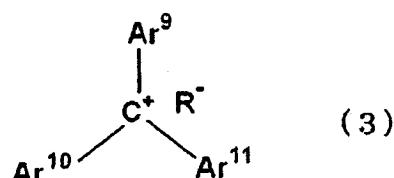


[0023] (式中,Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸表示可以相同也可以彼此不同的取代或未取代的芳香环或杂环基,Ar⁵与Ar⁶及Ar⁷与Ar⁸可以分别结合形成环。R⁴表示可以具有取代基的2价有机基团)。

[0024] 含有上述[1]~[4]任何一项的电荷输送性化合物及电子接受性化合物的电荷输送性有机材料。

[0025] 上述[5]的电荷输送性有机材料,其中所述电子接受性化合物含有下述式(3)所示的化合物。

[0026]



[0027] (式中,Ar⁹、Ar¹⁰及Ar¹¹表示可以相同也可以彼此不同的取代或未取代的芳香族基团,R⁻表示阴离子种)。

[0028] 含有上述[1]~[4]任何一项的电荷输送性化合物的电荷输送性清漆。

[0029] 使用上述[7]的电荷输送性清漆制作的电荷输送性薄膜。

[0030] 具有上述[8]的电荷输送性薄膜的有机电致发光元件。

- [0031] 上述 [9] 的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是空穴输送层。
- [0032] 上述 [9] 的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是空穴注入层。
- [0033] 上述 [9] 的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是电子输送层。
- [0034] 上述 [9] 的有机电致发光元件，其中所述电荷输送性薄膜是电子注入层。
- [0035] 根据本发明，可容易地制得能实现低电压化、高辉度化、超寿命化及无缺陷化的有机电致发光元件。本发明的有机电致发光元件，例如，适合用作显示设备等的显示器等。

附图说明

- [0036] 图 1 是表示本发明第 1 实施方案所涉及的有机电致发光元件的截面示意图。
- [0037] 图 2 是表示本发明第 2 实施方案所涉及的有机电致发光元件的截面示意图。
- [0038] 图 3 是表示本发明第 3 实施方案所涉及的有机电致发光元件的截面示意图。
- [0039] 符号说明
- [0040] 1A、1B、1C : 有机电致发光元件
- [0041] 2 : 基板
- [0042] 3 : 阳极
- [0043] 4 : 空穴输送层
- [0044] 5 : 发光层
- [0045] 6 : 阴极
- [0046] 7 : 电子注入层
- [0047] 8 : 空穴注入层

具体实施方式

- [0048] 以下，对本发明更详细地进行说明。
- [0049] 本发明所涉及的电荷输送性化合物，是在被具有芳香环或杂环的氨基取代的芴衍生物的 9 位上连接着高分子主链的聚合物。这里所谓电荷输送性是与导电性同一个意思，意味着空穴输送性、电子输送性、空穴及电子的两电荷输送性的任何一种。
- [0050] 该聚合物多数都具有大于等于 100℃ 的玻璃化转变温度，有机 EL 元件的耐热性大幅度地得到改善。本发明中使用的该聚合物的玻璃化转变温度特别优选大于等于 120℃。
- [0051] 此外，上述聚合物可以是只由单一的重复单元构成的聚合物，但为了改善玻璃化转变温度、其他的 EL 特性，也可以是包含其他重复单元的共聚物。再者，也可以将 2 种或多种上述聚合物混合使用。
- [0052] 作为上述聚合物的数均分子量没有特别限定，但如果考虑对溶剂的溶解性，优选 1000 ~ 1000000，特别优选 1000 ~ 100000。再者，数均分子量是采用凝胶渗透色谱法测的测定值。
- [0053] 作为上述聚合物的具体结构，可举出上述式 (1) 表示的结构。
- [0054] 式 (1) 中， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 没有特别限定，是苯基、萘基、蒽基、吡啶基、三嗪基、吡嗪基、喹喔啉基、噻吩基、联苯基等，这些基团可以具有取代基。
- [0055] 作为取代基没有特别限制，可举出卤原子，甲基、乙基等 C_{1-6} 的烷基，乙烯基等链烯基，甲氧羰基、乙氧羰基等 C_{1-6} 的烷氧羰基，甲氨基、乙氨基等 C_{1-6} 的烷氨基，苯氨基、苄氨基

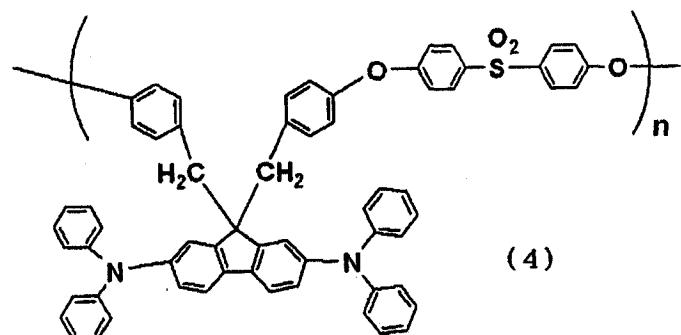
等芳氧基、二乙基氨基、二异丙基氨基等二烷基氨基。

[0056] R¹ 及 R² 没有特别限定, 可举出 2 价的苯、烷、芳烷等。

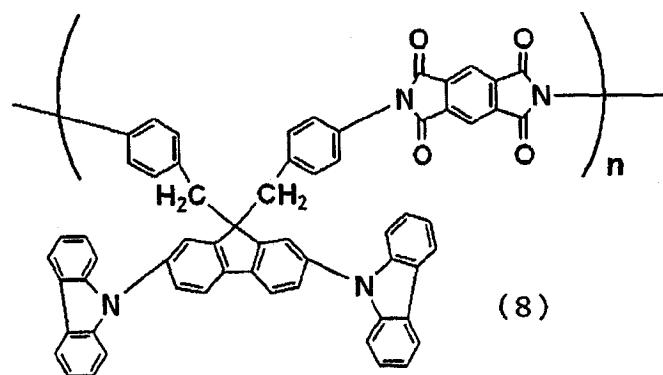
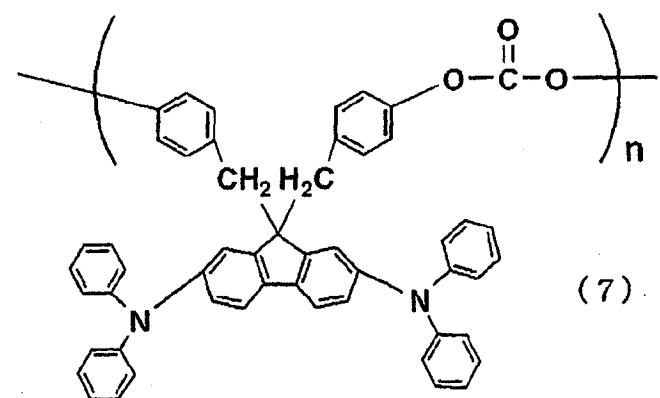
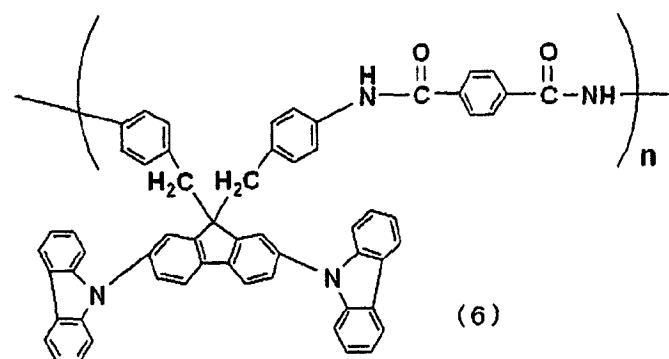
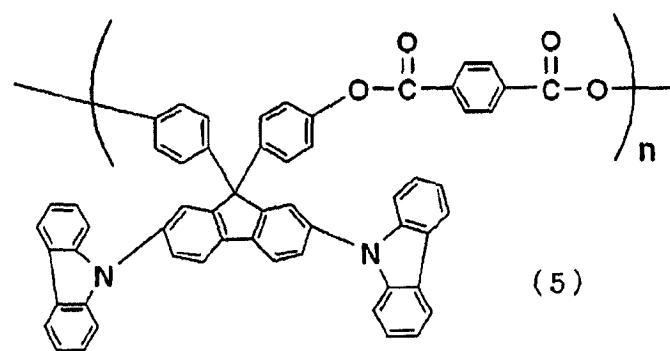
[0057] R³ 只要是两端具有氧原子或氮原子的 2 价有机基团则没有特别限定, 例如可举出两端是烷氧基、苯氧基、酯基、酰氨基、亚氨基的 2 价有机基团。

[0058] 作为式 (1) 所示化合物的具体例, 以下示出了式 (4) ~ (9) 的化合物, 但并不限于这些化合物。

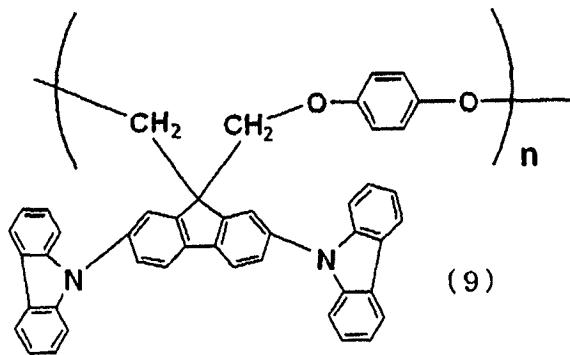
[0059]



[0060]



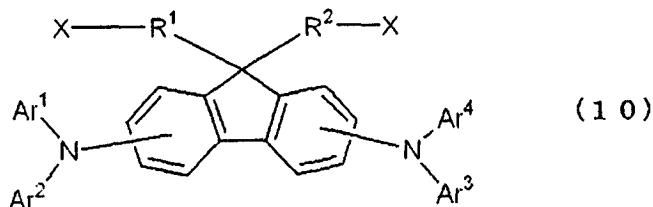
[0061]



[0062] 上述式(1)所示的聚合物，例如可以由下述式(10)所示的单体合成。即，通过使下述式(10)的单体与有机卤素化合物反应，可以制得上述式(1)的聚合物。

[0063] 式(10)中， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 R^1 及 R^2 的取代基的具体例，可举出与上述基团相同的取代基。

[0064]



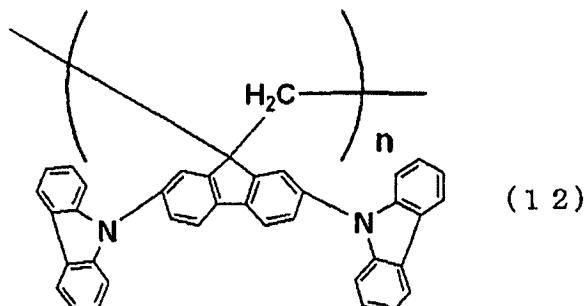
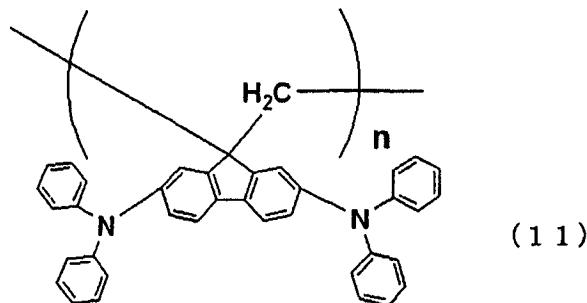
[0065] (式中， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 表示可以相同也可以彼此不同的取代或未取代的芳香环或杂环， Ar^1 与 Ar^2 及 Ar^3 与 Ar^4 可以分别结合形成环。 R^1 和 R^2 表示可以具有取代基的2价有机基团，X表示羟基或氨基)。

[0066] 另外，作为上述聚合物，也可以举出上述式(2)所示结构的聚合物。

[0067] 式(2)中 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 的取代基的具体例，可举出前述的例子。 R^4 没有特别限定，可举出2价的烷等。

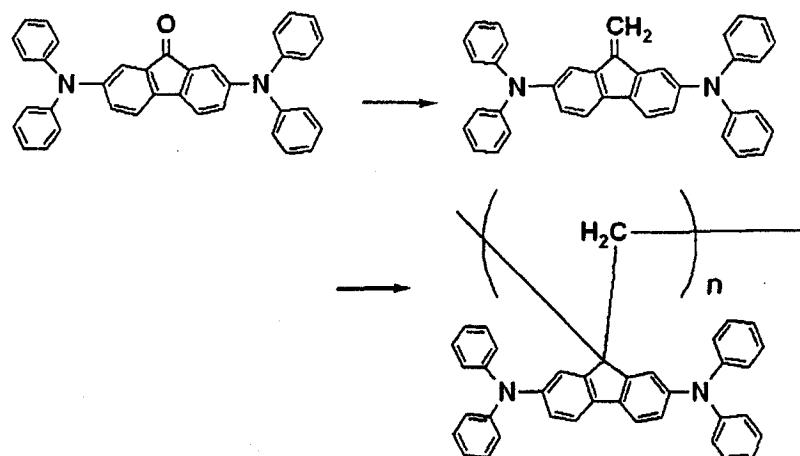
[0068] 作为上述式(2)所示化合物的具体例，以下示出式(11)～(12)的化合物，但并不限于这些。

[0069]



[0070] 上述式(2)所示的聚合物，例如可以采用以下原料及反应式合成。

[0071]



[0072] 本发明的电荷输送性有机材料含有上述的电荷输送性化合物(聚合物)及电子接受性化合物。

[0073] 其中，作为电子接受性化合物没有特别限定，优选上述式(3)所示的化合物。式(3)所示的化合物可以单独使用，也可以二种或多种并用。

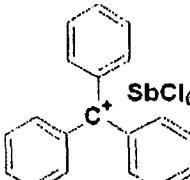
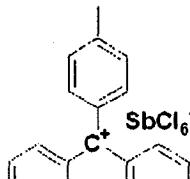
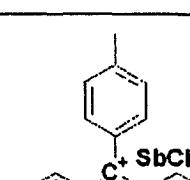
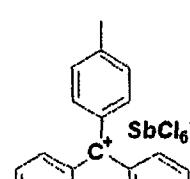
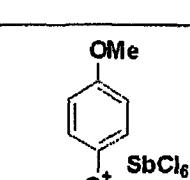
[0074] 上述式(3)中， $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{11}$ 表示可以具有取代基的芳香族基团。作为芳香族基团，可举出苯基、联苯基、三苯基、四苯基、3-硝基苯基、4-甲硫基苯基、3,5-二氰基苯基、邻-、间-及对-甲苯基、二甲苯基、邻-、间-及对-异丙苯基等。

[0075] 作为式(3)的与阳碳离子成对的用 R^- 表示的阴离子种，可举出 SbX_6^- 、 PX_6^- 、 TaX_6^- 、 ClO_4^- 、 ReO_4^- 、 BX_4^- 、 AsX_6^- 及 AlX_6^- 等。这些阴离子种中优选 SbX_6^- (X表示卤素原子)。作为卤素原子，可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，优选是氟原子或氯原子。

[0076] 将式(3)所示化合物的具体例示于以下的表1～5中，但并不限于这些。

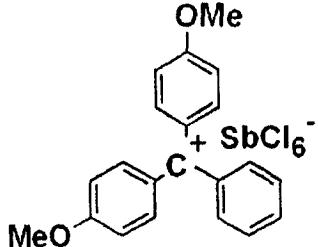
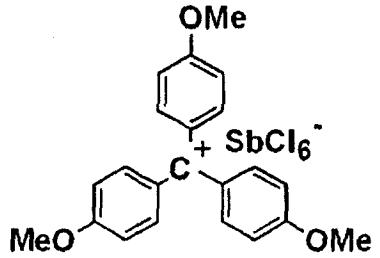
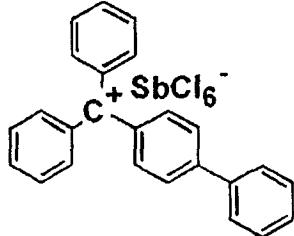
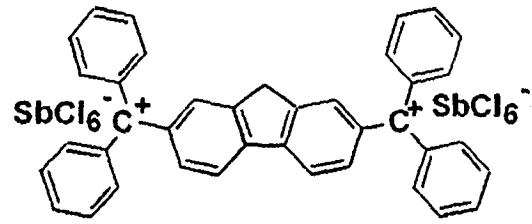
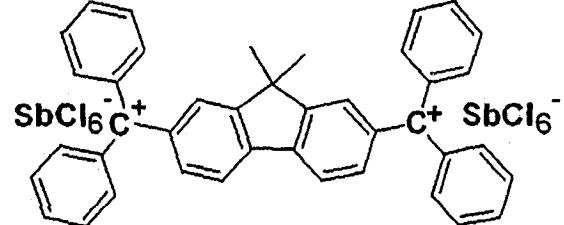
[0077] 表1

[0078]

化合物序号	化学结构
A - 1	
A - 2	
A - 3	
A - 4	
A - 5	

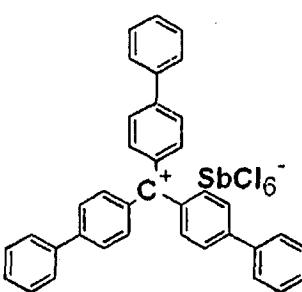
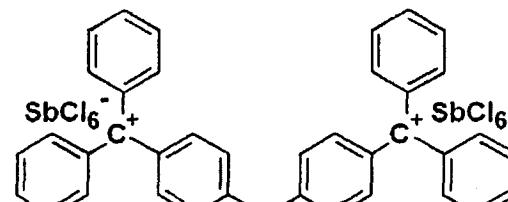
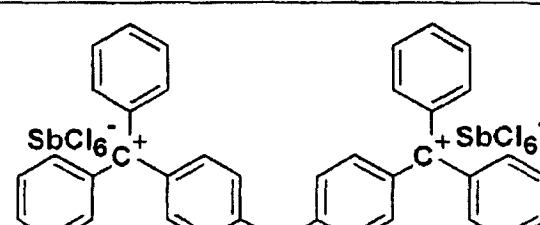
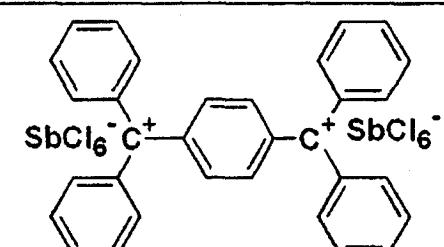
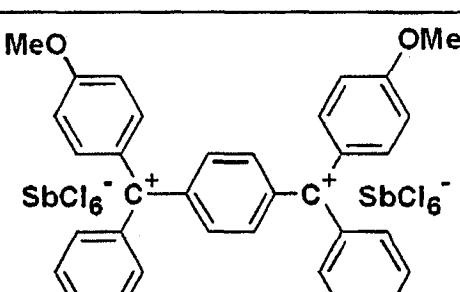
[0079] 表 2

[0080]

化合物序号	化学结构
A - 6	
A - 7	
A - 8	
A - 9	
A - 10	

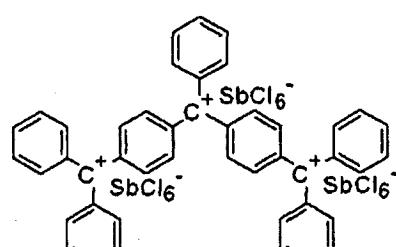
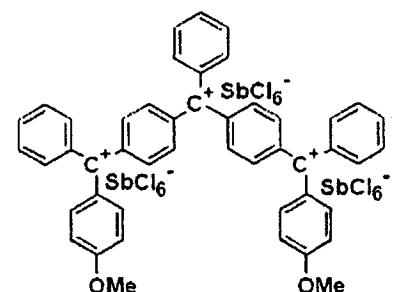
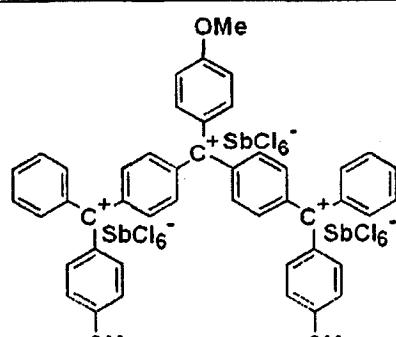
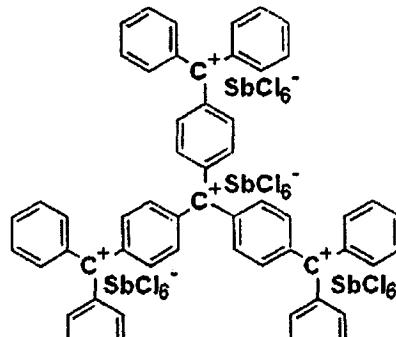
[0081] 表 3

[0082]

化合物序号	化学结构
A - 1 1	
A - 1 2	
A - 1 3	
A - 1 4	
A - 1 5	

[0083] 表 4

[0084]

化合物序号	化学结构
A - 1 6	
A - 1 7	
A - 1 8	
A - 1 9	

[0085] 表 5

[0086]

化合物序号	化学结构
A - 2 0	
A - 2 1	
A - 2 2	
A - 2 3	
A - 2 4	
A - 2 5	

[0087] 本发明所涉及的电荷输送性清漆含有上述电荷输送性化合物（聚合物）和溶剂，具体地说，含有作为电荷输送机构主体的上述电荷输送性化合物（聚合物）和溶剂的2种的组合，或含有电荷输送性化合物、使电荷输送性物质的电荷输送能力提高的电荷接受性掺杂物质、和溶剂的3种的组合，利用溶剂将它们完全溶解或均匀地分解。电荷输送性清漆可以是其本身有电荷输送性，也可以是由清漆得到的固体膜有电荷输送性。

[0088] 作为电荷接受性掺杂物质，优选具有高电荷接受性，关于溶解性，只要是溶解于至

少一种溶剂中则没有特别限定。

[0089] 作为电子接受性掺杂物质的具体制，可举出上述式(3)所示的化合物、氯化氢、硫酸、硝酸及磷酸等无机强酸；氯化铝(III)(AlCl₃)、四氯化钛(IV)(TiCl₄)、三溴化硼(BBr₃)、三氟化硼醚络合物(BF₃·OEt₂)、氯化铁(III)(FeCl₃)、氯化铜(II)(CuCl₂)、五氯化锑(V)(SbCl₅)、五氟化鉀(V)(AsF₅)、五氟化磷(PF₅)、六氯锑酸三(4-溴苯基)铝(TBPAH)等路易斯酸；苯磺酸、甲苯磺酸、樟脑磺酸、羟基苯磺酸、5-磺基水杨酸、十二烷基苯磺酸、聚苯乙烯磺酸、1,4-苯并二噁烷二磺酸衍生物、二壬基萘磺酸衍生物等有机强酸；7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)、碘等有机或无机氧化剂，但并不限于这些。其中，从耐热性优异出发，优选上述式(3)表示的化合物。

[0090] 作为空穴接受性掺杂物质的具体例，可举出碱金属(Li、Na、K、Cs)、喹啉醇锂(Liq)、乙酰丙酮锂(Li(acac))等金属络合物，但并不限于这些。

[0091] 作为溶剂，可以使用氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯等卤素系溶剂，N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲亚砜(DMSO)等非质子性极性溶剂，丙二醇单丁醚、一缩二丙二醇单甲醚、一缩二丙二醇单乙醚等烷氧基醇等极性溶剂。

[0092] 这些溶剂的使用量没有特别限定，但通常相对于电荷输送性化合物为30～99质量%左右。

[0093] 另外，除了上述溶剂外，为了提高对基板的润湿性、调节溶剂的表面张力、调节极性、调节沸点等，可以相对于使用的全部溶剂按1～90质量%、优选按1～50质量%的比例在该清漆中混合烧成时赋予膜平坦性的溶剂。

[0094] 作为这类溶剂的具体例，可举出丁基溶纤剂、二甘醇二乙醚、一缩二丙二醇单甲醚、乙基卡必醇、双丙酮醇、γ-丁内酯、乳酸乙酯等，但并不限于这些。

[0095] 通过将上述电荷输送性清漆涂布在基材上或其他层上，使溶剂蒸发可形成电荷输送性薄膜。

[0096] 作为涂布方法没有特别限定，可举出浸涂法、旋涂法、转印法、辊涂法、刷毛涂布法、喷墨法、喷涂法等。

[0097] 作为溶剂的蒸发法没有特别限定，例如，可使用热板或烘箱，在适宜的环境气氛下，即大气、氮气等惰性气体、真空中等进行蒸发，获得均匀的成膜面。

[0098] 烧成温度只要是可使溶剂蒸发则没有特别限定，优选在40～250℃下进行。该场合，为了呈现更高的均匀成膜性，或者在基材上使反应进行，可以赋予2阶段以上的温度变化。

[0099] 经涂布与蒸发操作得到的电荷输送性薄膜的膜厚没有特别限定，但优选是5～200nm。作为改变膜厚的方法，有改变清漆中的固体成分浓度，或改变涂布时基板上的溶液量等的方法。

[0100] 由这样制得的电荷输送性薄膜形成的层，在有机EL元件中可作为例如电子注入层、电子输送层、空穴输送层及空穴注入层的至少1层使用，特别优选作为空穴输送层及空穴注入层的至少1层使用。

[0101] 以下，参照附图详细地说明本发明的有机EL元件的实施方案。但以下说明的元件结构的各模式图只是一例，并不限定于这些，构成各部件的具体的材料、形状、结构等不限

定于下述说明的内容,只要能达到本发明的目的可以进行适当的变更。

[0102] [第 1 实施方案]

[0103] 图 1 表示本发明的第 1 实施方案所涉及的有机 EL 元件 1A。

[0104] 该有机 EL 元件 1A 是在基板 2 上依次层叠阳极 3、空穴输送层 4、发光层 5 及阴极 6 而形成的,夹在一对电极 3、6 之间的有机化合物层由空穴输送层 4 及发光层 5 构成。

[0105] 空穴输送层 4 中含有上述式(1)所示的电荷输送性化合物。通过这样在空穴输送层 4 中使用式(1)所示的化合物,向发光层 5 的空穴注入效率提高,可以在低电压下使有机 EL 元件 1A 发光。

[0106] 发光层 5,例如由芳香族胺构成的化合物、作为激光色素衍生物的香豆素系化合物、茋衍生物、蒽衍生物、红荧烯衍生物、三(8-羟基喹啉)铝金属络合物等材料构成。

[0107] 基板 2,例如由玻璃、塑料薄膜等透明绝缘性材料构成。

[0108] 阳极 4,通常是表面电阻 $1 \sim 50 \Omega / \square$ 、可见光线透过率大于等于 80% 的透明电极。作为具体例,可举出(1)钢锡氧化物(ITO)、氧化锌铝的非晶质或微结晶透明电极膜,(2)为了低电阻化而采用真空蒸镀、溅射法等在基板 2 上形成用 ITO、氧化钛、氧化锡等非晶质或微结晶透明电极膜夹持 10nm 左右厚度的银、铬、铜、或银和铜的合金的结构膜而形成的透明电极。此外,也可以使用薄薄地蒸镀了金、铂的半透明电极、被覆有聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等高分子膜的半透明电极。

[0109] 阴极 6 由功函数小的金属、合金、导电性化合物及这些的混合物,例如 Na、K、Mg、Li、In 等材料构成。阴极 6 采用真空蒸镀法、溅射法等形成。

[0110] [第 2 实施方案]

[0111] 以下的说明中,对与上述第 1 实施方案相同的部件,只带有相同符号而省略其说明。

[0112] 图 2 表示本发明的第 2 实施方案所涉及的有机 EL 元件 1B。

[0113] 该有机 EL 元件 1B 是在基板 2 上依次层叠阳极 3、空穴输送层 4、发光层 5、电子注入层 7 及阴极 6 而形成的,夹在一对电极 3、6 之间的有机化合物层由空穴输送层 4、发光层 5 及电子注入层 7 构成。

[0114] 本实施方案中,除了空穴输送层 4,电子注入层 7 中也含上述的式(1)所示的电荷输送性化合物。通过这样在电子注入层 7 中也使用式(1)所示的化合物,向发光层 5 的电子注入效率提高,可在低电压下使有机 EL 元件 1B 发光。

[0115] 本实施方案中,可以在空穴输送层和电子注入层的任何一方中含有上述式(1)的电荷输送性化合物。

[0116] [第 3 实施方案]

[0117] 在以下的说明中,对与上述第 1 实施方案相同的部件,只带有相同符号而省略其说明。

[0118] 图 3 表示本发明的第 3 实施方案所涉及的有机 EL 元件 1C。

[0119] 该有机 EL 元件 1C 是在基板 2 上依次层叠阳极 3、空穴注入层 8、空穴输送层 4、发光层 5 及阴极 6 而形成的,夹在一对电极 3、6 之间的有机化合物层由空穴注入层 8、空穴输送层 4 及发光层 5 构成。

[0120] 本实施方案中,除了空穴输送层 4 外,在空穴注入层 8 中也含上述的式(1)所示的

电荷输送性化合物。通过这样在空穴注入层 8 中也使用式 (1) 所示的化合物, 向发光层 5 的空穴注入效率进一步提高, 可在低电压下使有机 EL 元件 1C 发光。

[0121] 本实施方案中, 可以在空穴注入层和空穴输送层的任何一方中含有上述式 (1) 的电荷输送性化合物。

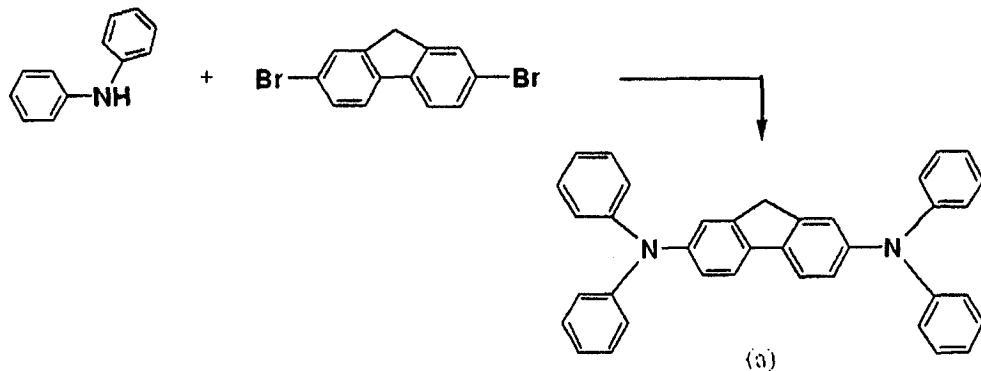
[0122] 实施例

[0123] 以下, 举出合成例、实施例及比较例更详细地说明本发明, 但本发明不限定于以下的实施例。

[0124] [合成例 1]

[0125] 在 500ml 的三口烧瓶中, 在氮气气氛下、室温中将醋酸钯 (0.081g ;0.36mmol) 与正叔丁基膦 (0.44g ;2.17mmol) 在二甲苯溶液中 (300ml) 搅拌 5 分钟。然后, 加入 2,7-二溴芴 (4.7g ;14.5mmol), 搅拌 5 分钟后, 加入二苯胺 (5g ;29mmol) 和丁氧基钠 (2.78g ;29mmol)。升温到 100°C, 反应 24 小时后, 用氯仿进行抽提, 用水洗涤 5 次。使用无水硫酸镁脱水后, 除去溶剂得到粗生成物。采用柱色谱法 (氯仿 / 正己烷) 精制, 得到下述目的物 (a)。

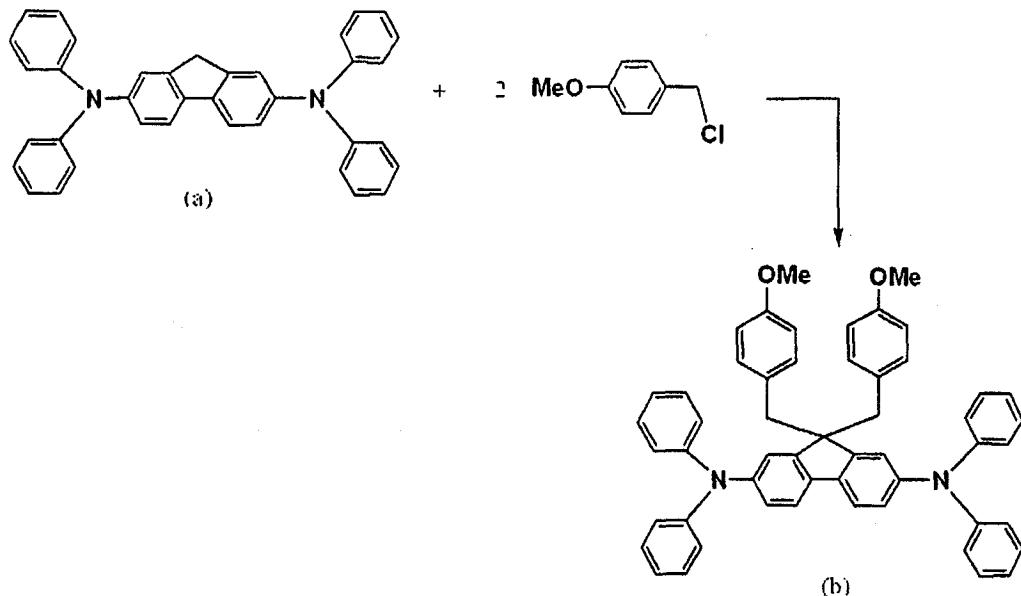
[0126]



[0127] 在 300ml 的茄形烧瓶中加入化合物 (a) (1g ;2mmol)、溴化四丁基铵 (TBABr ;0.064g ;0.2mmol)、 α -氯-4-甲氧基甲苯 (0.624g ;4mmol)、甲苯 (100ml)、NaOH (25g) 及水 (50g), 在氮气气氛下、100°C 下反应 24 小时。

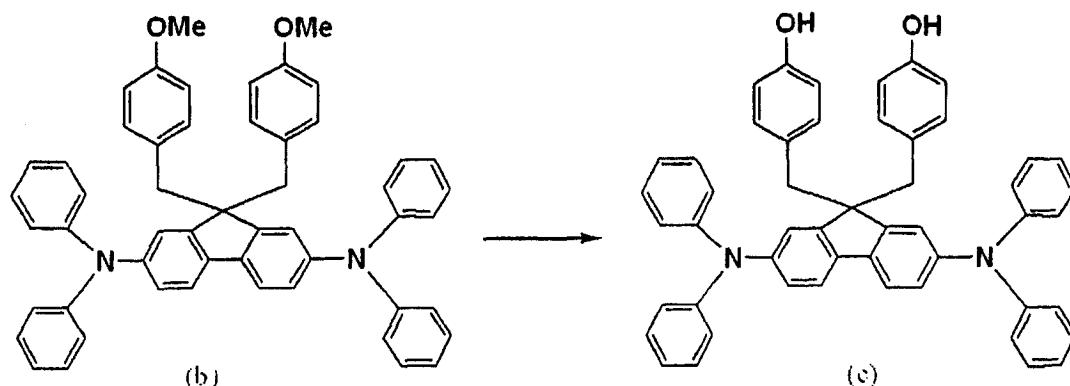
[0128] 用分液漏斗使用水洗涤 5 次, 用无水硫酸镁脱水后除去溶剂, 得到粗生成物。采用柱色谱法 (氯仿 / 正己烷) 精制, 得到下述目的物 (b) (0.87g ;1mmol)。

[0129]



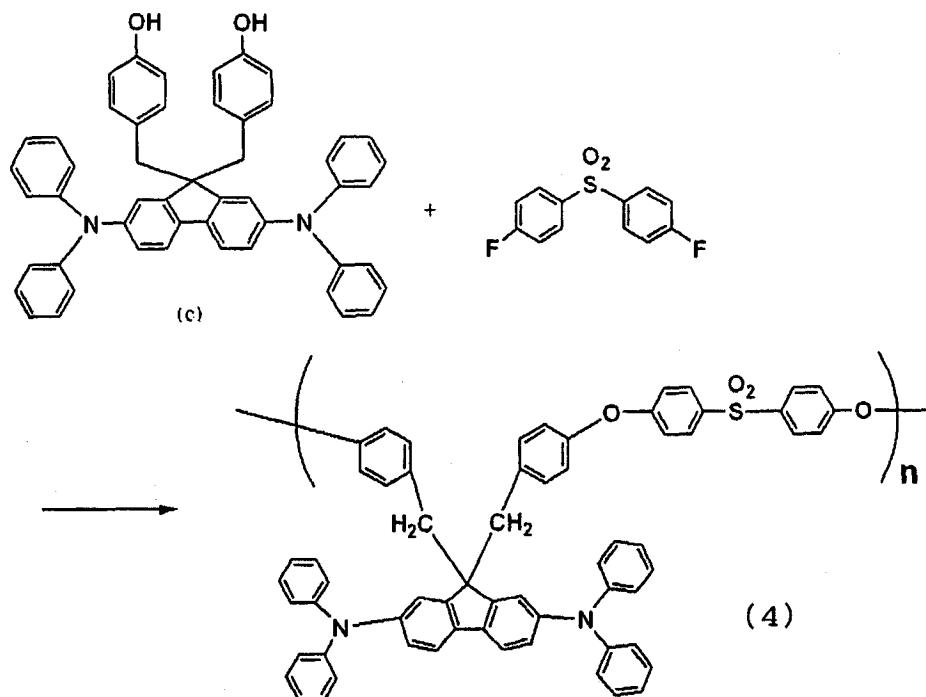
[0130] 在 300ml 的三口烧瓶中加入化合物 (b) (1g ;1mmol)，溶解于二氯甲烷 (100ml) 中，在氮气气氛下、用冰浴在 -78℃ 下冷却。然后，慢慢滴加溶解有三溴化硼 (BBr₃ ;0.5g ; 2mmol) 的二氯甲烷溶液 10ml。滴加后用 5 小时升温到室温，再搅拌 10 小时左右后，滴加水结束反应。用分液漏斗抽出二氯甲烷层，用水将其洗涤 5 次。用无水硫酸镁脱水 后，除去溶剂得到粗生成物。采用柱色谱法（氯仿；正己烷）精制，得到下述目的物 (c) (0.8g ; 0.8mmol)。

[0131]



[0132] 将化合物 (c) (1g ;1.4mmol) 和 4-氟苯基砜 (0.35g ;1.4mmol) 与碳酸钾 (0.38g ; 2.8mmol) 溶解于四氢呋喃 (THF) 50ml 中，在氮气气氛下、130℃ 下反应 24 小时。反应结束后，使用良溶剂 THF、贫溶剂 甲醇反复进行 3 次再沉淀精制，得到目的聚合物 (4) (数均分子量 :23000)。

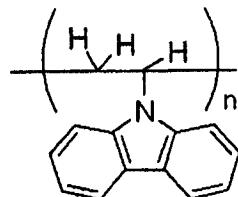
[0133]



[0134] [比较例 1]

[0135] 在以下的条件下使用旋涂法在 ITO 玻璃基板 2 上涂布下述式表示的聚乙烯咔唑 (关东化学 (株) 制), 形成空穴输送层。

[0136]



[0137] (旋转涂布条件)

[0138] 溶剂 : 氯仿

[0139] 浓度 : 0.01g/ml

[0140] 旋转器转数 : 3100rpm

[0141] 旋转涂布时间 : 5 秒

[0142] 然后, 在空穴输送性层上, 在真空蒸镀装置的真空度保持在小于等于 8×10^{-4} Pa, 以蒸镀速度 0.3nm/ 秒将作为发光材料的市售的三 (8- 羟基喹啉) 铝 (Alq3) (升华精制品) 蒸镀形成厚 50nm 的膜, 形成发光层 5。

[0143]



Alq3

[0144] 此外, 在发光层 5 上, 在真空蒸镀装置的真空度保持在小于等于 8×10^{-4} Pa, 以蒸镀

速度 0.01nm/秒将作为电子注入材料的氟化锂 (LiF) 蒸镀成厚 0.5nm 的膜, 形成电子注入层 7。

[0145] 最后, 在真空蒸镀装置的真空度保持在小于等于 8×10^{-4} Pa, 以蒸镀速度 0.2nm/秒将作为阴极电极材料的铝蒸镀成厚 100nm 的膜, 在电子注入层 7 上形成阴极 6, 制造有机 EL 元件。将该元件特性示于表 6。

[0146] [实施例 1]

[0147] 在以下的条件下使用旋涂法在 ITO 玻璃基板 2 上涂布合成例 1 制得的式 (4) 所示的聚合物, 形成空穴输送层 4。

[0148] (旋转涂布条件)

[0149] 溶剂: 氯仿

[0150] 浓度: 0.01g/ml

[0151] 旋转器转数: 3100rpm

[0152] 旋转涂布时间: 5 秒

[0153] 涂布后, 采用与比较例 1 同样的方法, 形成发光层 5、电子注入层 7 及阴极 6 的膜, 制造有机 EL 元件 1B。把该元件特性一并示于表 6。表 6 中的各特性使用电压发生器 (DC 电压电流源 R6145、アドバンテスト制)、辉度系统 (BM-8、トプコン制) 进行测定。

[0154] 表 6

[0155]

	发光开始电压 (V)	100cd/m ² 下的电压 (V)	500cd/m ² 下的电压 (V)
比较例 1	10.5	16	17
实施例 1	6.5	11	12

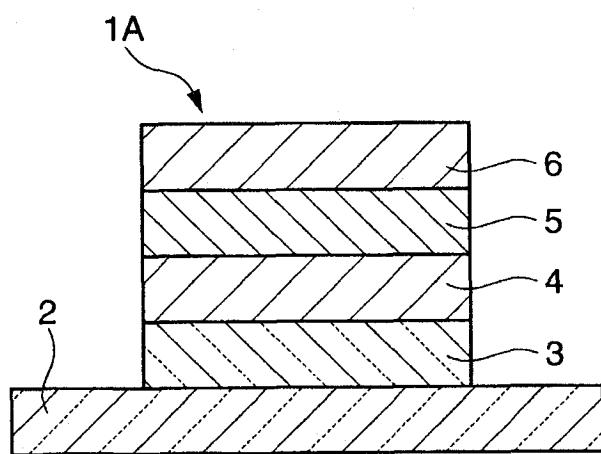


图 1

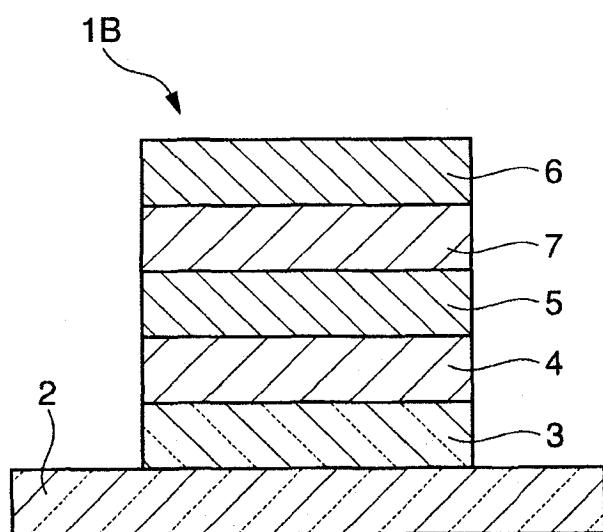


图 2

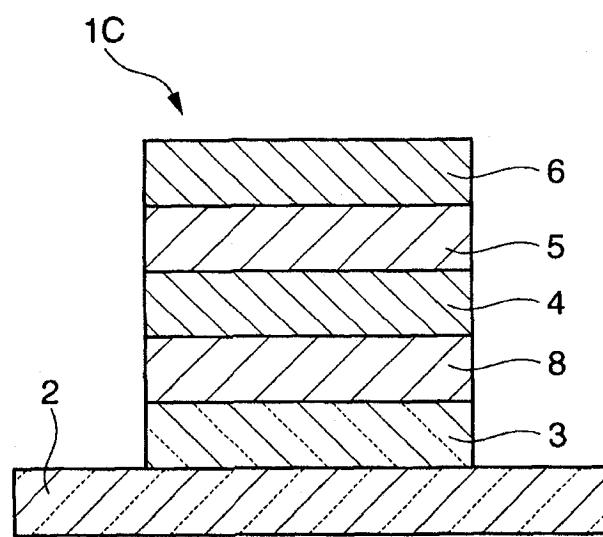


图 3

专利名称(译)	电荷输送性化合物、电荷输送性材料、电荷输送性清漆、电荷输送性薄膜及有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN1875054B	公开(公告)日	2011-05-25
申请号	CN200480032242.3	申请日	2004-10-29
[标]申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	山田智久 吉本卓司 小野豪		
发明人	山田智久 吉本卓司 小野豪		
IPC分类号	H05B33/14 H01L51/50 H01L51/00 C08G61/02 C08G63/685 C08G85/00 C08G75/20 C08G65/40 H05B33/22 C08G61/00 C08G64/12 C08F12/32 C08F26/00 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0035 H01L51/0042 C08G65/4056 C08G63/6856 H01L51/0081 H01L51/5048 C08G73/02 C08G64/12 H01L51/5088 C08G61/00 H01L51/5092 C08G61/02 H01L51/002		
代理人(译)	王健		
审查员(译)	李开扬		
优先权	2003369864 2003-10-30 JP		
其他公开文献	CN1875054A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

通过在电荷输送性薄膜中使用包含在被具有芳香环或杂环的氨基取代的芳衍生物的9位上连接着高分子主链的聚合物的电荷输送性化合物，例如，下述式(1)所示的化合物，可以实现有机EL元件的低电压化、高辉度化、超寿命化及无缺陷化。

