



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106663741 B

(45)授权公告日 2019.06.28

(21)申请号 201580040212.5

(22)申请日 2015.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106663741 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据

2014-150768 2014.07.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/070758 2015.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/013556 JA 2016.01.28

(73)专利权人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 中家直树

(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 王永红

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

JP 2013163710 A, 2013.08.22,

CN 1539833 A, 2004.10.27,

审查员 李荣荣

权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

电荷传输性材料

(57)摘要

本发明提供电荷传输性材料,其含有电荷传输性物质、卤代四氰基对醌二甲烷、以及包含例如1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等酰胺化合物的、能够与卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂,且卤代四氰基对醌二甲烷与络合剂已形成了络合物;该电荷传输性材料能够形成电荷传输性优良的薄膜,同时,当将该薄膜适用于空穴注入层时,能够实现低驱动电压的有机EL元件。

1. 电荷传输性材料,其特征在于,
其含有电荷传输性物质、卤代四氰基对醌二甲烷、以及能够与上述卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂,
上述卤代四氰基对醌二甲烷与络合剂已形成了络合物,
上述络合剂为1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。
2. 根据权利要求1所述的电荷传输性材料,其中,上述卤代四氰基对醌二甲烷为2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷。
3. 根据权利要求1所述的电荷传输性材料,其还含有杂多酸。
4. 根据权利要求1所述的电荷传输性材料,其中,上述电荷传输性物质为电荷传输性低聚物。
5. 电荷传输性薄膜,其是使用权利要求1~4的任1项所述的电荷传输性材料制作的。
6. 有机电致发光元件,其具有权利要求5所述的电荷传输性薄膜。
7. 电荷传输性薄膜的制造方法,其特征在于,将权利要求1~4的任1项所述的电荷传输性材料涂布到基材上、进行干燥。

电荷传输性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及电荷传输性材料。

背景技术

[0002] 在有机电致发光(以下称为有机EL)元件中,作为发光层和电荷注入层,可以使用包含有机化合物的电荷传输性薄膜。特别地,空穴注入层承担着阳极与空穴传输层或发光层之间的电荷的授受,发挥着用于实现有机EL元件的低电压驱动和高亮度的重要功能。

[0003] 空穴注入层的形成方法大致分为以蒸镀法为代表的干式法以及以旋涂法为代表的湿式法,对这些方法进行比较,湿式法可以高效率地制造大面积且平坦性优良的薄膜。因此,在有机EL显示器向大面积化发展的当今,希望使用能够以湿式法形成的空穴注入层。

[0004] 鉴于这种情况,本发明人等开发了能够适用于各种湿法工艺、同时能够形成当适用于有机EL元件的空穴注入层时可以实现优良的EL 元件特性的薄膜的电荷传输性材料、以及在用于该电荷传输性材料的有机溶剂中的溶解性良好的化合物(参见例如专利文献1~4)。

[0005] 然而,关于空穴注入层用的湿法工艺材料经常被要求进行改善,特别是要求能够形成电荷传输性优良的薄膜的湿式法材料。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2008/032616号

[0009] 专利文献2:国际公开第2008/129947号

[0010] 专利文献3:国际公开第2006/025342号

[0011] 专利文献4:国际公开第2010/058777号

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的是要提供能够形成电荷传输性优良的薄膜的、而且当将该薄膜适用于空穴注入层时可以实现低驱动电压的有机EL元件的电荷传输性材料。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明人为了达到上述目的而进行了精心的研究,结果发现,通过在含有电荷传输性物质、以及至少含有卤代四氰基对醌二甲烷(halotetracyanoquinodimethane)作为其掺杂剂物质的组合物中,添加卤代四氰基对醌二甲烷的络合剂来使其络合,由如此生成的电荷传输性材料制得的薄膜的电荷传输性优良,同时还发现,通过将该薄膜适用于有机EL元件的空穴注入层,可以获得低驱动电压的元件,至此完成了本发明。

[0016] 即,本发明提供:

[0017] 1、电荷传输性材料,其特征在于,其含有电荷传输性物质、卤代四氰基对醌二甲

烷、以及能够与该卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂,上述卤代四氰基对醌二甲烷与络合剂已形成了络合物;

[0018] 2、1所述的电荷传输性材料,其中,上述络合剂为酰胺化合物;

[0019] 3、2所述的电荷传输性材料,其中,上述酰胺化合物为1,3-二甲基-2-咪唑烷酮;

[0020] 4、1~3的任1项所述的电荷传输性材料,其中,上述卤代四氰基对醌二甲烷为2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷;

[0021] 5、1~4的任1项所述的电荷传输性材料,其还含有杂多酸;

[0022] 6、1~5的任1项所述的电荷传输性材料,其中,上述电荷传输性物质为电荷传输性低聚物;

[0023] 7、电荷传输性薄膜,其是使用1~6的任1项所述的电荷传输性材料制作的;

[0024] 8、有机电致发光元件,其具有7所述的电荷传输性薄膜;

[0025] 9、电荷传输性薄膜的制造方法,其特征在于,将1~6的任1项所述的电荷传输性材料涂布到基材上、进行干燥;

[0026] 10、电荷传输性薄膜的电荷传输性提高方法,该方法是由含有电荷传输性物质以及卤代四氰基对醌二甲烷的组合物形成的电荷传输性薄膜的电荷传输性提高方法;其特征在于,向上述组合物中添加能够与上述卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂;

[0027] 11、电荷传输性薄膜的电荷传输性提高方法,该方法是由含有电荷传输性物质、卤代四氰基对醌二甲烷、以及有机溶剂的组合物形成的电荷传输性薄膜的电荷传输性提高方法;其特征在于,作为上述有机溶剂的至少一部分,使用能够与上述卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂;

[0028] 12、10或11所述的电荷传输性提高方法,其中,上述络合剂为酰胺化合物;

[0029] 13、卤代四氰基对醌二甲烷的络合剂,其包含酰胺化合物;

[0030] 14、含有电荷传输性物质和卤代四氰基对醌二甲烷的电荷传输性薄膜的电荷传输性提高剂,其包含酰胺化合物。

[0031] 发明的效果

[0032] 本发明的电荷传输性材料含有电荷传输性物质以及作为掺杂剂物质的卤代四氰基对醌二甲烷,同时还含有能够与其形成络合物的络合剂,由于卤代四氰基对醌二甲烷与络合剂形成络合物,从而能够形成电荷传输性优良的薄膜。虽然提高电荷传输性的理由尚不确定,但推测是由于络合剂残留在薄膜中而与卤代四氰基对醌二甲烷产生某种相互作用,其结果,使电学特性提高。

[0033] 另外,在电荷传输性材料中,由于卤代四氰基对醌二甲烷与络合剂形成络合物,因此也具有提高材料的保存稳定性的优点。

[0034] 由本发明电荷传输性材料制作的薄膜,可以适宜作为以有机EL元件为代表的电子器件用薄膜。特别地,通过将该薄膜适用于有机EL元件的空穴注入层,可以获得低驱动电压的有机EL元件。

[0035] 而且,本发明的电荷传输性材料即便在采用旋涂法或狭缝涂布法等可大面积成膜的各种湿法工艺的情况下,也能够再现性良好地制造电荷传输性优良的薄膜,因此,能够充分应对近年来在有机EL元件领域的进展。

附图说明

[0036] 图1为由实施例1-1和比较例1-1中调制的电荷传输性材料各自按质量基准稀释1,000倍而成的稀释液的UV-Vis谱图。

[0037] 图2为溶液A1~溶液A3的UV-Vis谱图。

[0038] 图3为溶液A4的UV-Vis谱图。

具体实施方式

[0039] 下面,更详细地说明本发明。

[0040] 本发明所述的电荷传输性材料含有电荷传输性物质、卤代四氰基对醌二甲烷、以及能够与该卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂,且卤代四氰基对醌二甲烷与络合剂已形成了络合物。

[0041] 作为电荷传输性物质,只要是具有电荷传输性的物质,就没有特别限定,可以使用在以往有机EL元件等领域中使用的电荷传输性化合物,其中,优选分子量为200~9,000的电荷传输性化合物。

[0042] 作为电荷传输性化合物的具体例,可列举出低聚苯胺衍生物、N,N'-二芳基联苯胺衍生物、N,N,N',N'-四芳基联苯胺衍生物等芳基胺衍生物、低聚噻吩衍生物、噻吩并噻吩衍生物、噻吩并苯并噻吩衍生物等噻吩衍生物、低聚吡咯衍生物等吡咯衍生物等各种空穴传输性物质,其中,优选为芳基胺衍生物、噻吩衍生物,更优选为芳基胺衍生物。

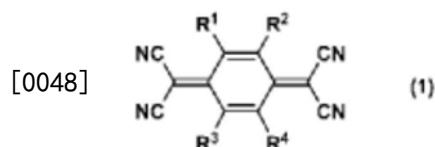
[0043] 予以说明,电荷传输性物质可以是其本身具有电荷传输性,也可以是在与掺杂剂物质一起使用时发挥出电荷传输性的物质。

[0044] 本发明中,电荷传输性化合物的分子量,如上所述,优选为200~9,000,从获得耐溶剂性优良的电荷传输性薄膜的观点考虑,更优选为300以上,进一步优选为400以上,从调制能够再现性良好地形成平坦性优良的薄膜的均匀清漆的观点考虑,优选为8,000以下,更优选为7,000以下,进一步优选为6,000以下,更进一步优选为5,000以下。

[0045] 另外,在进行薄膜化的情况下,从防止电荷传输性物质发生分离的观点考虑,电荷传输性化合物优选没有分子量分布(分散度为1)(即,优选为单一的分子量)。

[0046] 另一方面,作为卤代四氰基对醌二甲烷化合物,可列举出由式(1)表示的化合物。

[0047] [化1]



[0049] 式中,R¹~R⁴彼此独立地表示氢原子或者卤原子,但至少1个为卤原子,优选至少2个为卤原子,更优选至少3个为卤原子,最优选全部为卤原子。

[0050] 作为卤原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选为氟原子或者氯原子,更优选为氟原子。

[0051] 作为卤代四氰基对醌二甲烷化合物的具体例,可列举出2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷(F4TCNQ)、2,3,5,6-四氯-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷、2-氟-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷、2-氯-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷、2,5-二氟-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷、2,5-二氯-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷等,本发明中,以F4TCNQ

为最佳。

[0052] 本发明电荷传输性材料中的卤代四氰基对醌二甲烷化合物的含有量,相对于电荷传输性物质,优选为0.0001~1当量,更优选为0.001~0.5当量,进一步优选为0.01~0.2当量。

[0053] 本发明的电荷传输性材料中,作为掺杂剂物质,除了上述卤代四氰基对醌二甲烷以外,也可以使用其他的掺杂剂物质。

[0054] 作为其他的掺杂剂物质,可以使用无机系的掺杂剂物质、有机系的掺杂剂物质中的任一种。

[0055] 当将所获薄膜用作有机EL元件的空穴注入层时,从能够再现性良好地获得高寿命的元件考虑,作为无机系的掺杂剂物质,优选杂多酸。所谓杂多酸,是指具有以代表性的式(D1)所示凯金(Keggin)型或者式(D2)所示道生(Dawson)型的化学结构来表示的、杂原子位于分子中心的结构,由钒(V)、钼(Mo)、钨(W)等的含氧酸的同多酸(isopolyacid)与不同元素的含氧酸缩合而成的多酸。作为这类不同元素的含氧酸,主要可列举出硅(Si)、磷(P)、砷(As)的含氧酸。

[0056] [化2]



[0058] 作为杂多酸的具体例,可列举出:磷钼酸、硅钼酸、磷钨酸、硅钨酸、磷钨钼酸等,它们可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。予以说明,本发明中使用的杂多酸可以作为市售品购得,另外,也可以采用公知的方法来合成。

[0059] 特别地,当使用1种杂多酸时,该1种杂多酸优选为磷钨酸或者磷钼酸,以磷钨酸为最佳。另外,当使用2种以上的杂多酸时,该2种以上的杂多酸中的1种优选为磷钨酸或者磷钼酸,更优选为磷钨酸。

[0060] 予以说明,作为杂多酸,在元素分析等定量分析中,按照通式所示结构,不管杂多酸中的元素个数是多的或者是少的,只要它是作为市售品购得的、或者按照公知的合成方法适当合成的,均可以在本发明中使用。

[0061] 即,例如,一般而言,磷钨酸由化学式 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ 表示,磷钼酸由化学式 $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ 表示,但在定量分析中,该式中的P(磷)、O(氧)或W(钨)或Mo(钼)的个数可能多些或者少些,只要它们是作为市售品购得的、或者按照公知的合成方法适当合成的,就可以在本发明中使用。该情况下,本发明中规定的杂多酸的质量不是指合成物或市售品中的纯的磷钨酸的质量(磷钨酸含量),而是指在可作为市售品购得的形态以及按照公知的合成法可分离的形态中,含有水合水或其他杂质等的状态的全部质量。

[0062] 本发明的电荷传输性材料中所含的杂多酸,按质量比计,相对于电荷传输性物质1,可以为1.0~70.0左右,优选为2.0~60.0左右,更优选为2.5~55.0左右。

[0063] 作为有机系的掺杂剂物质,优选为苯醌衍生物。

[0064] 作为苯醌衍生物的具体例,可列举出四氯-1,4-苯醌(四氯苯醌)、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)等。

[0065] 这些无机系和有机系的掺杂剂物质可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使

用。

[0066] 作为能够与上述卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂,只要是能够形成络合物的物质,就没有限定,特别优选为酰胺化合物。

[0067] 作为酰胺化合物的具体例,可列举出1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等在常温下为液态的碳数3~5的酰胺化合物,其中,优选为1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。

[0068] 予以说明,这样的碳数3~5的酰胺化合物能够良好地溶解电荷传输性物质(特别是分子量为200~9,000的电荷传输性化合物)和卤代四氰基对醌二甲烷化合物,因此,能够作为络合剂以及作为呈溶液(清漆)状态的本发明电荷传输性材料的溶剂起作用。因此,通过使用该酰胺化合物,可以制成能够形成平坦性优良的薄膜的清漆,从而可以得到本发明的电荷传输性材料。

[0069] 另外,是否形成络合物可以通过测定电荷传输性材料的UV-Vis 谱来确认,具体而言,当形成络合物时,可以确认在波长600~1,000nm 处有吸收峰、以及在该范围内有2个显著的峰。

[0070] 本发明中,对于络合剂的使用量没有特殊限定,按质量比计,可以是卤代四氰基对醌二甲烷:络合剂=1:1~1:100左右,优选为1:5~100左右,更优选为1:30~100左右。

[0071] 当上述络合剂发挥作为溶剂的功能时,本发明的电荷传输性材料可以包含电荷传输性物质、卤代四氰基对醌二甲烷、络合剂以及根据需要使用的其他的掺杂剂物质,但从确保电荷传输性物质等的溶解性的观点或是从调整电荷传输性材料粘度等的观点考虑,还可以含有其他的有机溶剂。

[0072] 例如,作为其他的有机溶剂,可以使用能够良好地溶解电荷传输性物质和掺杂剂物质的高溶解性溶剂。

[0073] 作为这类高溶解性溶剂,可列举出例如,环己酮、二甘醇单甲醚等有机溶剂。这些溶剂可以单独使用1种,或者将2种以上混合使用,相对于溶剂全体,其使用量可以在1~90质量%的范围内,可根据对形成络合物的抑制程度、对电荷传输性物质等的溶解性的程度等来适宜确定。

[0074] 予以说明,此处所说的“溶剂全体”的“溶剂”,当络合剂发挥作为溶剂的功能时,是指该络合剂的全部以及其他溶剂的全部的合计量;而当络合剂不作为溶剂起作用时,是指其他的全部溶剂的合计量(下同)。

[0075] 另外,可以使用在25℃的粘度为10~200mPa·s、特别是35~150mPa·s、在常压(大气压)下的沸点为50~300℃、特别是150~250℃的高粘度有机溶剂。由此可以使电荷传输性材料粘度的调整变得容易,其结果,可以调制一类能够再现性良好地形成平坦性优良的薄膜的、适于所采用的涂布方法的材料。

[0076] 作为高粘度有机溶剂,可列举出例如,环己醇、乙二醇、乙二醇二缩水甘油醚、1,3-辛二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、己二醇等。这些溶剂可以单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0077] 相对于溶剂全体,高粘度有机溶剂的添加比例可以在1~90质量%的范围内,可根据对形成络合物的抑制程度、对电荷传输性物质等的溶解性的程度等来适宜确定。

[0078] 进而,为了提高对基板的润湿性、调整溶剂的表面张力、调整极性、调整沸点等,可

以根据对形成络合物的抑制程度、对电荷传输性物质等的溶解性的程度等,按照相对于溶剂全体为1~90质量%的比例混合例如,丙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙醚、二丙酮醇、 γ -丁内酯、乳酸乙酯、乙酸正己酯等。

[0079] 这些溶剂可以单独使用1种,或者将2种以上混合使用。

[0080] 本发明的电荷传输性材料的粘度可根据所需制作的薄膜的厚度等或固体成分的浓度来适宜设定,通常在25℃下为1~50mPa·s。

[0081] 另外,本发明的电荷传输性材料的固体成分浓度,可根据电荷传输性材料的粘度和表面张力等、以及所需制作的薄膜的厚度等来适宜设定,通常为0.1~10.0质量%左右,从提高电荷传输性材料的涂布性考虑,优选为0.5~5.0质量%左右,更优选为1.0~3.0质量%左右。

[0082] 通过将以上说明的电荷传输性材料涂布到基材上并进行烘烤,可以在基材上形成电荷传输性薄膜。

[0083] 作为其涂布方法,没有特殊限定,可列举出浸涂法、旋涂法、狭缝涂布法、转印法、辊涂法、刷涂法、喷墨印刷法、喷涂法等,优选根据涂布方法来调节电荷传输性材料的粘度和表面张力。

[0084] 另外,当使用本发明的电荷传输性材料时,对于烘烤气氛没有特殊限定,不仅在大气气氛中,而且在氮气等惰性气体或真空中,都能得到具有均匀成膜面和高电荷传输性的薄膜。

[0085] 从所获薄膜的用途、向所获薄膜赋予的电荷传输性的程度、溶剂的种类和沸点等考虑,烘烤温度可在100~260℃左右的范围内适宜设定,当将所获薄膜用作有机EL元件的空穴注入层时,优选为140~250℃左右,更优选为145~240℃左右。

[0086] 予以说明,在烘烤时,为了使其显现更优良的均匀成膜性,或是为了使其在基材上进行反应,可以采用2阶段以上的温度变化,使用例如加热板或烘箱等适当的设备进行加热。

[0087] 对电荷传输性薄膜的膜厚没有特殊限定,当用作有机EL元件的空穴注入层时,优选为5~200nm。作为使膜厚发生变化的方法,有改变电荷传输性材料中的固体成分浓度、或是改变涂布时基板上的溶液量等的方法。

[0088] 当使用本发明的电荷传输性材料制作OLED元件时,作为其使用材料和制作方法,可列举出下述的材料和方法,但不限于此。

[0089] 所用的电极基板优选预先通过用洗涤剂、醇、纯水等液体进行洗涤来净化,例如,优选在临使用前对阳极基板进行UV臭氧处理、氧-等离子体处理等表面处理。但是,当阳极材料以有机物作为主要成分时,也可以不进行表面处理。

[0090] 具有包含由本发明电荷传输性材料制得的薄膜的空穴注入层的 OLED元件,其制作方法的例子如下。

[0091] 采用上述的方法,在阳极基板上涂布本发明的电荷传输性材料,并进行烘烤,在电极上制作空穴注入层。将其导入到真空蒸镀装置内,依次蒸镀空穴传输层、发光层、电子传输层、电子传输层/空穴阻断路、阴极金属,如此制成OLED元件。予以说明,也可以根据需要,在发光层与空穴传输层之间设置电子阻断路。

[0092] 作为阳极材料,可列举出以氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO) 为代表的透明电极、由以铝为代表的金属或它们的合金等构成的金属阳极,优选事先进行平坦化处理。也可以使用具有高电荷传输性的聚噻吩衍生物或聚苯胺衍生物。

[0093] 予以说明，作为构成金属阳极的其他金属，可列举出钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、铋、锆、铌、钼、钨、铈、镧、铉、铊、铋、铟、铷、铯、铀、钍、钽、铌、铪、铱、铂、金、银、汞或它们的合金等，但不限定于这些金属。

[0094] 作为形成空穴传输层的材料,可列举出(三苯胺)二聚物衍生物、[(三苯胺)二聚物]螺二聚物、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺(α -NPD)、N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺联苈、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺联苈、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基-苈、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基-苈、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基-苈、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基-苈、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-2,2'-二甲基联苯胺、2,2',7,7'-四(N,N-二苯基氨基)-9,9-螺联苈、9,9-双[4-(N,N-双-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-苈、9,9-双[4-(N,N-双-萘-2-基-氨基)苯基]-9H-苈、9,9-双[4-(N-萘-1-基-N-苯基氨基)-苯基]-9H-苈、2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)-氨基]-9,9-螺联苈、N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺、2,2'-双[N,N-双(联苯-4-基)氨基]-9,9-螺联苈、2,2'-双(N,N-二苯基氨基)-9,9-螺联苈、二-[4-(N,N-二(对甲苯基)氨基)-苯基]环己烷、2,2',7,7'-四(N,N-二(对甲苯基))氨基-9,9-螺联苈、N,N,N',N'-四-萘-2-基-联苯胺、N,N,N',N'-四-(3-甲基苯基)-3,3'-二甲基联苯胺、N,N'-二(萘基)-N,N'-二(萘-2-基)-联苯胺、N,N,N',N'-四(萘基)-联苯胺、N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-二苯基联苯胺-1,4-二胺、N¹,N⁴-二苯基-N¹,N⁴-二(间甲苯基)苯-1,4-二胺、N²,N²,N⁶,N⁶-四苯基萘-2,6-二胺、三(4-(喹啉-8-基)苯基)胺、2,2'-双(3-(N,N-二(对甲苯基)氨基)苯基)联苈、4,4',4''-三[3-甲基苯基(苯基)氨基]三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三[1-萘基(苯基)氨基]三苯胺(1-TNATA)等三芳基胺类、5,5'-双-{4-[双(4-甲基苯基)氨基]苯基}-2,2':5',2''-三联噻吩(BMA-3T)等低聚噻吩类等。

[0095] 作为形成发光层的材料,可列举出三(8-羟基喹啉)铝(III) (Alq_3)、双(8-羟基喹啉)锌(II) (Znq_2)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对-苯基苯酚)铝(III) (BAIq)、4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯、9,10-二(萘-2-基)蒽、2-叔丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽、2,7-双[9,9-二(4-甲基苯基)-芴-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)芴、2-甲基-9,10-双(萘-2-基)蒽、2-(9,9-螺联芴-2-基)-9,9-螺联芴、2,7-双(9,9-螺联芴-2-基)-9,9-螺联芴、2-[9,9-二(4-甲基苯基)-芴-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)芴、2,2'-二萘基-9,9-螺联芴、1,3,5-三(萘-1-基)苯、9,9-双[4-(萘基)苯基]-9H-芴、2,2'-双(9,10-二苯基蒽)、2,7-二萘基-9,9-螺联芴、1,4-二(萘-1-基)苯、1,3-二(萘-1-基)苯、6,13-二(联苯-4-基)并五苯、3,9-二(萘-2-基)花、3,10-二(萘-2-基)花、三[4-(萘基)-苯基]胺、10,10'-二(联苯-4-基)-9,9'-联蒽、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-[1,1':4',1'':4'',1'''-四联苯

基]-4,4''-二胺、4,4'-二[10-(萘-1-基)蒽-9-基]联苯、二苯并{[f,f']-4,4',7,7'-四苯基}二茛并[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]茱、1-(7-(9,9'-联蒽-10-基)-9,9-二甲基-9H-茱-2-基)茱、1-(7-(9,9'-联蒽-10-基)-9,9-二己基-9H-茱-2-基)茱、1,3-双(咪唑-9-基)苯、1,3,5-三(咪唑-9-基)苯、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺、4,4'-双(咪唑-9-基)联苯、4,4'-双(咪唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-二甲基茱、2,2',7,7'-四(咪唑-9-基)-9,9-螺联茱、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-二(对甲苯基)茱、9,9-双[4-(咪唑-9-基)-苯基]茱、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-螺联茱、1,4-双(三苯基甲硅烷基)苯、1,3-双(三苯基甲硅烷基)苯、双(4-N,N-二乙氨基-2-甲基苯基)-4-甲基苯基甲烷、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-二辛基茱、4,4''-二(三苯基甲硅烷基)-对-三联苯、4,4'-二(三苯基甲硅烷基)联苯、9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双(三苯基甲硅烷基)-9H-咪唑、9-(4-叔丁基苯基)-3,6-二三苯甲基-9H-咪唑、9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双(9-(4-甲氧基苯基)-9H-茱-9-基)-9H-咪唑、2,6-双(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)吡啶、三苯基(4-(9-苯基-9H-茱-9-基)苯基)硅烷、9,9-二甲基-N,N-二苯基-7-(4-(1-苯基-1H-茱并[d]咪唑-2-基)苯基)-9H-茱-2-胺、3,5-双(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)吡啶、9,9-螺联茱-2-基-二苯基-氧化膦、9,9'-(5-(三苯基甲硅烷基)-1,3-亚苯基)双(9H-咪唑)、3-(2,7-双(二苯基磷酰基)-9-苯基-9H-茱-9-基)-9-苯基-9H-咪唑、4,4,8,8,12,12-六(对甲苯基)-4H-8H-12H-12C-吡二苯并[cd,mn]茱、4,7-二(9H-咪唑-9-基)-1,10-菲咯啉、2,2'-双(4-(咪唑-9-基)苯基)联苯、2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]噻吩、双(2-甲基苯基)二苯基硅烷、双[3,5-二(9H-咪唑-9-基)苯基]二苯基硅烷、3,6-双(咪唑-9-基)-9-(2-乙基-己基)-9H-咪唑、3-(二苯基磷酰基)-9-(4-(二苯基磷酰基)苯基)-9H-咪唑、3,6-双[(3,5-二苯基)苯基]-9-苯基咪唑等,通过与发光性掺杂剂一起蒸镀,可以形成发光层。

[0096] 作为发光性掺杂剂,可列举出3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙氨基)香豆素、2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)喹啉并[9,9a,1gh]香豆素、喹吖酮、N,N'-二甲基-喹吖酮、三(2-苯基吡啶)铱(III)(Ir(ppy)₃)、双(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)(Ir(ppy)₂(acac))、三[2-(对甲苯基)吡啶]铱(III)(Ir(mppy)₃)、9,10-双[N,N-二(对甲苯基)氨基]蒽、9,10-双[苯基(间甲苯基)氨基]蒽、双[2-(2-羟苯基)苯并噻唑]锌(II)、N¹⁰,N¹⁰,N^{10'},N^{10'}-四(对甲苯基)-9,9'-联蒽-10,10'-二胺、N¹⁰,N¹⁰,N^{10'},N^{10'}-四苯基-9,9'-联蒽-10,10'-二胺、N¹⁰,N^{10'}-二苯基-N¹⁰,N^{10'}-二萘基-9,9'-联蒽-10,10'-二胺、4,4'-双(9-乙基-3-咪唑1,2-亚乙烯基)-1,1'-联苯、茱、2,5,8,11-四-叔丁基茱、1,4-双[2-(3-N-乙基咪唑基)乙烯基]苯、4,4'-双[4-(二-对-甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯、4-(二-对-甲苯基氨基)-4'-[(二-对-甲苯基氨基)苯乙烯基]茱、双[3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基-(2-羧基吡啶基)]铱(III)、4,4'-双[4-(二苯基氨基)苯乙烯基]联苯、双(2,4-二氟苯基吡啶)四(1-咪唑基)硼酸铱(III)、N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)-三(9,9-二甲基亚茱基)、2,7-双[2-[苯基(间甲苯基)氨基]-9,9-二甲基-茱-7-基]-9,9-二甲基-茱、N-(4-(E)-2-(6-(E)-4-(二苯基氨基)苯乙烯基)萘-2-基)乙烯基)

苯基) -N-苯基苯胺、fac-铱(III) 三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-亚基-C, C^{2'})、mer-铱(III) 三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-亚基-C, C^{2'})、2,7-双[4-(二苯基氨基)苯乙炔基]-9,9-螺联茚、6-甲基-2-(4-(9-(4-(6-甲基苯并[d]噻唑啉-2-基)苯基)蒽-10-基)苯基)苯并[d]噻唑啉、1,4-二[4-(N,N-二苯基)氨基]苯乙炔基苯、1,4-双(4-(9H-吡啶-9-基)苯乙炔基)苯、(E)-6-(4-(二苯基氨基)苯乙炔基)-N,N-二苯基萘-2-胺、双(2,4-二氟苯基吡啶)(5-(吡啶-2-基)-1H-四唑)铱(III)、双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶)((2,4-二氟苄基)二苯基次膦酸)铱(III)、双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶)(苄基二苯基次膦酸)铱(III)、双(1-(2,4-二氟苄基)-3-甲基苯并咪唑啉)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)铱(III)、双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶)(4',6'-二氟苯基吡啶)铱(III)、双(4',6'-二氟苯基吡啶)(3,5-双(三氟甲基)-2-(2'-吡啶基)吡咯)铱(III)、双(4',6'-二氟苯基吡啶)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)铱(III)、(Z)-6-苄基-N-(6-苄基喹啉-2(1H)-亚基)喹啉-2-胺-BF₂、(E)-2-(2-(4-(二甲氨基)苯乙炔基)-6-甲基-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-久洛里定基-9-烯基-4H-吡喃、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定基-9-烯基)-4H-吡喃、4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定-4-基-乙炔基)-4H-吡喃、三(二苯甲酰基甲烷)菲咯啉钼(III)、5,6,11,12-四苯基并四苯、双(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、三(1-苯基异喹啉)铱(III)、双(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双[1-(9,9-二甲基-9H-茚-2-基)-异喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、双[2-(9,9-二甲基-9H-茚-2-基)喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、三[4,4'-二叔丁基-(2,2')-联吡啶]钇(III)·双(六氟磷酸盐)、三(2-苯基喹啉)铱(III)、双(2-苯基喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、2,8-二叔丁基-5,11-双(4-叔丁基苯基)-6,12-二苯基并四苯、双(2-苯基苯并噻唑)(乙酰丙酮)铱(III)、5,10,15,20-四苯基四苯并卟啉铂、钌(II) 双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶)-吡啶)二甲基苯基膦、钌(II) 双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二苯基甲基膦、钌(II) 双(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦、双[2-(4-正己基苯基)喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、三[2-(4-正己基苯基)喹啉]铱(III)、三[2-苯基-4-甲基喹啉]铱(III)、双(2-苯基喹啉)(2-(3-甲基苯基)吡啶)铱(III)、双(2-(9,9-二乙基-茚-2-基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯基吡啶)(3-(吡啶-2-基)-2H-色烯-2-酯基)铱(III)、双(2-苯基喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酯基)铱(III)、双(苯基异喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酯基)铱(III)、双(4-苯基噻吩并[3,2-c]吡啶-N, C^{2'})乙酰丙酮铱(III)、(E)-2-(2-叔丁基-6-(2-(2,6,6-三甲基-2,4,5,6-四氢-1H-吡咯并[3,2,1-ij]喹啉-8-基)乙炔基)-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈、双(3-三氟甲基-5-(1-异喹啉基)吡啶)(甲基二苯基膦)钇、双[(4-正己基苯基)异喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、铂(II) 八乙基卟吩、双(2-甲基二苯并[f,h]喹喔啉)(乙酰丙酮)铱(III)、三[(4-正己基苯基)氧喹啉]铱(III)等。

[0097] 作为形成电子传输层/空穴阻断层的材料,可列举出8-羟基喹啉

(hydroxyquinolinolate) - 锂、2,2',2''-(1,3,5-苯并甲苯基) - 三(1-苯基-1-H-苯并咪唑)、2-(4-联苯基)5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、双(2-甲基-8-羟基喹啉(quinolinolate))-4-(苯基苯酚)铝、1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴、1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷、1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5f][1,10]菲咯啉、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、苯基-二苊基氧化膦、3,3',5,5'-四[(间吡啶基)-葑-3-基]联苯、1,3,5-三[(3-吡啶基)-葑-3-基]苯、4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯、1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)苯基]苯、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍、二苯基双(4-(吡啶-3-基)苯基)硅烷、3,5-二(苊-1-基)吡啶等。

[0098] 作为形成电子注入层的材料,可列举出氧化锂(Li₂O)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al₂O₃)、氟化锂(LiF)、氟化钠(NaF)、氟化镁(MgF₂)、氟化铯(CsF)、氟化锶(SrF₂)、三氧化钼(MoO₃)、铝、Li(acac)、乙酸锂、苯甲酸锂等。

[0099] 作为阴极材料,可列举出铝、镁-银合金、铝-锂合金、锂、钠、钾、铯等。

[0100] 作为形成电子阻断层的材料,可列举出三(苯基吡唑)铱等。

[0101] 对于使用本发明电荷传输性材料制作PLED元件的方法,没有特殊限定,可列举出以下的方法。

[0102] 在上述OLED元件的制作中,不进行空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层的真空蒸镀操作,而是依次形成空穴传输性高分子层、发光性高分子层,这样可以制作具有由本发明电荷传输性材料形成的电荷传输性薄膜的PLED元件。

[0103] 具体而言,在阳极基板上涂布本发明的电荷传输性材料,采用上述方法制作空穴注入层,再在其上依次形成空穴传输性高分子层、发光性高分子层,进而蒸镀阴极电极,制成PLED元件。

[0104] 作为所用的阴极和阳极材料,可以使用与制作上述OLED元件时同样的材料,进行同样的洗涤处理和表面处理。

[0105] 作为空穴传输性高分子层和发光性高分子层的形成法,可列举出将空穴传输性高分子材料或者发光性高分子材料、或者其中已加入了掺杂剂物质的材料加入到溶剂中并使其溶解或均匀分散,分别将其涂布到空穴注入层或者空穴传输性高分子层上之后,通过烘烤来成膜的方法。

[0106] 作为空穴传输性高分子材料,可列举出聚[(9,9-二己基芴基-2,7-二基)-co-(N,N'-双{对-丁基苯基}-1,4-二氨基亚苯基)]、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(N,N'-双{对-丁基苯基}-1,1'-亚联苯基-4,4-二胺)]、聚[(9,9-双{1'-戊烯-5'-基}芴基-2,7-二基)-co-(N,N'-双{对-丁基苯基}-1,4-二氨基

亚苯基)]、聚[N,N'—双(4-丁基苯基)—N,N'—双(苯基)—联苯胺]—以聚倍半硅氧烷封端、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)—co—(4,4'—(N—(对-丁基苯基))二苯基胺)]等。

[0107] 作为发光性高分子材料,可列举出聚(9,9-二烷基芴)(PDAF)等聚芴衍生物、聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基1,2-亚乙烯基)(MEH-PPV)等聚亚苯基1,2-亚乙烯基衍生物、聚(3-烷基噻吩)(PAT)等聚噻吩衍生物、聚乙炔基咔唑(PVCz)等。

[0108] 作为溶剂,可列举出甲苯、二甲苯、氯仿等,作为溶解或者均匀分散法,可列举出搅拌、加热搅拌、超声波分散等方法。

[0109] 对涂布方法没有特殊限定,可列举出喷墨法、喷涂法、浸涂法、旋涂法、转印法、辊涂法、刷涂法等。予以说明,涂布操作优选在氮、氩等惰性气体中进行。

[0110] 作为烘烤方法,可列举出在惰性气体中或者在真空中,用烘箱或者加热板进行加热的方法。

[0111] 实施例

[0112] 以下列举出合成例、实施例和比较例,更具体地说明本发明,但本发明不限于下述的实施例。予以说明,所用的装置如下。

[0113] (1) ^1H -NMR:日本电子(株)制JNM-ECP300FT NMR SYSTEM

[0114] (2) 清漆的UV-Vis光谱测定:(株)岛津制作所制可见光紫外线吸收光谱测定装置UV-3100PC

[0115] (3) 基板洗涤:长州产业(株)制基板洗涤装置(减压等离子体方式)

[0116] (4) 清漆的涂布:Mikasa(株)制旋涂机MS-A100

[0117] (5) 膜厚测定:(株)小坂研究所制微细形状测定机Surfcorder ET-4000

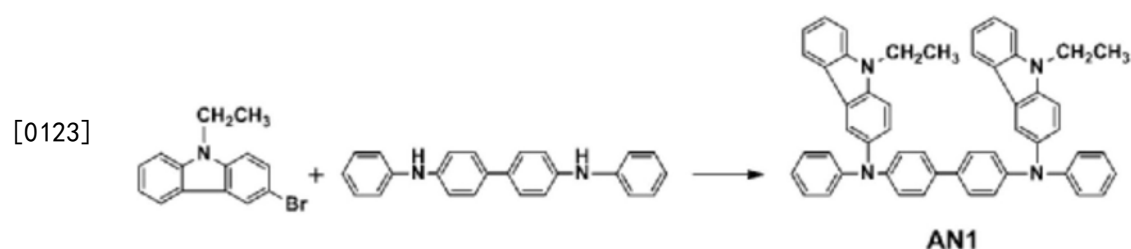
[0118] (6) EL元件的制作:长州产业(株)制多功能蒸镀装置系统C-E2L1G1-N

[0119] (7) EL元件亮度等的测定:(有)Tech World制I-V-L测定系统

[0120] [1]化合物的合成

[0121] [合成例1]芳基胺衍生物1(AN1)的合成

[0122] [化3]



[0124] 将N,N'—二苯基联苯胺1.00g、3-溴-9-乙基咔唑1.96g、Pd(dba)₂ 34.7mg、以及t-BuONa 0.860g加入到反应容器中,用氮气置换后,加入甲苯15mL和另外准备的P(t-Bu)₃的甲苯溶液0.51mL(浓度47.2g/L),在50℃下搅拌6.5小时,使其反应。冷却至室温后,加入甲苯和饱和食盐水,分液。将所获有机层用Na₂SO₄干燥后,加入活性炭,在室温下搅拌30分钟。用过滤除去活性炭后,浓缩,将所获浓缩液滴入到MeOH-AcOEt混合溶剂中,在室温下搅拌。将浆态溶液过滤后,干燥,用甲苯-甲醇混合溶剂再次洗涤浆液。过滤后,将所获粉末干燥,得到AN1(收量1.87g、收率87%)。 ^1H -NMR的测定结果示于以下。

[0125] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]: 8.10 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.99 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 2H), 7.59–7.66 (m, 4H), 7.42–7.51 (m, 6H), 7.23–7.29 (m, 7H), 6.94–7.18 (m, 11H).

[0126] [2] 电荷传输性材料的调制

[0127] [实施例1–1]

[0128] 在氮气氛围中, 将AN1 0.143g、磷钨酸 (PTA) 0.416g和F4TCNQ 0.273g溶解于作为络合剂的1,3–二甲基–2–咪唑烷酮 (DMI) 14.0g 中。向所获溶液中加入2,3–丁二醇 (2,3–BD) 4.0g以及二丙二醇单甲醚 (DPM) 2.0g, 搅拌, 调制电荷传输性材料 (清漆)。

[0129] [比较例1–1]

[0130] 在氮气氛围中, 将AN1 0.143g、PTA 0.416g以及F4TCNQ 0.273g 溶解于环己酮 (CHN) 20g中, 将所获溶液搅拌, 调制电荷传输性材料 (清漆)。

[0131] [3] 清漆的UV–Vis光谱的测定

[0132] 将实施例1–1和比较例1–1中调制的清漆分别按质量基准稀释 1,000倍。予以说明, 在实施例1–1的清漆的稀释使用混合溶剂 (DMI:2,3–BD:DPM=70:20:10), 而比较例1–1的清漆的稀释使用环己酮。然后, 测定各稀释了的清漆的UV–Vis光谱 (波长300~1,000nm, 下同)。结果示于图1。

[0133] 另外, 测定按以下方法调制的溶液A1~A4的UV–Vis光谱。结果分别示于图2 (溶液A1~溶液A3) 和图3 (溶液A4) 中。

[0134] (1) 溶液A1

[0135] 在氮气氛围中, 将F4TCNQ 0.068g溶解于DMI 3.5g中。向所获溶液中加入2,3–BD 1.0g和DPM 0.5g, 搅拌, 调制溶液A1。

[0136] (2) 溶液A2

[0137] 在氮气氛围中, 将PTA 0.104g溶解于DMI 3.5g中。向所获溶液中加入2,3–BD 1.0g和DPM 0.5g, 搅拌, 调制溶液A2。

[0138] (3) 溶液A3

[0139] 在氮气氛围中, 将AN1 0.143g溶解于DMI 3.5g中。向所获溶液中加入2,3–BD 1.0g和DPM 0.5g, 搅拌, 调制溶液A3。

[0140] (4) 溶液A4

[0141] 在氮气氛围中, 将F4TCNQ 0.068g溶解于DMI 5g中, 将所获溶液搅拌, 调制溶液A4。

[0142] 如图1所示, 可以看出, 实施例1–1的清漆在波长600~1,000nm 处具有特征的吸收。另外, 如图2、图3所示, 可以看出, 通过将F4TCNQ 溶解于混合溶剂 (DMI:2,3–BD:DPM=70:20:10) 或DMI中来调制的溶液, 也具有同样特征的吸收。

[0143] 另一方面, 如图1所示, 比较例1–1的清漆在波长600~1,000nm 处没有上述那样的吸收。

[0144] 另外, 如图2所示, 不添加F4TCNQ、仅将磷钨酸或芳基胺衍生物 (AN1) 溶解于混合溶剂中调制而成的溶液, 在波长600~1,000nm处也没有上述那样的吸收。

[0145] 这些事实暗示, 在清漆中F4TCNQ与DMI产生相互作用, 从而形成了某种络合物。

[0146] 予以说明, 由于实施例1–1的清漆在600~1,000nm处的吸收, 因此可以观察到有2个显著的峰 (在750~800nm之间以及在850~900nm之间)。这些峰的波长为762nm、866nm。

[0147] [4] 单层元件的制造以及特性评价

[0148] 评价电学特性时,作为基板,使用氧化铟锡在表面上形成了膜厚 150nm的图案的 $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 0.7t$ 的玻璃基板(以下简称为ITO基板)。对ITO基板使用 O_2 等离子体洗涤装置(150W、30秒钟)除去表面上的杂质。

[0149] [实施例2-1]

[0150] 使用旋涂机,将实施例1-1中制得的清漆涂布到ITO基板上,然后,在 80°C 下干燥1分钟,进而在大气气氛中,在 230°C 下烘烤15分钟,在ITO基板上形成30nm的均匀薄膜。

[0151] 接着,使用蒸镀装置,在形成了薄膜的ITO基板上,形成铝薄膜,得到单层元件。铝薄膜的膜厚为120nm,蒸镀在真空度 $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、蒸镀速率为0.2nm/秒的条件下进行。

[0152] 予以说明,为了防止由于空气中的氧、水等的影响所导致的特性劣化,利用密封基板将元件密封后,评价其特性。密封按以下的顺序进行。在氧浓度2ppm以下、露点 -85°C 以下的氮气中,将元件置于密封基板之间,将密封基板用胶粘剂((株)MORESCO制、MORESCO MOISTURE CUT WB90US(P))贴合。此时,将干燥剂(Dynic(株)制、HD-071010W-40)与元件一起置于密封基板内。向贴合了的密封基板照射UV光(波长:365nm、照射量:6,000mJ/cm²),然后,在 80°C 下退火处理1小时,使胶粘剂固化。

[0153] [比较例2-1]

[0154] 除了使用比较例1-1中制得的清漆代替实施例1-1中制得的清漆以外,其余按照与实施例2-1同样的方法制作单层元件。

[0155] 测定制作的各单层元件在驱动电压3V时的电流密度。结果示于表 1。

[0156] [表1]

[0157]		电 流 密 度 (mA/cm ²)
	实施例 2-1	920
	比较例 2-1	80

[0158] 如表1所示,可以看出,与由未与F4TCNQ形成络合物的比较例的清漆制作的薄膜相比,由F4TCNQ与DMI形成了络合物的实施例的清漆制作的薄膜,具有优良的电荷传输性。

[0159] [5]有机EL元件的制造以及特性评价

[0160] [实施例3-1]

[0161] 使用实施例1-1中制得的清漆,按照与实施例2-1同样的方法,在ITO基板上形成30nm的均匀薄膜。

[0162] 接着,使用蒸镀装置(真空度 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$),在形成了薄膜的ITO基板上,依次叠层N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺(α -NPD)、三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq₃)、氟化锂、以及铝的薄膜,得到有机EL元件。此时,对于 α -NPD、Alq₃和铝均按照蒸镀速率为0.2nm/秒的条件进行蒸镀,而对于氟化锂则按照0.02nm/秒的条件进行蒸镀,膜厚分别为30nm、40nm、0.5nm和100nm。

[0163] 然后,按照与实施例2-1同样的方法,用密封基板将有机EL元件密封。

[0164] [比较例3-1]

[0165] 除了使用比较例1-1中制得的清漆代替实施例1-1中制得的清漆以外,其余按照

与实施例3—1同样的方法制作有机EL元件。

[0166] 对于制作的各元件,测定当其发光亮度为5,000cd/m²时的驱动电压、电流密度和电流效率。结果示于表2。

[0167] [表2]

[0168]		驱动电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	电流效率 (cd/A)
	实施例 3-1	9.38	19.5	25.7
	比较例 3-1	9.89	25.3	20.8

[0169] 如表2所示,可以看出,与比较例3—1的元件相比,实施例3—1的元件的驱动电压低,其电流效率也高。

[0170] 如上所述,通过将由本发明电荷传输性材料制得的薄膜用作有机 EL元件的空穴注入层,能够降低有机EL元件的驱动电压。

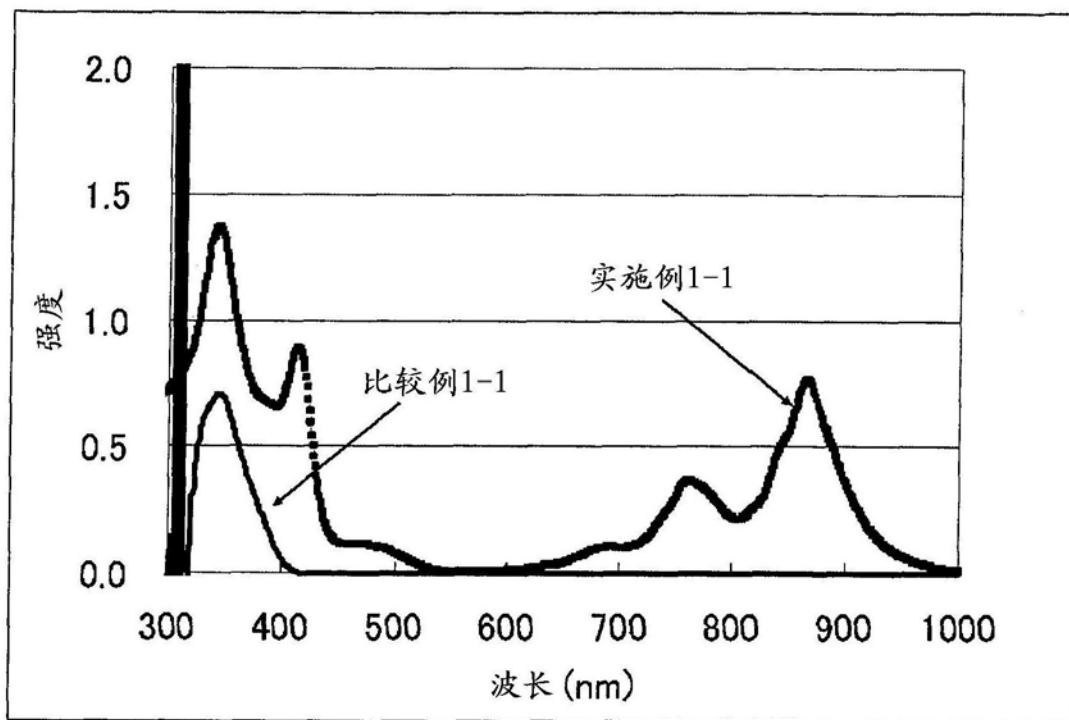


图1

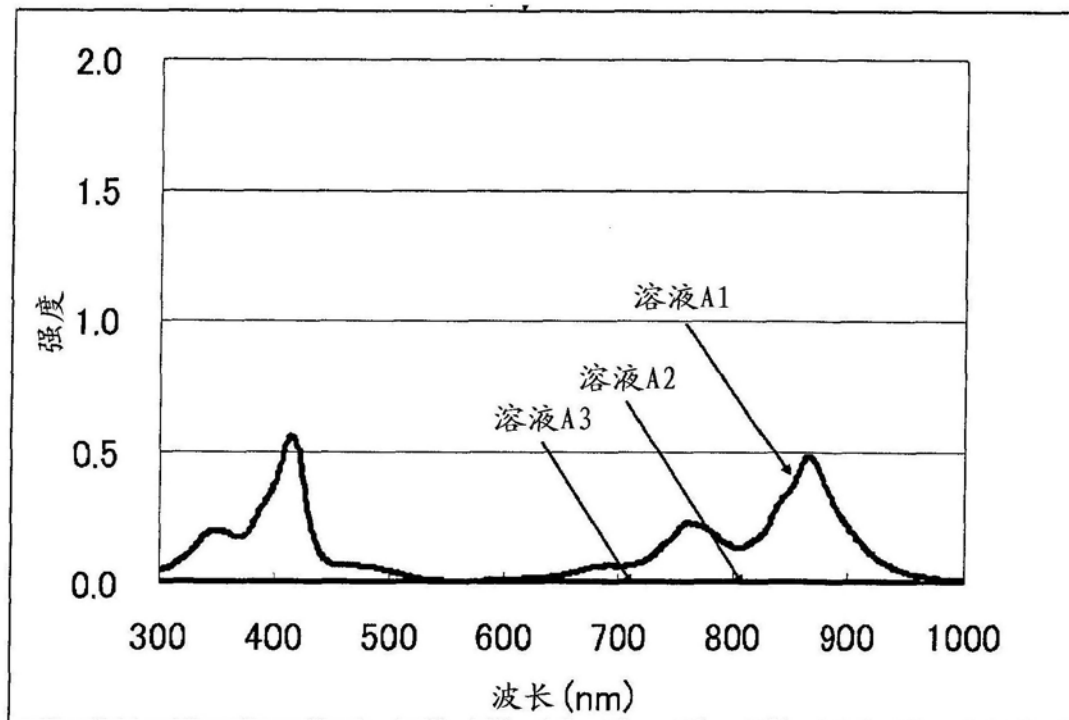


图2

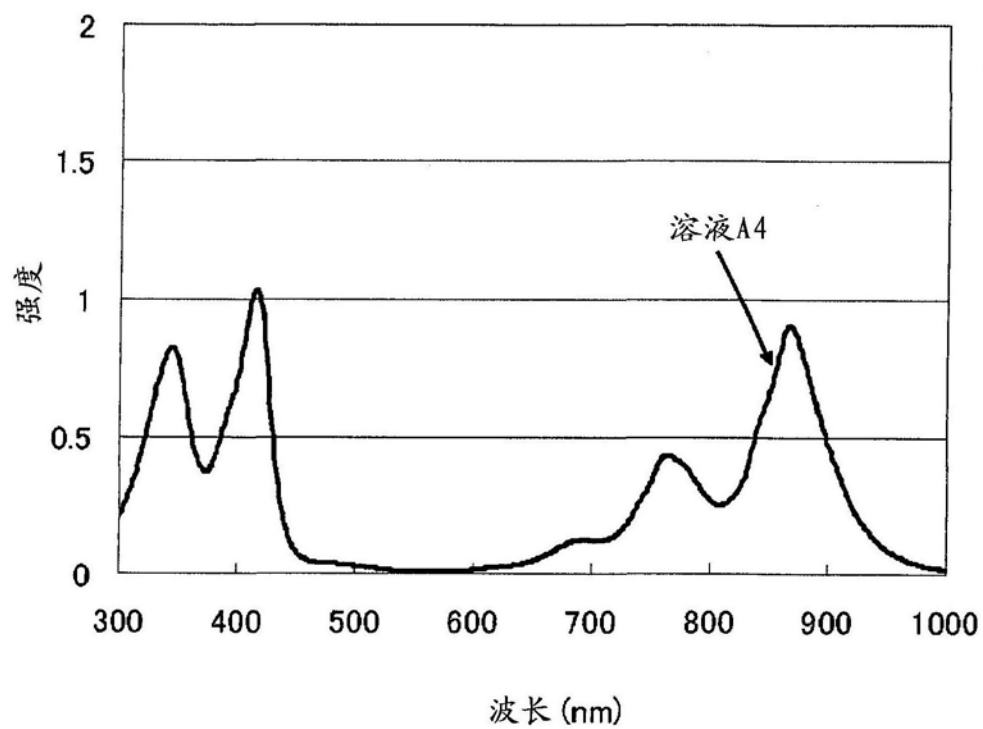


图3

专利名称(译)	电荷传输性材料		
公开(公告)号	CN106663741B	公开(公告)日	2019-06-28
申请号	CN201580040212.5	申请日	2015-07-22
[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	中家直树		
发明人	中家直树		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	C07D403/14 C09K11/06 H01L51/50 C07C255/35 C09D5/24 H01L51/0003 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5088 H01L51/56		
代理人(译)	王永红		
审查员(译)	李荣荣		
优先权	2014150768 2014-07-24 JP		
其他公开文献	CN106663741A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供电荷传输性材料，其含有电荷传输性物质、卤代四氰基对醌二甲烷、以及包含例如1,3 - 二甲基 - 2 - 咪唑烷酮等酰胺化合物的、能够与卤代四氰基对醌二甲烷形成络合物的络合剂，且卤代四氰基对醌二甲烷与络合剂已形成了络合物；该电荷传输性材料能够形成电荷传输性优良的薄膜，同时，当将该薄膜适用于空穴注入层时，能够实现低驱动电压的有机EL元件。

