



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114375510 B

(45) 授权公告日 2024.05.21

(21) 申请号 202080063415.7
 (22) 申请日 2020.10.07
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114375510 A
 (43) 申请公布日 2022.04.19
 (30) 优先权数据
 2019-185719 2019.10.09 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.03.10
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2020/038045 2020.10.07
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/070878 JA 2021.04.15
 (73) 专利权人 保土谷化学工业株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 富樫和法 筱田美香 泉田淳一
 望月俊二 平井大贵 三枝优太
 (74) 专利代理机构 北京铎霖知识产权代理有限公司 11722
 专利代理师 李英艳 金惠淑

(51) Int.Cl.
 H10K 85/60 (2023.01)
 H10K 50/15 (2023.01)
 H10K 50/18 (2023.01)
 H10K 50/17 (2023.01)
 H10K 50/11 (2023.01)
 C08G 61/12 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 101945925 A, 2011.01.12
 CN 102304219 A, 2012.01.04
 CN 109996828 A, 2019.07.09
 CN 110036051 A, 2019.07.19
 CN 110226240 A, 2019.09.10
 JP 2009212510 A, 2009.09.17
 JP 2019050369 A, 2019.03.28
 JP W02009110360 A1, 2011.07.14
 KR 20190048098 A, 2019.05.09
 KR 20190048103 A, 2019.05.09
 WO 2009102021 A1, 2009.08.20
 WO 2018168667 A1, 2018.09.20
 审查员 李静

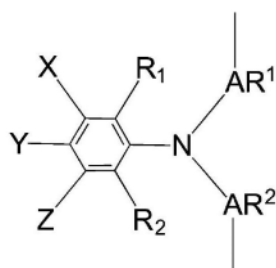
权利要求书6页 说明书42页 附图31页

(54) 发明名称

具有包含高分子量化合物的有机层的有机电致发光元件

(57) 摘要

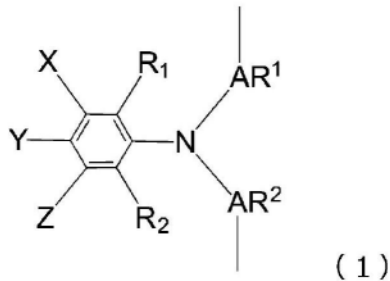
本发明的目的在于提供一种低驱动电压、高发光效率、寿命长的高分子有机EL元件。本发明涉及一种有机电致发光元件，具有一对电极和所述电极之间的至少一层有机层，所述有机层由至少含有高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 的2种以上高分子量化合物所构成，所述高分子量化合物 α 含有由下述通式 (1) 表示的取代三芳基胺结构单元，并按聚苯乙烯换算具有10,000以上且未滿1,000,000的重均分子量。关于式中的标记，请参照说明书。



(1)

1. 一种有机电致发光元件,具有一对电极和所述电极之间的至少一层有机层,其中,所述有机层由至少含有高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 的2种以上高分子量化合物构成,所述高分子量化合物 α 为含有由下述通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元,并按聚苯乙烯换算具有10,000以上且未滿1,000,000的重均分子量,

[化1]



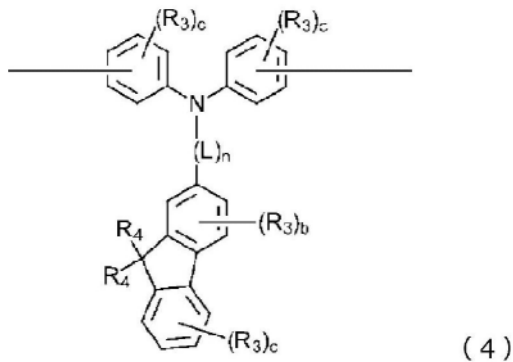
式中,AR¹及AR²分别独立表示2价的芳基或2价的杂芳基,

R₁及R₂分别独立表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳数1至8的烷基、碳数5至10的环烷基、碳数2至6的烯基、碳数1至6的烷氧基、或碳数5至10的环烷氧基,

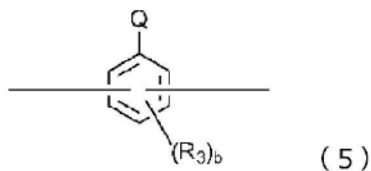
X、Y及Z分别独立表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳数1至8的烷基、碳数5至10的环烷基、碳数2至6的烯基、碳数1至6的烷氧基、或碳数5至10的环烷氧基、芳基或杂芳基,X、Y及Z中的至少一个为芳基或杂芳基,

所述高分子量化合物 β 含有由下述通式(4)表示的三芳基胺结构单元及由通式(5)表示的连接结构单元所构成的由通式(6)表示的重复单位,并按聚苯乙烯换算具有10,000以上且未滿1,000,000的重均分子量,

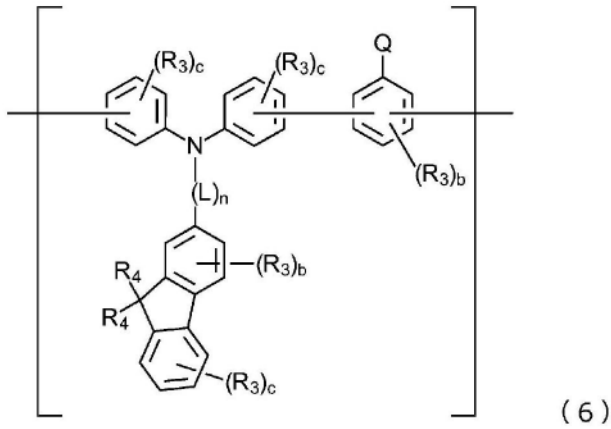
[化4]



[化5]



[化6]



式中, R_3 、 R_4 、 b 及 c 与所述通式(2a)至(2x)中的定义相同,

Q 表示氢原子、氘原子、胺基、芳基或杂芳基,

L 表示2价的苯基,

n 表示0至3的整数。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件, 其中,

在所述通式(1)中, R_1 及 R_2 分别独立为氢原子或氘原子, X 及 Y 分别独立为芳基或杂芳基。

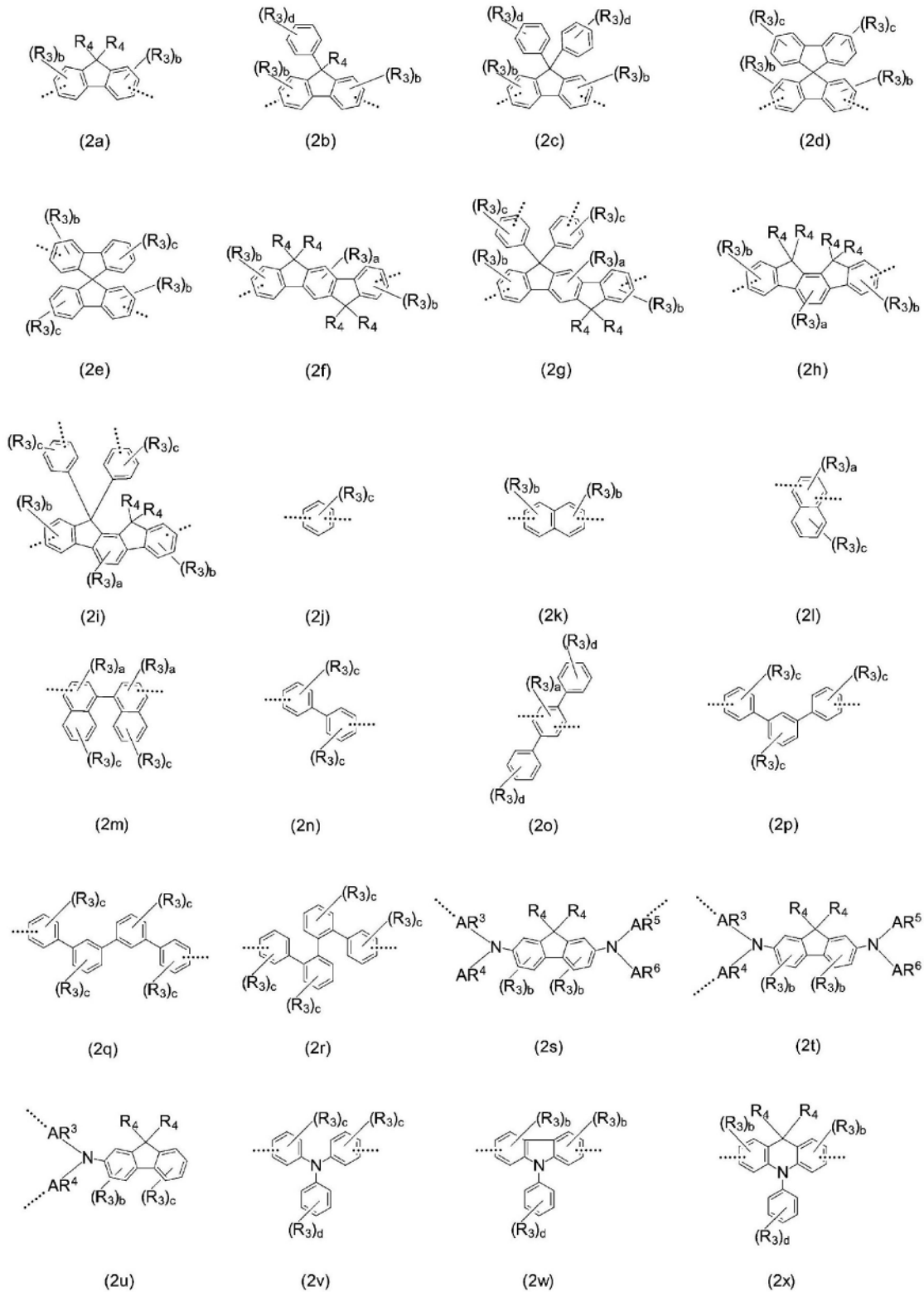
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件, 其中,

在所述通式(1)中, R_1 及 R_2 为氢原子, X 及 Y 分别独立为苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、芴基、萘基苯基、三亚苯基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机电致发光元件, 其中,

所述高分子量化合物 α 含有选自由下述通式(2a)至(2x)表示的具有芳香族烃环的结构单元的至少一个结构单元,

[化2]



式中, R_3 分别独立表示氘原子、氰基、硝基、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子, 或者碳数 40 以下 (尤其 3 至 40) 的烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、硫代烷氧基、烯基或芳氧基, R_4 表示碳数 40 以下 (尤其 3 至 40) 的烷基、环烷基、烷氧基、硫代烷氧基或环烷氧基, AR^3 至 AR^6 分别独立表示 1 价或 2 价的芳基或杂芳基, a 至 d 为 R_3 的数量, 分别独立表示以下整数, $a=0, 1$ 或 2

b=0、1、2或3

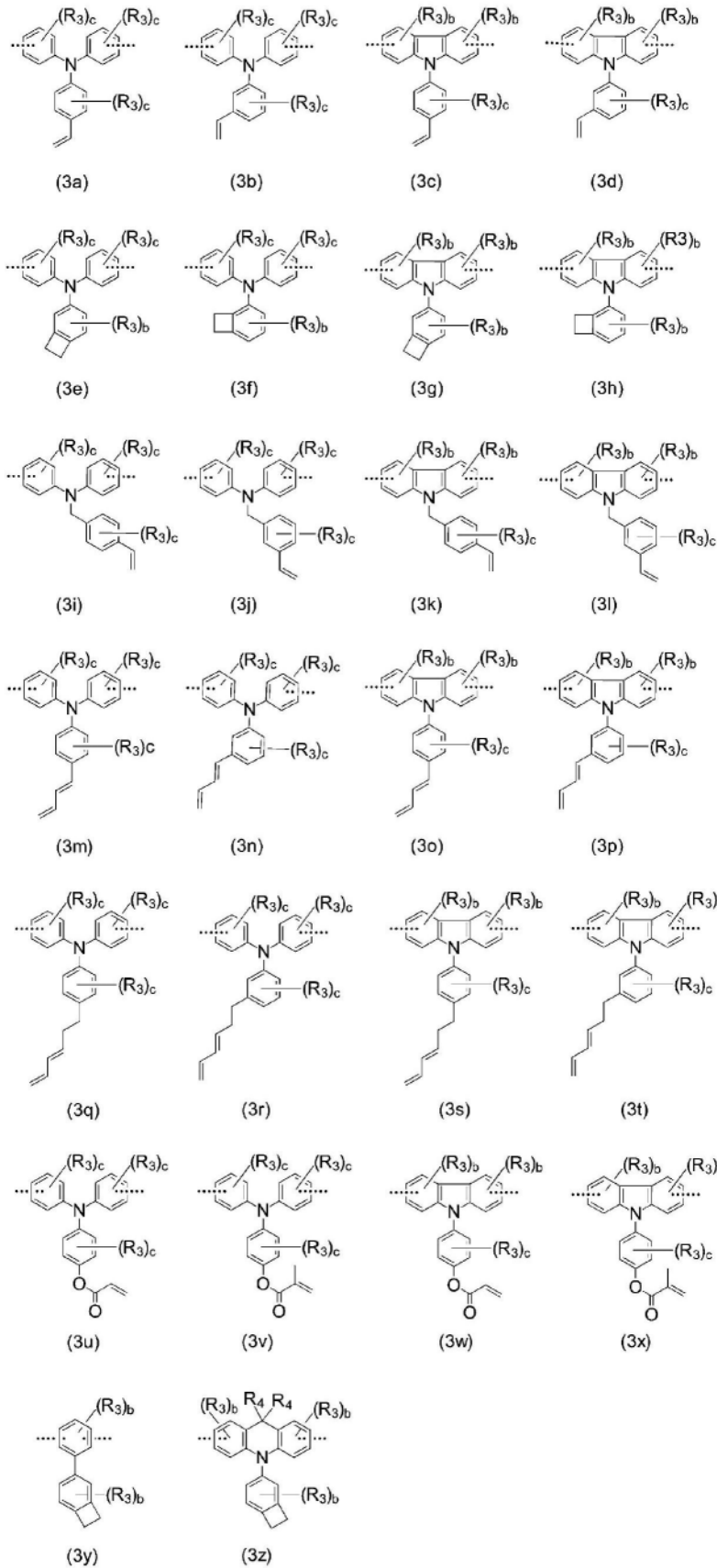
c=0、1、2、3或4

d=0、1、2、3、4或5。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件,其中,所述高分子量化合物 α 含有热交联性结构单元。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光元件,其中,所述热交联性结构单元为选自由下述通式(3a)至(3z)表示的结构单元的至少一个结构单元,

[化3]



式中, R_3 、 R_4 及a至c与所述通式(2a)至(2x)中的定义相同。

7. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件, 其中,
在所述通式(6)中, 不具有 R_3 或者 R_3 为氕原子, Q 为氢原子或氕原子。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光元件,其中,所述高分子量化合物 β 含有热交联性结构单元。
9. 根据权利要求8所述的有机电致发光元件,其中,所述热交联性结构单元为选自由所述通式(3a)至(3z)表示的结构单元的至少一个结构单元。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的有机电致发光元件,其中,所述有机层为空穴传输层。
11. 根据权利要求1至9中任一项所述的有机电致发光元件,其中,所述有机层为电子阻挡层。
12. 根据权利要求1至9中任一项所述的有机电致发光元件,其中,所述有机层为空穴注入层。
13. 根据权利要求1至9中任一项所述的有机电致发光元件,其中,所述有机层为发光层。

具有包含高分子量化合物的有机层的有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及适合各种显示装置的自发光元件的有机电致发光元件(有机EL元件)。

背景技术

[0002] 有机EL元件是自发光性元件,因此与液晶元件相比明亮且可见性优异,并且可实现鲜明的显示,因此积极地进行着研究。

[0003] 有机EL元件具有将有机化合物的薄膜(有机层)夹在阴极与阳极的结构。作为薄膜的形成方法,大致分为真空蒸镀法和涂布法。真空蒸镀法是主要使用低分子化合物,在真空中在基板上形成薄膜的方法,是已实际使用的技术。另一方面,涂布法是主要使用高分子化合物,以喷墨、印刷等使用溶液在基板上形成薄膜的方法。涂布法的材料使用率高,适用于大面积化、高度精细化,是今后大面积有机EL显示器中不可欠缺的技术。

[0004] 使用了低分子材料的真空蒸镀法,材料使用率极低,若进行大型化,则遮蔽掩模的挠曲增大,对大型基板的均匀蒸镀有难度。而且,也面临制造成本增加的问题。

[0005] 另一方面,就高分子材料而言,通过涂布使高分子材料溶解于有机溶剂而得的溶液,即使是大型基板也能形成均匀的膜,利用该点而能够使用以喷墨法、印刷法为代表的涂布法。由此,能够提高材料的使用效率,并能够大幅度降低制造元件所需的制造成本。

[0006] 到目前为止,已有人对使用高分子材料的有机EL元件进行了各种研究,但存在发光效率、寿命等的元件特性不一定充足的问题(例如,参照专利文献1至专利文献5)。

[0007] 作为到目前为止在有机EL元件中使用的代表性的空穴传输材料,已知有称为TFB的芴聚合物(参照专利文献6至专利文献7)。然而,TFB的空穴传输性及电子阻挡性均不足,因此一部分电子会直接穿越发光层,从而存在无法期待增进发光效率的问题。此外,因为与相邻层的膜紧贴性低,故存在无法期待元件的寿命长的问题。

[0008] 此外,本发明人到目前为止已开发出各种高分子有机EL元件所使用的空穴传输材料(参照专利文献8至专利文献9),但仍有元件寿命不足的问题。

[0009] [现有技术文献]

[0010] [专利文献]

[0011] 专利文献1:US20080274303

[0012] 专利文献2:US8274074

[0013] 专利文献3:US20100176377

[0014] 专利文献4:US20100084965

[0015] 专利文献5:国际公开W02005/049546

[0016] 专利文献6:US2001026878

[0017] 专利文献7:国际公开W02005/059951

[0018] 专利文献8:US20190326515

[0019] 专利文献9:US20190378989

发明内容

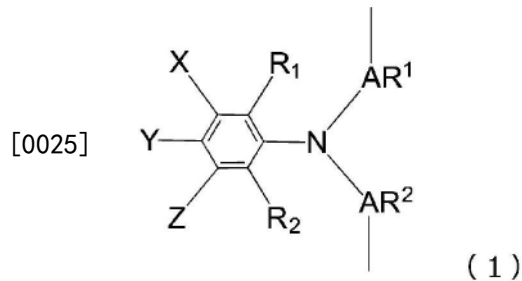
[0020] 本发明的目的在于提供具有由高分子材料形成的有机层(薄膜),并且比现有技术寿命长的高分子有机EL元件。

[0021] 本发明人发现,与具有使用溶解了1种高分子量化合物的溶液所成膜的有机层的有机EL元件相比,具有使用溶解了2种以上高分子量化合物的溶液所成膜的有机层的有机EL元件寿命长,从而完成了本发明。

[0022] 即,本发明涉及一种有机EL元件,其特征在于,具有一对电极和所述电极之间的至少一层有机层,其中,所述有机层由2种以上高分子量化合物构成。

[0023] 具体而言,所述有机层为具有如下特征的高分子量化合物:由至少含有高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 的2种以上高分子量化合物构成,所述高分子量化合物 α 含有由下述通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元,并按聚苯乙烯换算具有10,000以上且未滿1,000,000的重均分子量。

[0024] [化1]



[0026] 式中, AR^1 及 AR^2 分别独立表示2价的芳基或2价的杂芳基,

[0027] R_1 及 R_2 分别独立表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳数1至8的烷基、碳数5至10的环烷基、碳数2至6的烯基、碳数1至6的烷氧基、或碳数5至10的环烷氧基,

[0028] X、Y及Z分别独立表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳数1至8的烷基、碳数5至10的环烷基、碳数2至6的烯基、碳数1至6的烷氧基、或碳数5至10的环烷氧基、芳基或杂芳基,X、Y及Z中的至少一个为芳基或杂芳基。

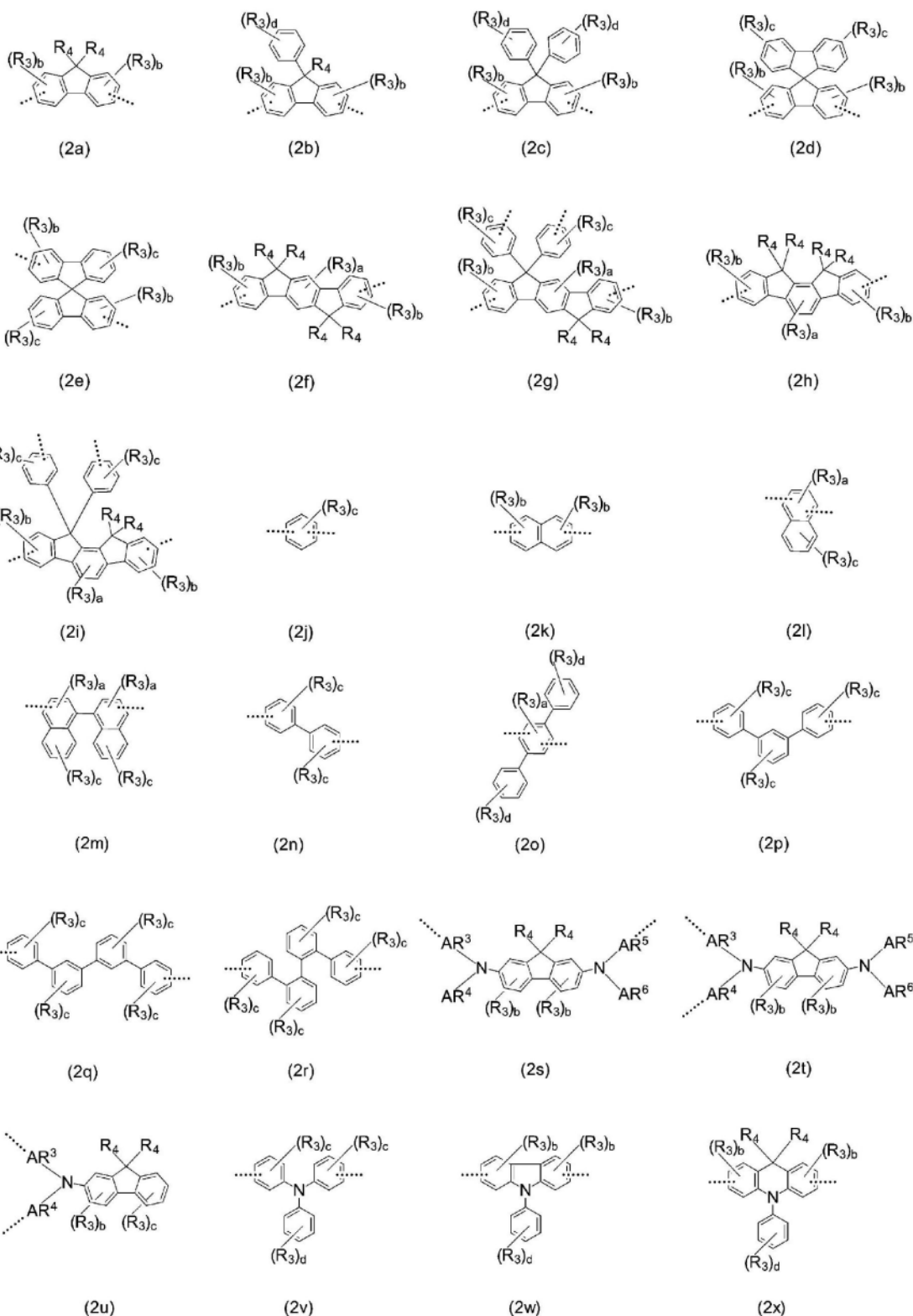
[0029] 优选地,在所述高分子量化合物 α 中,

[0030] (1) 在所述通式(1)中, R_1 及 R_2 分别独立为氢原子或氘原子,X及Y分别独立为芳基或杂芳基;

[0031] (2) 在所述通式(1)中, R_1 及 R_2 为氢原子,X及Y分别独立为苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、芴基、萘基苯基、三亚苯基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基;

[0032] (3) 含有选自由下述通式(2a)至(2x)表示的具有芳香族烃环的结构单元的至少一个结构单元。

[0033] [化2]



[0035] 式中, R_3 分别独立表示氬原子、氰基、硝基、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子, 或者碳数40以下(尤其3至40)的烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、硫代烷氧基、烯基或芳氧基,

[0036] R_4 表示碳数40以下(尤其3至40)的烷基、环烷基、烷氧基、硫代烷氧基或环烷氧基,

[0037] AR^3 至 AR^6 分别独立表示1价或2价的芳基或杂芳基,

[0038] a至d为 R_3 的数量, 分别独立表示以下整数。

[0039] $a=0, 1$ 或 2

[0040] $b=0、1、2$ 或3

[0041] $c=0、1、2、3$ 或4

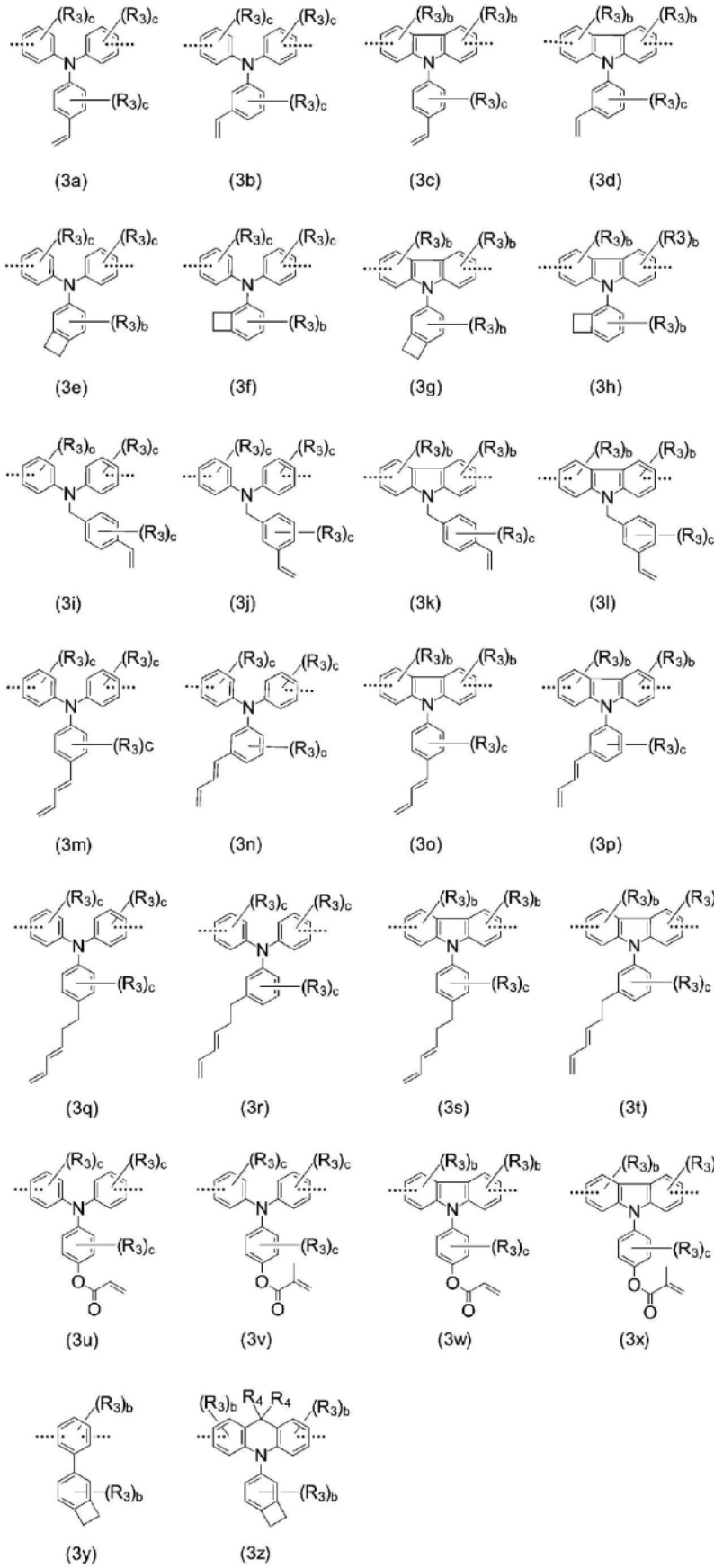
[0042] $d=0、1、2、3、4$ 或5

[0043] 此外,优选地,在所述高分子量化合物 α 中,

[0044] (4) 含有热交联性结构单元,

[0045] (5) 所述热交联性结构单元为选自由下述通式(3a)至(3z)表示的结构单元的至少一个结构单元。

[0046] [化3]



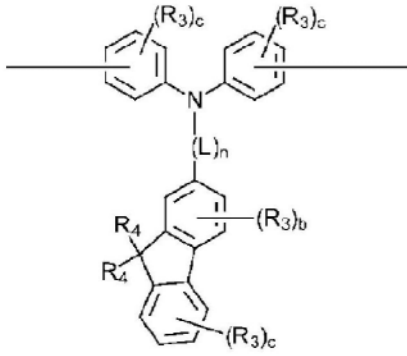
[0047]

[0048] 式中, R_3 、 R_4 及 a 至 c 与所述通式 (2a) 至 (2x) 中的定义相同。

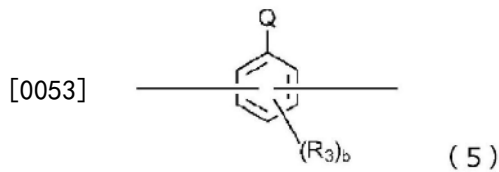
[0049] 所述高分子量化合物 β 为具有如下特征的高分子量化合物: 含有由下述通式 (4) 表

示的三芳基胺结构单元及由通式(5)表示的连接结构单元所构成的由通式(6)表示的重复单位,并按聚苯乙烯换算具有10,000以上且未滿1,000,000的重均分子量,

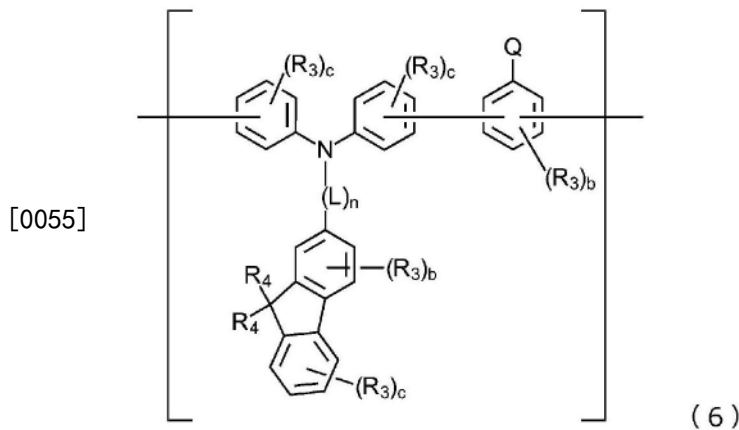
[0050] [化4]



[0052] [化5]



[0054] [化6]



[0056] 式中, R_3 、 R_4 、 b 及 c 与所述通式(2a)至(2x)中的定义相同,

[0057] Q 表示氢原子、氘原子、胺基、芳基或杂芳基,

[0058] L 表示2价的苯基,

[0059] n 表示0至3的整数。

[0060] 优选地,在所述高分子量化合物 β 中,

[0061] (1)不具有 R_3 或者 R_3 为氘原子, Q 为氢原子或氘原子;

[0062] (2)含有热交联性结构单元;

[0063] (3)所述热交联性结构单元为选自由所述通式(3a)至(3z)表示的结构单元的至少一个结构单元。

[0064] 优选地,在本发明的有机EL元件中,所述有机层为空穴传输层、电子阻挡层、空穴注入层或发光层。

[0065] (发明效果)

[0066] 所述高分子量化合物 α 含有由所述通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元,优选为

含有具有芳香族烃环的结构单元、尤其是选自由所述通式(2a)至(2x)表示的结构单元的至少一个结构单元,优选为含有热交联性结构单元、尤其是选自由所述通式(3a)至(3z)表示的结构单元的至少一个结构单元,优选为用GPC(凝胶渗透层析法)测定的按聚苯乙烯换算的重均分子量为10,000以上且未滿1,000,000的范围。

[0067] 所述高分子量化合物 α 具有以下特性:

[0068] (1) 空穴的注入特性良好;

[0069] (2) 空穴的迁移率大;

[0070] (3) 电子阻挡能力优异;

[0071] (4) 薄膜状态稳定;

[0072] (5) 耐热性优异。

[0073] 此外,上述高分子量化合物 β 含有由所述通式(6)表示的重复单位,优选为含有热交联性结构单元、尤其是选自由所述通式(3a)至(3z)表示的结构单元的至少一个结构单元,优选为用GPC测定的按聚苯乙烯换算的重均分子量在10,000以上且未滿1,000,000的范围。

[0074] 所述高分子量化合物 β 除了上述(1)至(5)的特性之外,具有宽帶隙的特性。

[0075] 本发明的有机EL元件在一对电极之间具有有机层,该有机层是使用溶解了含有高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 的2种以上高分子量化合物的溶液所成膜的有机层,例如空穴传输层、电子阻挡层、空穴注入层或发光层,本发明的有机EL元件具有以下优点:

[0076] (1) 发光效率及功率效率高;

[0077] (2) 寿命长。

附图说明

[0078] 图1为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元1至9的化学结构。

[0079] 图2为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元10至18的化学结构。

[0080] 图3为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元19至26的化学结构。

[0081] 图4为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元27至32的化学结构。

[0082] 图5为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元33至38的化学结构。

[0083] 图6为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元39至47的化学结构。

[0084] 图7为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元48至56的化学结构。

[0085] 图8为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元57至68的化学结构。

[0086] 图9为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺

结构单元中的优选的结构单元69至79的化学结构。

[0087] 图10为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元80至88的化学结构。

[0088] 图11为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元89至99的化学结构。

[0089] 图12为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元100至108的化学结构。

[0090] 图13为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元109至117的化学结构。

[0091] 图14为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元118至126的化学结构。

[0092] 图15为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元127至135的化学结构。

[0093] 图16为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元136至144的化学结构。

[0094] 图17为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元145至156的化学结构。

[0095] 图18为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(1)表示的取代三芳基胺结构单元中的优选的结构单元157至165的化学结构。

[0096] 图19为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(5)表示的连接结构单元中的优选的结构单元1至20的化学结构。

[0097] 图20为本发明所使用的高分子量化合物所具有的由通式(5)表示的连接结构单元中的优选的结构单元21至32的化学结构。

[0098] 图21为本发明有机EL元件中的层结构的一例。

[0099] 图22为实施例1所合成的高分子量化合物I的¹H-NMR谱图。

[0100] 图23为实施例2所合成的高分子量化合物II的¹H-NMR谱图。

[0101] 图24为实施例3所合成的高分子量化合物III的¹H-NMR谱图。

[0102] 图25为实施例4所合成的高分子量化合物IV的¹H-NMR谱图。

[0103] 图26为实施例5所合成的高分子量化合物V的¹H-NMR谱图。

[0104] 图27为实施例6所合成的高分子量化合物VI的¹H-NMR谱图。

[0105] 图28为实施例7所合成的高分子量化合物VII的¹H-NMR谱图。

[0106] 图29为实施例8所合成的高分子量化合物VIII的¹H-NMR谱图。

[0107] 图30为实施例9所合成的高分子量化合物IX的¹H-NMR谱图。

[0108] 图31为实施例10所合成的高分子量化合物X的¹H-NMR谱图。

[0109] 图32为实施例11所合成的高分子量化合物XI的¹H-NMR谱图。

具体实施方式

[0110] 1. 高分子量化合物 α

[0111] <取代三芳基胺结构单元>

10的环烷氧基。

[0131] 作为所述烷基、环烷基、烯基、烷氧基、环烷氧基的例子,可例示以下基团。

[0132] 烷基(C₁至C₈):例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、正辛基等。

[0133] 环烷基(C₅至C₁₀):例如,环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基等。

[0134] 烯基(C₂至C₆):例如,乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基等。

[0135] 烷氧基(C₁至C₆):例如,甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。

[0136] 环烷氧基(C₅至C₁₀):例如,环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、1-金刚烷氧基、2-金刚烷氧基等。

[0137] 此外,上述烷基、环烷基、烯基、烷氧基以及环烷氧基可以具有取代基。这些取代基为与由AR¹及AR²表示的2价的芳基或杂芳基所具有的芳香族环及芳香族杂环可以具有的取代基相同的基团,在也可以进一步具有取代基方面,与由AR¹及AR²表示的2价的芳基或杂芳基所具有的芳香族环及芳香族杂环可以具有的取代基相同。

[0138] 上述R₁、R₂以及各种取代基优选为分别独立存在,这些基团彼此也可以借助单键合、可以具有取代基的亚甲基、氧原子或硫原子相互键合而形成环。

[0139] 在所述通式(1)中,X、Y及Z为以这些中的至少一个为芳基或杂芳基为条件,分别独立表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳数1至8的烷基、碳数5至10的环烷基、碳数2至6的烯基、碳数1至6的烷氧基、碳数5至10的环烷氧基、芳基或杂芳基。

[0140] 在所述X、Y及Z中,作为烷基、环烷基、烯基、烷氧基、环烷氧基的例子,可举出与上述R₁及R₂所例示相同的基团。此外,作为芳基、杂芳基的例子,可例示以下基团。

[0141] 芳基:苯基、萘基、蒽基、菲基、三亚苯基、茚基、茛基、茈基、茈基、茈基、茈基、茈基等。

[0142] 杂芳基:吡啶基、嘧啶基、三嗪基、呋喃基、吡咯基、噁吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噁吩基、吡啶基、咪唑基、苯并恶唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并咪唑基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噁吩基、萘基、菲基、吡啶基、咪唑基等。

[0143] 此外,上述芳基或杂芳基可以具有取代基。这些取代基也与由AR¹及AR²表示的2价的芳基或杂芳基所具有的芳香族环及芳香族杂环可以具有的取代基相同的基团,在这些取代基也可以进一步具有取代基方面,与由AR¹及AR²表示的2价的芳基或杂芳基所具有的芳香族环及芳香族杂环可以具有的取代基相同。

[0144] 例如,所述芳基或杂芳基可以具有苯基作为取代基,这些苯基也可以进一步具有苯基作为取代基。即,在芳基为苯基的情况下,该芳基也可以为联苯基、三联苯基。

[0145] 进一步,上述芳基、杂芳基及各种的取代基优选为分别独立存在,这些基团彼此也可以借助单键合、可以具有取代基的亚甲基、氧原子或硫原子而相互键合形成环。

[0146] 在本发明中,上述AR¹及AR²优选为亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚菲基、二苯并呋喃基、二苯并噁吩基、或具有取代基的亚茚基,在合成上,最优选为无取代的亚苯基。此外,作为亚茚基所具有的取代基,优选为甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基以及苯基。

[0147] 在本发明中,上述R₁及R₂优选为氢原子或氘原子,在合成上,最优选为氢原子。

[0148] 在本发明中,优选为X、Y及Z中的二者以上为可以具有取代基的芳基或可以具有取

代基的杂芳基,更优选为X及Y为可以具有取代基的芳基、Z为氢原子。X进一步优选为不具有取代基的芳基,最优选为苯基。Y进一步优选为具有取代基的芳基,特别优选为具有芳基作为取代基的苯基,最优选为萘基苯基。通过X、Y及Z为这种基团,高分子量化合物 α 的空穴注入性、空穴移动性及电子阻挡性等变得优异。

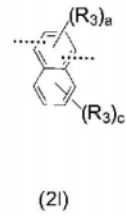
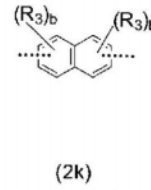
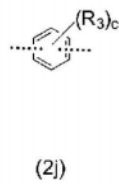
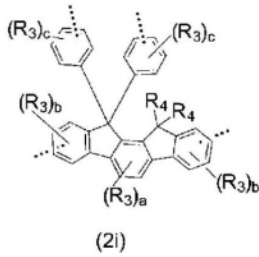
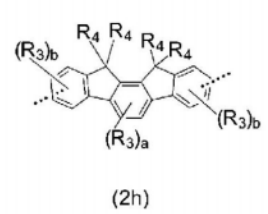
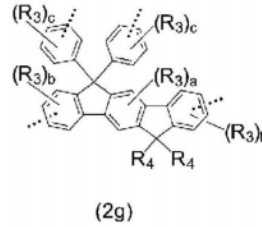
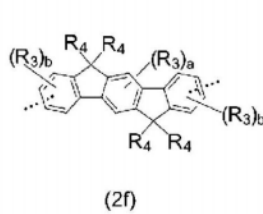
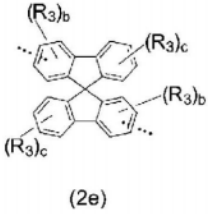
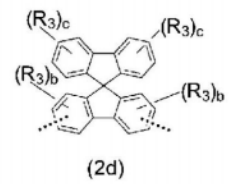
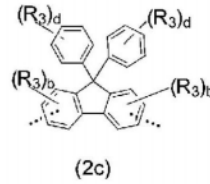
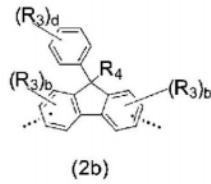
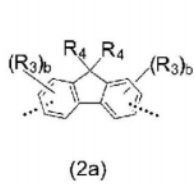
[0149] 本发明所使用的高分子量化合物 α 的结构单位中,上述结构单元(1)的优选具体例作为结构单元1至165示出在图1至图18中,但本发明所使用的高分子量化合物 α 所具有的结构单元(1)并不限定于这些结构单元。

[0150] 此外,在图1至图18中示出的化学式中,虚线表示对相邻的结构单元的键合端,从环延伸的实线表示经甲基取代。

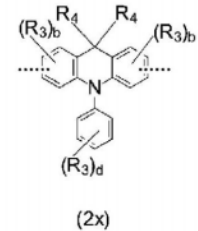
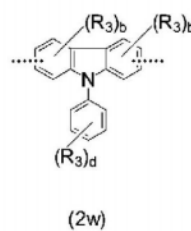
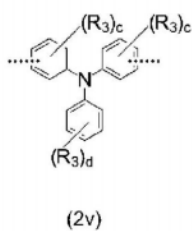
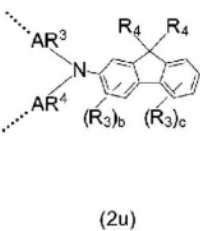
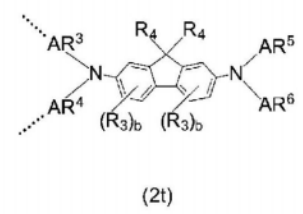
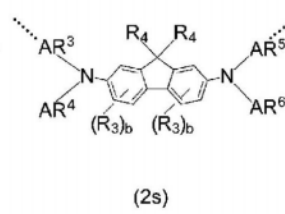
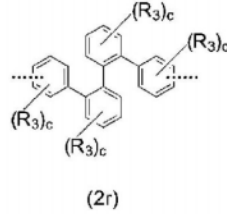
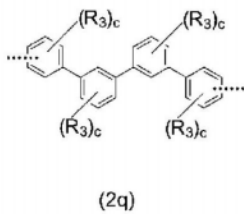
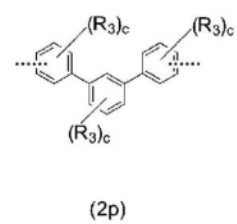
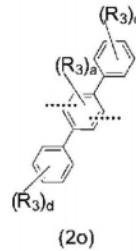
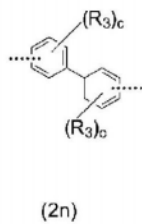
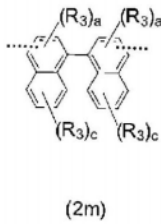
[0151] <具有芳香族烃环的结构单元>

[0152] 本发明所使用的高分子量化合物 α 可以具有上述结构单元(1)以外的具有芳香族烃环的结构单元(以下称为“结构单元(2)”)。作为所述结构单元(2),可举出以下述通式(2a)至(2x)所示结构单元。

[0153] [化8]



[0154]



[0155] 式中, R_3 分别独立表示氬原子、氰基、硝基、氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子、或碳数40以下(尤其3至40)的烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、硫代烷氧基、烯基或芳氧基;

[0156] R_4 表示碳数40以下(尤其3至40)的烷基、环烷基、烷氧基、硫代烷氧基或环烷氧基;

[0157] AR^3 至 AR^6 分别独立表示1价或2价的芳基或杂芳基;

[0158] a至d为 R_3 的数量, 分别独立表示以下整数。

[0159] a=0、1或2

[0160] $b=0、1、2$ 或3

[0161] $c=0、1、2、3$ 或4

[0162] $d=0、1、2、3、4$ 或5

[0163] 作为所述烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基及烯基的例子,可例示与在 R_1 及 R_2 中表示的基团相同的基团。作为所述芳氧基的例子,可例示与 AR^1 及 AR^2 可以具有的取代基中表示的基团相同的基团。作为所述芳基及杂芳基的例子,可例示与在 AR^1 及 AR^2 中表示的基团相同的基团。

[0164] 作为所述硫代烷氧基,可举出硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代正丙氧基、硫代异丙氧基、硫代正丁氧基、硫代叔丁氧基、硫代正戊氧基、硫代正己氧基、硫代正庚氧基、硫代正辛氧基等。

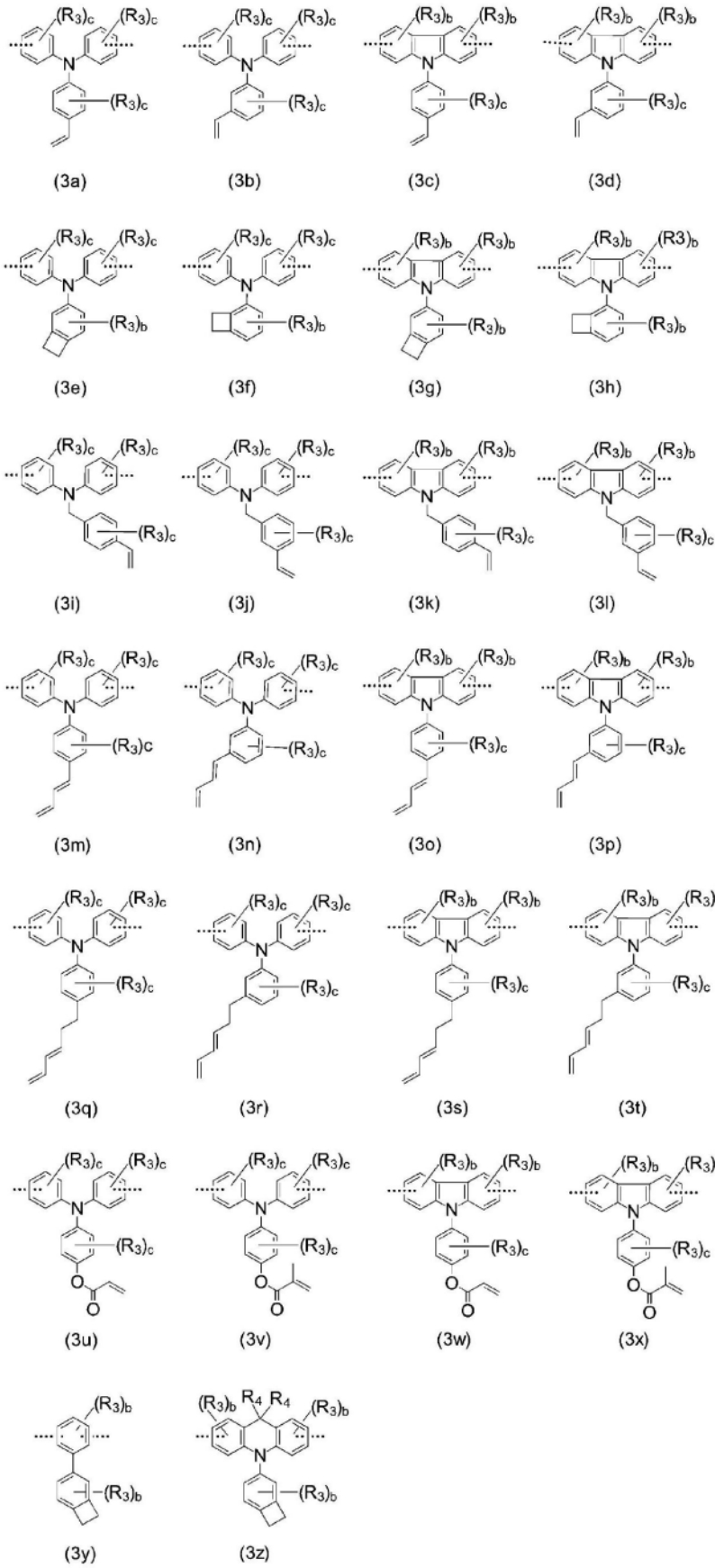
[0165] 在本发明中,从溶解度及薄膜稳定性的观点而言,所述高分子量化合物 α 优选为具有选自所述通式(2a)至(2x)表示的结构单元的至少一个结构单元作为结构单元(2),更优选为具有选自所述通式(2a)及(2v)表示的至少一个结构单元。在所述通式(2a)中,优选为 b 为0、 R_4 为碳数3至40的烷基,更优选为 b 为0、 R_4 为碳数4至10的烷基。在所述通式(2v)中,优选为 c 及 d 为0。

[0166] <热交联性结构单元>

[0167] 本发明所使用的高分子量化合物 α 可以具有热交联性结构单元(以下称为“结构单元(3)”)。作为所述结构单元(3),可举出由下述通式(3a)至(3z)表示的结构单元。

[0168] [化9]

[0169]



[0170] 式中, R_3 、 R_4 及a至c与上述通式(2a)至(2x)中的定义相同。

[0171] 在本发明中,从耐热性的观点而言,所述高分子量化合物 α 优选为含有选自由上述

通式 (3a) 至 (3z) 表示的结构单元的至少一个结构单元作为结构单元 (3), 更优选为具有选自上述通式 (3e)、(3f) 及 (3y) 的至少一个结构单元。在上述通式 (3e) 及 (3f) 中, 优选为 b 及 c 为 0。在上述通式 (3y) 中, 优选为 b 为 0。

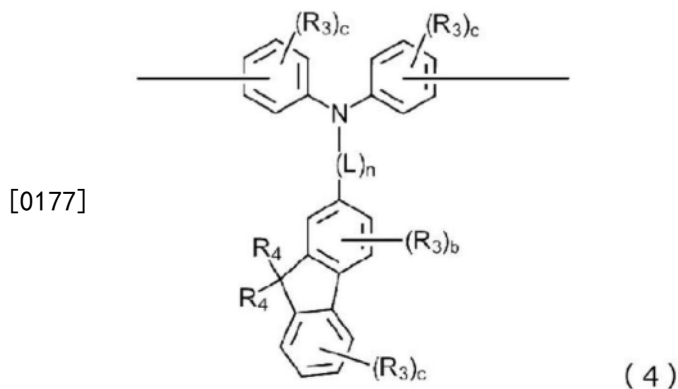
[0172] 在本发明中, 构成所述高分子量化合物 α 的总结构单元中, 优选为含有 30mol% 至 60mol% 的所述结构单元 (1)、40mol% 至 70mol% 的所述结构单元 (2)、0mol% 至 20mol% 的所述结构单元 (3)。通过按照这种比例含有各结构单元, 高分子量化合物 α 的空穴注入性、空穴移动性及电子阻挡性等变得优异。

[0173] 2. 高分子量化合物 β

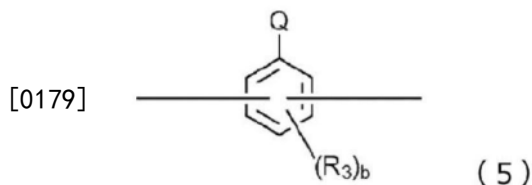
[0174] <三芳基胺结构单元及连接结构单元>

[0175] 本发明所使用的高分子量化合物 β 所具有三芳基胺结构单元及连接结构单元均为 2 价的基团, 并分别由下述通式 (4) 及 (5) 表示。以下, 将由下述通式 (4) 表示的三芳基胺结构单元称为“结构单元 (4)”, 将由下述由通式 (5) 表示的连接结构单元称为“结构单元 (5)”。

[0176] [化10]



[0178] [化11]



[0180] 在上述通式 (4) 及 (5) 中, R_3 表示氕原子、氰基、硝基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、碳数 1 至 8 的烷基或烷氧基、碳数 5 至 10 的环烷基或环烷氧基、碳数 2 至 6 的烯基、或芳氧基。

[0181] 作为所述烷基、烷氧基、环烷基、环烷氧基、烯基以及芳氧基的例子, 可例示以下基团。

[0182] 烷基 (碳数 1 至 8): 例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、新己基、正庚基、异庚基、新庚基、正辛基、异辛基、新辛基等。

[0183] 烷氧基 (碳数 1 至 8): 例如, 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基等。

[0184] 环烷基 (碳数 5 至 10): 例如, 环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基等。

[0185] 环烷氧基 (碳数 5 至 10): 例如, 环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、1-金刚烷

[0211] 此外,所述L可以具有取代基。该取代基与上述由Q表示的胺基、1价的芳基及1价的杂芳基可以具有的取代基相同的基团,这些取代基也可以进一步具有取代基。

[0212] 在上述通式(4)中,在b及c均不为0的情况下, R_3 优选为氕原子,在合成上,最优选为b及c为0,即不具有 R_3 。此外,在上述通式(5)中,在b不为0的情况下, R_3 优选为氕原子,在合成上,最优选为b为0,即不具有 R_3 。

[0213] 在本发明所使用的高分子量化合物 β 中,为了提高溶解度,上述 R_4 最优选为正己基或正辛基。

[0214] 在本发明中,上述结构单元(5)的优选具体例作为连接结构单元1至32示出在图19和图20中,但本发明所使用的高分子量化合物 β 所具有的结构单元(5)并不限定于这些结构单元。

[0215] 此外,在图19和图20示出的化学式中,虚线表示对相邻的结构单元的键合端,从环延伸的实线表示经甲基取代。

[0216] 在本发明中,在合成上,优选为所述高分子量化合物 β 所具有的结构单元(5)为图19的连接结构单元1,即1,3-亚苯基。

[0217] 本发明所使用的高分子量化合物 β 可以具有结构单元(3)。关于结构单元(3),如在所述高分子量化合物 α 中所述。在分子量化合物 β 中的优选结构单元与在分子量化合物 α 中的优选结构单元相同。

[0218] 在本发明中,构成所述高分子量化合物 β 的总结构单元中,优选为含有30mol%至60mol%的所述结构单元(4)、40mol%至70mol%的所述结构单元(5)、0至20mol%的所述结构单元(3)。通过按照这种比例含有各结构单元,分子量化合物 β 的空穴注入性、空穴移动性及电子阻挡性等变得优异。

[0219] 3. 高分子量化合物的制造方法

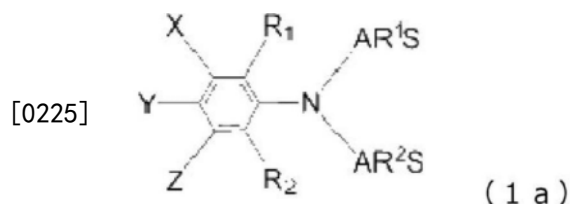
[0220] <高分子量化合物 α >

[0221] 本发明所使用的高分子量化合物 α 如已叙述那样,空穴的注入特性、空穴的迁移率、电子阻挡能力、薄膜稳定性、耐热性等特性优异。通过用GPC测定的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为10,000以上且未滿1,000,000、更优选为10,000以上且未滿500,000、最优选为10,000以上且未滿200,000的范围。

[0222] 本发明所使用的高分子量化合物 α 为通过铃木(Suzuki)聚合反应或HARTWIG-BUCHWALD聚合反应分别形成C-C键或C-N键并将各结构单元链接起来合成。优选地,准备具有各结构单元的单元化合物,将该单元化合物适当硼酸酯化或卤化,使所得硼酸酯化物和卤化物使用适当的触媒进行缩聚反应,由此能够合成本发明所使用的高分子量化合物 α 。

[0223] 例如,作为用于引入通式(1)的结构单元的化合物,可以使用由下述通式(1a)表示的三芳基胺衍生物。

[0224] [化12]



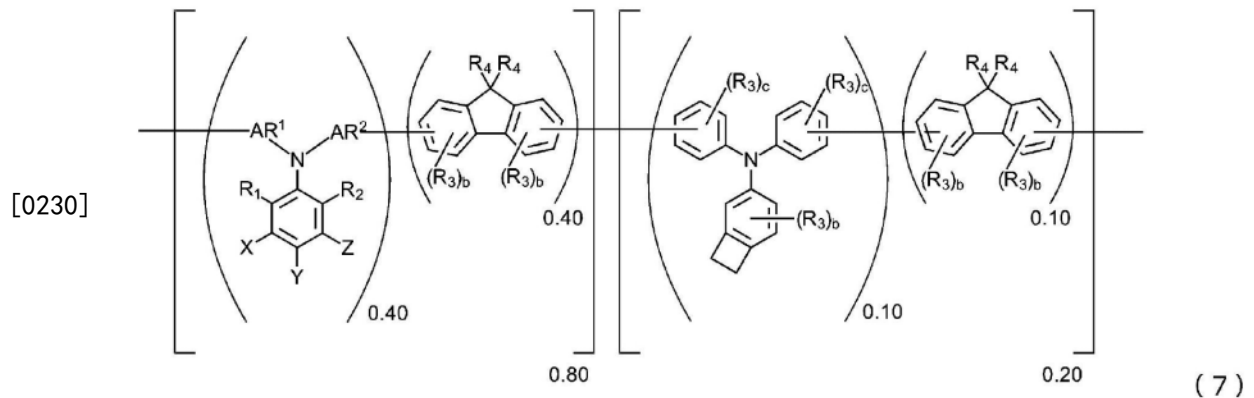
[0226] 在上式中,S为氢原子、卤素原子(尤其Br)、或硼酸酯基, AR^1 、 AR^2 、X、Y、Z、 R_1 及 R_2 均

与通式(1)所示相同。

[0227] 即,在上述通式(1a)中,S为氢原子的物质是用于引入通式(1)的结构单元的单元化合物,S为卤素原子的物质是用于合成聚合物的卤化物,S为硼酸酯基的物质是用于合成聚合物的硼酸酯化物。

[0228] 例如,含有40mol%的由通式(1)表示的结构单元(结构单元A)、50mol%的由通式(2a)表示的结构单元(结构单元B)、10mol%的由通式(3e)表示的结构单元(结构单元C)的三元共聚物由以下示出的通式(7)表示。

[0229] [化13]



[0231] 此时,使用卤化物作为用于引入结构单元A和结构单元C的中间体,相对于此,使用硼酸酯化物作为用于引入结构单元B的中间体;或者,使用硼酸酯化物作为用于引入结构单元A和结构单元C的中间体,相对于此,使用卤化物作为用于引入结构单元B的中间体。即,为了获得分子量大的高分子量化合物 α ,卤化物与硼酸酯化物的摩尔比率必须相等,通过调整摩尔比率,能够控制所得高分子量化合物 α 的分子量。

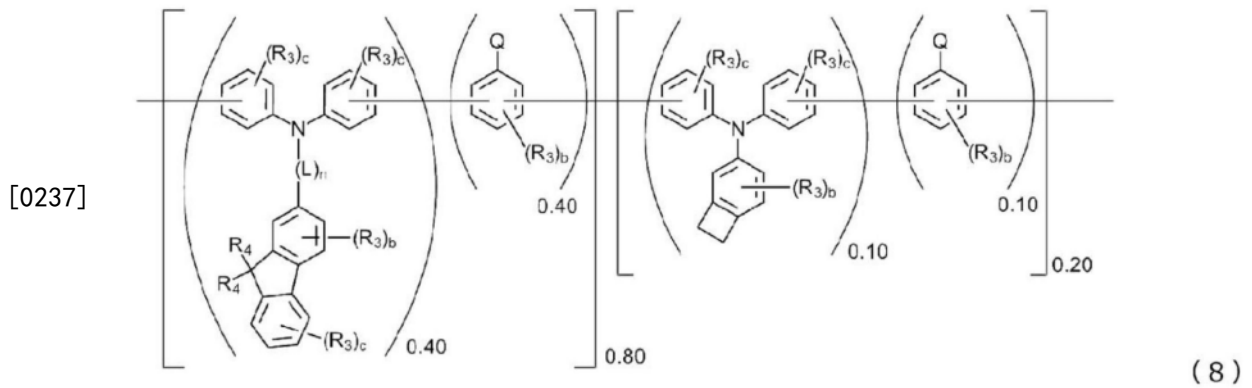
[0232] <高分子量化合物 β >

[0233] 本发明所使用的高分子量化合物 β 具有与上述高分子量化合物 α 所具有特性相同的特性,并进一步具有宽带隙的特性。通过用GPC测定的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为10,000以上且未滿1,000,000、更优选为10,000以上且未滿500,000、最优选为10,000以上且未滿200,000的范围。

[0234] 本发明所使用的高分子量化合物 β 可以通过与上述高分子量化合物 α 的合成相同的方法来合成。

[0235] 例如,含有40mol%的由通式(4)表示的结构单元(结构单元D)、50mol%的由通式(5)表示的结构单元(结构单元E)、10mol%的由通式(3e)表示的结构单元(结构单元C)的三元共聚物由以下示出的通式(8)表示。

[0236] [化14]



[0238] 此时,使用硼酸酯化物作为用于引入结构单元D和结构单元C的中间体,相对于此,使用卤化物作为用于引入结构单元E的中间体;或者,使用卤化物作为用于引入结构单元D和结构单元C的中间体,相对于此,使用硼酸酯化物作为用于引入结构单元E的中间体。即,为了获得分子量大的高分子量化合物 β ,卤化物与硼酸酯化物的摩尔比率必须相等,通过调整摩尔比率,能够控制所得高分子量化合物 β 的分子量。

[0239] 4. 混合涂布液

[0240] 将上述本发明所使用的高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 溶解在苯、甲苯、二甲苯、苯甲醚等的芳香族有机溶剂中并调制成混合涂布液,将该混合涂布液涂布在预定基材上,进行加热干燥,由此能够形成空穴注入性、空穴传输性、电子阻挡性等特性优异的薄膜。如此形成的薄膜耐热性良好,而且与其它层之间的紧贴性良好。所述混合涂布液也可以含有高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 以外的其它高分子量化合物。

[0241] 高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 的使用比例优选为按质量比计为1:5至5:1、更优选为1:3至3:1。若使用比例为该范围之外,则难以发挥通过使用2种以上高分子量化合物与使用1种高分子量化合物的情况相比获得寿命长的有机EL元件的效果。

[0242] 例如,所述高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 能够用作有机EL元件的空穴注入层及/或空穴传输层的构成材料。由这种含有高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 的混合涂布液所形成的空穴输入层或空穴传输层与由一种现有技术的材料单体所形成的相比,能够实现提高有机EL元件的耐久性的优点。

[0243] 此外,所述混合涂布液也可以适合使用于形成电子阻挡层或发光层。

[0244] 5. 有机EL元件

[0245] 具备使用上述混合涂布液所形成的有机层的有机EL元件具有例如图21所示的结构。即,具有下述结构:在透明基板1(如玻璃基板、透明树脂基材等,只要是由透明材料构成的基板即可)上设置有透明阳极2、空穴注入层3、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6以及阴极7。

[0246] 本发明的有机EL元件并不限定于上述层结构,在发光层5与电子传输层6之间也可以设置空穴阻挡层;此外,可以在空穴传输层4与发光层5之间设置电子阻挡层等,进一步,也可以在阴极7与电子传输层6之间设置电子注入层。进一步,也可以省略一些层。例如,也可以是在透明基板1上设置透明阳极2、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6以及阴极7的简单的层结构。此外,这些各层也可以是将具有相同功能的层进行重叠的2层结构。

[0247] 所述混合涂布液通过发挥所得薄膜的空穴注入性、空穴传输性等特性,适合使用于形成上述的透明阳极2与阴极7之间所设置的有机层,例如空穴注入层3、空穴传输层4、发

光层5、或未图示的电子阻挡层。

[0248] 在上述有机EL元件中,透明阳极2可以通过其本身公知的电极材料形成,通过将ITO、金之类的功函数大的电极材料蒸镀至透明基板1上来形成。

[0249] 此外,设置在透明阳极2上的空穴注入层3可以使用所述混合涂布液来形成。具体而言,将所述混合涂布液通过旋涂、喷墨等涂布至透明阳极2上,由此能够形成空穴注入层3。

[0250] 此外,空穴注入层3也可以使用以往公知的材料、例如以下材料来形成。

[0251] 以铜酞菁为代表的卟啉化合物;星爆型的三苯胺衍生物;具有通过单键合或不含杂原子的2价基团所连接的结构芳胺,例如三苯胺三聚物及四聚物;六氰基氮杂三亚苯之类的受体性的杂环化合物;涂布型的高分子材料,例如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)等。

[0252] 使用这种材料的层(薄膜)的形成可以通过蒸镀法、旋涂及喷墨等的涂布法来进行。对于其它层也是相同,根据膜形成材料的种类,通过蒸镀法或涂布法进行成膜。

[0253] 设置在空穴注入层3上的空穴传输层4与空穴注入层3同样地,也可以通过使用上述混合涂布液的旋涂、喷墨等涂布法来形成。

[0254] 此外,也可以使用以往公知的空穴传输材料来形成空穴传输层4。作为这种空穴传输材料的代表例,如下所述。

[0255] 联苯胺衍生物,例如N,N'-二苯基-N,N'-二(间-甲基)联苯胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)联苯胺(NPD)、N,N,N',N'-四联苯基联苯胺;胺系衍生物,例如1,1-双[4-(二-4-甲基胺基)苯基]环己烷(TAPC);各种三苯胺三聚物及四聚物;作为空穴注入层用也使用的涂布型高分子材料等。

[0256] 用于形成上述空穴传输层4的材料含有上述高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β ,并可以分别单独成膜,但也可以混合2种以上进行成膜。此外,也可以使用上述材料的1种或多种来形成多个层,将层叠这些层而得的多层膜作为空穴传输层。

[0257] 此外,也可以形成兼具空穴注入层3与空穴传输层4的层,这种空穴注入·传输层可以使用PEDOT等高分子材料并通过涂布法来形成。

[0258] 在形成空穴注入层3及空穴传输层4时,对于这些层通常使用的材料,可以使用经P型掺杂三溴苯基胺六氟锑酸盐或轴烯(Radialene)衍生物(例如,参照W02014/009310)等。此外,也可以使用具有TPD基本骨架的高分子量化合物等。

[0259] 进一步,虽未图示,但可以设置在空穴传输层4与发光层5之间的电子阻挡层也可以与空穴传输层4同样地,通过使用所述混合涂布液的旋涂或喷墨等涂布法来形成。

[0260] 此外,电子阻挡层也可以使用具有电子阻挡作用的公知的电子阻挡性化合物,例如咪唑衍生物以及具有三苯基硅烷基且具有三芳基胺结构的化合物等来形成。具有咪唑衍生物及三芳基胺结构的化合物的具体例如下。

[0261] 咪唑衍生物,例如4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯胺(TCTA)、9,9-双[4-(咪唑-9-基)苯基]苄、1,3-双(咪唑-9-基)苯(mCP)、2,2-双[4-(咪唑-9-基)苯基]金刚烷(Ad-Cz);具有三芳基胺结构的化合物,例如9-[4-(咪唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基甲硅烷基)苯基]-9H-苄等。

[0262] 电子阻挡层为使用上述公知的电子阻挡性材料的单独1种或2种以上所形成,也可

以使用这些电子阻挡性材料的1种或多种形成多个层,以使这些层积层而成的多层膜作为电子阻挡层。

[0263] 作为有机EL元件的发光层5除了以Alq₃为首的羟基喹啉衍生物的金属络合物之外,可以使用铍、铍、铝等的各种金属络合物、蒽衍生物、双苯乙烯基苯衍生物、芘衍生物、恶唑衍生物、聚对亚苯基亚乙烯基衍生物等的发光材料来形成。

[0264] 此外,也可以通过主材料与掺杂材料来构成发光层5。

[0265] 作为此时的主材料,除了上述发光材料之外,可以使用噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基茈衍生物等,进一步,也可以将上述的高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 单独或混合使用。

[0266] 作为掺杂材料,可以使用喹吖啶酮、香豆素、红萤烯、芘及这些的衍生物、苯并吡喃衍生物、罗丹明衍生物、胺基苯乙烯基衍生物等。

[0267] 这种发光层5可以是使用了各发光材料的1种或2种以上的单层结构,也可以是层叠多个层的多层结构。

[0268] 进一步,也可以使用磷光发光材料作为发光材料来形成发光层5。作为磷光发光材料,可以使用铱、铂等的金属络合物的磷光发光体。例如,可以使用Ir(ppy)₃等绿色的磷光发光体、FIrpic、FIr6等蓝色的磷光发光体、Btp₂Ir(acac)等红色的磷光发光体等,这些磷光发光材料通过掺杂在空穴注入·传输性的主材料或电子传输性的主材料中进行使用。

[0269] 作为空穴注入·传输性的主材料,可以使用4,4'-二(N-咔唑基)联苯(CBP)、TCTA、mCP等的咔唑衍生物等,进一步,也可以使用上述高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 。

[0270] 此外,作为电子传输性的主材料,可以使用p-双(三苯基硅烷基)苯(UGH2)、2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI)等。

[0271] 另外,为了避免磷光性的发光材料掺杂至主材料时的浓度淬灭,优选为相对于发光层全体,按1重量%至30重量%的范围通过共蒸镀进行掺杂。

[0272] 此外,作为发光材料,也可以使用PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等的CDCB衍生物等的发射延迟萤光的材料。(参照Appl.Phys.Let.,98,083302(2011))。

[0273] 通过在上述高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 中负载使称为掺杂物的萤光发光体、磷光发光体、或发射延迟萤光的材料来形成发光层5,能够实现驱动电压降低、发光效率得到改善的有机EL元件。

[0274] 设置在发光层5与电子传输层6之间的空穴阻挡层(未图示)可以使用其本身公知的具有空穴阻挡作用的化合物来形成。作为这种具有空穴阻挡作用的公知化合物的例子,可举出以下物质。

[0275] 浴铜灵(BCP)等的啡啉衍生物;铝(III)双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚盐(以下,简称为BA1q)等羟基喹啉衍生物的金属络合物;各种稀土族络合物;三唑衍生物;三嗪衍生物;恶二唑衍生物。

[0276] 这些材料也可以使用于形成下述电子传输层6,进一步,也可以作为形成兼具空穴阻挡层和电子传输层6的层的材料进行使用。

[0277] 这种空穴阻挡层也可以是单层或多层的叠层结构,各层通过使用上述具有空穴阻挡作用的化合物的1种或2种以上来成膜。

[0278] 电子传输层6除了其本身公知的电子传输性的化合物、例如以Alq₃、BA1q为首的羟

基喹啉衍生物的金属络合物之外,可以使用各种金属络合物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、恶二唑衍生物、噁二唑衍生物、碳二亚胺衍生物、喹喔啉衍生物、菲咯啉衍生物、噻咯衍生物、苯并咪唑衍生物等来形成。

[0279] 该电子传输层6也可以是单层或多层的叠层结构,各层通过使用上述电子传输性化合物的1种或2种以上来成膜。

[0280] 另外,根据需要所设置的电子注入层(未图示)也可以使用其公知材料来形成,例如氟化锂、氟化铯等碱金属盐;氟化镁等碱土族金属盐;氧化铝等金属氧化物;喹啉锂等有机金属络合物等。

[0281] 作为有机EL元件的阴极7,使用铝之类的功函数低的电极材料,或使用由镁银合金、镁钨合金、铝镁合金之类的功函数更低的合金构成的电极材料。

[0282] 在本发明中,通过使用含有上述高分子量化合物 α 及高分子量化合物 β 的高分子量化合物的2种以上来形成空穴注入层3、空穴传输层4、发光层5以及未图示的电子阻挡层的至少任一层,得到发光效率及功率效率高、实用驱动电压低、具有极优异的耐久性的有机EL元件。尤其是,在该有机EL元件中,具有高发光效率的同时,驱动电压降低,电流耐性得到改善,提高最大发光亮度。

[0283] 实施例

[0284] 以下,通过下述实验例说明本发明。

[0285] 另外,本发明所使用的用于制备含有由通式(1)表示的结构单元的高分子量化合物的合成细节,参照国际专利W02018/168667。此外,用于制备含有由通式(6)表示结构单元的高分子量化合物的合成细节,参照国际专利W02020/009069。以下实验例所合成的高分子量化合物所具有的各结构单元如下表示。

[0286] 结构单元A:由通式(1)表示的结构单元

[0287] 结构单元B:由通式(2a)表示的结构单元

[0288] 结构单元C:由通式(3e)表示的结构单元

[0289] 结构单元D:由通式(4)表示的结构单元

[0290] 结构单元E:由通式(5)表示的结构单元

[0291] 结构单元F:由通式(3y)表示的结构单元

[0292] 结构单元G:由通式(2v)表示的结构单元

[0293] (实施例1)

[0294] <高分子量化合物I的合成>

[0295] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0296] 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-9,9-二正辛基芴:6.5g

[0297] N,N-双(4-溴苯基)-4-(2-萘基)-[1,1':2',1''-三联苯基]-4'-胺:5.5g

[0298] N,N-双(4-溴苯基)-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-胺:0.87g

[0299] 磷酸三钾:9.0g

[0300] 甲苯:16ml

[0301] 水:9ml

[0302] 1,4-二恶烷:48ml

[0303] 接着,加入醋酸钨(II) 1.9mg及三邻甲苯基膦15.0mg并加热,在88℃下搅拌10小

时。其后,加入苯基硼酸22mg并搅拌1小时,接着加入溴苯0.32g并搅拌1小时。加入甲苯100ml、5wt %N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液100ml并加热,在回流下搅拌2小时。

[0304] 接着,冷却至室温后,加入饱和食盐水与甲苯,进行分液操作来采集有机层。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固体加入甲苯300ml使其溶解,滴下至正己烷600ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得8.0g的高分子量化合物I(收率92%)。

[0305] 高分子量化合物I的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

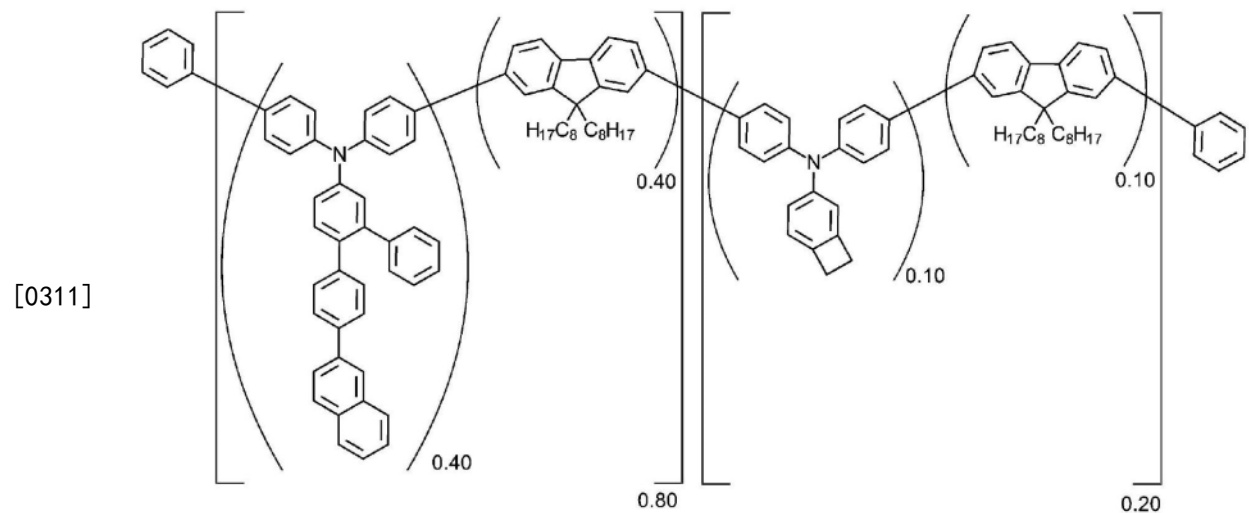
[0306] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):45,000

[0307] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):97,000

[0308] 分散度(Mw/Mn):2.1

[0309] 此外,对高分子量化合物I进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图22。化学组成式如下。

[0310] [化15]



(高分子量化合物I)

[0312] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物I含有40mol%的结构单元A,并含有50mol%的结构单元B,进一步按10mol%的量含有结构单元C。

[0313] (实施例2)

[0314] <高分子量化合物II的合成>

[0315] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0316] 9,9-二辛基-N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-9H-芴-2-胺:5.0g

[0317] 3-二溴苯:1.8g

[0318] N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-胺:0.8g

[0319] 磷酸三钾:6.9g

[0320] 甲苯:9ml

[0321] 水:5ml

[0322] 1,4-二恶烷:27ml

[0323] 接着,加入醋酸钨(II) 1.4mg及三邻甲基膦11.5mg并加热,在87°C下搅拌14小时。其后,加入苯基硼酸17mg并搅拌1小时,接着加入溴苯242mg并搅拌1小时。加入甲苯50ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,并用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固体加入甲苯100ml使其溶解,滴下至正己烷300ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得3.5g的高分子量化合物II(收率78%)。

[0324] 高分子量化合物II的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

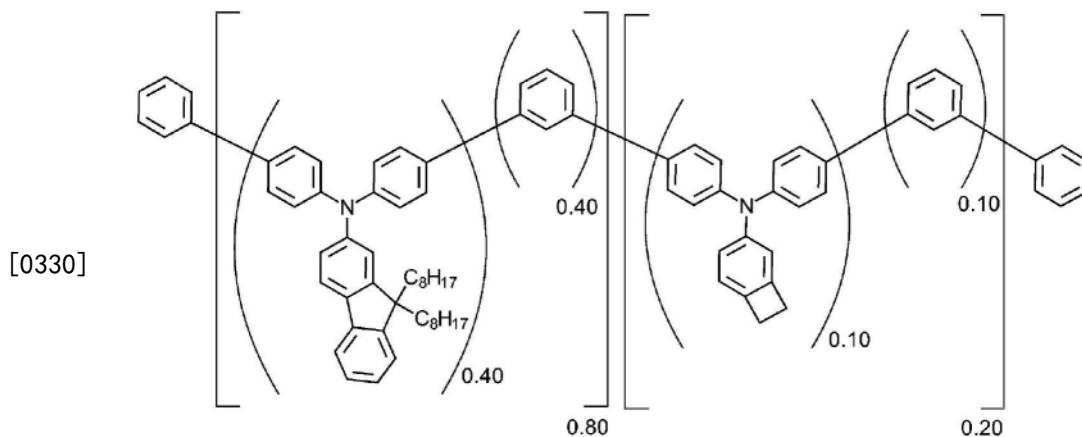
[0325] 数均分子量 M_n (聚苯乙烯换算):32,000

[0326] 重均分子量 M_w (聚苯乙烯换算):55,000

[0327] 分散度(M_w/M_n):1.7

[0328] 此外,对高分子量化合物II进行NMR测定。将 1H -NMR测定结果示于图23。化学组成式如下。

[0329] [化16]



(高分子量化合物II)

[0331] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物II含有40mol%的结构单元D,并含有50mol%的结构单元E,进一步按10mol%的量含有结构单元C。

[0332] (实施例3)

[0333] <高分子量化合物III的合成>

[0334] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0335] 4-(9,9-二辛基-9H-芴-2-基)-N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-苯胺:5.0g

[0336] 1,3-二溴苯:1.7g

[0337] N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-胺:0.7g

[0338] 磷酸三钾:6.3g

[0339] 甲苯:9ml

[0340] 水:5ml

[0341] 1,4-二恶烷:27ml

[0342] 接着,加入醋酸钨(II) 1.3mg及三邻甲苯基膦10.5mg并加热,在88℃下搅拌11小时。其后,加入苯基硼酸16mg并搅拌1小时,接着加入溴苯222mg并搅拌1小时。加入甲苯50ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对于固体加入甲苯100ml使其溶解,滴下至正己烷100ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得2.2g的高分子量化合物III(收率48%)。

[0343] 高分子量化合物III的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

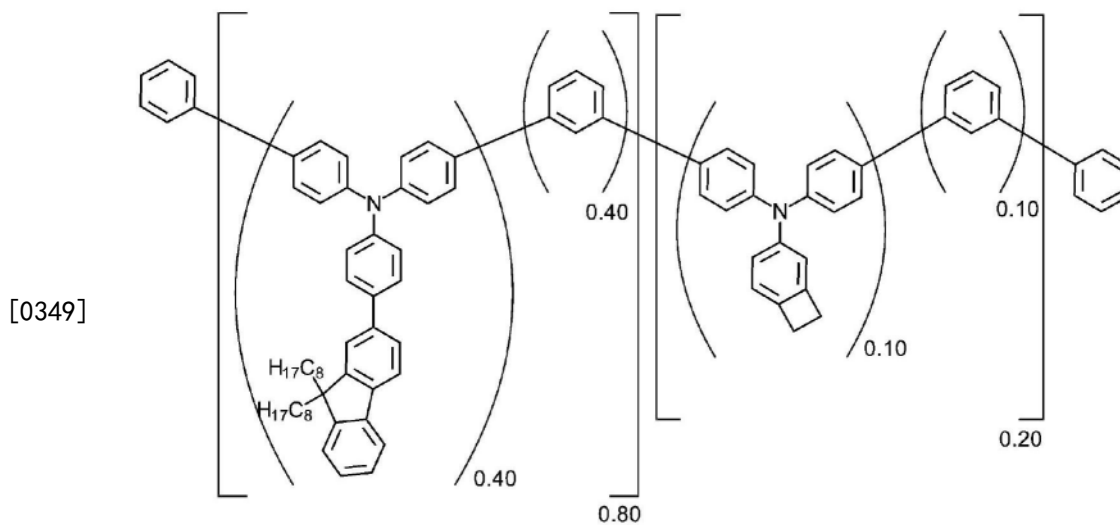
[0344] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):55,000

[0345] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):93,000

[0346] 分散度(Mw/Mn):1.7

[0347] 此外,对高分子量化合物III进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图24。化学组成式如下。

[0348] [化17]



(高分子量化合物III)

[0350] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物III为含有40mol%的结构单元D,并含有50mol%的结构单元E,进一步按10mol%的量含有结构单元C。

[0351] (实施例4)

[0352] <高分子量化合物IV的合成>

[0353] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0354] 9,9-二辛基-N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-9H-芴-2胺:3.4g

[0355] 9-(3,5-二溴苯基)-9H-吡啶:2.1g

[0356] N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-胺:0.5g

[0357] 磷酸三钾:4.7g

[0358] 甲苯:7ml

[0359] 水:4ml

[0360] 1,4-二恶烷:21ml

[0361] 接着,加入四(三苯基膦)钯(0) 5mg并加热,在90℃下搅拌19.5小时。其后,加入苯基硼酸12mg并搅拌1小时,接着加入溴苯165mg并搅拌1小时。加入甲苯50ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固体加入甲苯80ml使其溶解,滴下至正己烷240ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得3.0g的高分子量化合物IV(收率80%)。

[0362] 高分子量化合物IV的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

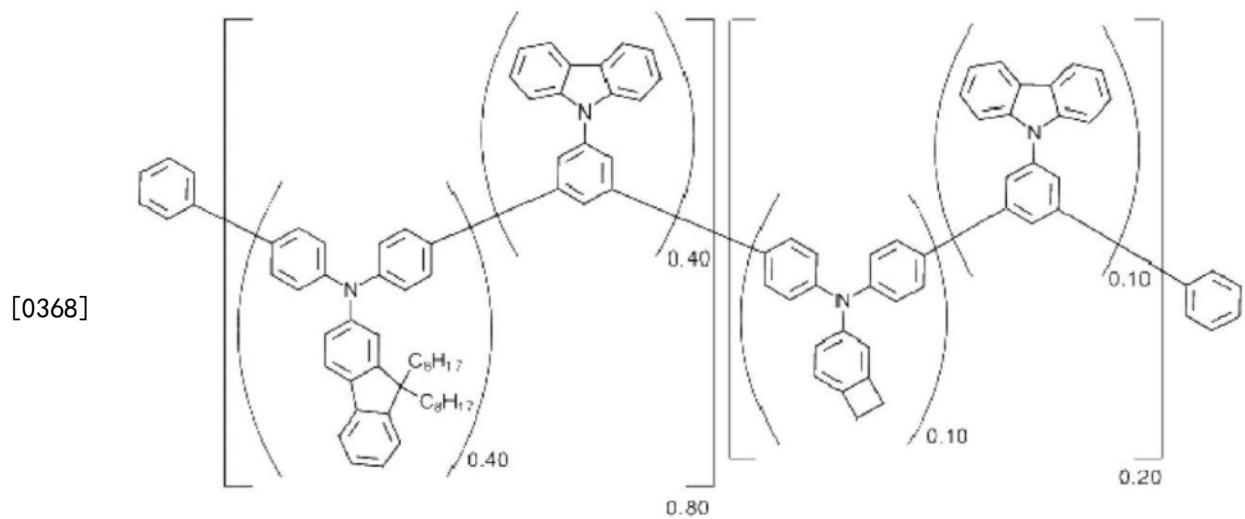
[0363] 数均分子量 M_n (聚苯乙烯换算):35,000

[0364] 重均分子量 M_w (聚苯乙烯换算):69,000

[0365] 分散度(M_w/M_n):2.0

[0366] 此外,对高分子量化合物IV进行NMR测定。将 1H -NMR测定结果示于图25。化学组成式如下。

[0367] [化18]



(高分子量化合物IV)

[0369] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物IV含有40mol%的结构单元D,并含有50mol%的结构单元E,进一步按10mol%的量含有结构单元C。

[0370] (实施例5)

[0371] <高分子量化合物V的合成>

[0372] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0373] 9,9-二辛基-N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-

9H-芴-2-胺:5.0g

[0374] 1,3-二溴苯:1.8g

[0375] 2,2'-(5-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基-1,3-亚苯基)双[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷]:0.7g

[0376] 磷酸三钾:6.9g

[0377] 甲苯:9ml

[0378] 水:5ml

[0379] 1,4-二恶烷:27ml

[0380] 接着,加入醋酸钨(II) 1.4mg及三邻甲苯基膦11.5mg并加热,在80℃下搅拌14小时。其后,加入苯基硼酸17mg并搅拌1小时,接着加入溴苯242mg并搅拌1小时。加入甲苯100ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固体加入甲苯100ml使其溶解,滴下至正己烷300ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得3.2g的高分子量化合物V(收率73%)。

[0381] 高分子量化合物V的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

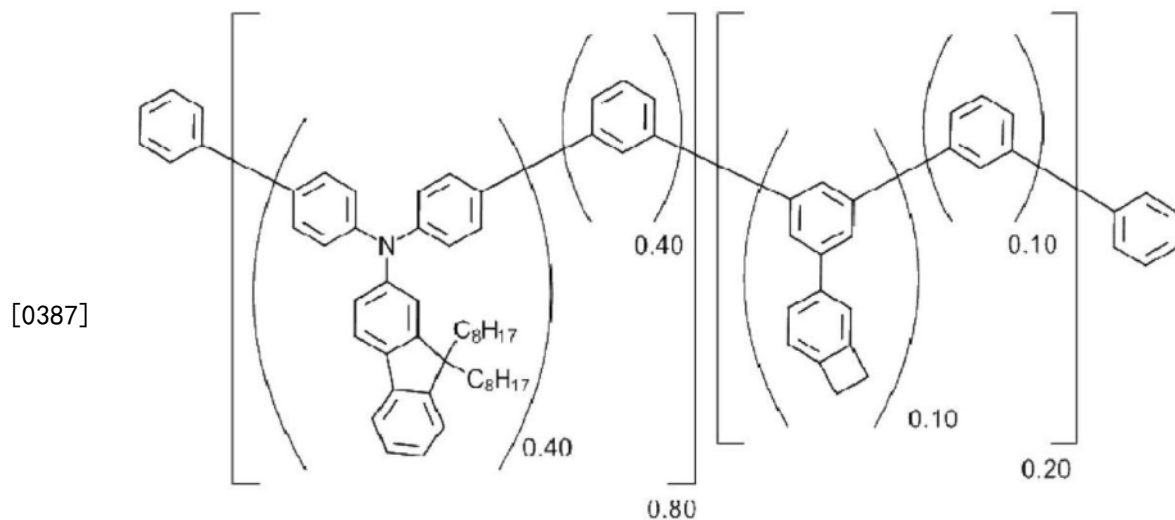
[0382] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):44,000

[0383] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):71,000

[0384] 分散度(Mw/Mn):1.6

[0385] 此外,对高分子量化合物V进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图26。化学组成式如下。

[0386] [化19]



(高分子量化合物V)

[0388] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物V含有40mol%的结构单元D,并含有50mol%的结构单元E,进一步按10mol%的量含有结构单元F。

[0389] (实施例6)

[0390] <高分子量化合物VI的合成>

[0391] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0392] 9,9-二辛基-N,N-双[3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-9H-芴-2-胺:5.0g

[0393] 1,3-二溴苯:1.8g

[0394] N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-胺:0.8g

[0395] 磷酸三钾:6.9g

[0396] 甲苯:9ml

[0397] 水:5ml

[0398] 1,4-二恶烷:27ml

[0399] 接着,加入醋酸钨(II) 1.4mg及三邻甲苯基膦11.5mg并加热,在88℃下搅拌12小时。其后,加入苯基硼酸17mg并搅拌1小时,接着加入溴苯242mg并搅拌1小时。加入甲苯50ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固物加入甲苯50ml使其溶解,滴下至正己烷300ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得2.2g的高分子量化合物VI(收率48%)。

[0400] 高分子量化合物VI的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

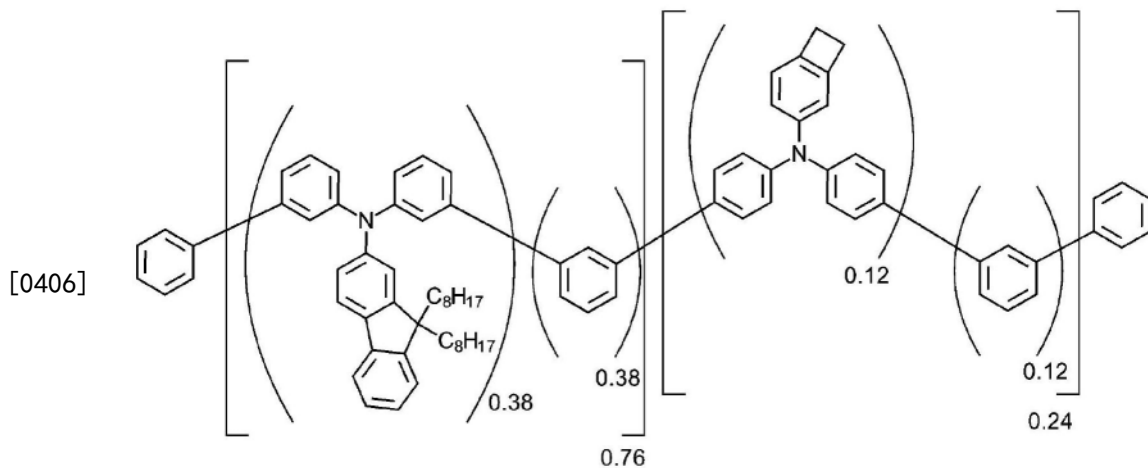
[0401] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):25,000

[0402] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):37,000

[0403] 分散度(Mw/Mn):1.5

[0404] 此外,对高分子量化合物VI进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图27。化学组成式如下。

[0405] [化20]



(高分子量化合物VI)

[0407] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物VI含有38mol%的结构单元D,并含有

50mol % 的结构单元E,进一步按12mol % 的量含有结构单元C。

[0408] (实施例7)

[0409] <高分子量化合物VII的合成>

[0410] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0411] 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-9,9-二正辛基芴:6.9g

[0412] N,N-双(4-溴苯基)-4-(2-萘基)-[1,1':2',1"-三联苯基]-4'-胺:6.5g

[0413] 磷酸三钾:9.0g

[0414] 甲苯:16ml

[0415] 水:9ml

[0416] 1,4-二恶烷:48ml

[0417] 接着,加入醋酸钨(II) 1.9mg及三邻甲苯基膦15.1mg并加热,在85℃下搅拌14小时。其后,加入苯基硼酸22mg并搅拌1小时,接着加入溴苯0.3g并搅拌1小时。加入甲苯100ml、5wt %N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液100ml并加热,在回流下搅拌1小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固体加入甲苯200ml使其溶解,滴下至正己烷400ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得8.7g的高分子量化合物VII(收率92%)。

[0418] 高分子量化合物VII的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

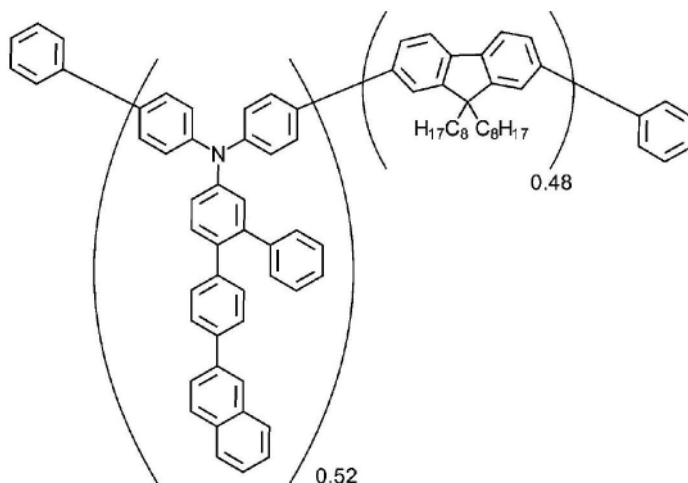
[0419] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):38,000

[0420] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):84,000

[0421] 分散度(Mw/Mn):2.2

[0422] 此外,对高分子量化合物VII进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图28。化学组成式如下。

[0423] [化21]



[0424]

(高分子量化合物VII)

[0425] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物VII含有52mol % 结构单元A,并按48mol % 的量含有结构单元B。

[0426] (实施例8)

[0427] <高分子量化合物VIII的合成>

[0428] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0429] N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-9,9-二辛基-9H-芴-2-胺:5.6g

[0430] 1,3-二溴苯:1.6g

[0431] 磷酸三钾:7.7g

[0432] 甲苯:9ml

[0433] 水:5ml

[0434] 1,4-二恶烷:27ml

[0435] 接着,加入醋酸钨(II) 1.6mg及三邻甲苯基膦12.9mg并加热,在85℃下搅拌11小时。其后,加入苯基硼酸19mg并搅拌1小时,接着加入溴苯271mg并搅拌1小时。加入甲苯50ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固物加入甲苯100ml使其溶解,滴下至正己烷300ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得3.2g的高分子量化合物VIII(收率70%)。

[0436] 高分子量化合物VIII的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

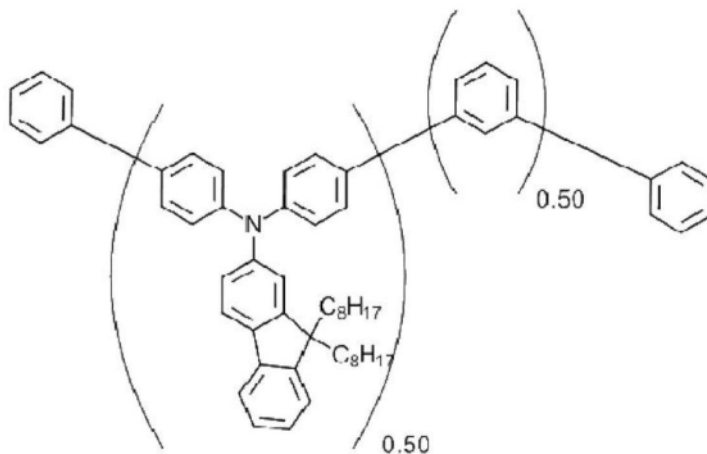
[0437] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):56,000

[0438] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):89,000

[0439] 分散度(Mw/Mn):1.6

[0440] 此外,对高分子量化合物VIII进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图29。化学组成式如下。

[0441] [化22]



[0442]

(高分子量化合物VIII)

[0443] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物VIII含有50mol%的结构单元D,并按50mol%的量含有结构单元E。

[0444] (实施例9)

[0445] <高分子量化合物IX的合成>

[0446] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0447] 9,9-二辛基-N,N-双[3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-9H-芴-2-胺:6.6g

[0448] 1,3-二溴苯:1.9g

[0449] 磷酸三钾:9.1g

[0450] 甲苯:12ml

[0451] 水:7ml

[0452] 1,4-二恶烷:36ml

[0453] 接着,加入醋酸钨(II)1.9mg及三邻甲苯基膦15.1mg并加热,在85℃下搅拌11.5小时。其后,加入苯基硼酸23mg并搅拌1小时,接着加入溴苯319mg并搅拌1小时。加入甲苯50ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固物加入甲苯30ml使其溶解,滴下至正己烷400ml中,滤取所得沉淀物。再重复该操作1次,使其干燥而获得1.6g的高分子量化合物IX(收率30%)。

[0454] 高分子量化合物IX的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

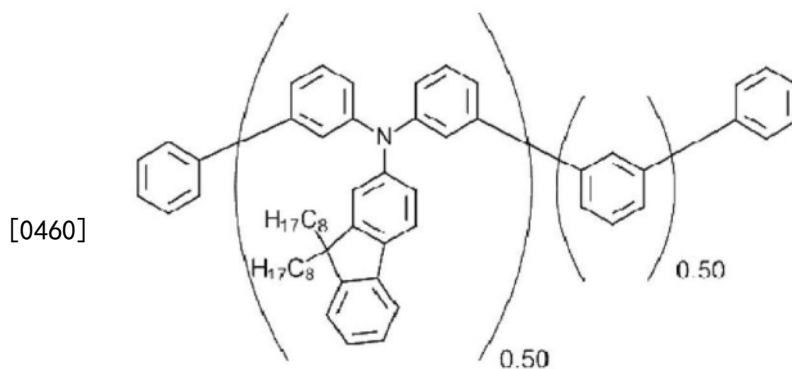
[0455] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):38,000

[0456] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):50,000

[0457] 分散度(Mw/Mn):1.3

[0458] 此外,对高分子量化合物IX进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图30。化学组成式如下。

[0459] [化23]



(高分子量化合物IX)

[0461] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物IX含有50mol%的结构单元D,并按50mol%的量含有结构单元E。

[0462] (实施例10)

[0463] <高分子量化合物X的合成>

[0464] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0465] 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-9,9-二正辛基芴:6.5g

[0466] N,N-双(4-溴苯基)-4-(2-萘基)-[1,1':2',1''-三联苯基]-4'-胺:5.5g

[0467] 4,4'-二溴三苯胺:0.8g

[0468] 磷酸三钾:9.0g

[0469] 甲苯:16ml

[0470] 水:9ml

[0471] 1,4-二恶烷:48ml

[0472] 接着,加入醋酸钨(II)2.0mg及三邻甲苯基膦15.1mg并加热,在80℃下搅拌12.5小时。其后,加入苯基硼酸22mg并搅拌1小时,接着加入溴苯0.3g并搅拌1小时。加入甲苯100ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液100ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对干固体加入甲苯200ml使其溶解,滴下至正己烷400ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得7.8g的高分子量化合物X(收率90%)。

[0473] 高分子量化合物X的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

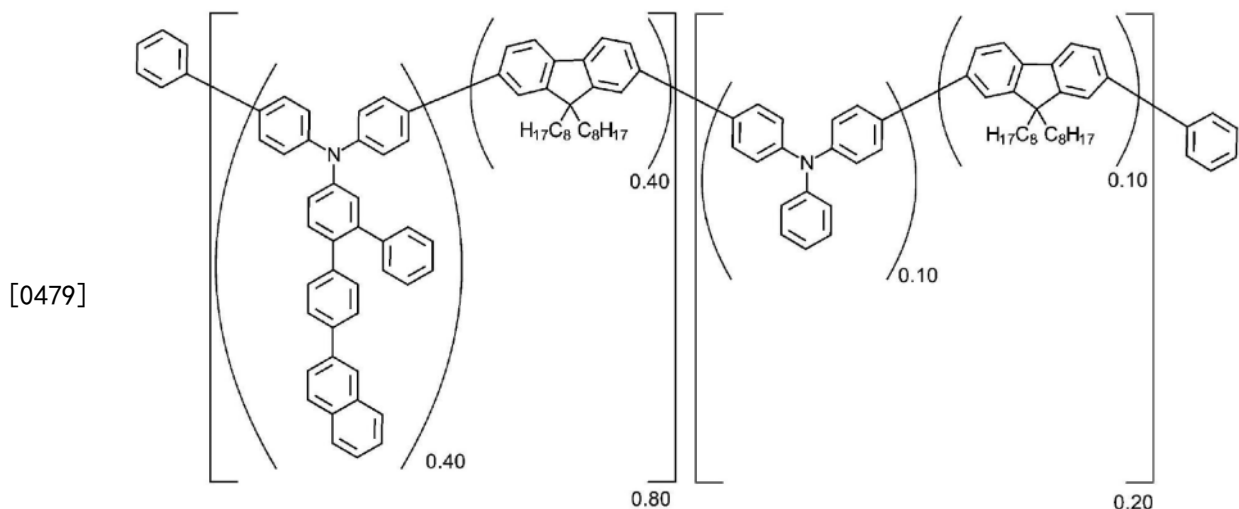
[0474] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):44,000

[0475] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):89,000

[0476] 分散度(Mw/Mn):2.0

[0477] 此外,对高分子量化合物X进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图31。化学组成式如下。

[0478] [化24]



(高分子量化合物X)

[0480] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物X含有40mol%的结构单元A,并含有50mol%的结构单元B,并按10mol%的量含有结构单元G。

[0481] (实施例11)

[0482] <高分子量化合物XI的合成>

[0483] 将下述成分加入至经氮置换的反应容器中,通氮气30分钟。

[0484] 9,9-二辛基-N,N-双[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-9H-芴-2-胺:5.0g

[0485] 1,3-二溴苯:1.8g

[0486] N-苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-N-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]苯胺:0.8g

[0487] 磷酸三钾:6.9g

[0488] 甲苯:9ml

[0489] 水:5ml

[0490] 1,4-二恶烷:27ml

[0491] 接着,加入醋酸钨(II)1.4mg及三邻甲苯基膦11.5mg并加热,在86°C下搅拌11.5小时。其后,加入苯基硼酸17mg并搅拌1小时,接着加入溴苯242mg并搅拌1小时。加入甲苯50ml、5wt%N,N-二乙基二硫胺甲酸钠水溶液50ml并加热,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,进行分液操作来采集有机层,用饱和食盐水清洗3次。将有机层用无水硫酸镁进行脱水后,在减压下浓缩而得到粗制聚合物。将粗制聚合物溶解于甲苯,加入硅胶进行吸附精制,过滤并去除硅胶。将所得滤液在减压下浓缩,对于固体加入甲苯100ml使其溶解,滴下至正己烷300ml中,滤取所得沉淀物。重复该操作3次,使其干燥而获得3.4g的高分子量化合物XI(收率75%)。

[0492] 高分子量化合物XI的用GPC测定的平均分子量、分散度如下。

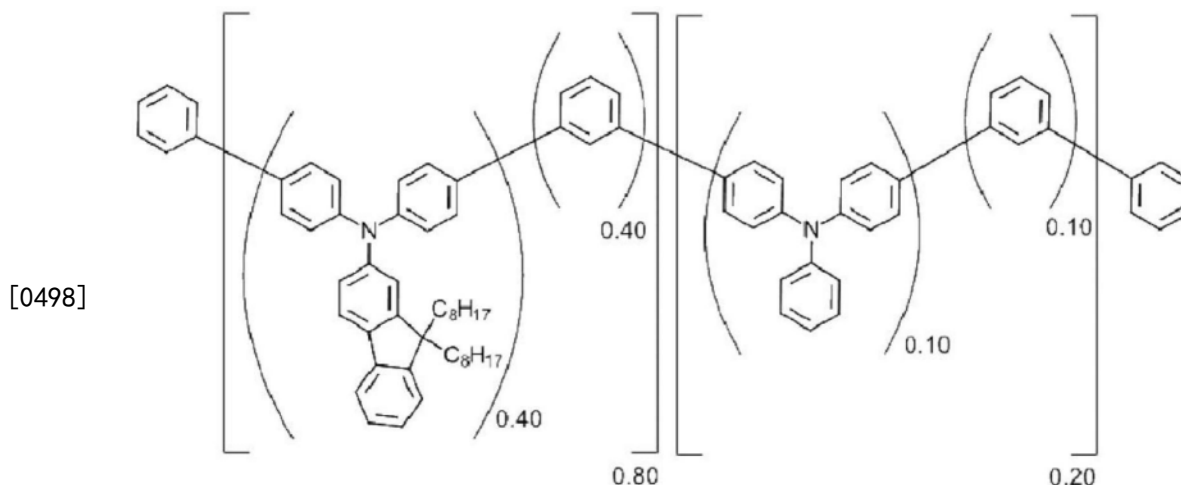
[0493] 数均分子量Mn(聚苯乙烯换算):32,000

[0494] 重均分子量Mw(聚苯乙烯换算):54,000

[0495] 分散度(Mw/Mn):1.7

[0496] 此外,对高分子量化合物XI进行NMR测定。将¹H-NMR测定结果示于图32。化学组成式如下。

[0497] [化25]



(高分子量化合物XI)

[0499] 根据上述化学组成可知,该高分子量化合物XI含有40mol%的结构单元D,并含有

50mol%的结构单元E,进一步按10mol%的量含有结构单元G。

[0500] (实施例12)

[0501] <有机EL元件的制造与评价;使用具有热交联性结构单元的高分子量化合物>

[0502] 通过以下方法制造图21所示的层结构的有机EL元件。

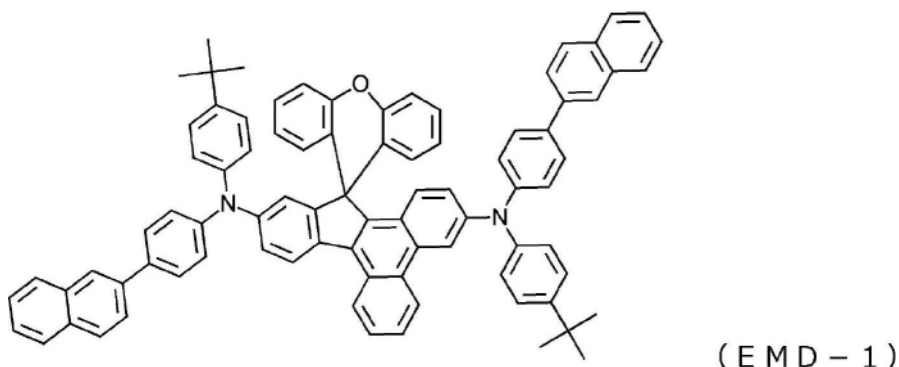
[0503] 具体而言,将成膜有膜厚50nm的ITO的玻璃基板1用有机溶剂清洗后,通过UV/臭氧处理来清洗ITO表面。以覆盖设置于该玻璃基板1的透明阳极2(ITO)的方式,将PEDOT/PSS(HERAEUS制造)通过旋涂法按50nm的厚度进行成膜,在加热板上在200℃下干燥约10分钟,从而形成空穴注入层3。

[0504] 将作为具有热交联性结构单元的高分子量化合物 α 的实施例1所得高分子量化合物I、作为属于具有热交联性结构单元的高分子量化合物 β 的实施例2所得高分子量化合物II,按1:1的重量比混合,并将该混合物按0.6重量%溶解于甲苯而调制涂布液。将如上所述形成有空穴注入层3的基板移至经干燥氮气置换的手套箱内,在加热板上在230℃下干燥10分钟后,在空穴注入层3上,使用上述涂布液通过旋涂来形成25nm厚度的涂布层,进一步在加热板上在220℃下干燥30分钟,从而形成空穴传输层4。

[0505] 将如上所述形成有空穴传输层4的基板安装于真空蒸镀机内,减压至0.001Pa以下。在空穴传输层4上,通过下述结构式的蓝色发光材料(EMD-1)与主材料(EMH-1)的二元蒸镀,形成膜厚34nm的发光层5。另外,二元蒸镀时,将蒸镀速度比设为EMD-1:EMH-1=4:96。

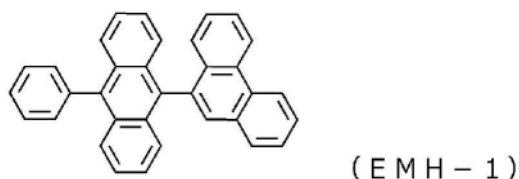
[0506] [化26]

[0507]



[0508] [化27]

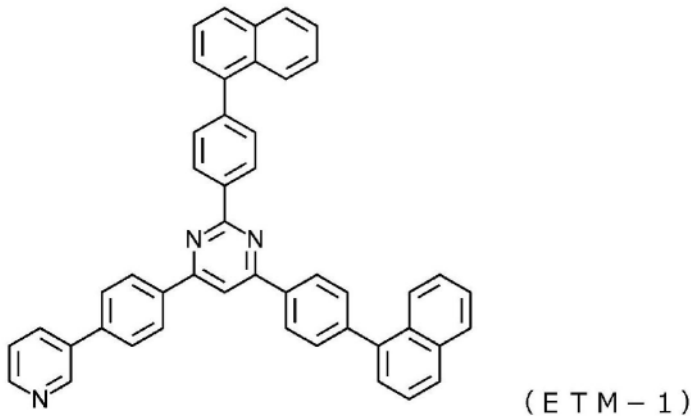
[0509]



[0510] 作为电子输送材料,准备下述结构式的化合物(ETM-1)及(ETM-2)。

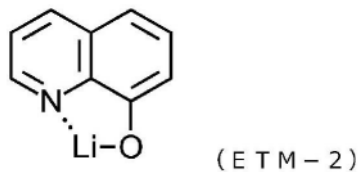
[0511] [化28]

[0512]



[0513] [化29]

[0514]



[0515] 在上述所形成的发光层5上,通过使用上述电子输送材料(ETM-1)及(ETM-2)的二元蒸镀,形成膜厚20nm的电子传输层6。另外,二元蒸镀时,将蒸镀速度比设为ETM-1:ETM-2=50:50。

[0516] 最后,以膜厚成为100nm的方式蒸镀铝,从而形成阴极7。

[0517] 如此,将形成有透明阳极2、空穴注入层3、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6以及阴极7的玻璃基板移动至经干燥氮气置换的手套箱内,使用UV硬化树脂来贴合密封用的其它玻璃基板,制成有机EL元件。对所制造的有机EL元件,在大气中在常温下进行特性测定。此外,测定对所制造的有机EL元件施加直流电压时的发光特性。上述测定结果示于表1。

[0518] (实施例13)

[0519] 除了将高分子量化合物I与高分子量化合物II,取代1:1的重量比而按2:3的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0520] (实施例14)

[0521] 将高分子量化合物I与高分子量化合物II,取代1:1的重量比而按3:2的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0522] (实施例15)

[0523] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例3所得的高分子量化合物III以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0524] (实施例16)

[0525] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例3所得的高分子量化合物III,将高分子量化合物I与高分子量化合物III按2:3的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0526] (实施例17)

[0527] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例3所得的高分子量化合物III,将高分子量化合物I与高分子量化合物III按3:2的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0528] (实施例18)

[0529] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例4所得的高分子量化合物IV以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0530] (实施例19)

[0531] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例4所得的高分子量化合物IV,将高分子量化合物I与高分子量化合物IV按2:3的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0532] (实施例20)

[0533] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例4所得的高分子量化合物IV,将高分子量化合物I与高分子量化合物IV按3:2的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0534] (实施例21)

[0535] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例5所得的高分子量化合物V以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0536] (实施例22)

[0537] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例5所得的高分子量化合物V,将高分子量化合物I与高分子量化合物V按3:2的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0538] (实施例23)

[0539] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例6所得的高分子量化合物VI以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0540] (实施例24)

[0541] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例6所得的高分子量化合物VI,将高分子量化合物I与高分子量化合物VI按2:3的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

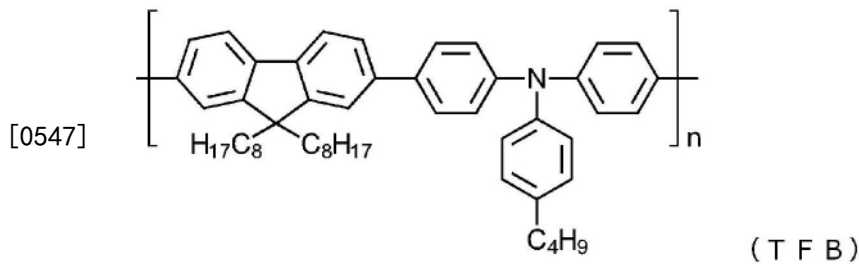
[0542] (实施例25)

[0543] 除了取代高分子量化合物II而使用实施例6所得的高分子量化合物VI,将高分子量化合物I与高分子量化合物VI按3:2的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0544] [比较例1]

[0545] 除了取代高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合物而使用下述TFB(空穴传输性聚合物)以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。

[0546] [化30]



[0548] TFB(空穴传输性聚合物)为聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基))二苯胺)](American Dye Source公司制造,Hole Transport Polymer ADS259BE)。针对此比较例1的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1与表2。

[0549] [比较例2]

[0550] 除了取代高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合物而仅使用高分子量化合物I以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0551] [比较例3]

[0552] 除了取代高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合物而仅使用高分子量化合物II以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0553] [比较例4]

[0554] 除了取代高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合物而仅使用高分子量化合物III以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0555] [比较例5]

[0556] 除了取代高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合物而仅使用高分子量化合物IV以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0557] [比较例6]

[0558] 除了取代高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合物而仅使用高分子量化合物V以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0559] [比较例7]

[0560] 除了取代高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合物而仅使用高分子量化合物VI以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表1。

[0561] 另外,在各种特性的评价中,元件寿命为:在将发光开始时的发光亮度(初始亮度)设为700cd/m²并进行恒电流驱动时,测定发光亮度衰减至490cd/m²(相当于将初始亮度设为100%时的70%:70%衰减)为止的时间。

[0562] [表1]

[0563]

	空穴传输层 4	电压 [V] (@10mA/cm ²)	亮度 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	发光效率 [cd/A] (@10mA/cm ²)	功率效率 [lm/W] (@10mA/cm ²)	元件寿命 70%衰减 (@700cd/m ²)
实施例 12	I + II = 1:1	4.29	867	8.67	6.35	124 小时
实施例 13	I + II = 2:3	4.32	837	8.36	6.08	122 小时
实施例 14	I + II = 3:2	4.25	814	8.13	6.02	137 小时
实施例 15	I + III = 1:1	4.01	894	8.94	7.00	258 小时
实施例 16	I + III = 2:3	4.05	905	9.05	7.03	278 小时
实施例 17	I + III = 3:2	3.98	895	8.95	7.07	249 小时
实施例 18	I + IV = 1:1	4.12	908	9.07	6.93	169 小时
实施例 19	I + IV = 2:3	4.10	941	9.40	7.21	232 小时
实施例 20	I + IV = 3:2	4.11	883	8.82	6.75	159 小时
实施例 21	I + V = 1:1	4.23	875	8.39	6.49	290 小时
实施例 22	I + V = 3:2	4.20	872	8.26	6.52	329 小时
实施例 23	I + VI = 1:1	4.31	1007	10.07	7.34	209 小时
实施例 24	I + VI = 2:3	4.33	967	9.67	7.02	94 小时
实施例 25	I + VI = 3:2	4.28	898	8.98	6.60	159 小时
比较例 1	TFB	4.11	534	5.34	4.08	14 小时
比较例 2	高分子量 化合物 I	3.89	757	7.56	6.12	72 小时
比较例 3	高分子量 化合物 II	4.48	889	8.89	6.23	22 小时
比较例 4	高分子量 化合物 III	4.28	905	9.06	6.64	65 小时
比较例 5	高分子量 化合物 IV	4.79	921	9.21	6.04	10 小时
比较例 6	高分子量 化合物 V	4.74	956	9.56	6.35	34 小时
比较例 7	高分子量 化合物 VI	4.83	497	4.97	3.23	0.9 小时

[0564] 如表1所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例2、比较例3的有机EL元件为14小时、72小时、22小时,相对地,具有高分子量化合物I与高分子量化合物II的混合层的实施例12、实施例13、实施例14的有机EL元件分别为124小时、122小时、137小时,均为长寿命。

[0565] 此外,如表1所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例2、比较例4的有机EL元件为14小时、72小时、65小时,相对地,具有高分子量化合物I与高分子量化合物III的混合层的实施例15、实施例16、实施例17的有机EL元件分别为258小时、278小时、249小时,均为长寿命。

[0566] 另外,如表1所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例2、比较例5的有机EL元件为14小时、72小时、10小时,相对地,具有高分子量化合物I与高分子量化合物IV的混合层的实施例18、实施例19、实施例20的有机EL元件分别为169小时、232小时、159小时,均为长寿命。

[0567] 此外,如表1所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例2、比较例6的有机EL元件为14小时、72小时、34小时,相对地,具有高分子量化合物I与高分子量化合物V的混合层的实施例21、实施例22的有机EL元件分别为290小时、329小时,均为长寿命。

[0568] 另外,如表1所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例2、比较例7的有机EL元件为14小时、72小时、0.9小时,相对地,具有高分子量化合物I与高分子量化合物VI的混合层的实施例23、实施例24、实施例25的有机EL元件分别为209小时、94小时、159小时,均为长寿命。

[0569] (实施例26)

[0570] <有机EL元件的制造与评价;使用不具有热交联性结构单元的高分子量化合物>

[0571] 在图21所示的层结构的有机EL元件的制造中,除了取代具有热交联性结构单元的高分子量化合物而使用不具有热交联性结构单元的高分子量化合物作为空穴传输层4以外,其余与实施例12完全相同地进行元件制造。

[0572] 具体而言,除了使用将作为不具有热交联性结构单元的高分子量化合物 α 的实施例7所得的高分子量化合物VII、作为不具有热交联性结构单元的高分子量化合物 β 的实施例8所得的高分子量化合物VIII,按1:1的重量比混合以外,其余与实施例12完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例12同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0573] (实施例27)

[0574] 除了将高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII,取代1:1的重量比而按2:3的重量比混合以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0575] (实施例28)

[0576] 除了将高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII,取代1:1的重量比而按3:2的重量比混合以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0577] (实施例29)

[0578] 除了取代高分子量化合物VIII而使用实施例9所得的高分子量化合物IX以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0579] (实施例30)

[0580] 除了取代高分子量化合物VIII而使用实施例9所得的高分子量化合物IX,将高分

子量化合物VII与高分子量化合物IX按3:2的重量比混合以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0581] (实施例31)

[0582] 除了取代高分子量化合物VII而使用实施例10所得的高分子量化合物X,取代高分子量化合物VIII而使用实施例11所得的高分子量化合物XI,将高分子量化合物X与高分子量化合物XI按2:3的重量比混合以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0583] (实施例32)

[0584] 除了取代高分子量化合物VII而使用实施例10所得的高分子量化合物X,取代高分子量化合物VIII而使用实施例11所得的高分子量化合物XI,将高分子量化合物X与高分子量化合物XI按3:2的重量比混合以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0585] [比较例8]

[0586] 除了取代高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII的混合物而仅使用高分子量化合物VII以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0587] [比较例9]

[0588] 除了取代高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII的混合物而仅使用高分子量化合物VIII以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0589] [比较例10]

[0590] 除了取代高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII的混合物而仅使用高分子量化合物IX以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0591] [比较例11]

[0592] 除了取代高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII的混合物而仅使用高分子量化合物X以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0593] [比较例12]

[0594] 除了取代高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII的混合物而仅使用高分子量化合物XI以外,其余与实施例26完全相同地制造有机EL元件。对所制造的有机EL元件,与实施例26同样地评价各种特性,其结果示于表2。

[0595] 另外,在各种特性的评价中,元件寿命为:在将发光开始时的发光亮度(初始亮度)设为 $700\text{cd}/\text{m}^2$ 而进行定电流驱动时,测定发光亮度衰减至 $490\text{cd}/\text{m}^2$ (相当于将初始亮度设为100%时的70%:70%衰减)为止的时间。

[0596] [表2]

[0597]

	空穴传输层 4	电压 [V] (@10mA/cm ²)	亮度 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	发光效率 [cd/A] (@10mA/cm ²)	功率效率 [lm/W] (@10mA/cm ²)	元件寿命 70%衰减 (@700cd/m ²)
实施例 26	VII+VIII=1:1	3.90	775	7.74	6.23	1646 小时
实施例 27	VII+VIII=2:3	3.90	799	7.98	6.43	1889 小时
实施例 28	VII+VIII=3:2	3.93	765	7.64	6.11	1442 小时
实施例 29	VII+IX=1:1	3.92	851	8.50	6.81	1310 小时
实施例 30	VII+IX=3:2	3.86	798	7.98	6.49	1194 小时
实施例 31	X+XI=2:3	4.04	870	8.69	6.77	663 小时
实施例 32	X+XI=3:2	4.00	844	8.44	6.64	801 小时
比较例 1	TFB	4.11	534	5.34	4.08	14 小时
比较例 8	高分子量 化合物 VII	3.95	769	7.69	6.12	1264 小时
比较例 9	高分子量 化合物 VIII	4.04	889	8.88	6.90	1064 小时
比较例 10	高分子量 化合物 IX	4.59	680	6.79	4.65	17 小时
比较例 11	高分子量 化合物 X	3.92	826	8.26	6.63	616 小时
比较例 12	高分子量 化合物 XI	4.27	910	9.09	6.69	78 小时

[0598] 如表2所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例8、比较例9的有机EL元件为14小时、1264小时、1064小时,相对地,具有高分子量化合物VII与高分子量化合物VIII的混合层的实施例26、实施例27、实施例28的有机EL元件分别为1646小时、1889小时、1442小时,均为长寿命。

[0599] 此外,如表2所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例8、比较例10的有机EL元件为14小时、1264小时、17小时,相对地,具有高分子量化合物VII与高分子量化合物IX的混合层的实施例29、实施例30的有机EL元件分别为1310小时、1194小时,均为长寿命。

[0600] 进一步,如表2所示,在元件寿命(70%衰减)方面,未进行高分子量化合物彼此的混合的比较例1、比较例11、比较例12的有机EL元件为14小时、616小时、78小时,相对地,具有高分子量化合物X与高分子量化合物XI的混合层的实施例31、实施例31的有机EL元件分别为663小时、801小时,均为长寿命。

[0601] 如此可知,具有由2种以上高分子量化合物构成的混合层的本发明的有机EL元件,与以往的有机EL元件相比,能够维持低电压、高效率的同时,实现长寿命。

[0602] (工业上可利用性)

[0603] 本发明的有机EL元件由于驱动电压低、高效率、寿命长,因此可以将其扩展用于例

如家电产品或照明的用途。

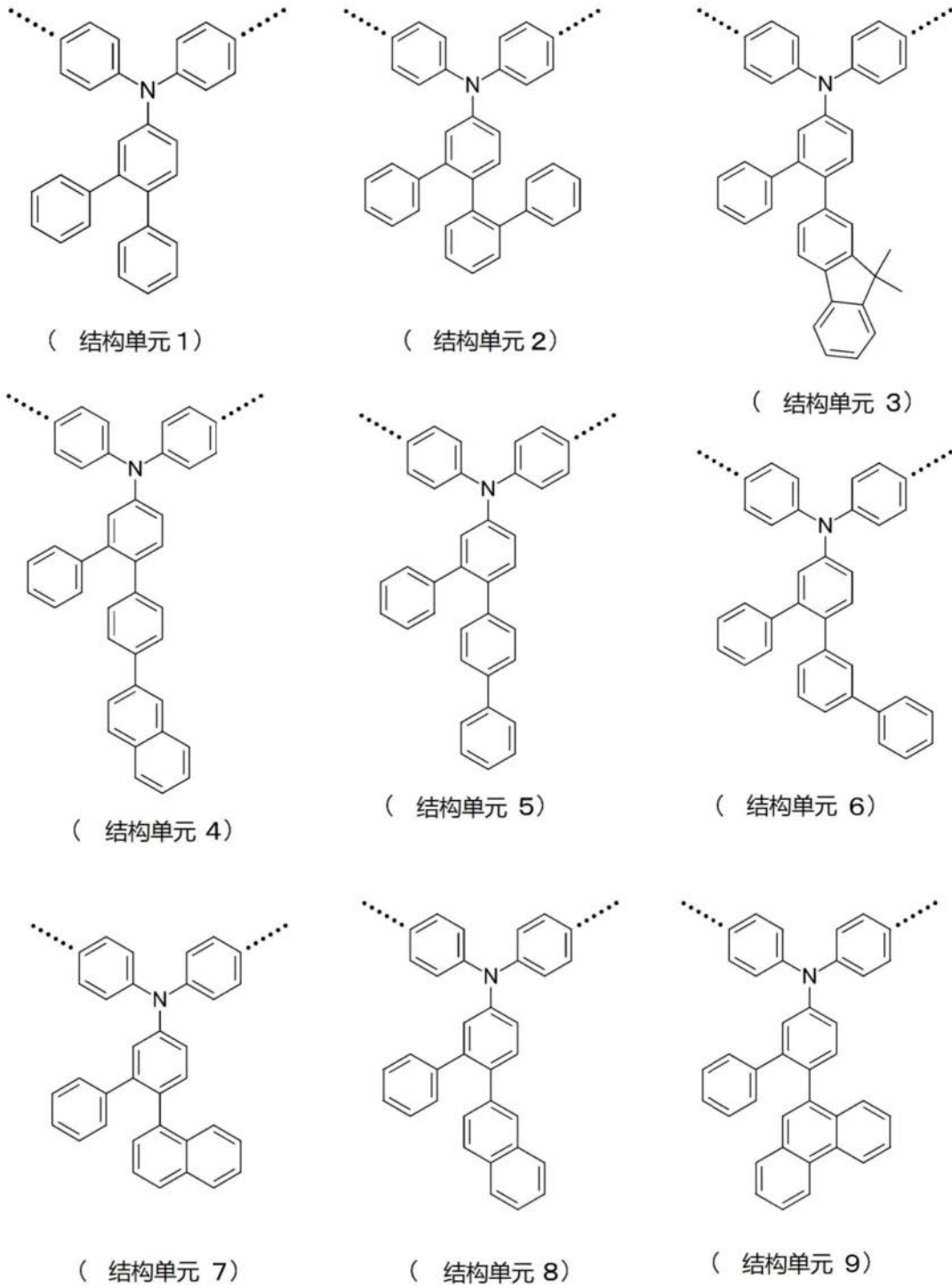


图1

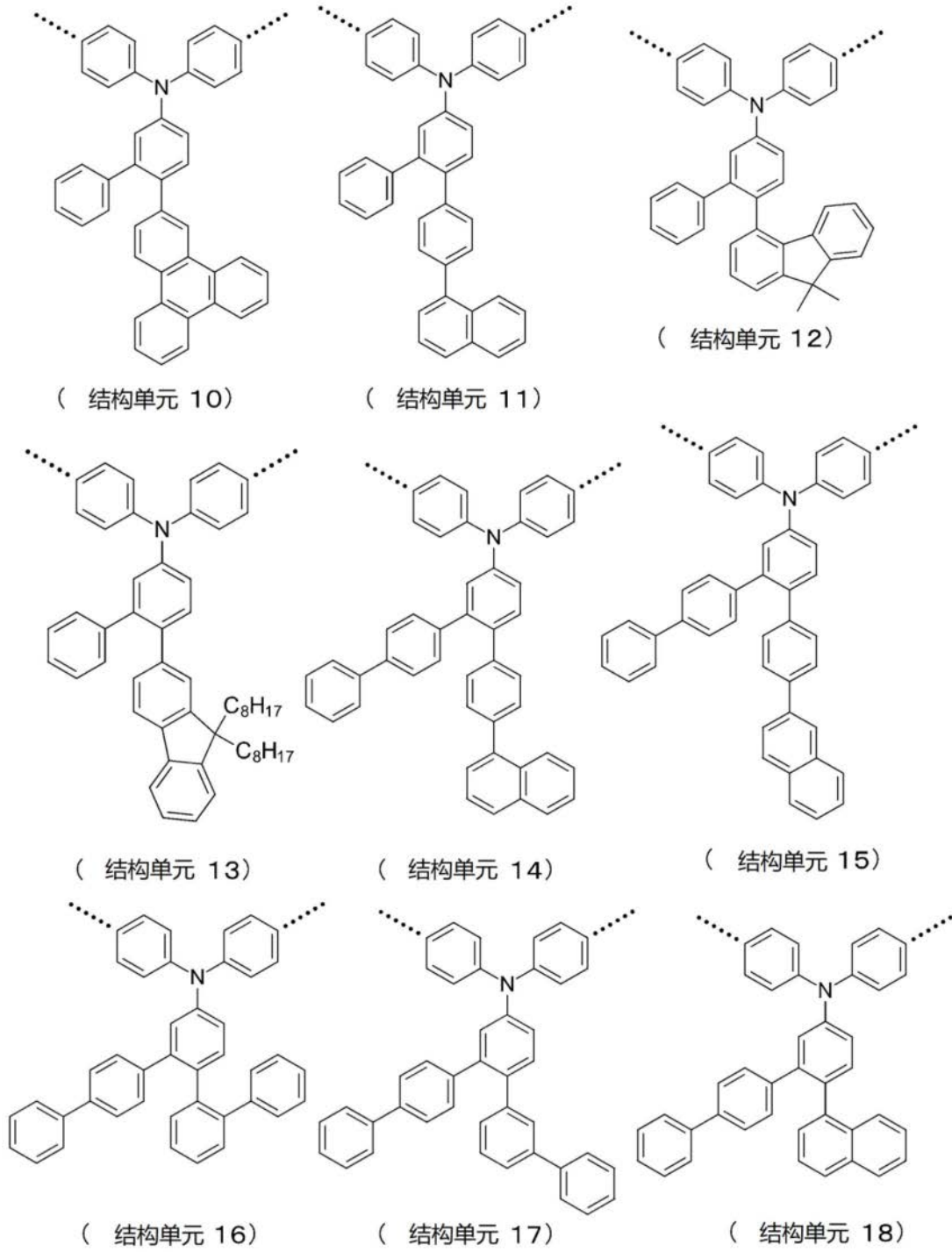


图2

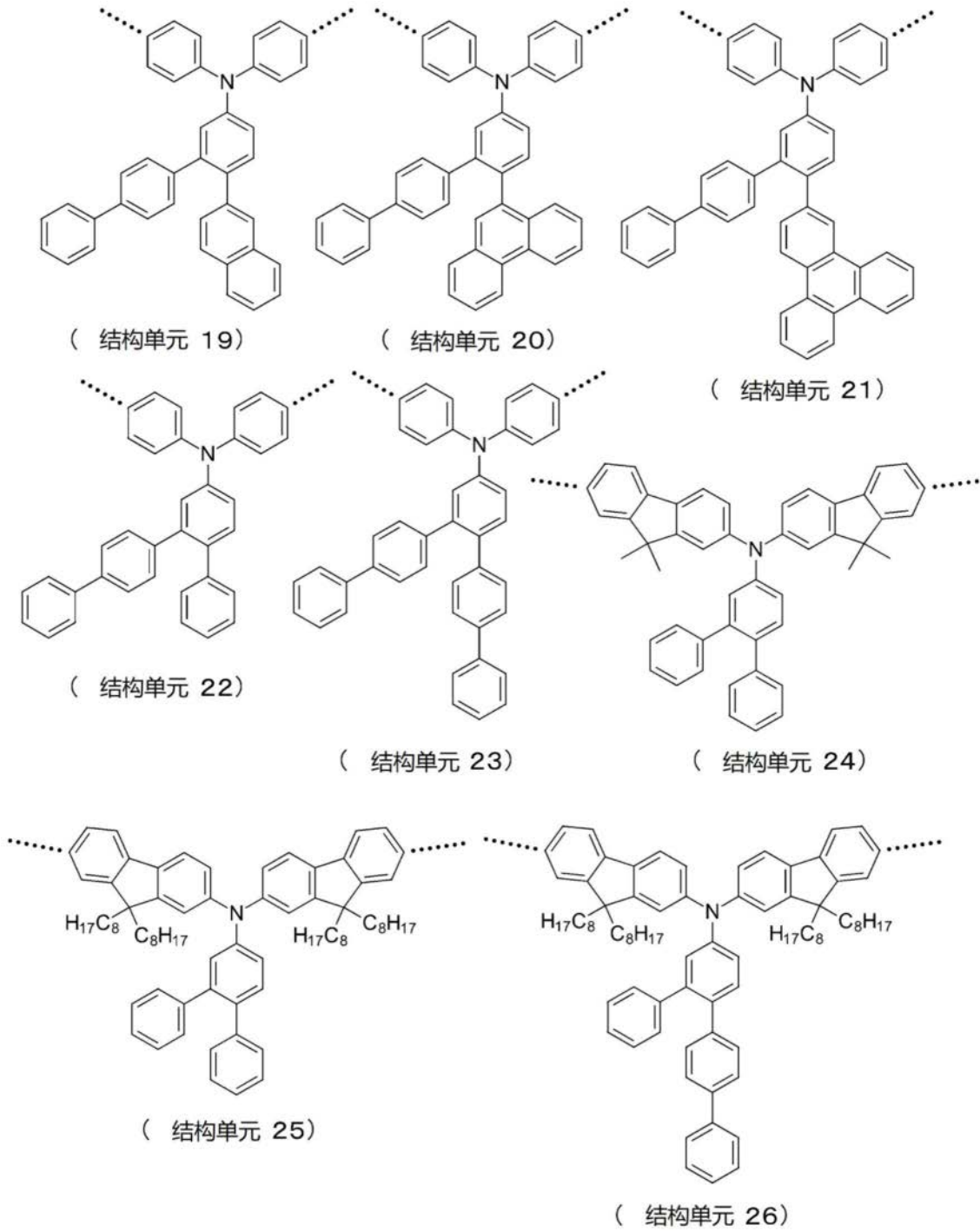


图3

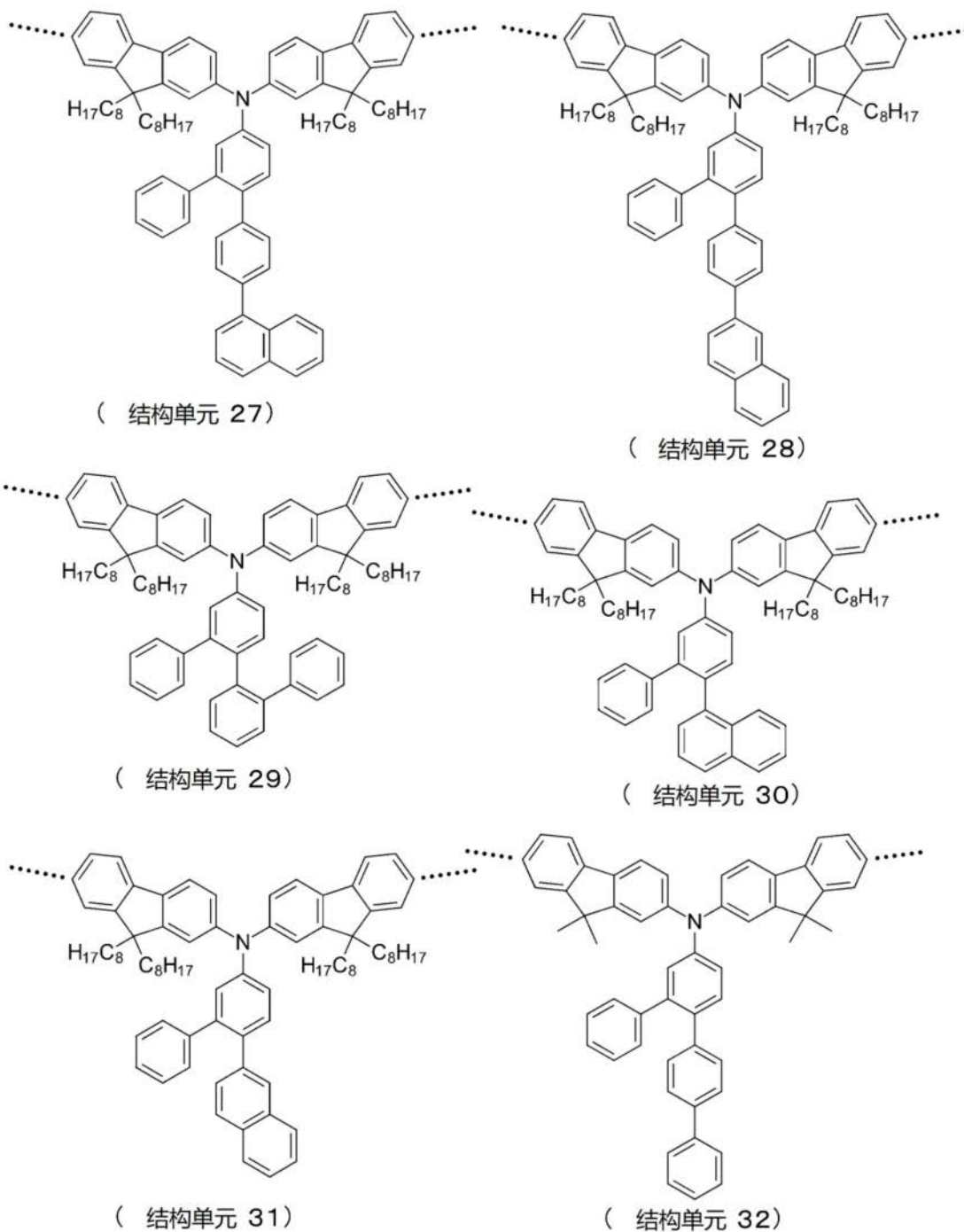


图4

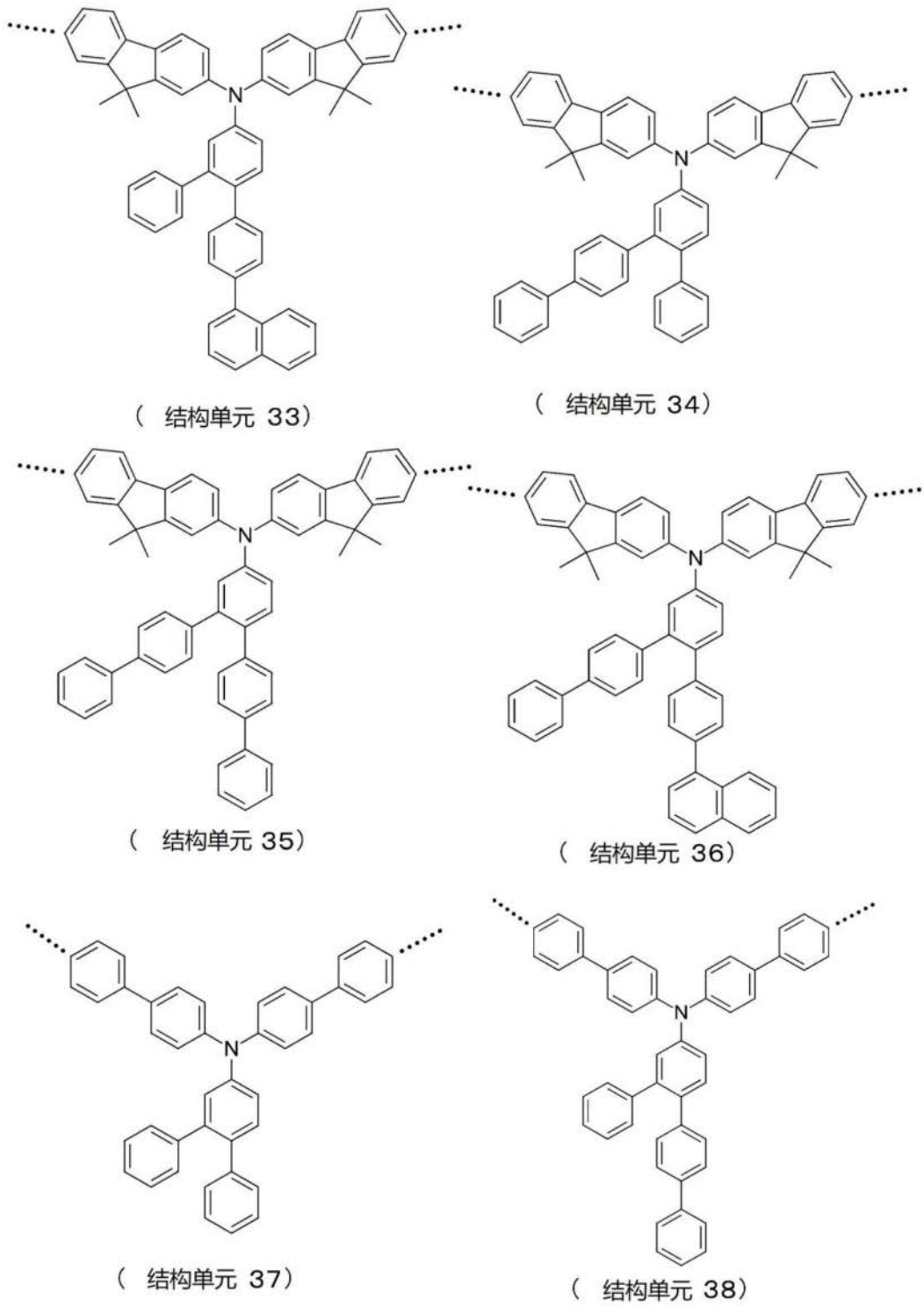


图5

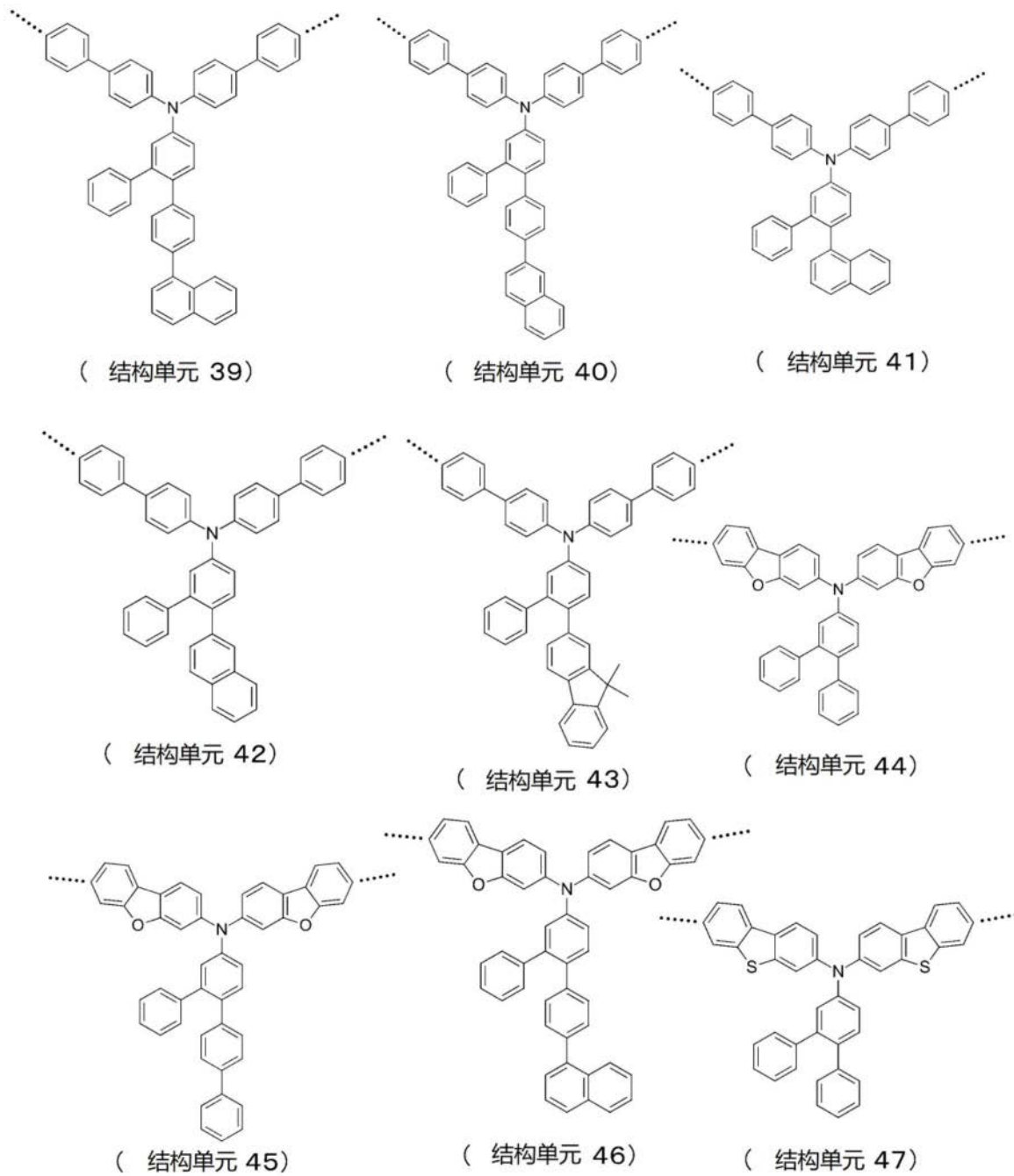


图6

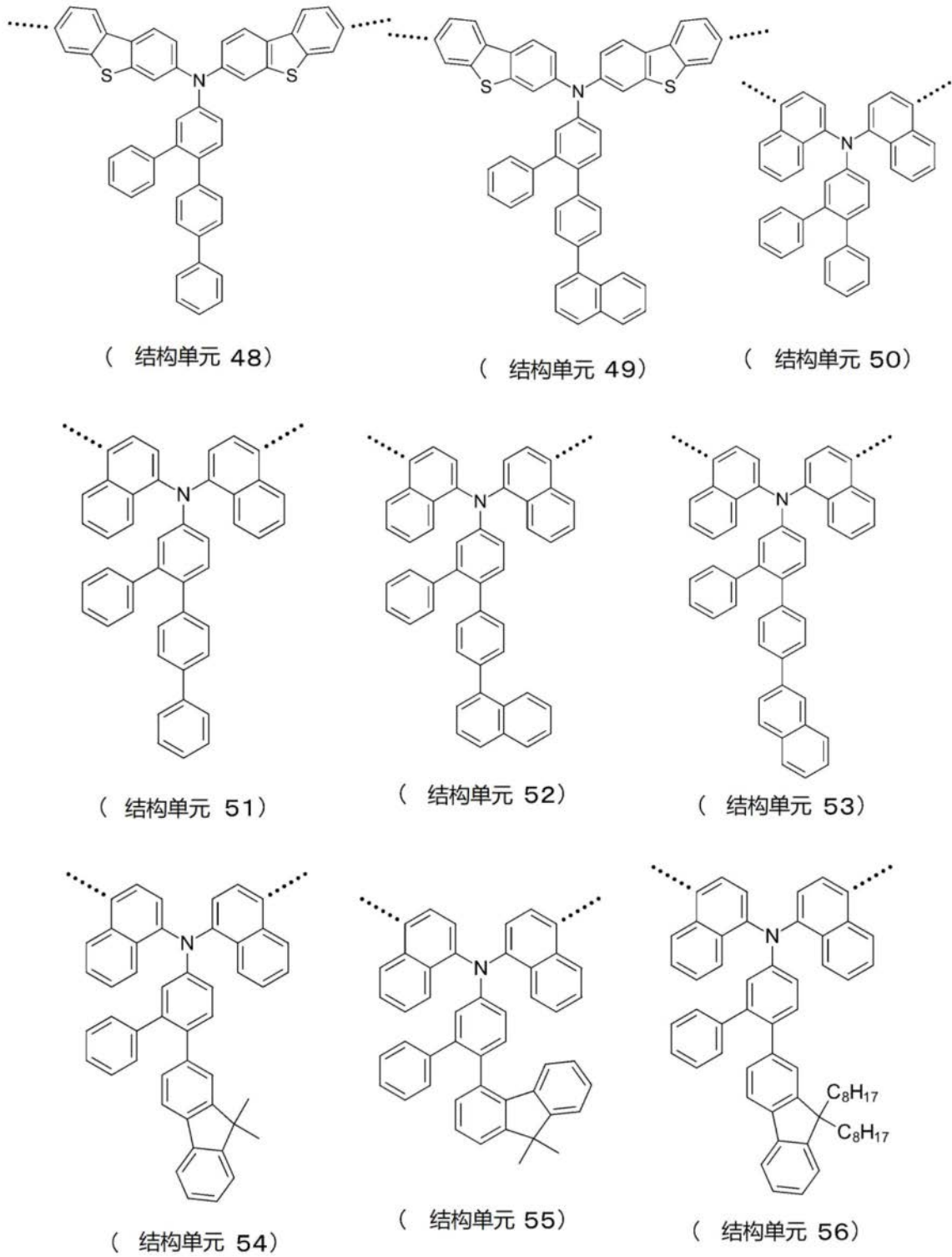


图7

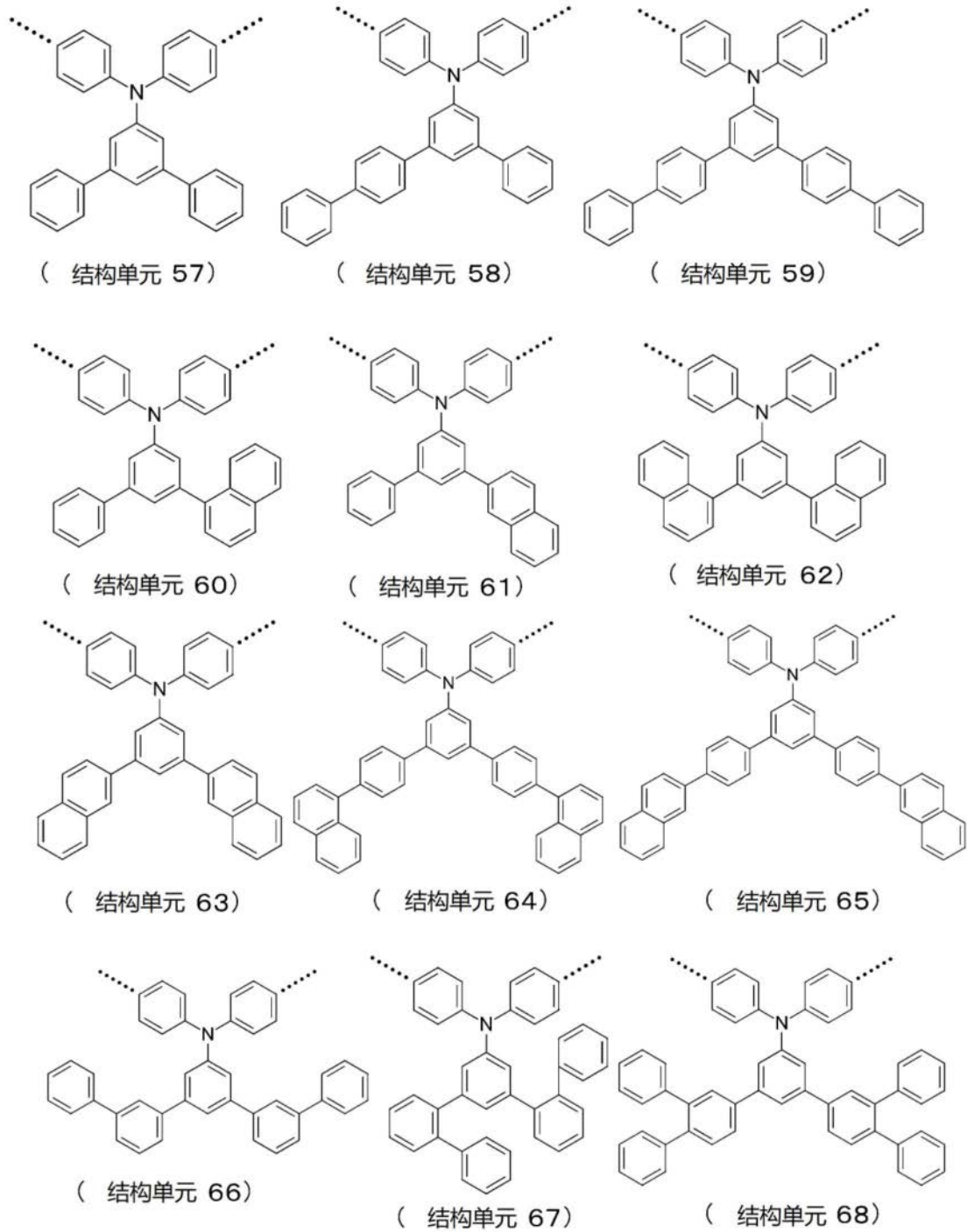


图8

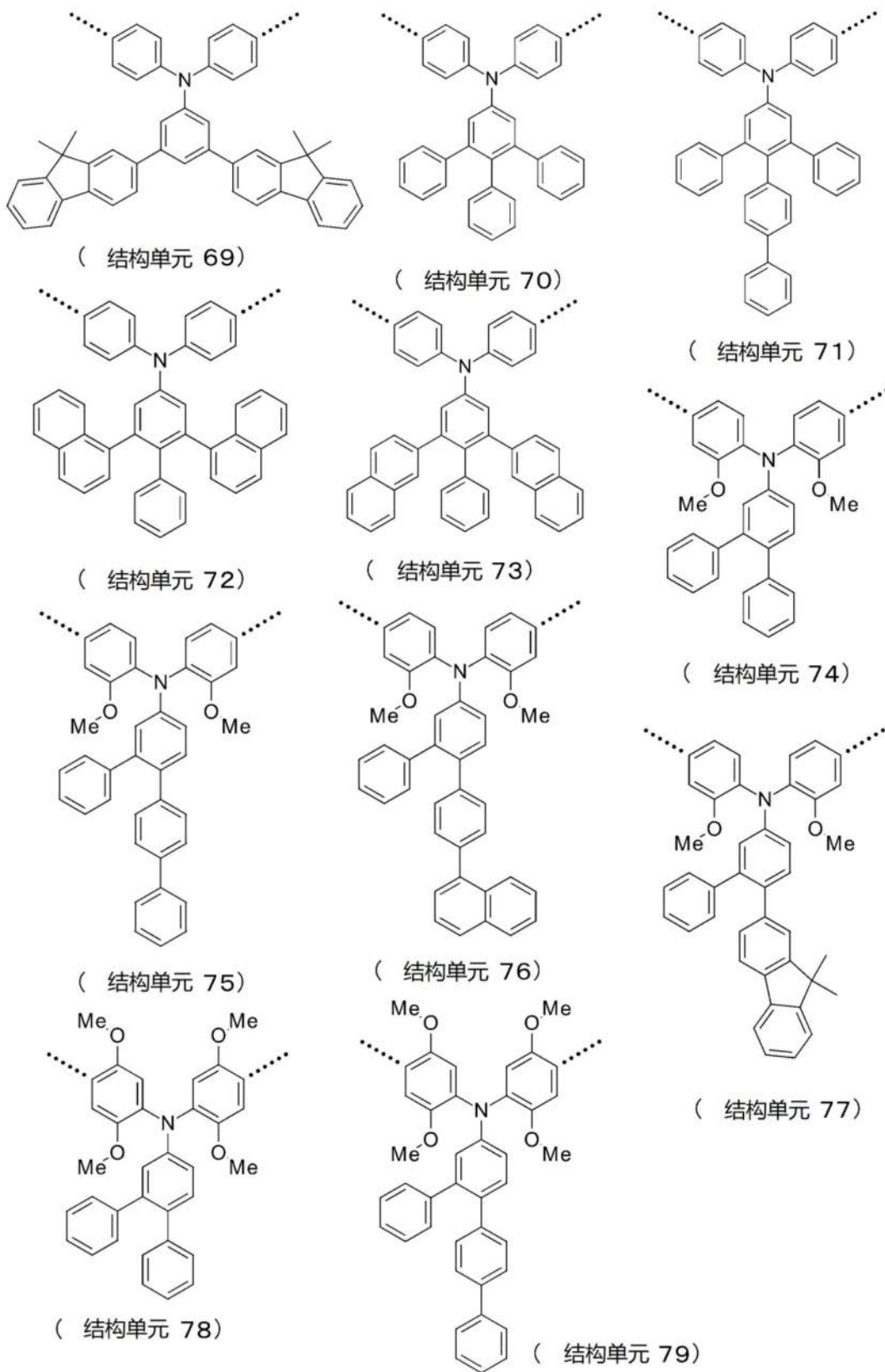


图9

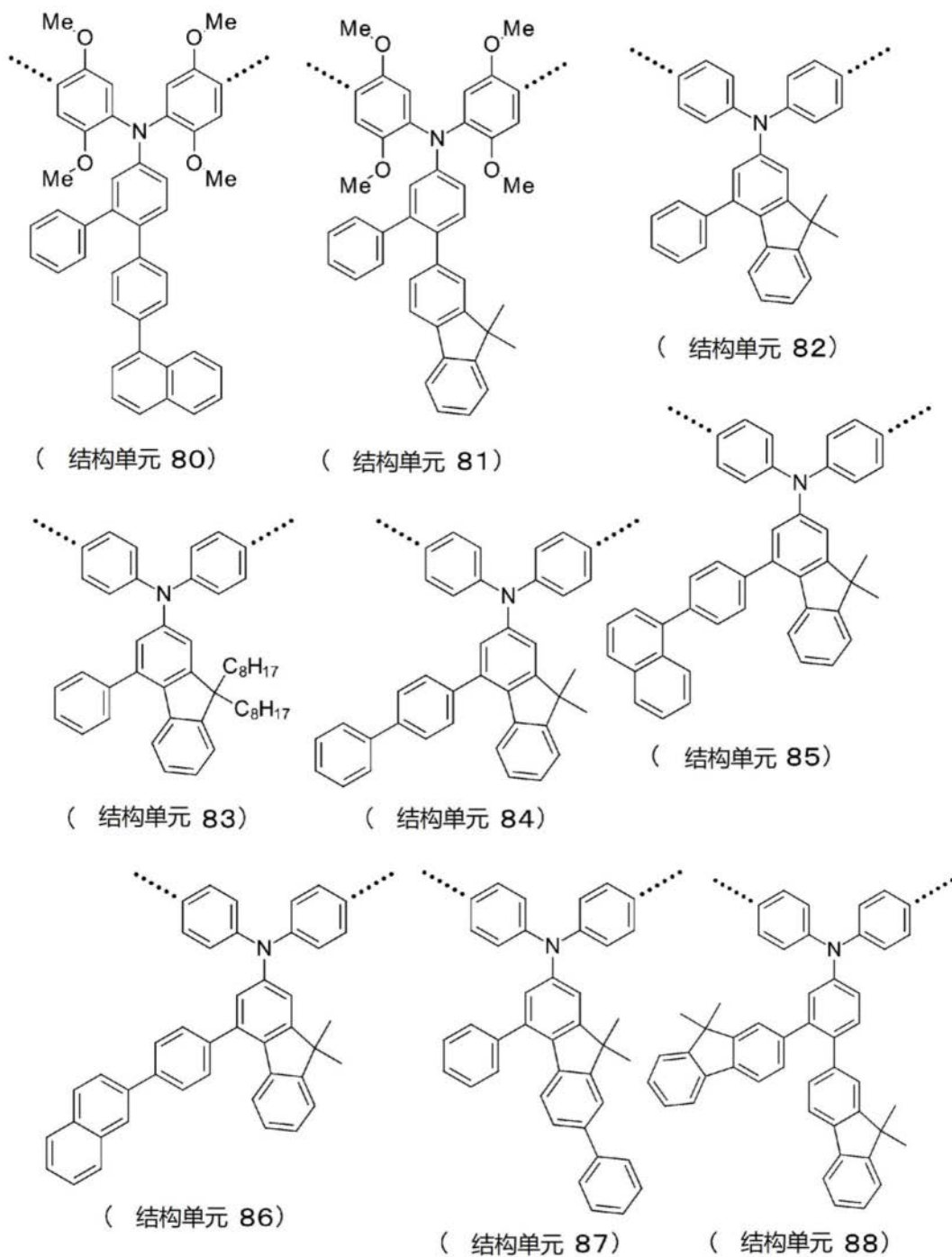


图10

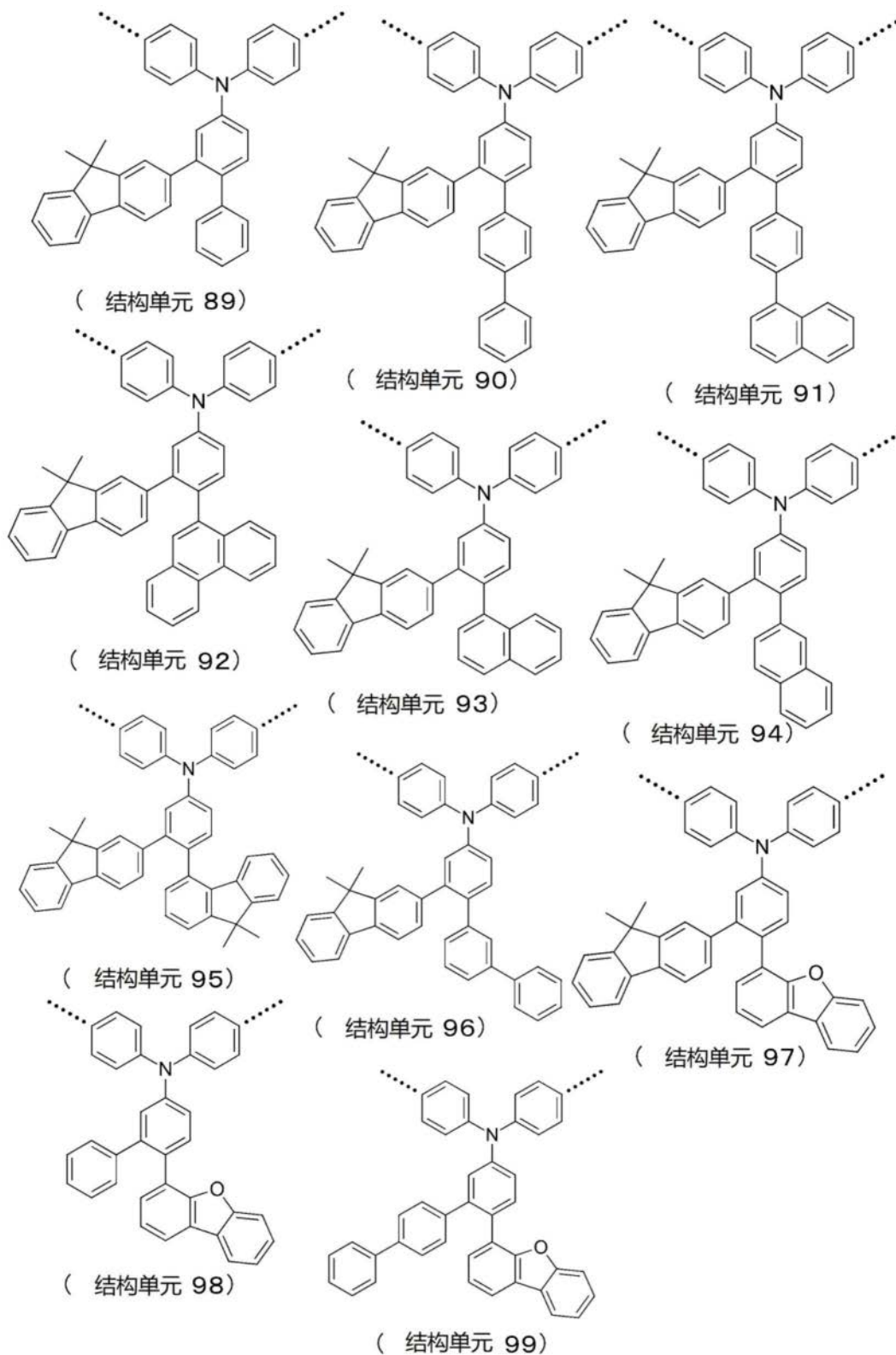


图11

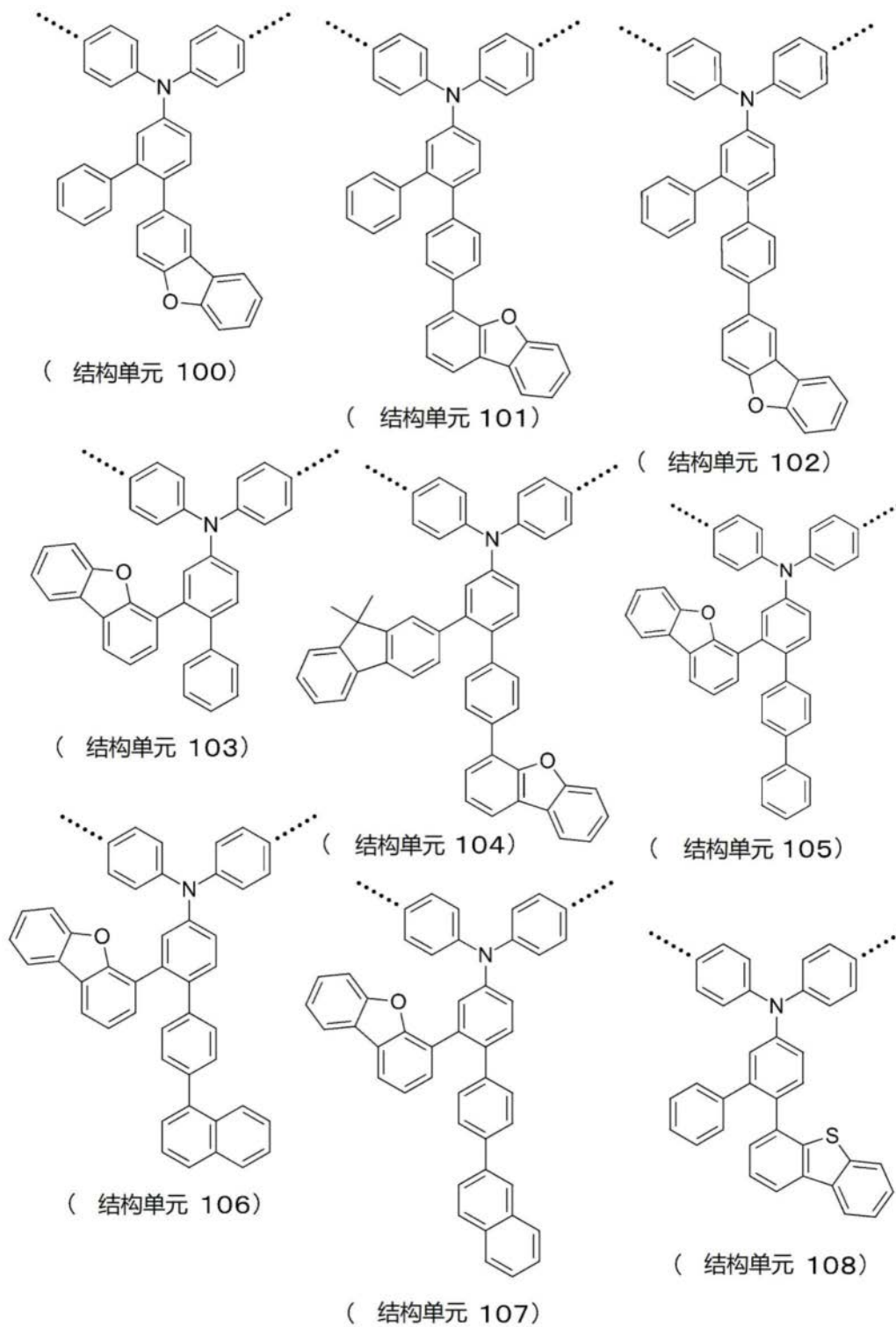


图12

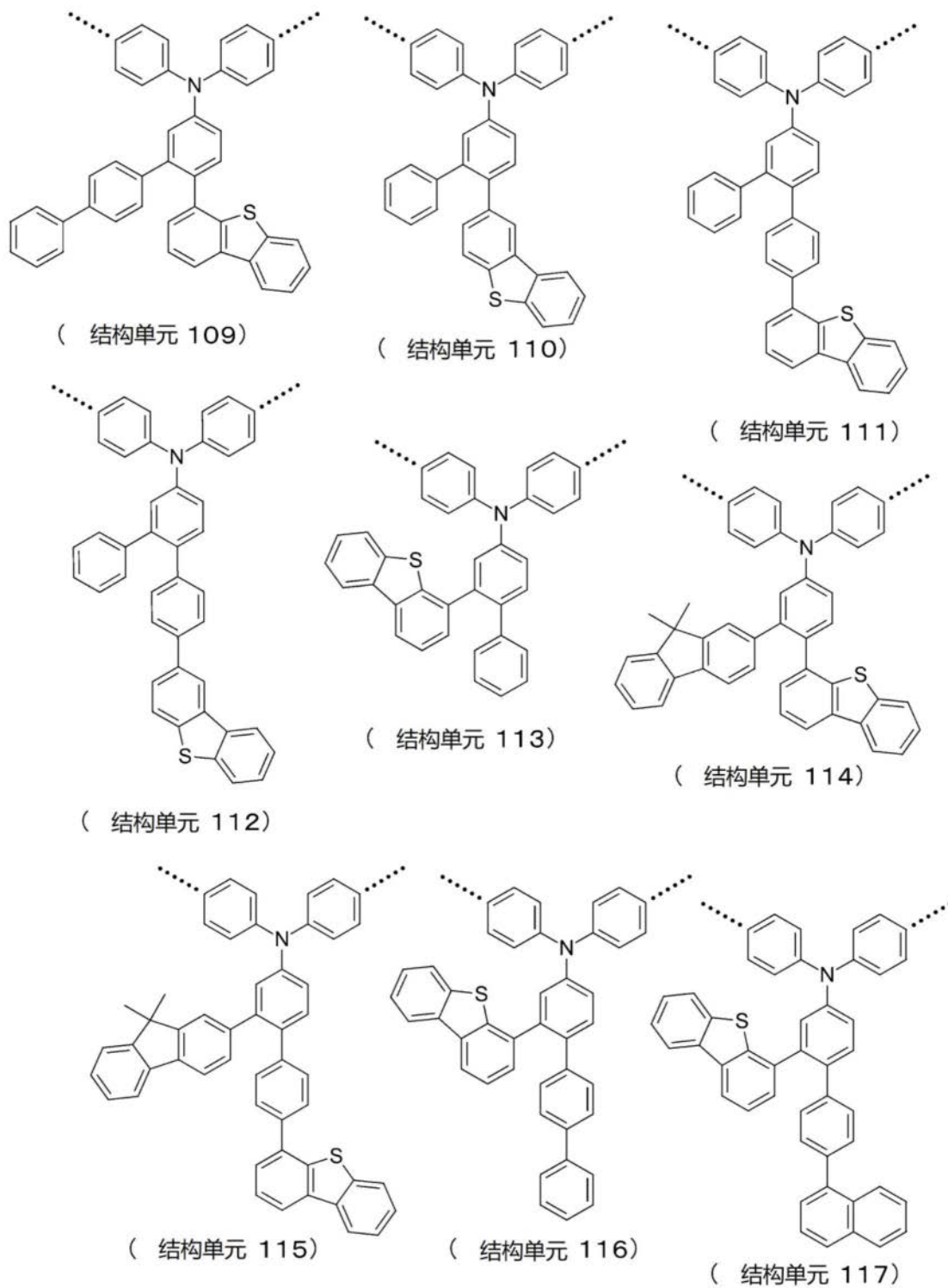


图13

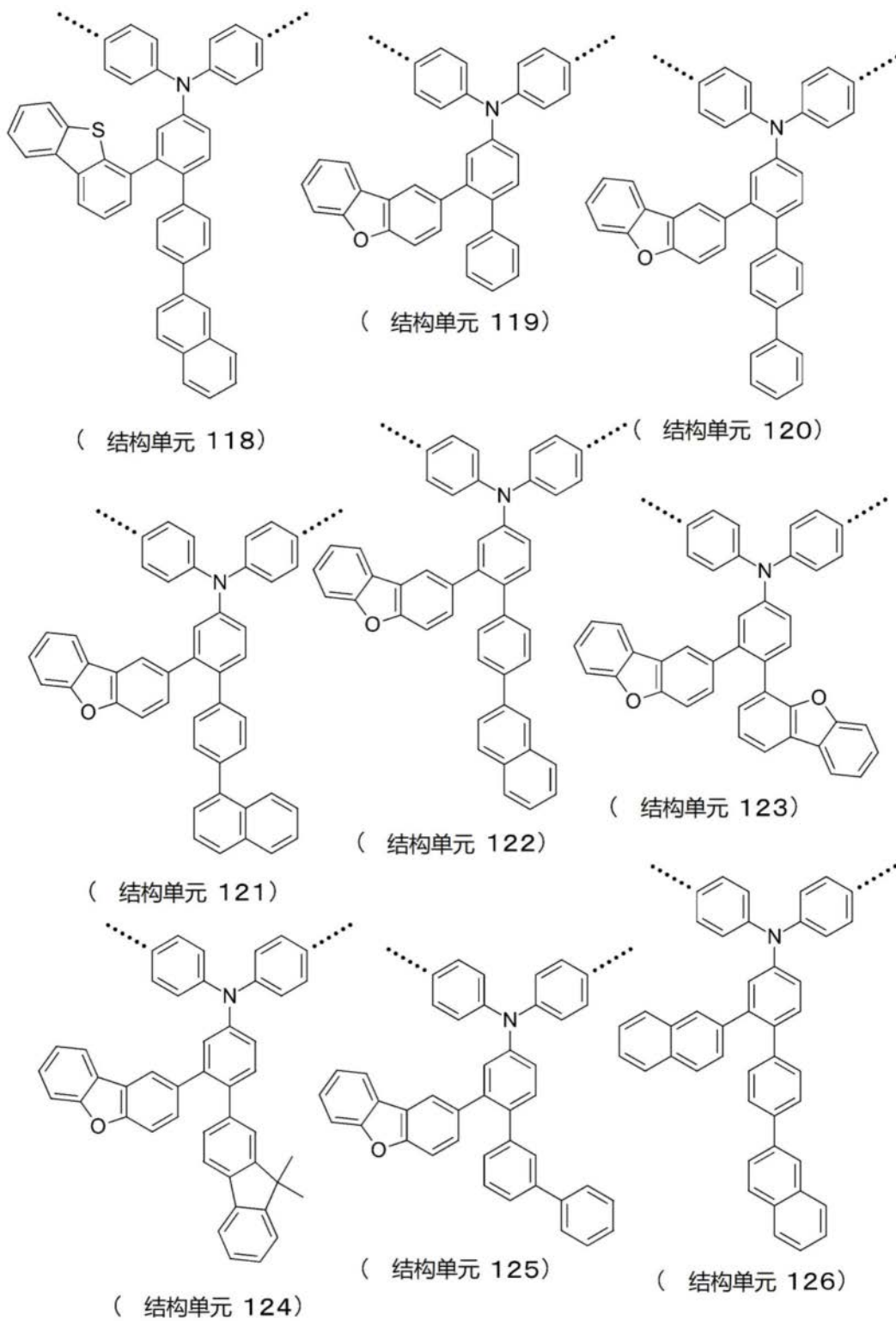


图14

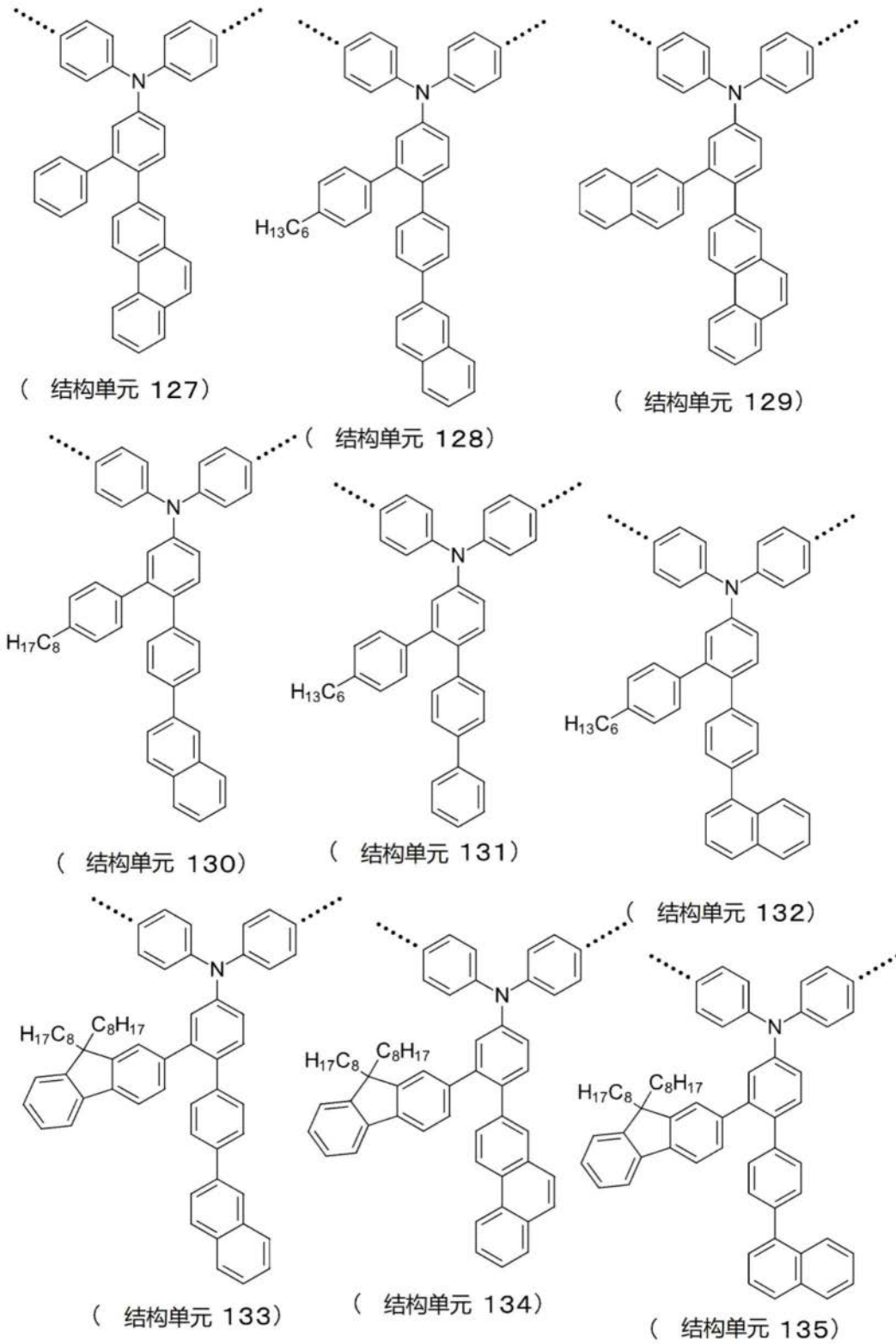


图15

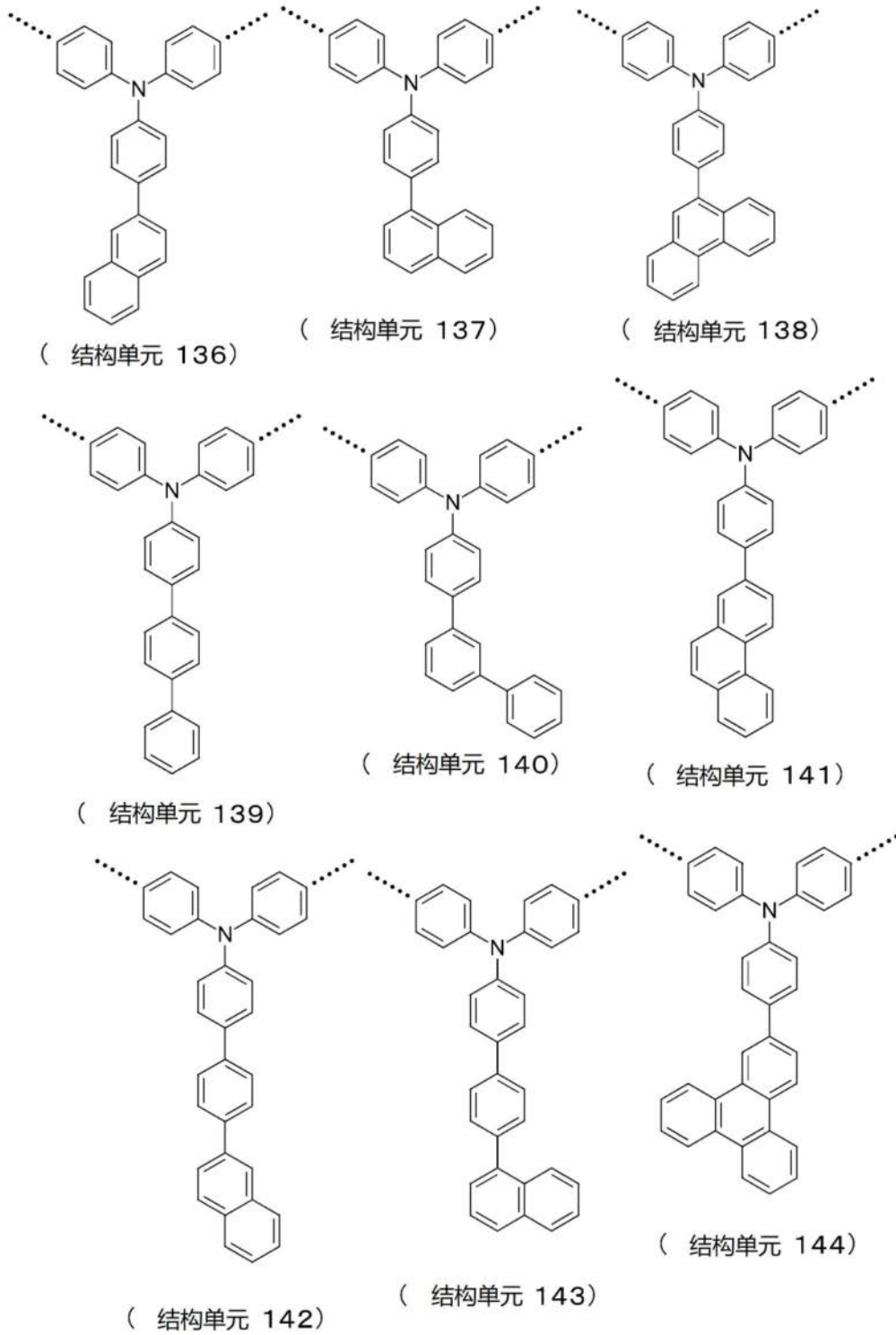


图16

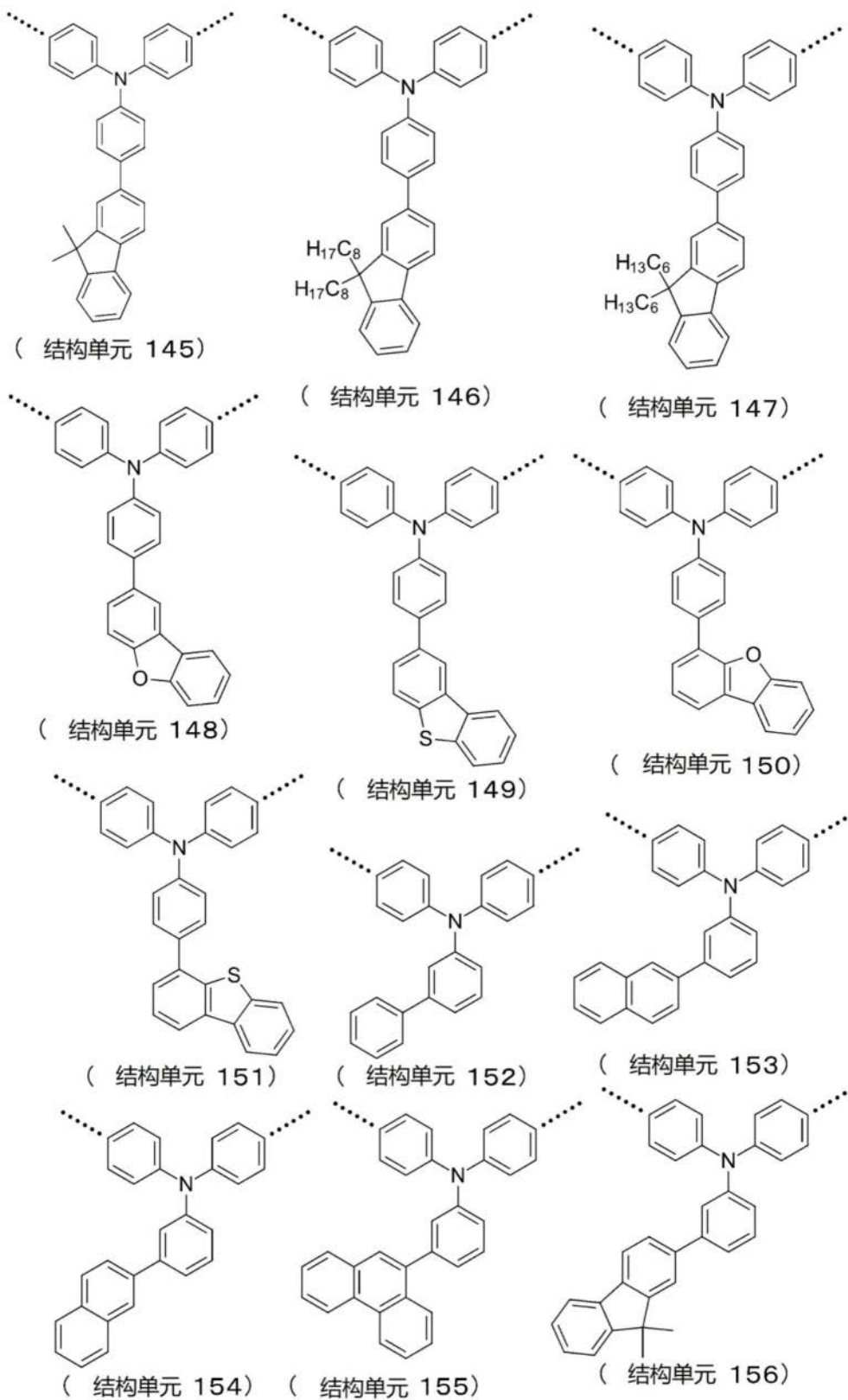


图17

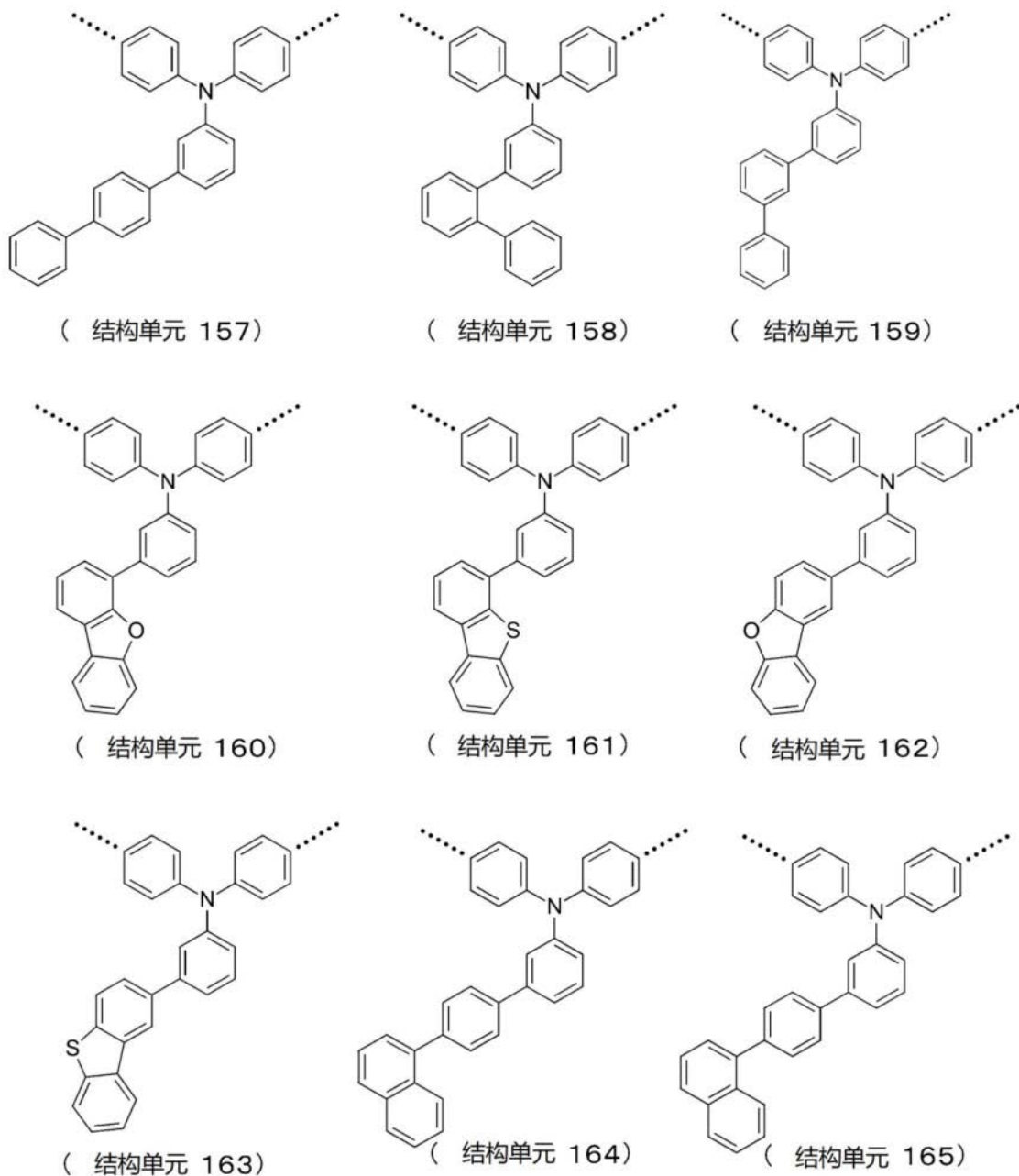


图18

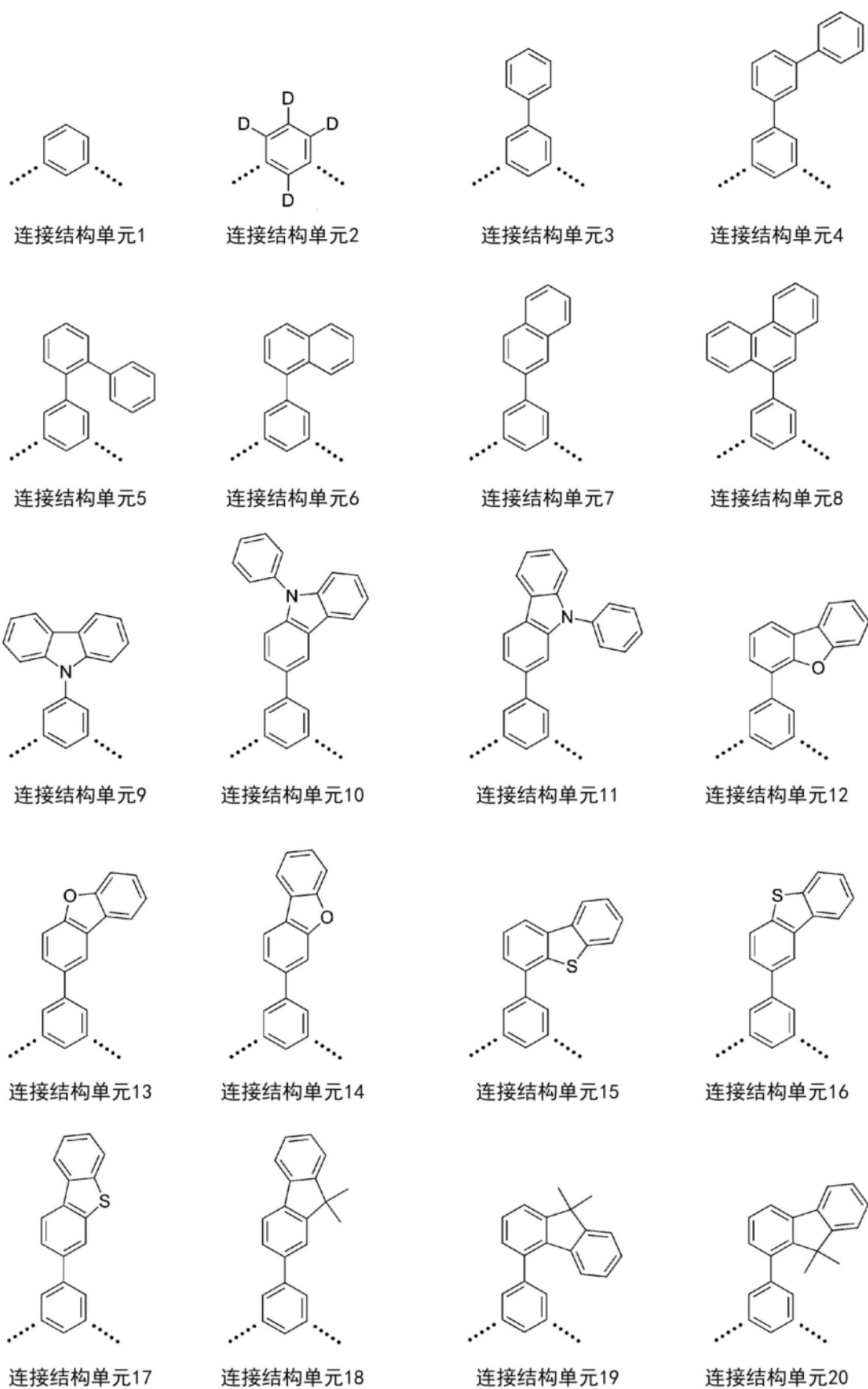


图19

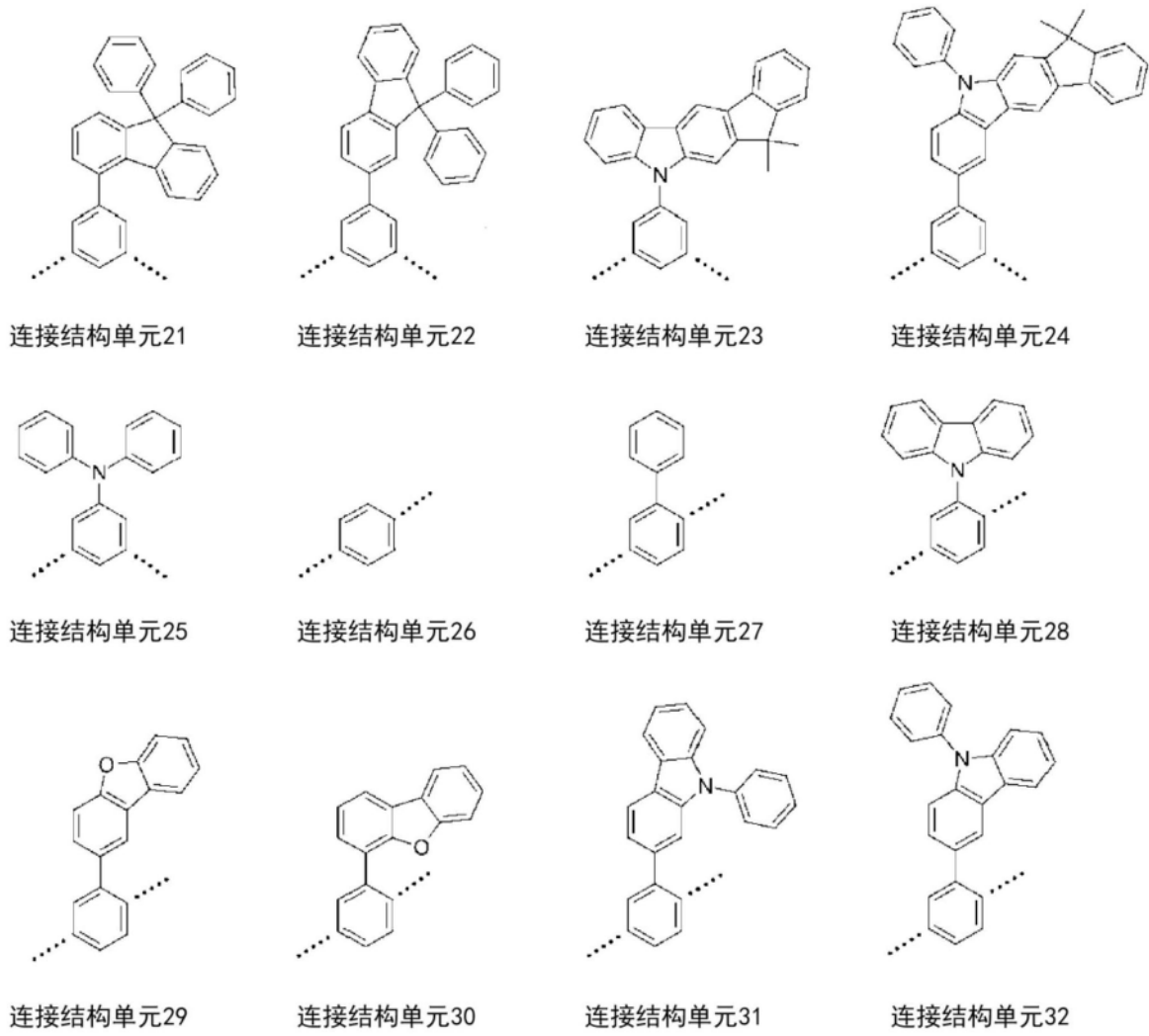


图20

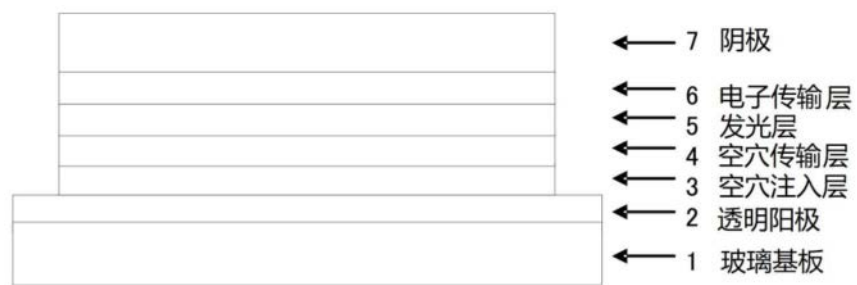


图21

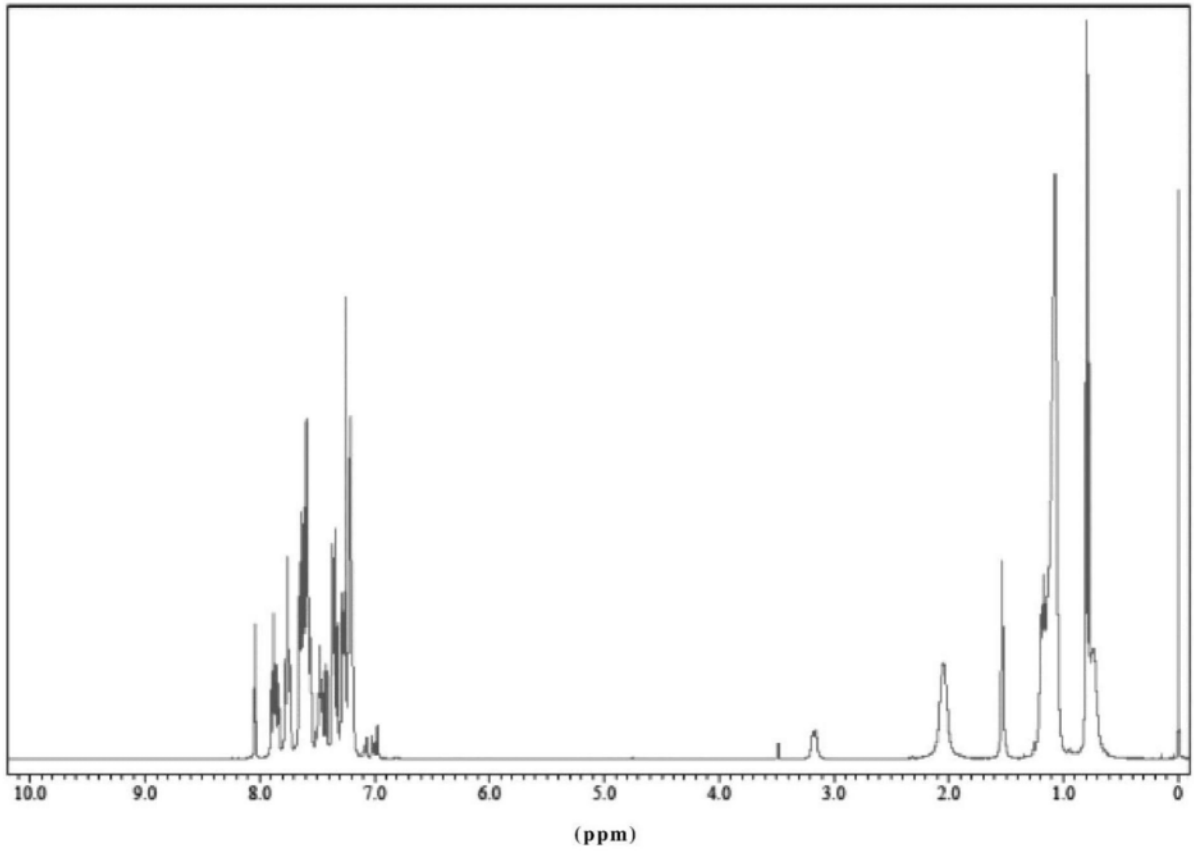


图22

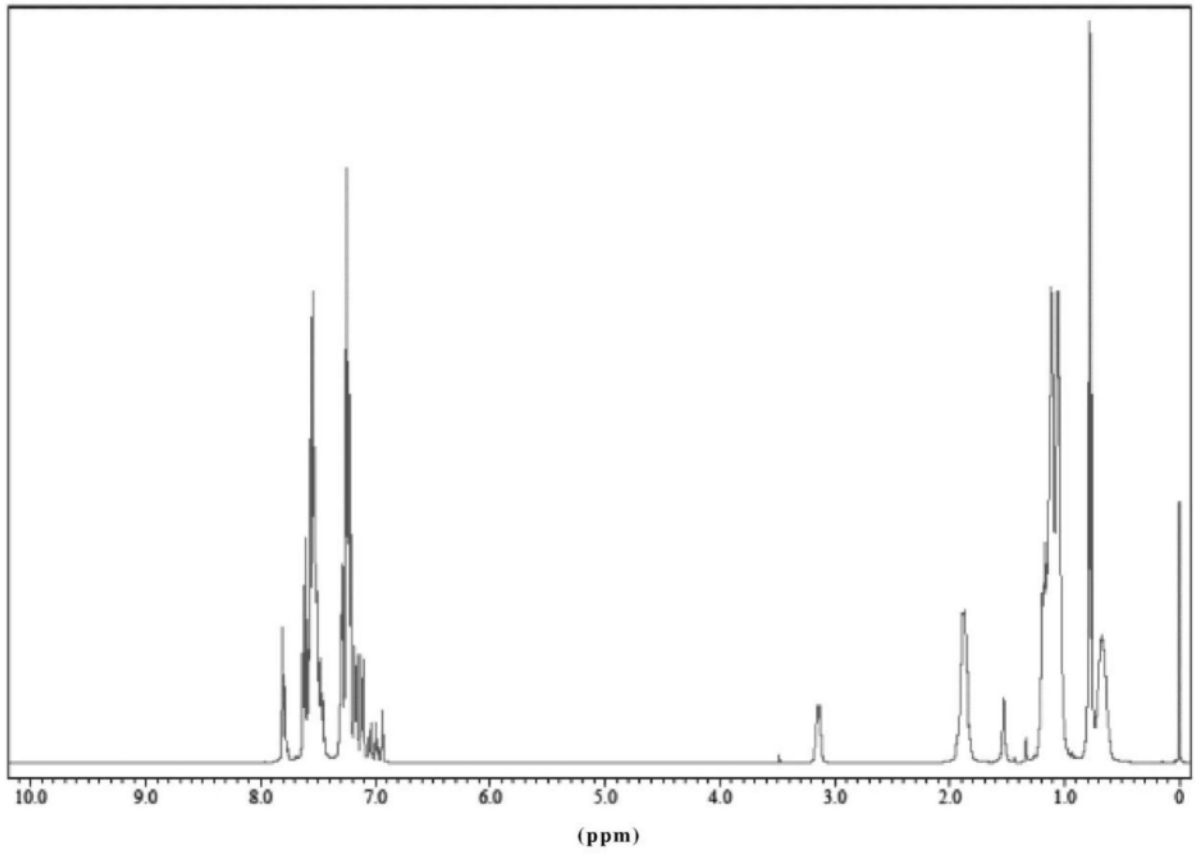


图23

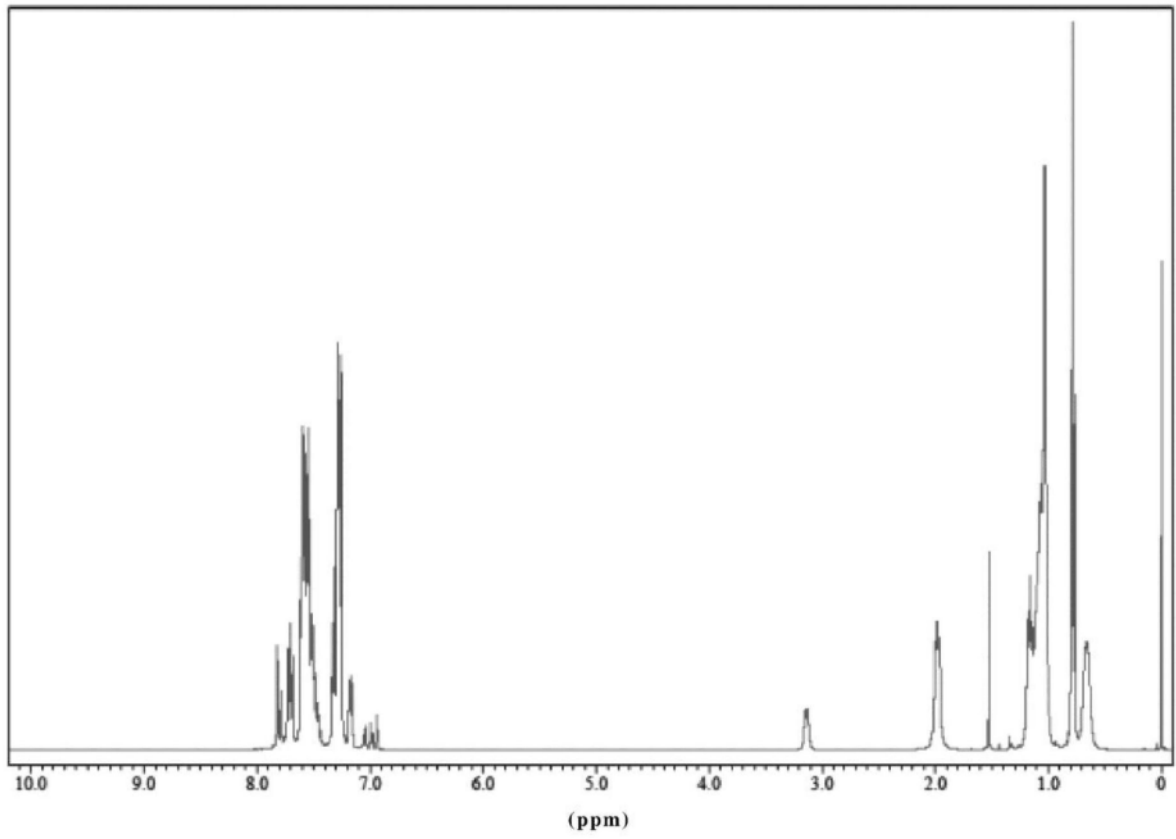


图24

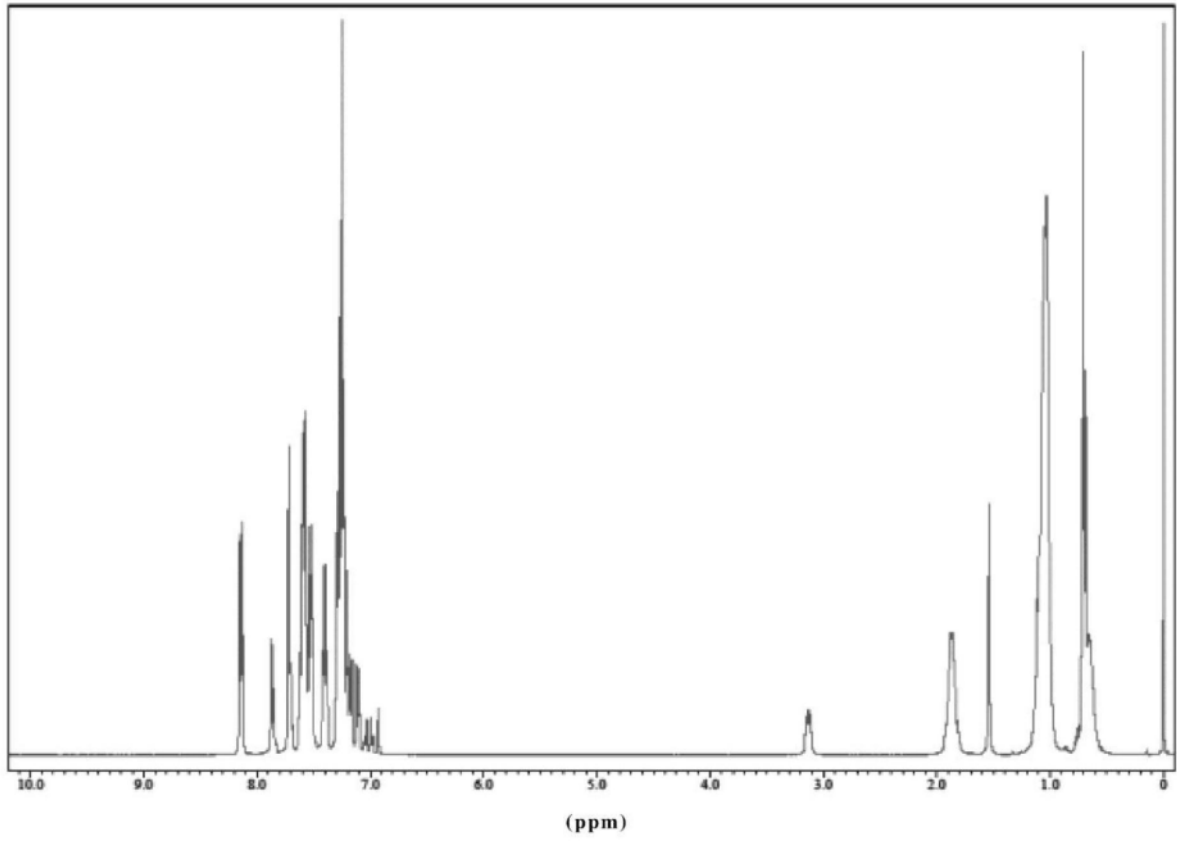


图25

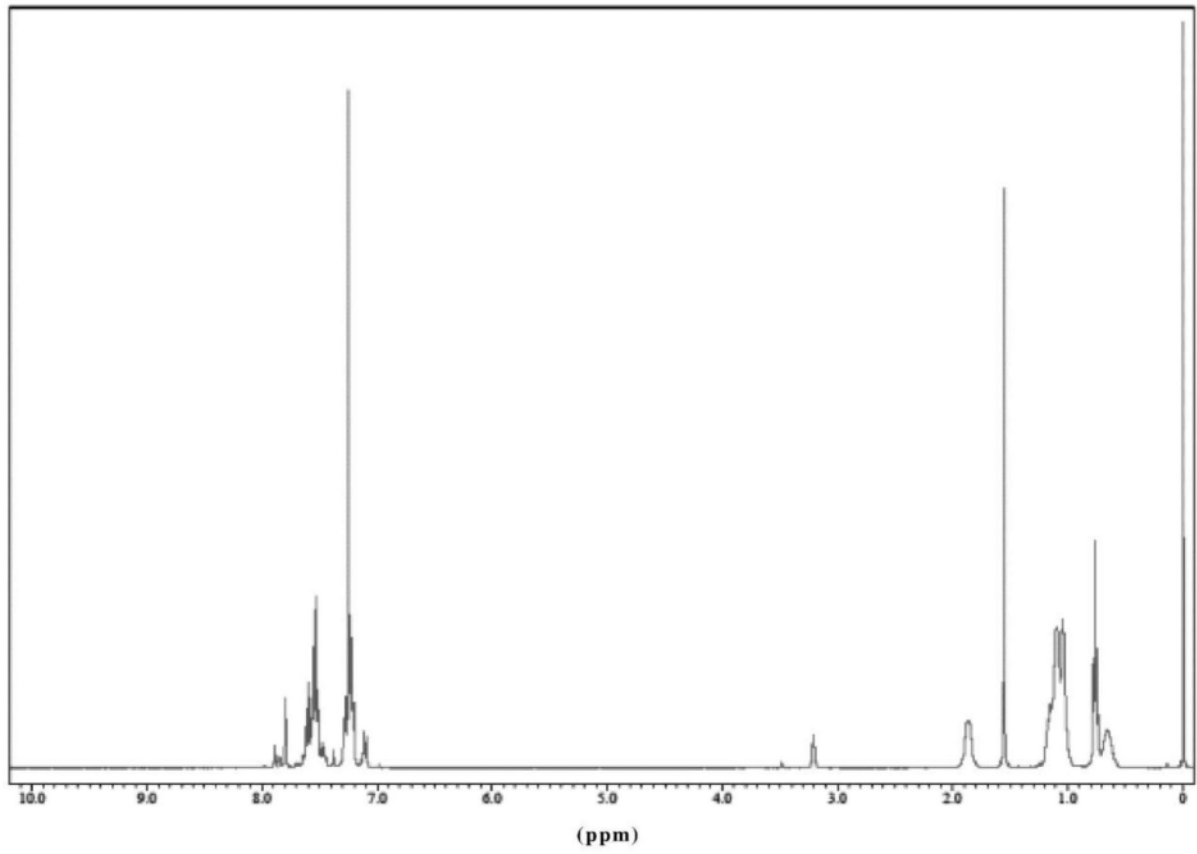


图26

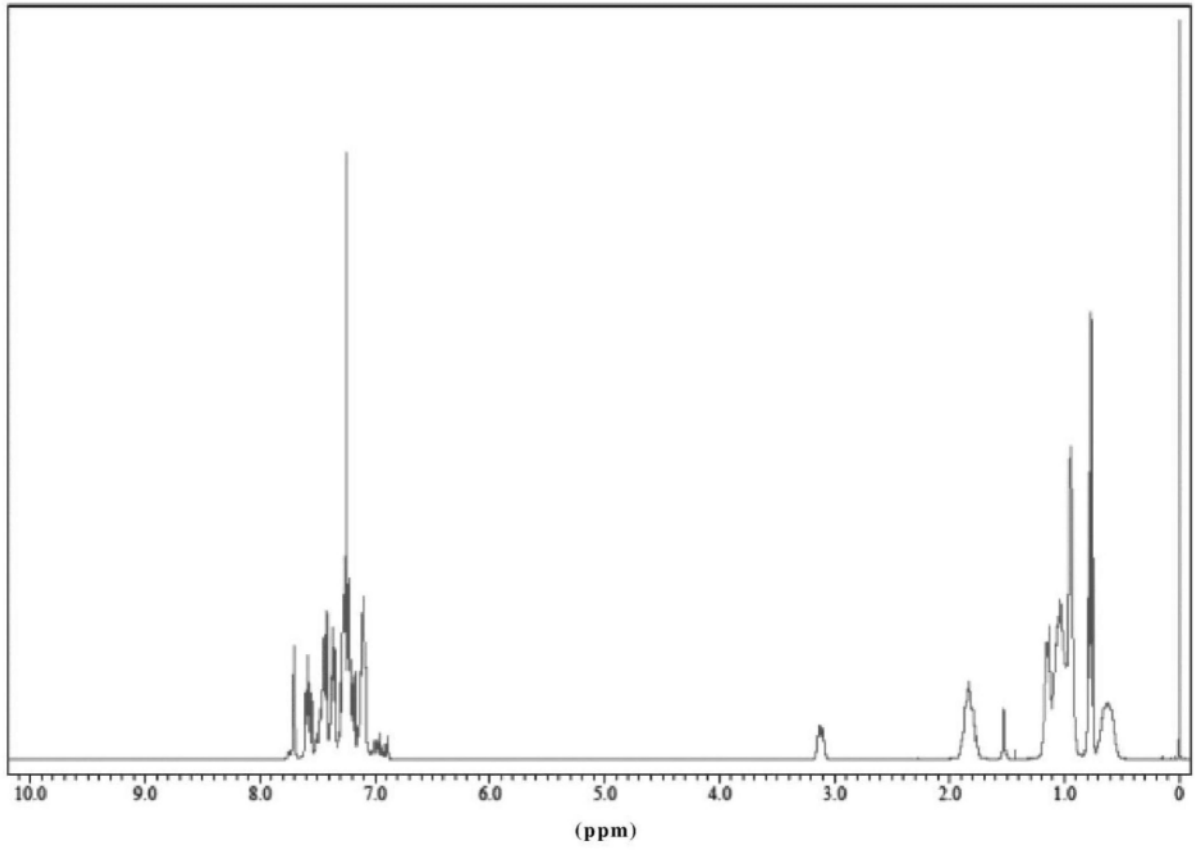


图27

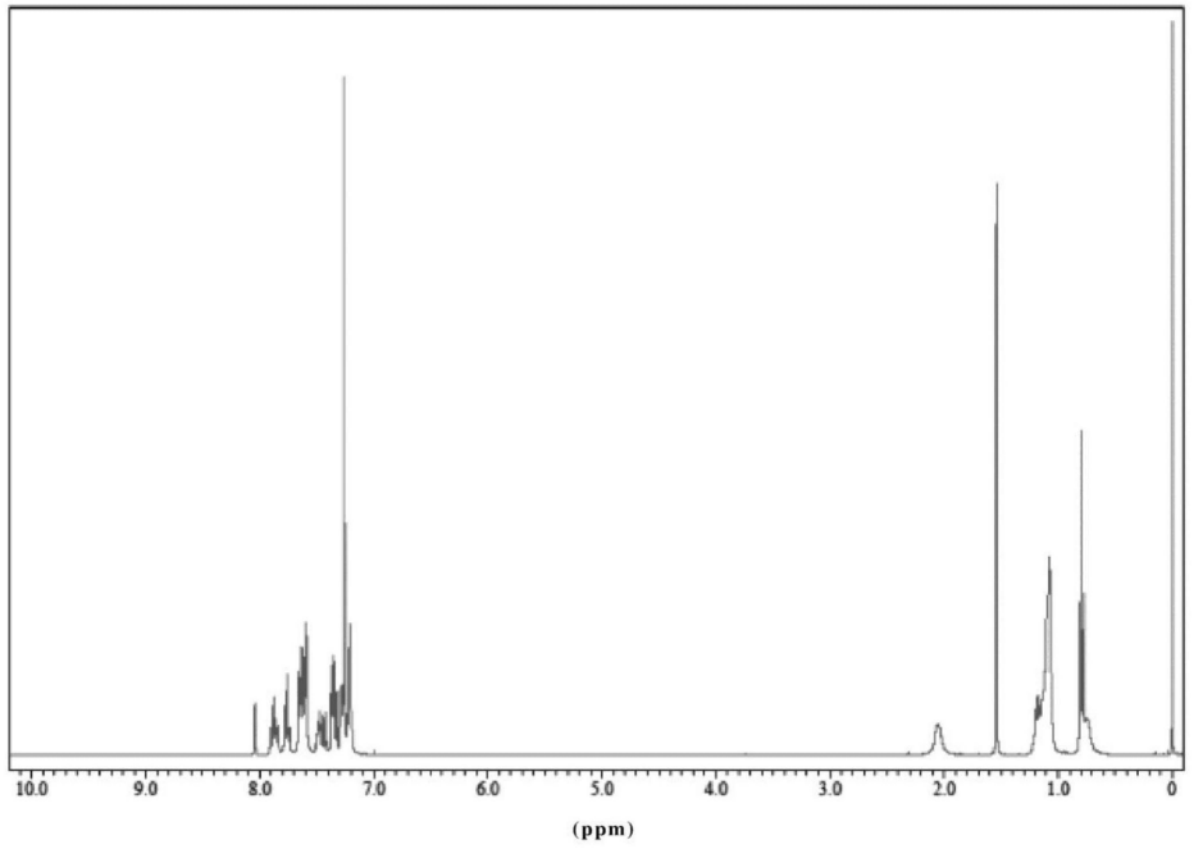


图28

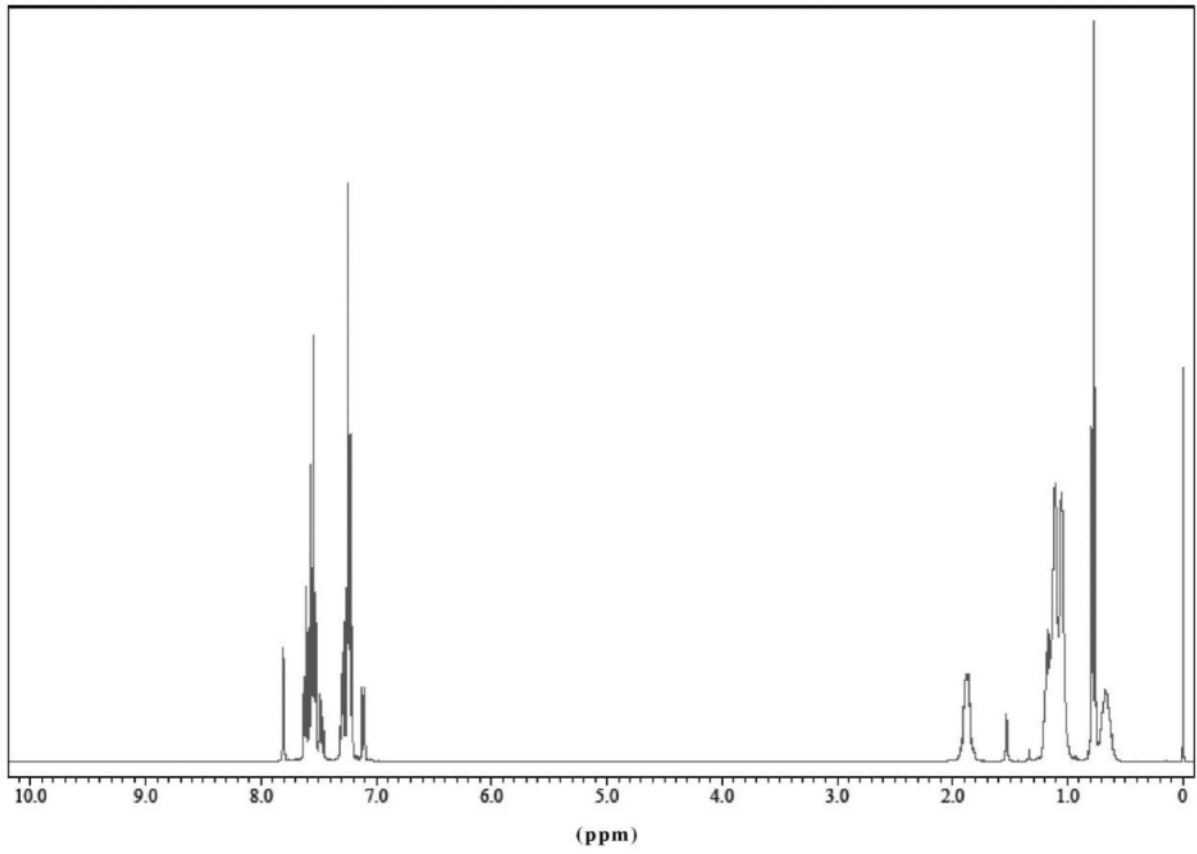


图29

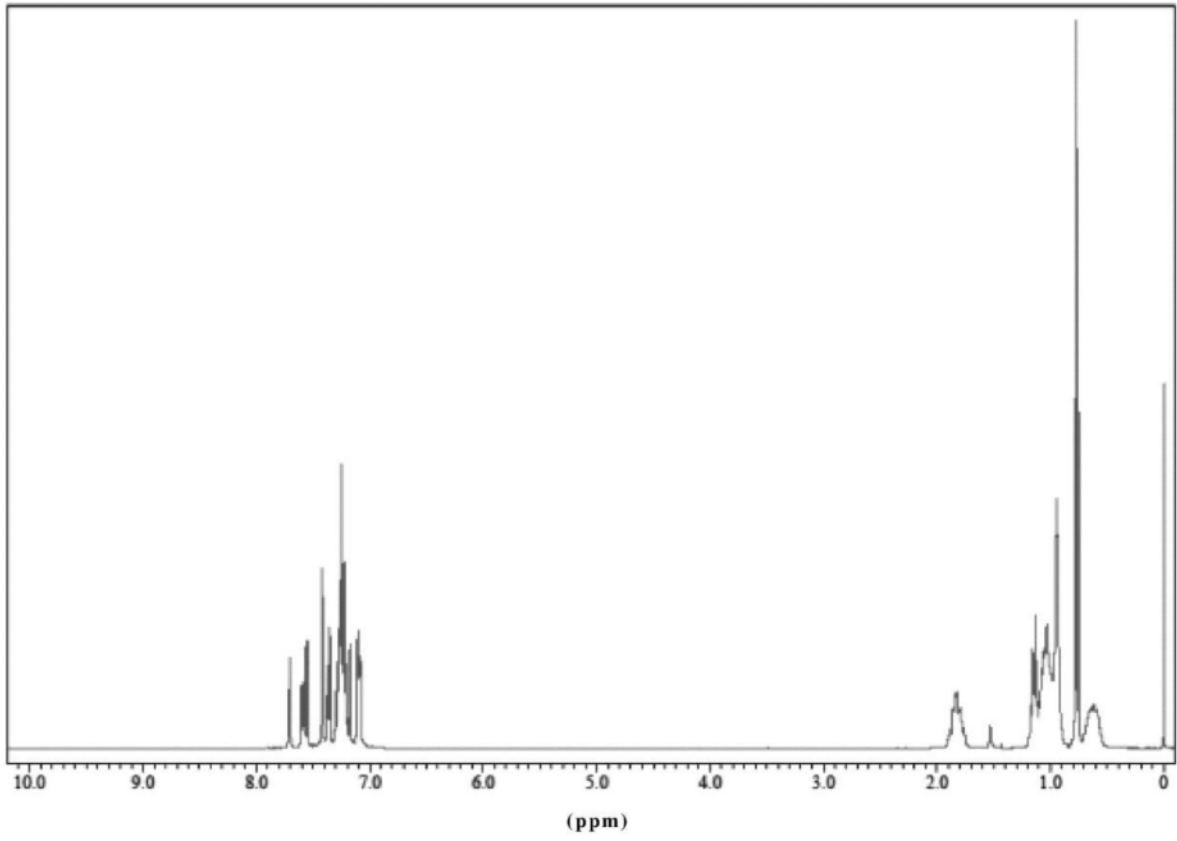


图30

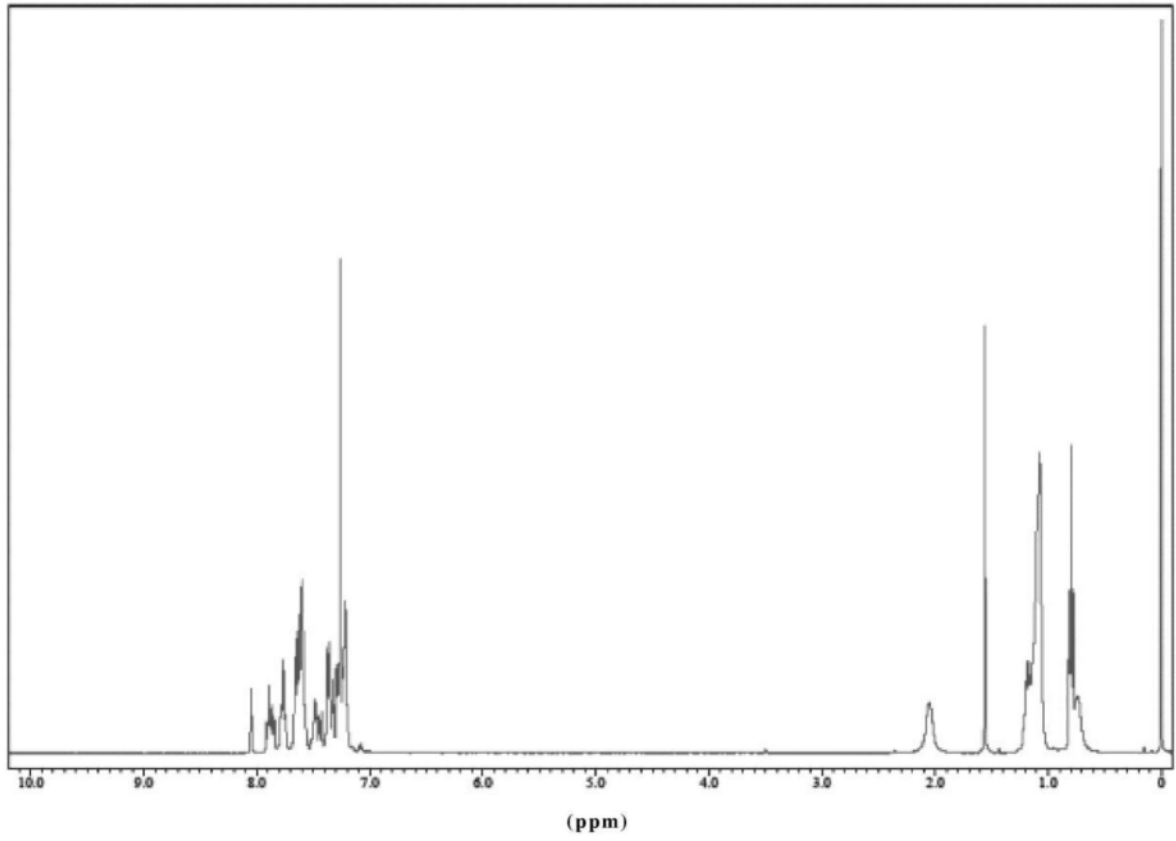


图31

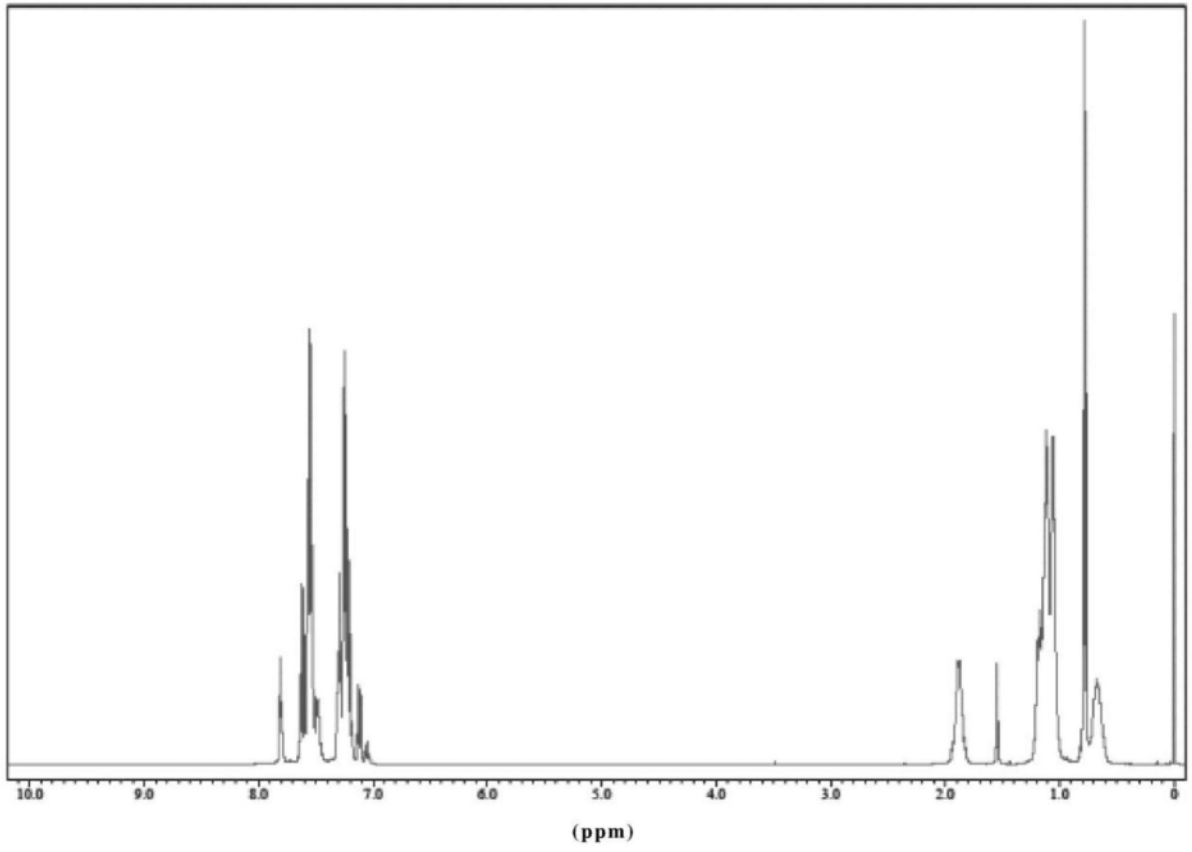


图32