



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105885020 B

(45)授权公告日 2018.04.10

(21)申请号 201610444736.7

(22)申请日 2012.09.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105885020 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(30)优先权数据

2011-209610 2011.09.26 JP

(62)分案原申请数据

201280046988.4 2012.09.26

(73)专利权人 日立化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 舟生重昭 浅野直纪 石塚健一

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 金鲜英

(51)Int.Cl.

C08G 61/12(2006.01)

C08L 65/00(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 101490864 A, 2009.07.22,

US 2010/0109000 A1, 2010.05.06,

CN 102056959 A, 2011.05.11,

审查员 张嘉慧

权利要求书29页 说明书42页 附图1页

(54)发明名称

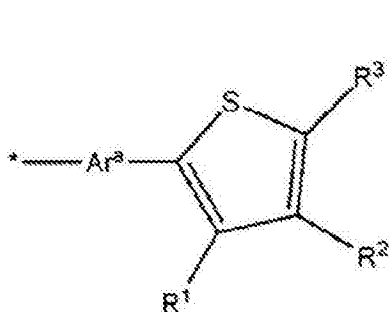
溶解度发生改变的组合物、空穴传输材料组合物和使用了它们的有机电子元件

(57)摘要

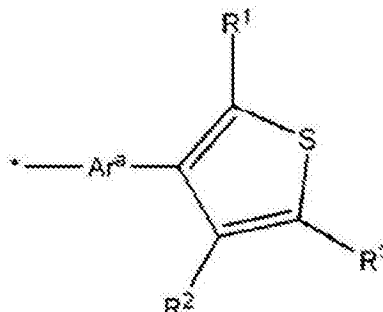
本发明提供一种溶解度发生改变的组合物、空穴传输材料组合物和使用了它们的有机电子元件。本发明的实施方式涉及一种组合物,其含有聚合物或低聚物(A)和引发剂(B),通过施加热、光或热和光两者,溶解度发生改变,所述聚合物或低聚物(A)包含具有空穴传输性的重复单元且包含具有或不具有取代基的噻吩基。

1. 一种组合物, 其含有聚合物或低聚物 (A) 和引发剂 (B), 通过施加热、光或热和光两者, 溶解度发生改变, 所述聚合物或低聚物 (A) 包含具有空穴传输性的重复单元且包含具有或不具有取代基的噻吩基,

聚合物或低聚物 (A) 具有选自由下述的式 (IIa) 所示的结构、式 (IIb) 所示的结构、式 (IIIa) 所示的结构和式 (IIIb) 所示的结构组成的组中的至少1种结构,

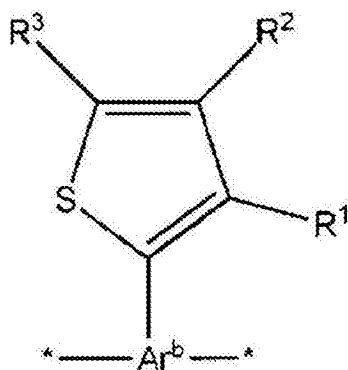


式 (IIa)

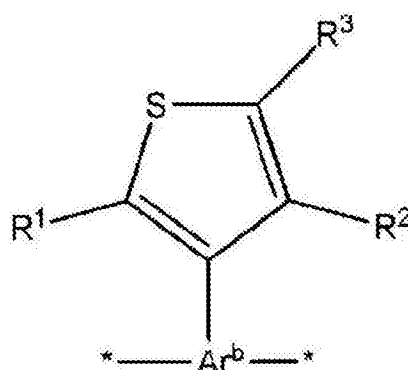


式 (IIb)

式 (IIa) 和 (IIb) 中的 $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基, $R^1 \sim R^3$ 中的至少1个为氢原子, Ar^a 表示芳烃二基或杂芳烃二基,



式 (IIIa)



式 (IIIb)

式 (IIIa) 和 (IIIb) 中的 $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基, $R^1 \sim R^3$ 中的至少1个为氢原子, Ar^b 表示芳烃三基或杂芳烃三基。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 具有空穴传输性的重复单元包含: 选自由包含芳香族胺结构的重复单元和包含咔唑结构的重复单元组成的组中的至少1种重复单元。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 聚合物或低聚物 (A) 的末端具有噻吩基。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 聚合物或低聚物 (A) 为具有枝化结构且具有大于或等于3个末端的聚合物或低聚物, 全部末端中的大于或等于3个末端具有噻吩基。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 引发剂 (B) 为氧化剂。

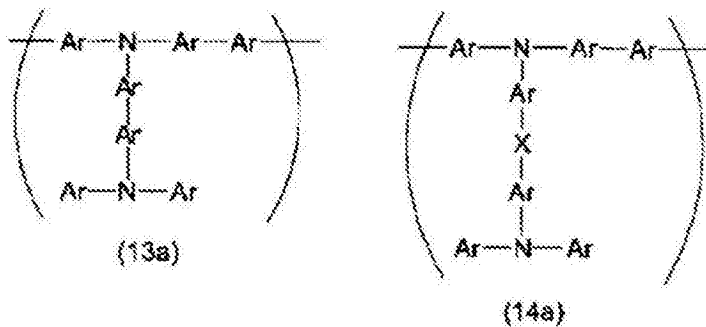
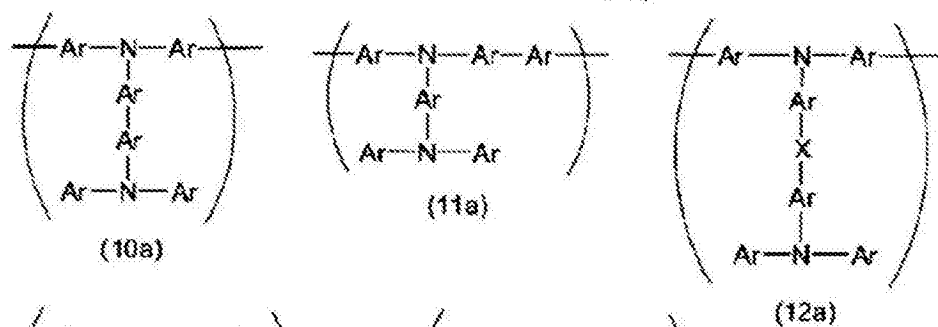
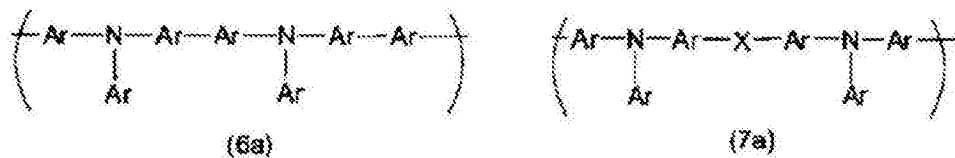
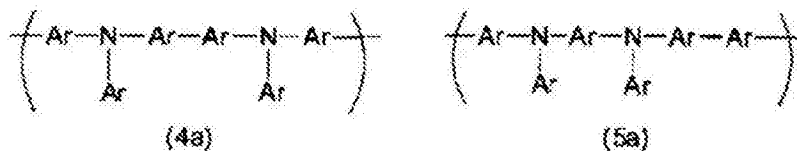
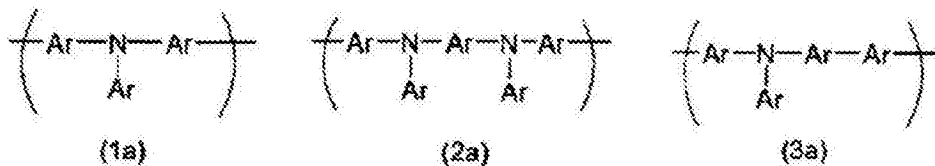
6. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 引发剂 (B) 为镨盐。

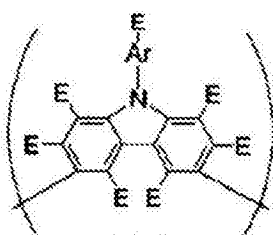
7. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 聚合物或低聚物 (A) 的重均分子量为1,000 ~ 1,000,000。

8. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 进一步含有溶剂 (C)。

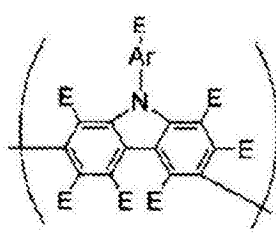
9. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 具有空穴传输性的重复单元包含选自由下述的

式 (1a) ~ (93a) 组成的组中的至少1种,

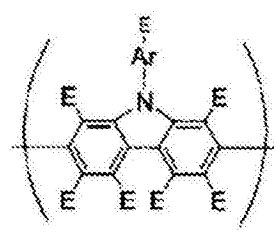




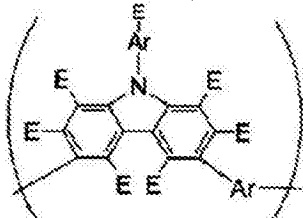
(15a)



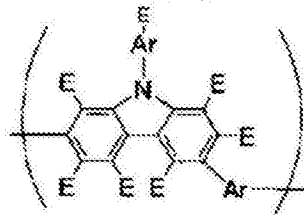
(16a)



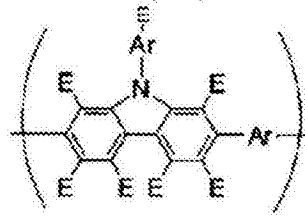
(17a)



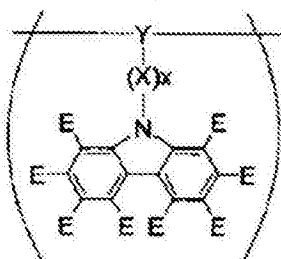
(18a)



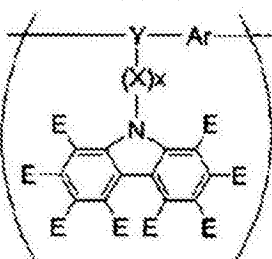
(19a)



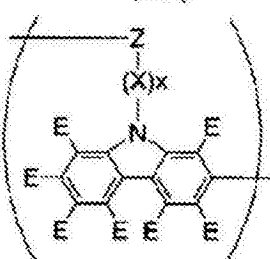
(20a)



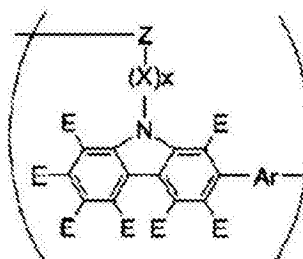
(21a)



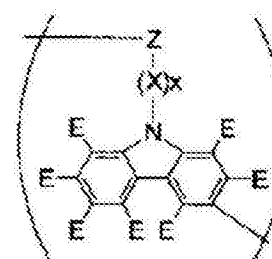
(22a)



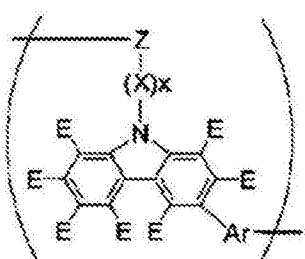
(23a)



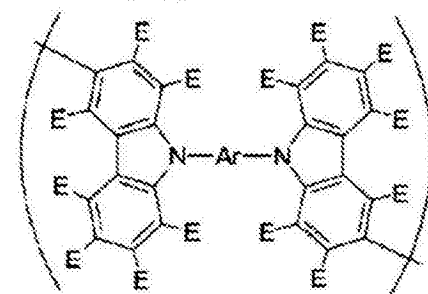
(24a)



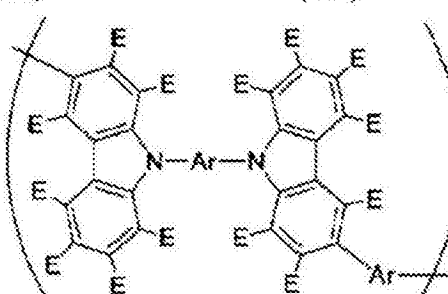
(25a)



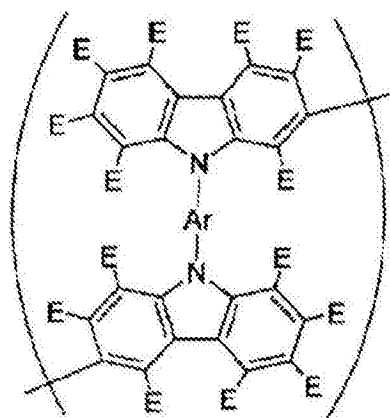
(26a)



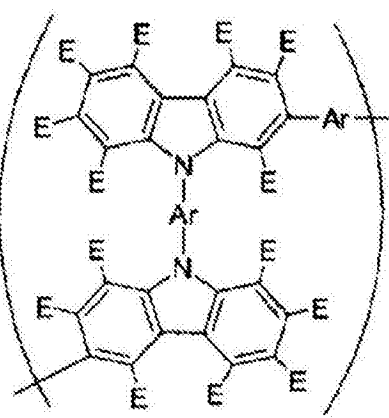
(27a)



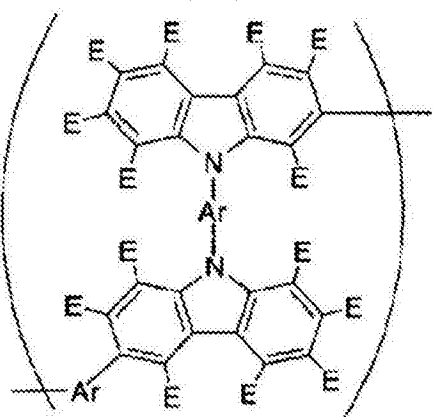
(28a)



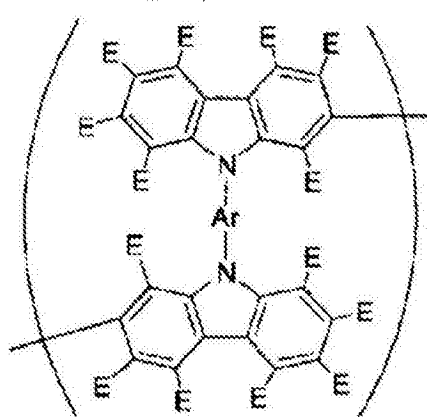
(29a)



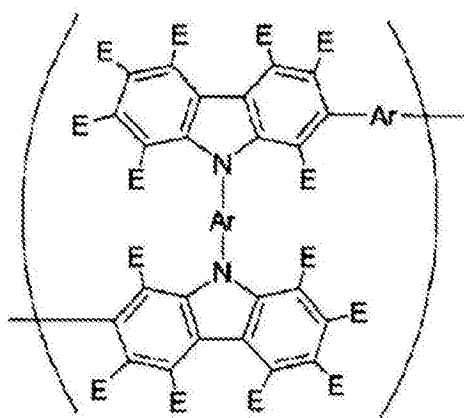
(30a)



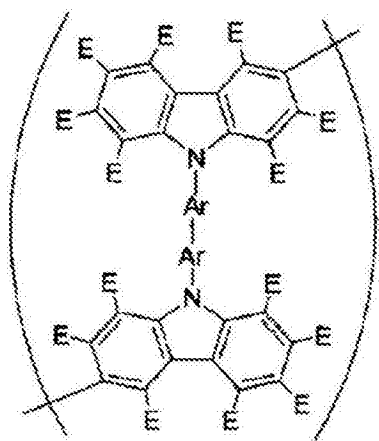
(31a)



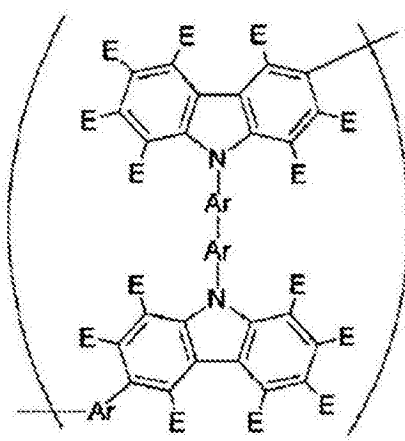
(32a)



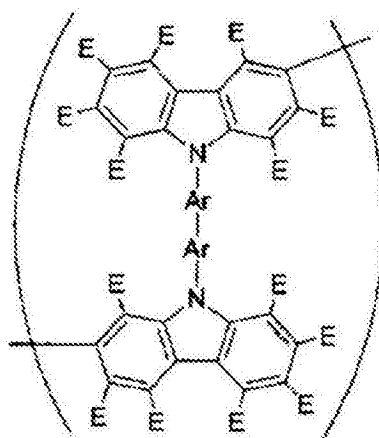
(33a)



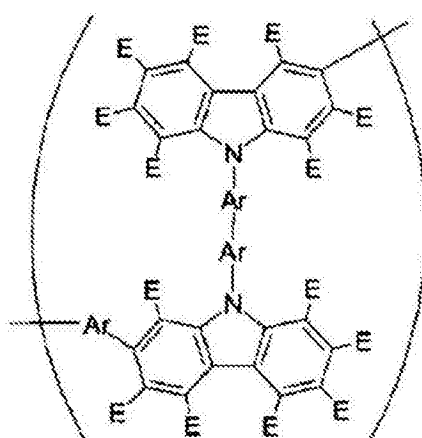
(34a)



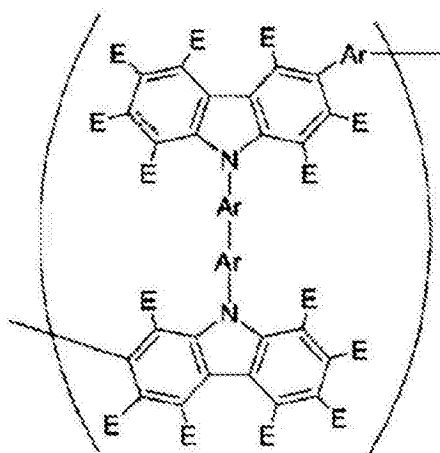
(35a)



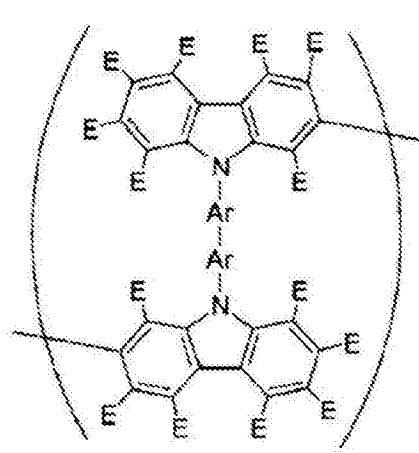
(36a)



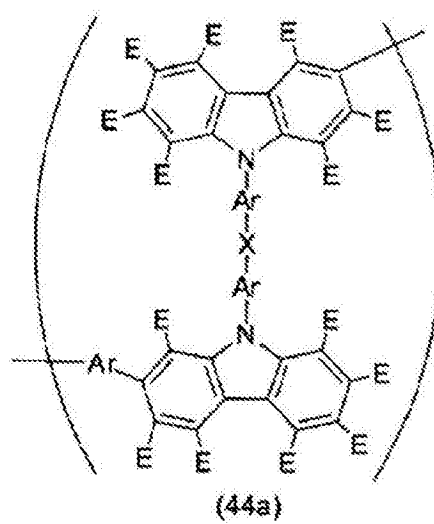
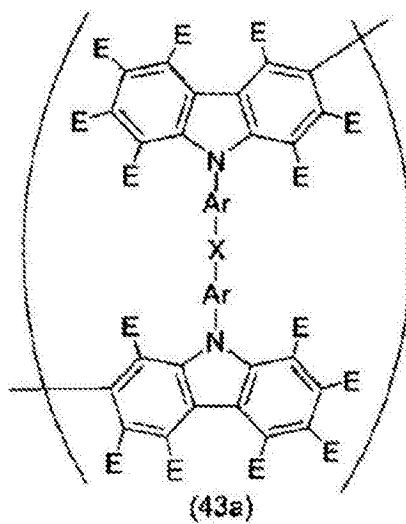
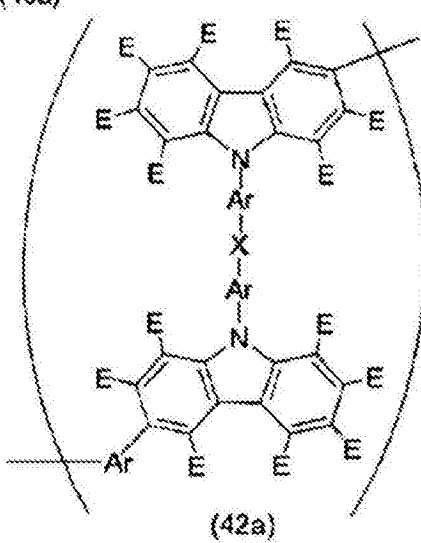
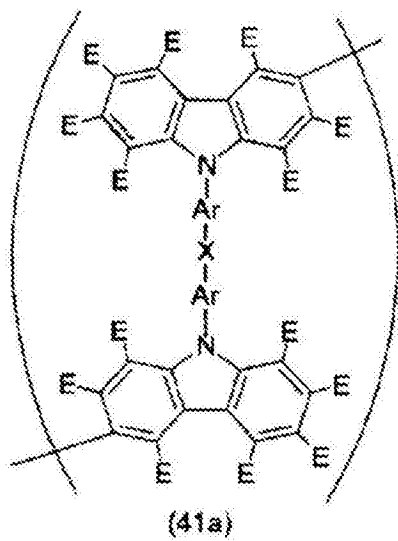
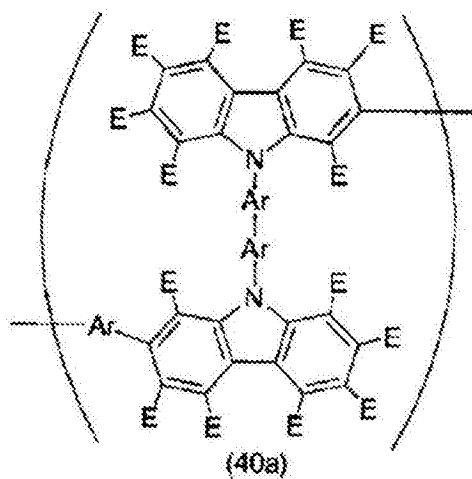
(37a)

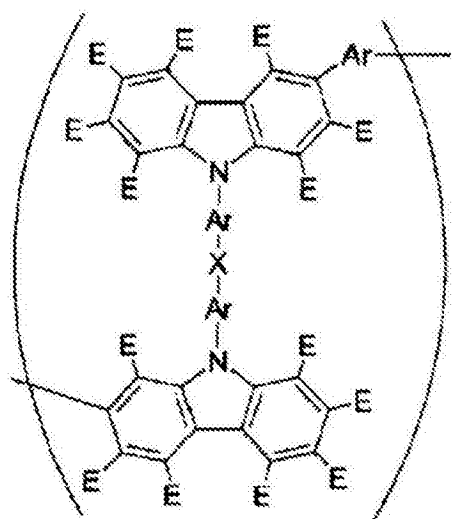


(38a)

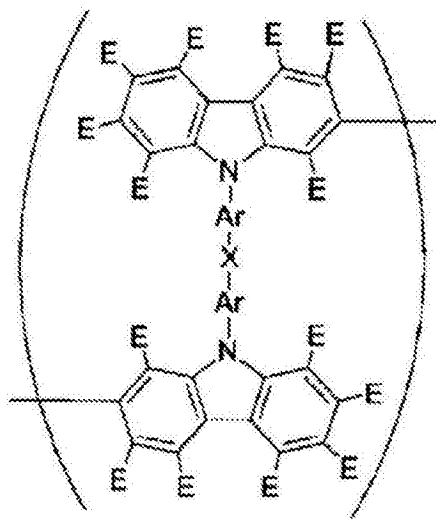


(39a)

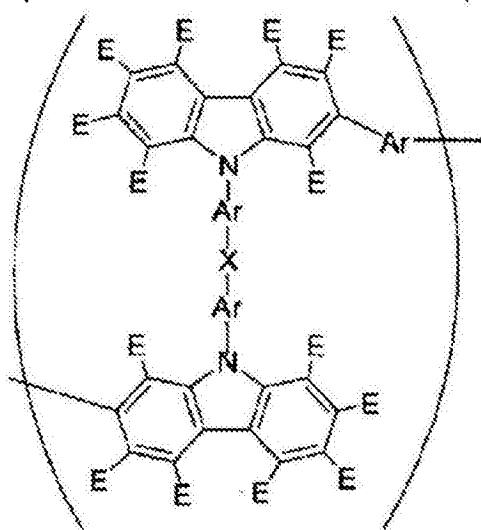




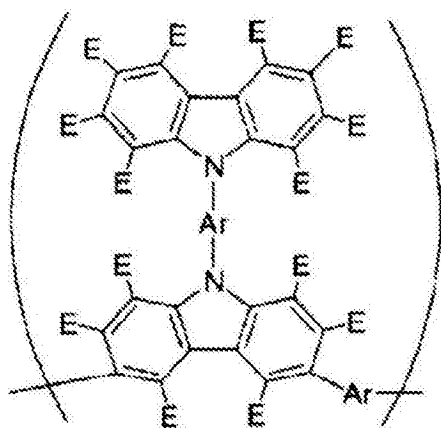
(45a)



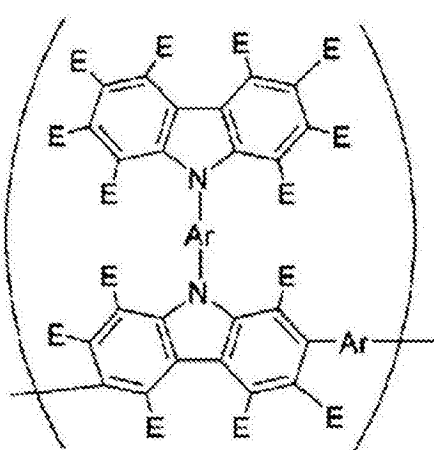
(46a)



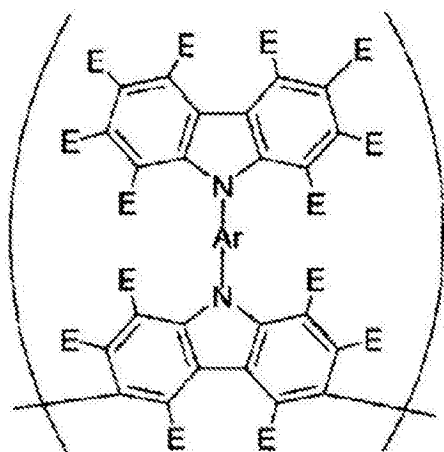
(47a)



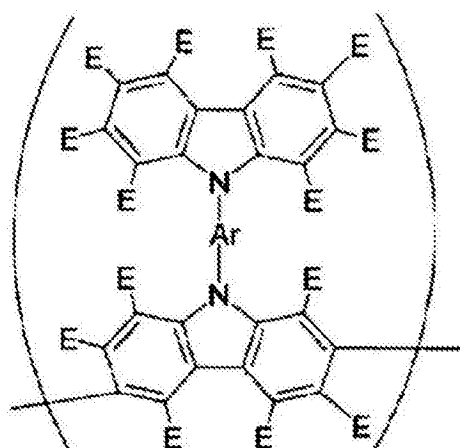
(48a)



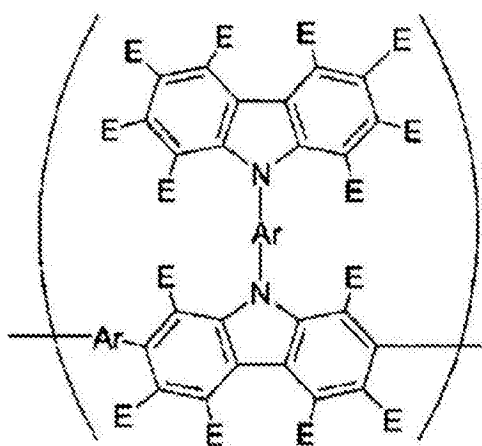
(49a)



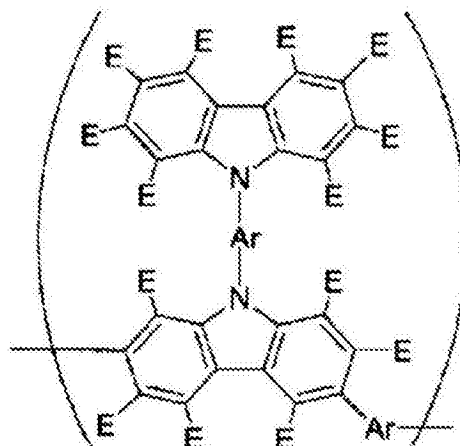
(50a)



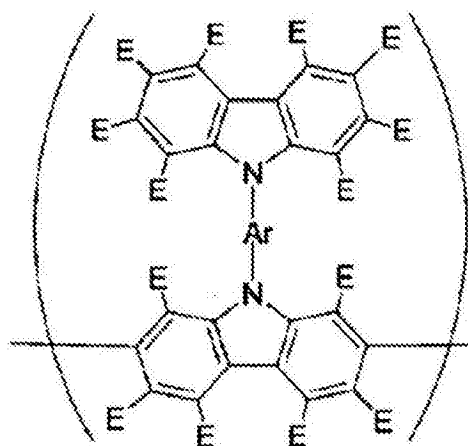
(51a)



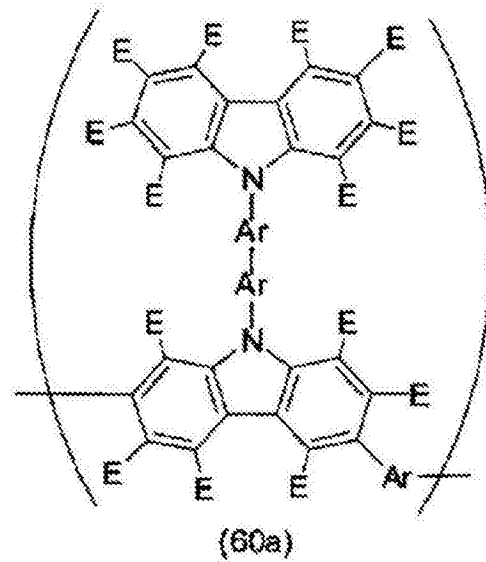
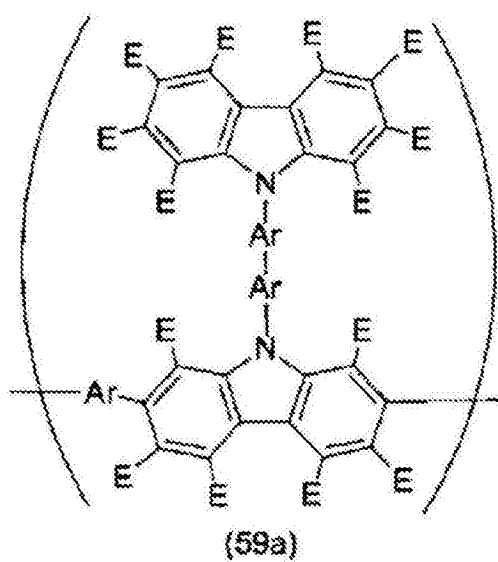
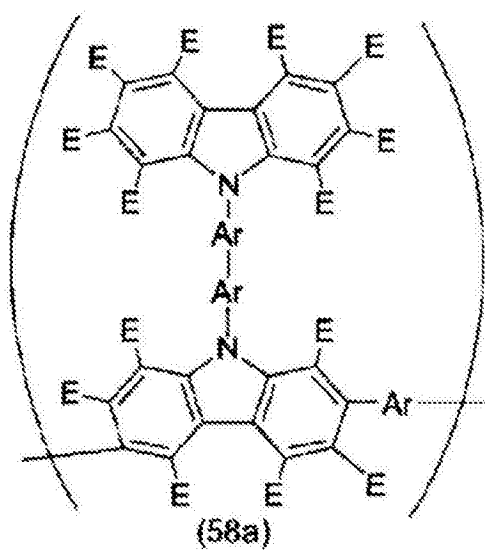
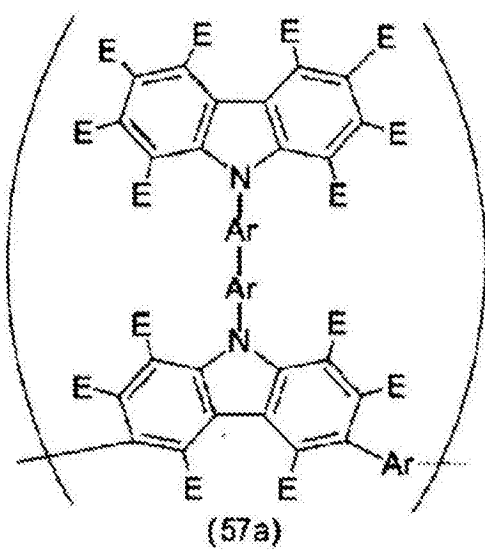
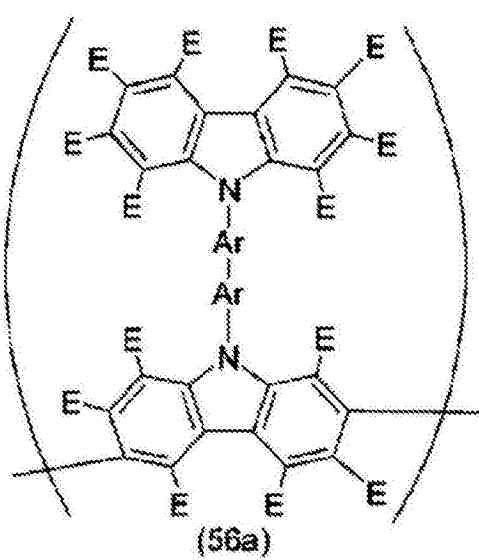
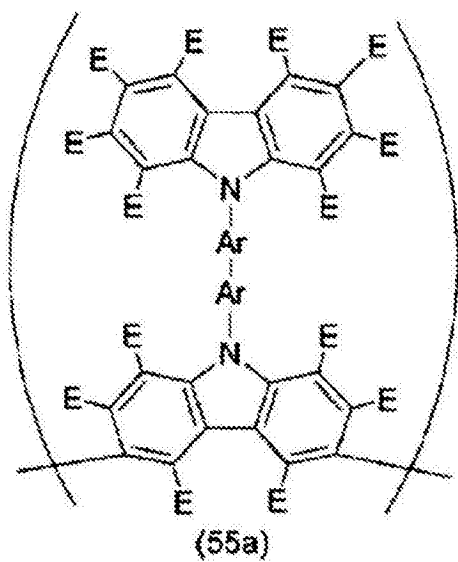
(52a)

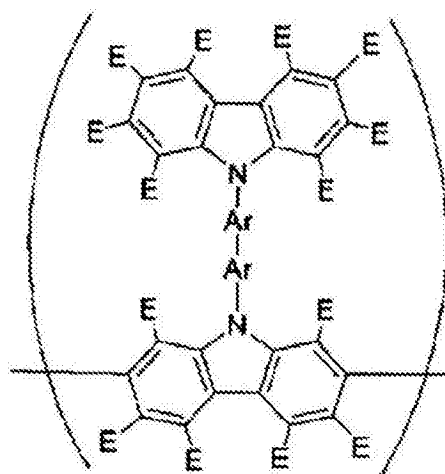


(53a)

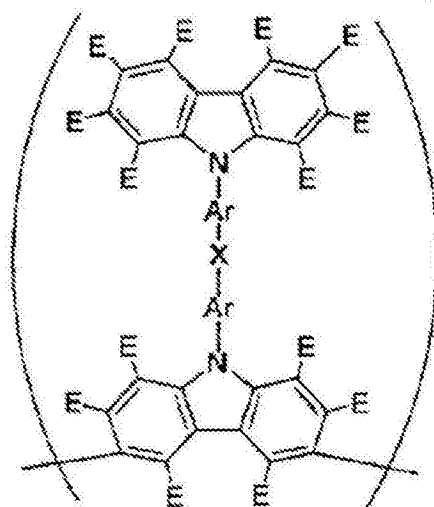


(54a)

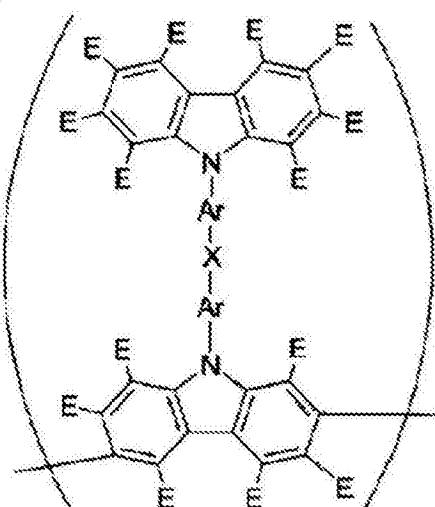




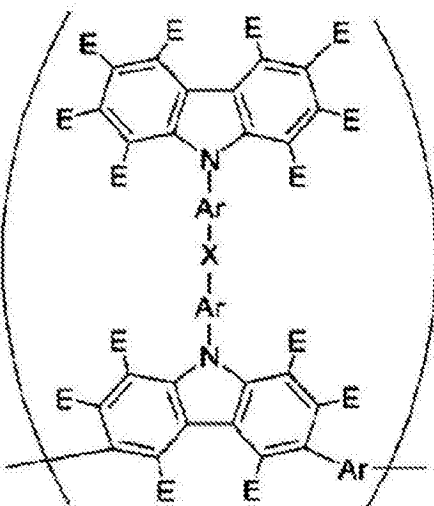
(61a)



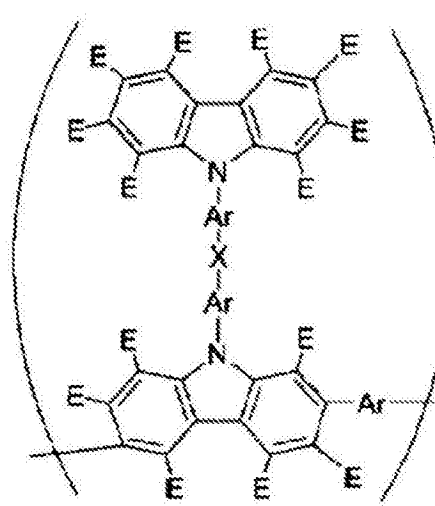
(62a)



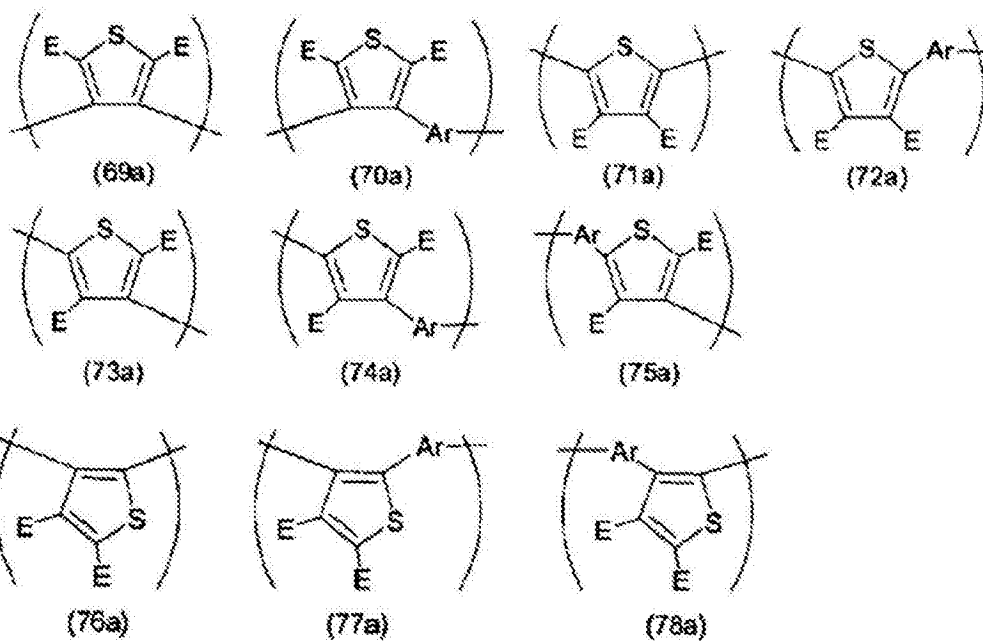
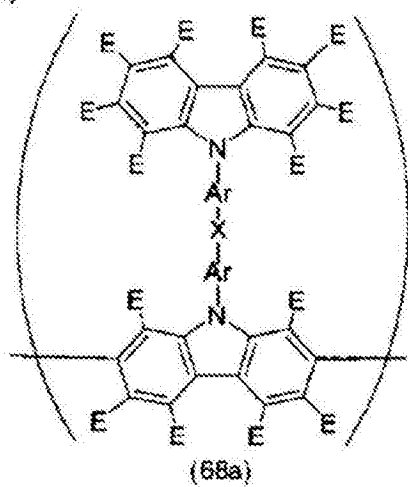
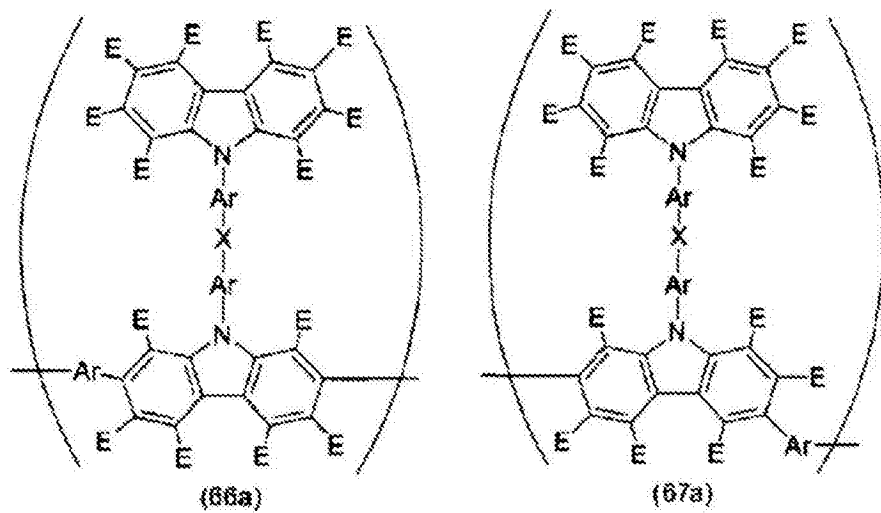
(63a)

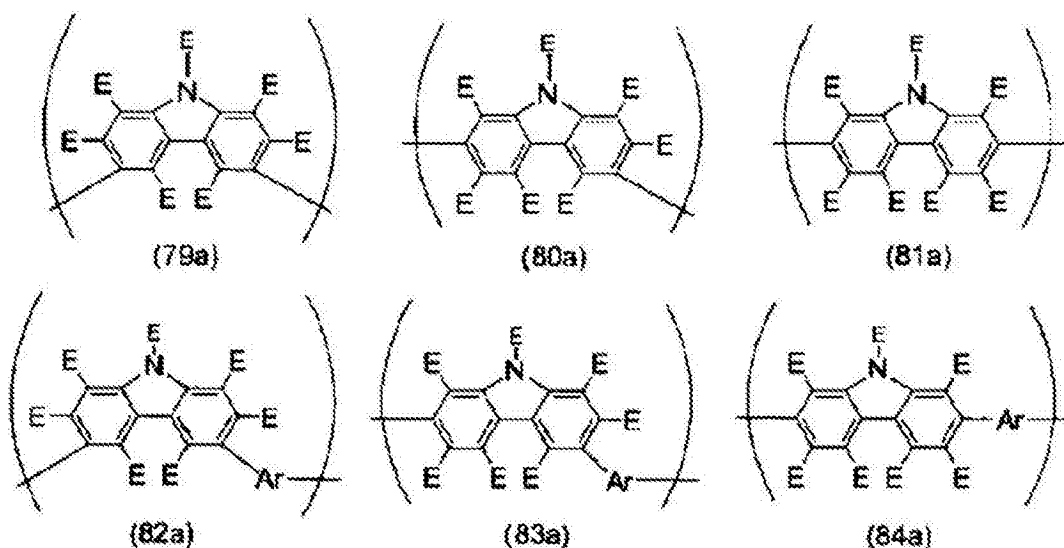


(64a)

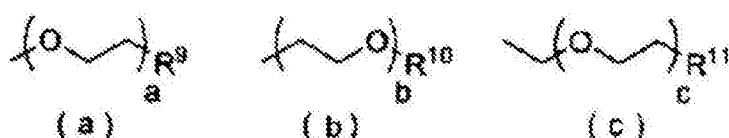


(65a)





式(1a)~(84a)中,E分别独立地表示 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 和下述式(a)~(c)中的任一个,

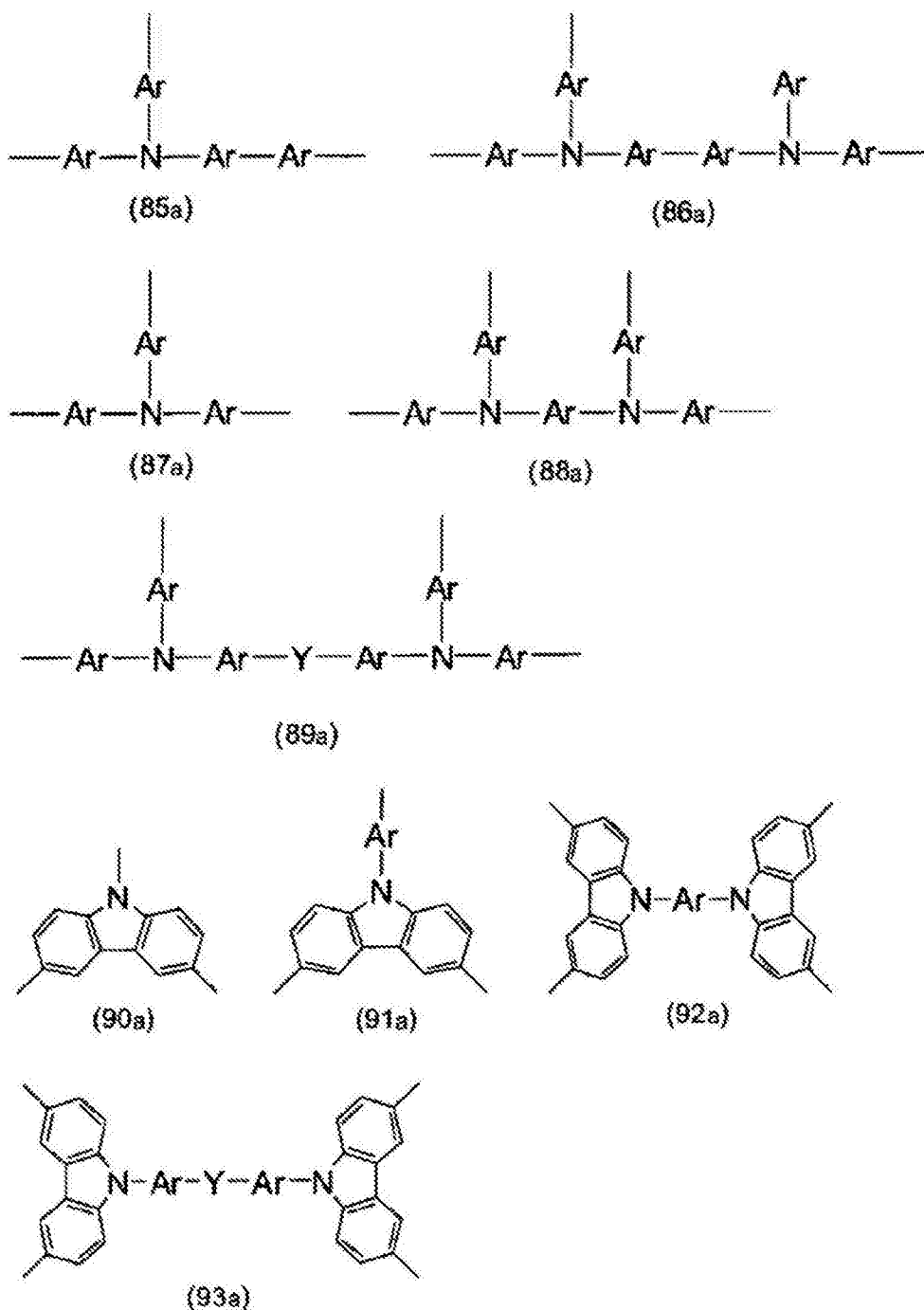


其中, $R^1 \sim R^{11}$ 表示氢原子、碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基或碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基,a、b和c表示1以上的整数,这里,芳基是指由芳香族烃脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,

Ar分别独立地表示碳原子数为2~30个的亚芳基或杂亚芳基,或者表示碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基,亚芳基是指由芳香族烃脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂亚芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,此外,芳基是指由芳香族烃脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,

X和Z分别独立地为二价的连接基团,x表示0~2的整数,

Y为三价的连接基团;

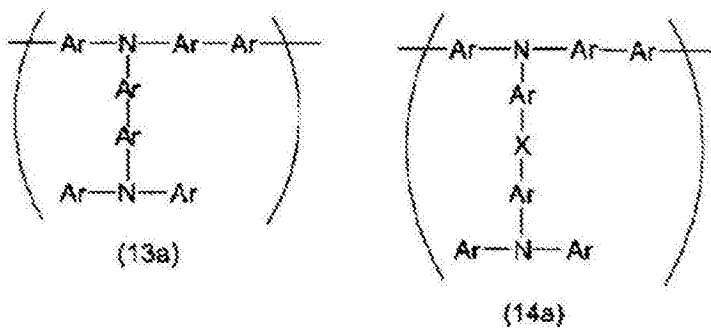
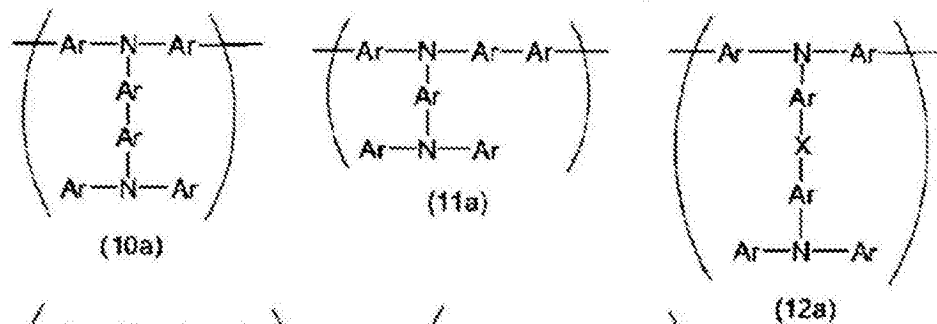
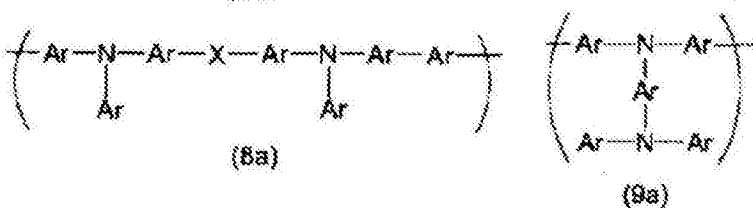
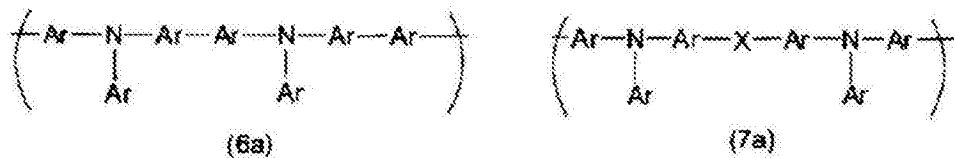
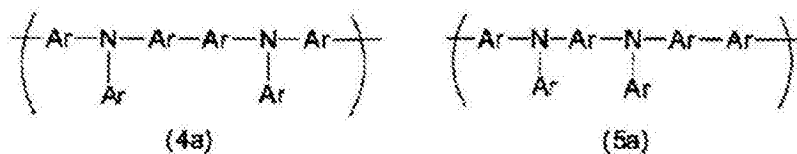
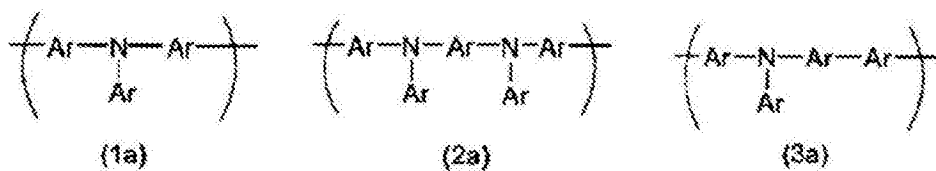


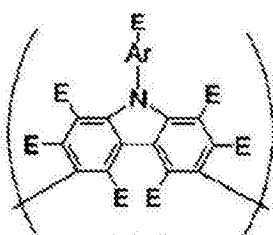
式 (85a) ~ (93a) 中, Ar 分别独立地表示碳原子数为 2~30 个的亚芳基或杂亚芳基, 或者表示碳原子数为 2~30 个的芳基或杂芳基,

Y 表示二价的连接基团,

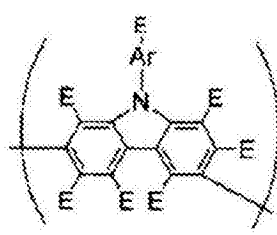
式 (85a) ~ (93a) 所示的单元具有或不具有取代基。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中, 具有空穴传输性的重复单元包含选自由下述的式 (1a) ~ (84a) 组成的组中的至少 1 种,

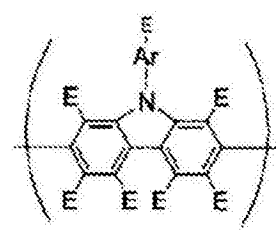




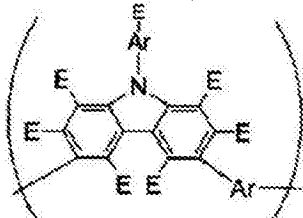
(15a)



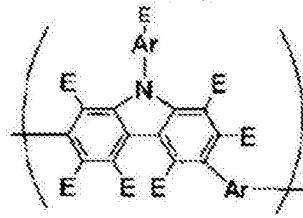
(16a)



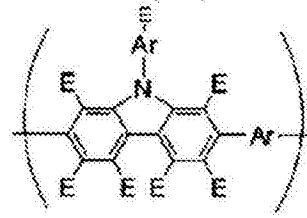
(17a)



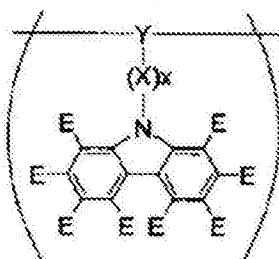
(18a)



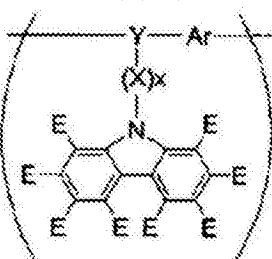
(19a)



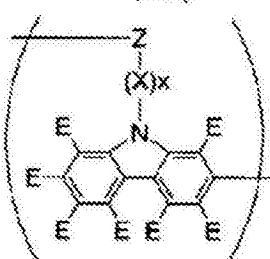
(20a)



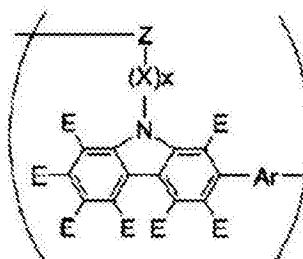
(21a)



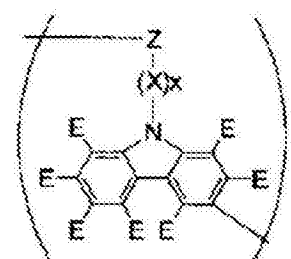
(22a)



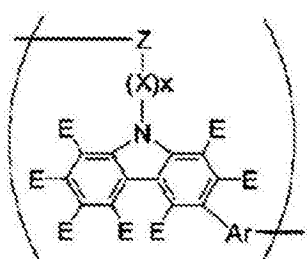
(23a)



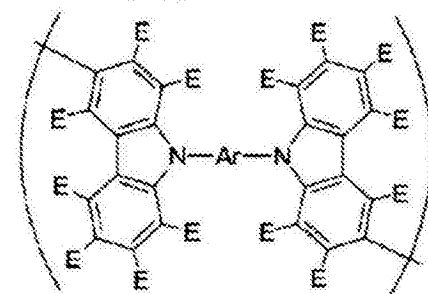
(24a)



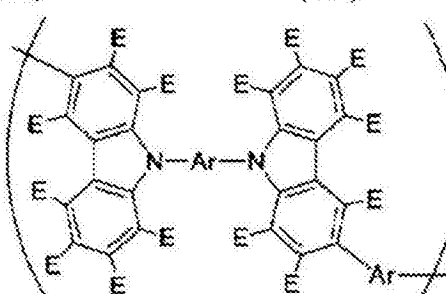
(25a)



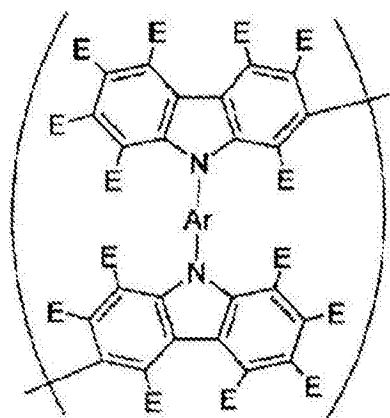
(26a)



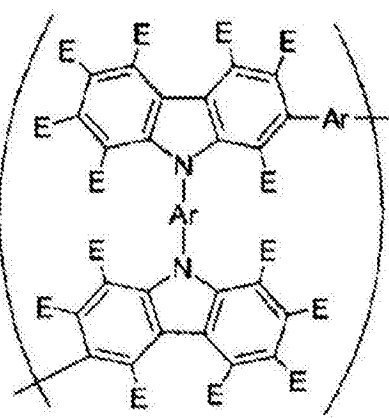
(27a)



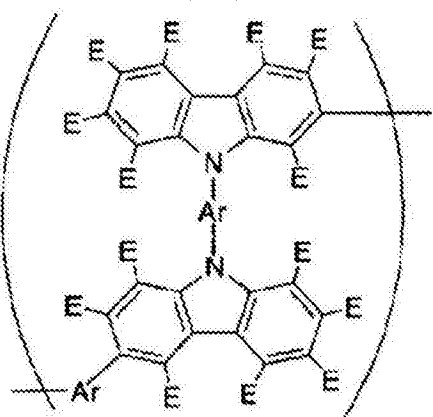
(28a)



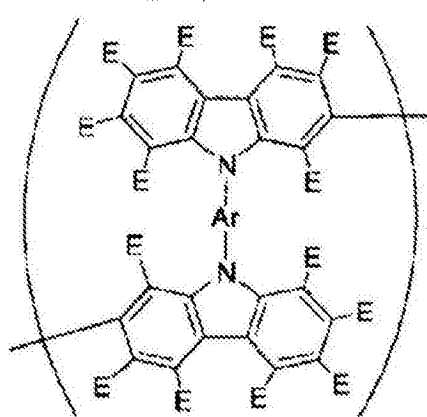
(29a)



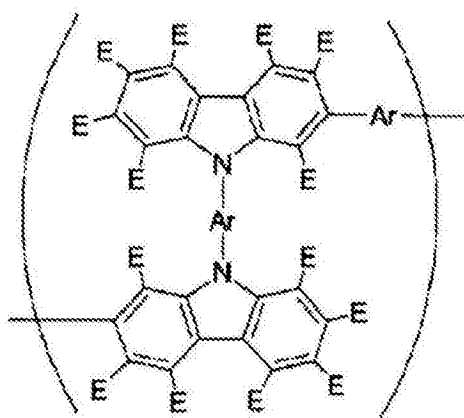
(30a)



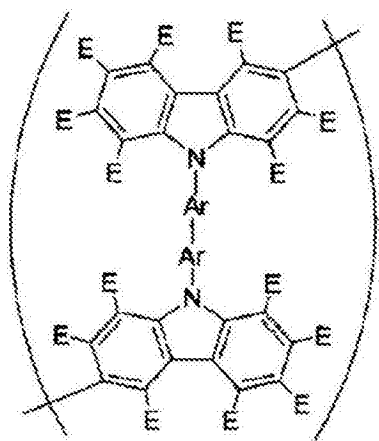
(31a)



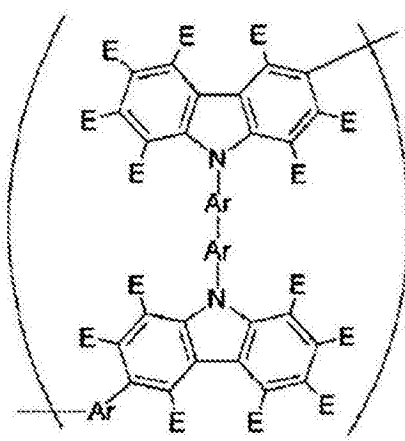
(32a)



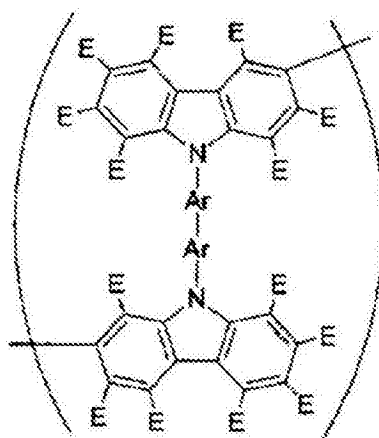
(33a)



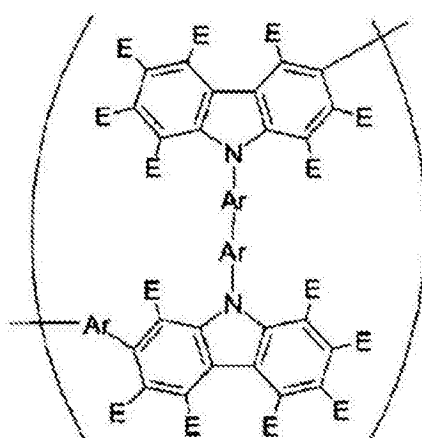
(34a)



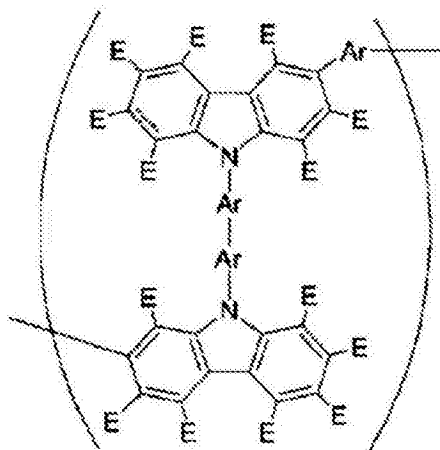
(35a)



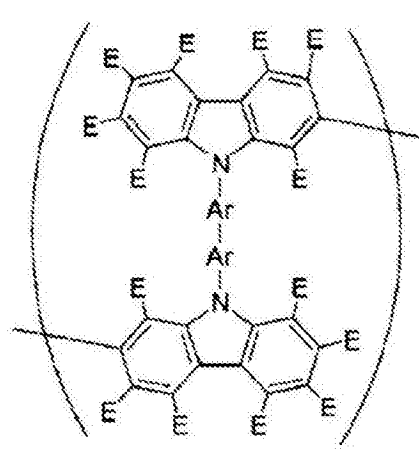
(36a)



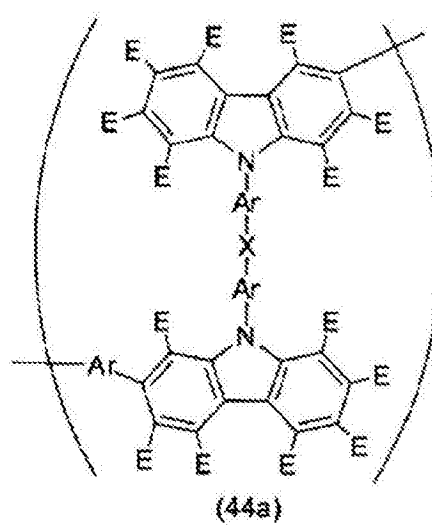
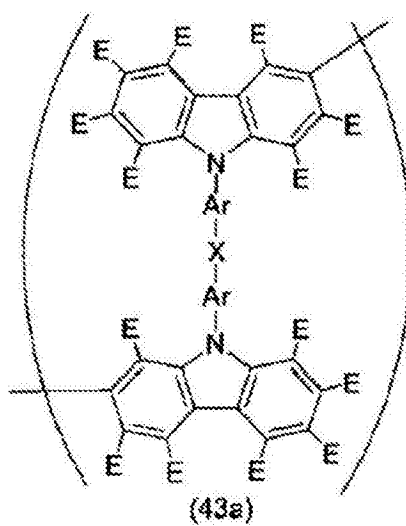
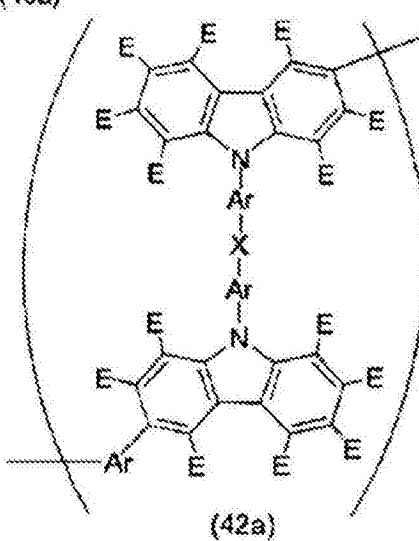
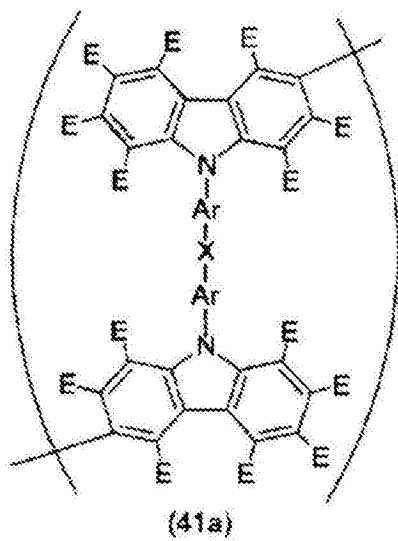
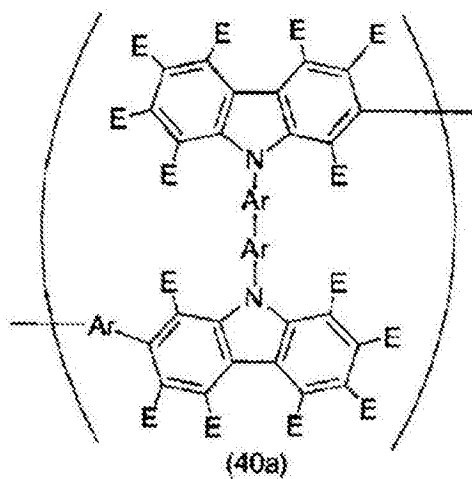
(37a)

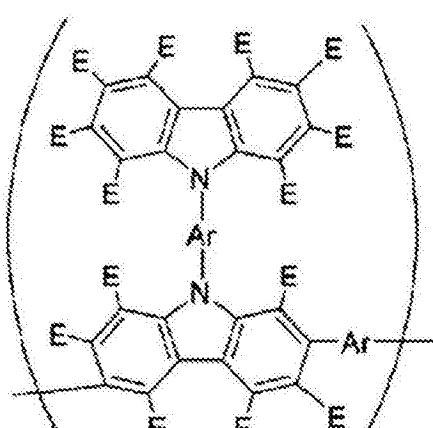
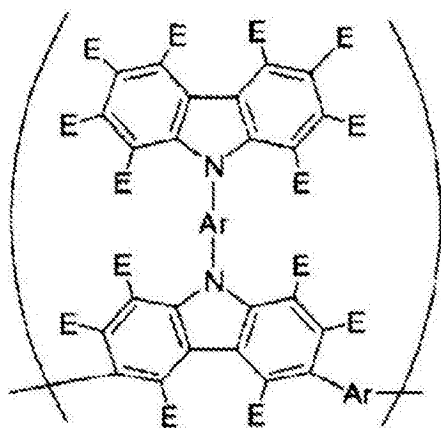
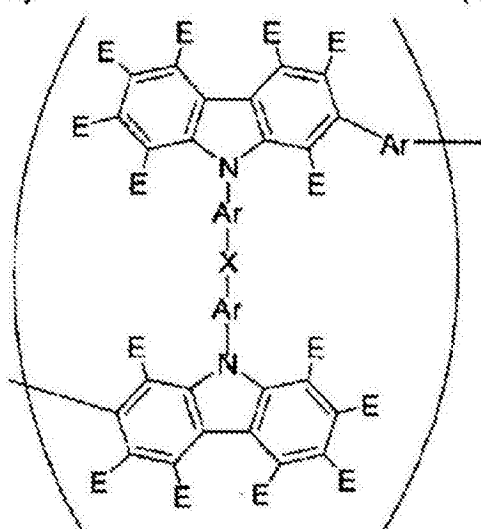
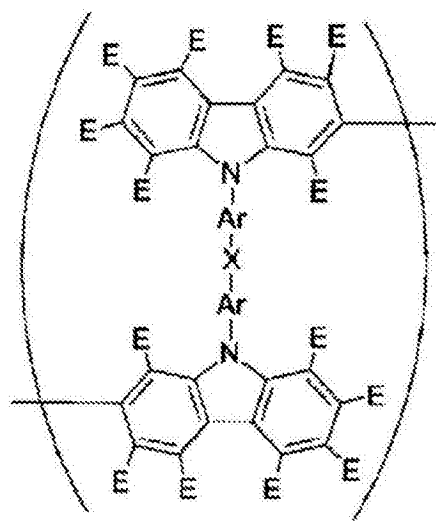
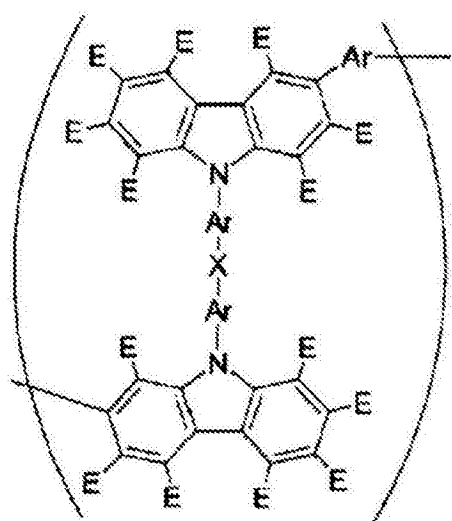


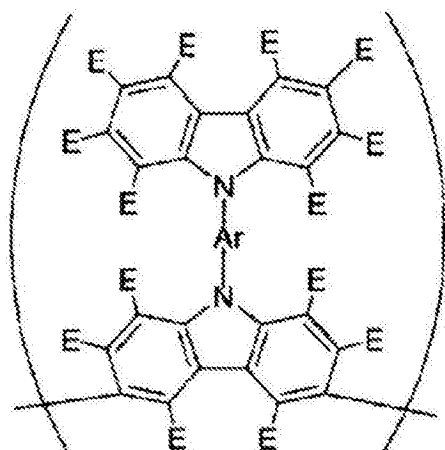
(38a)



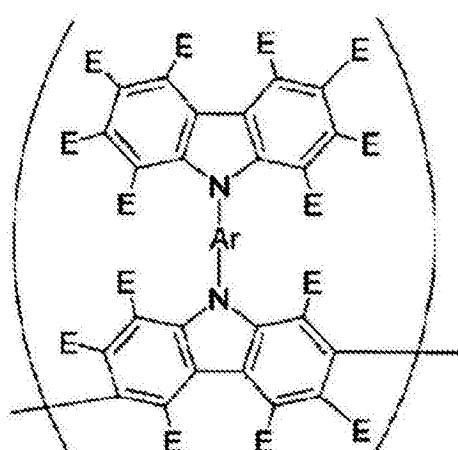
(39a)



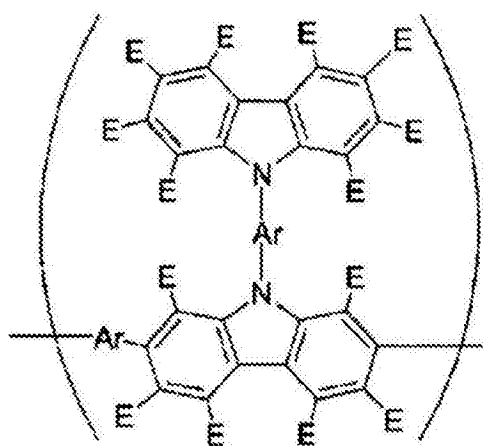




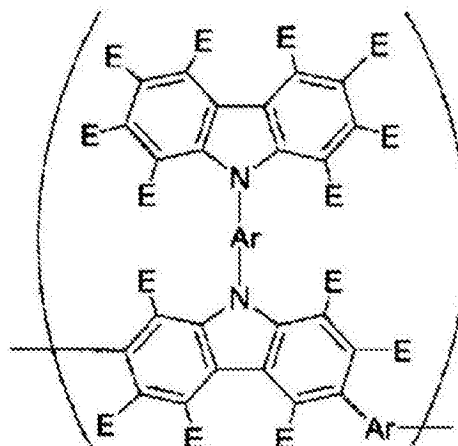
(50a)



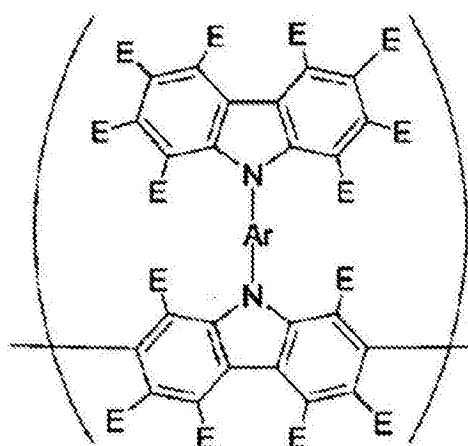
(51a)



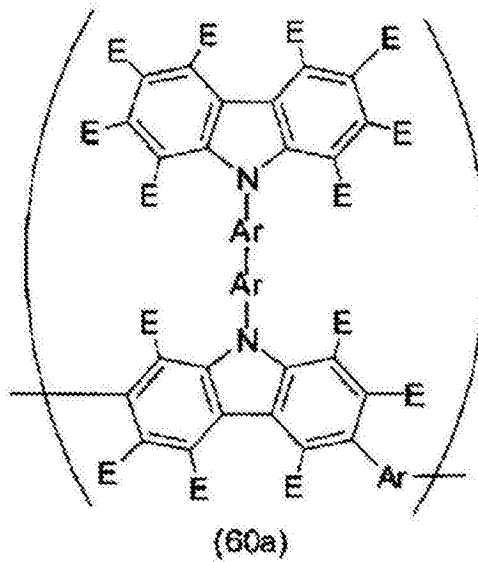
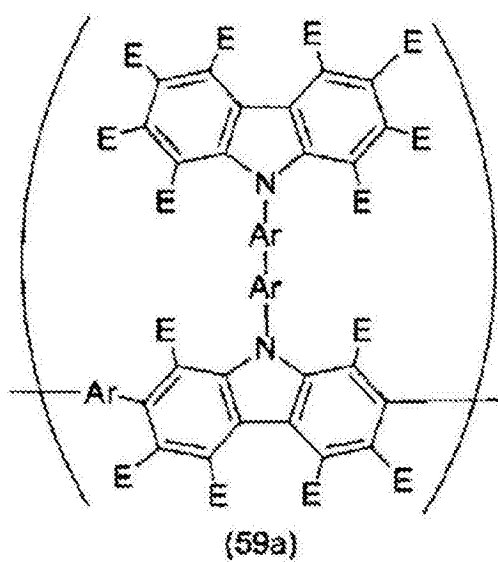
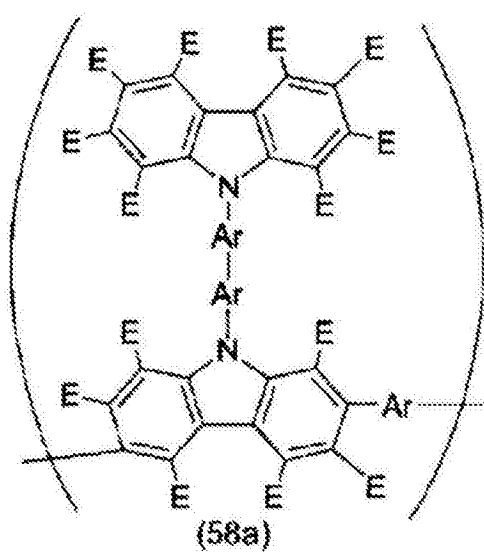
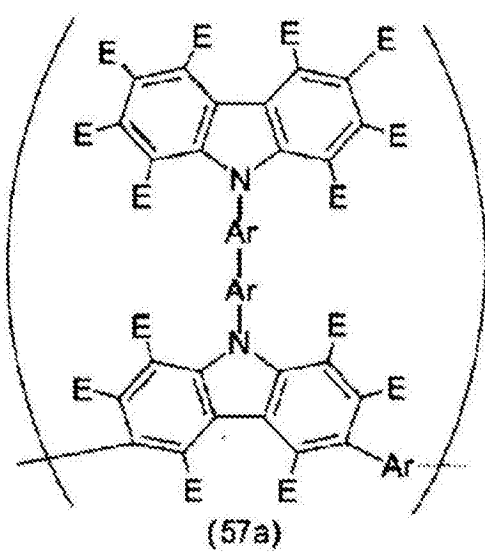
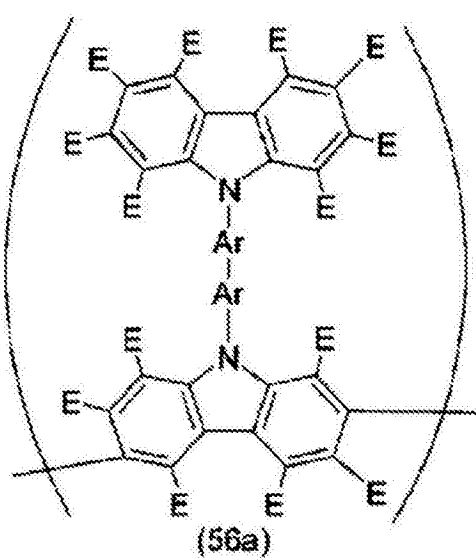
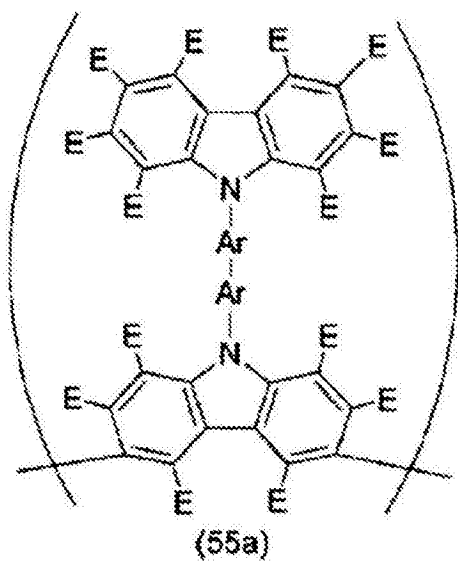
(52a)

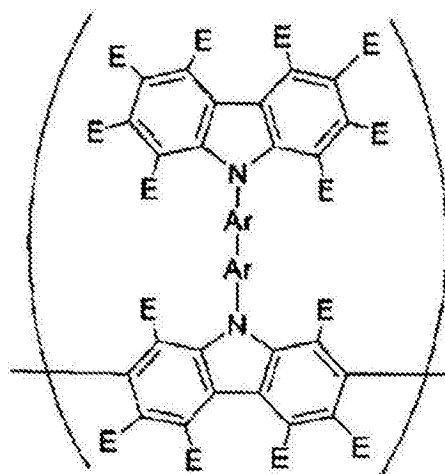


(53a)

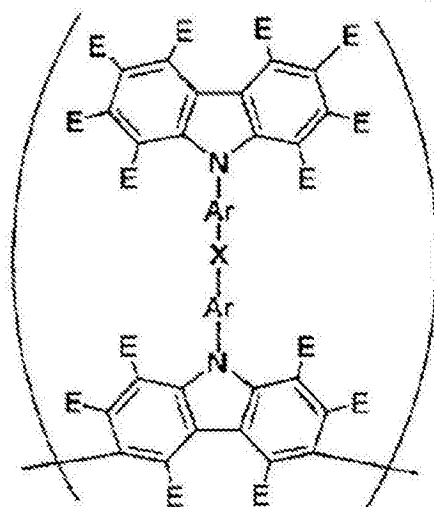


(54a)

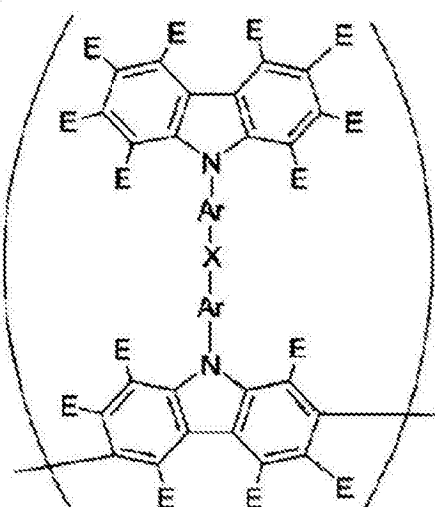




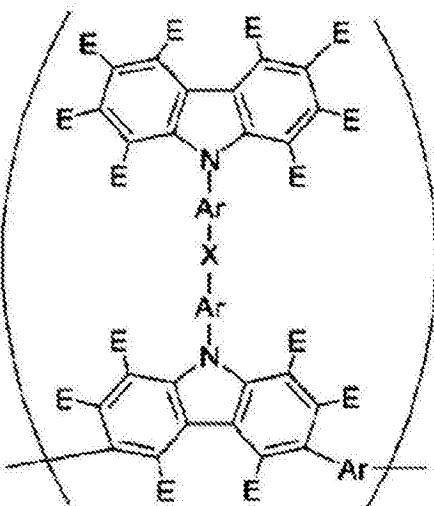
(61a)



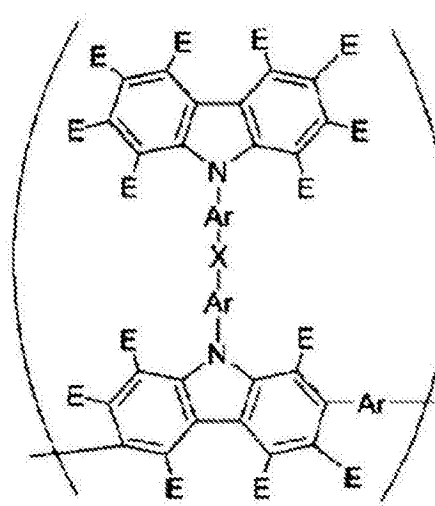
(62a)



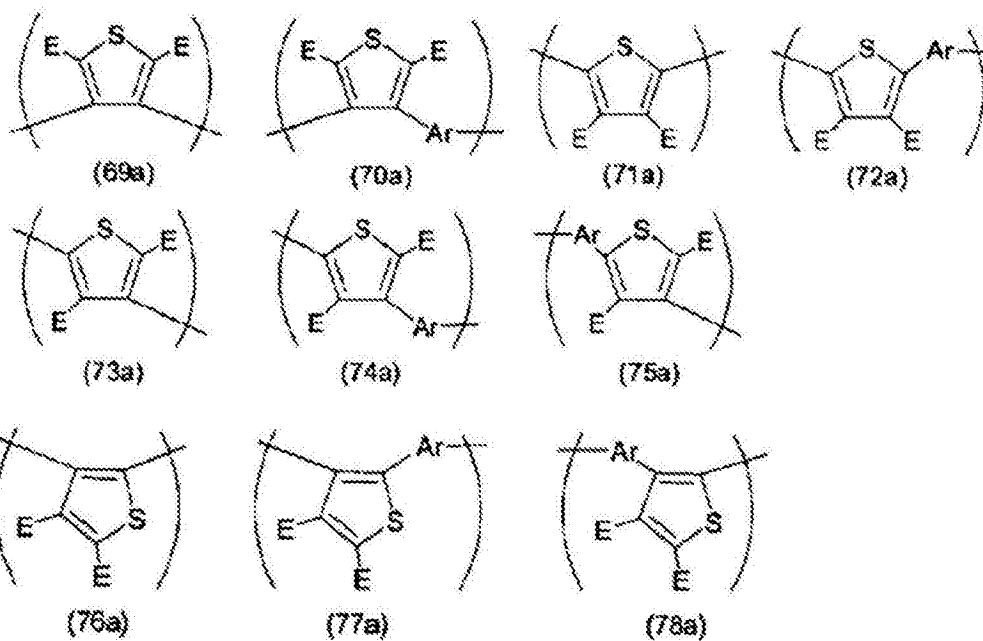
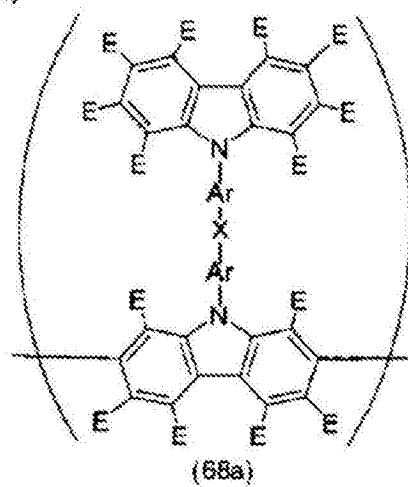
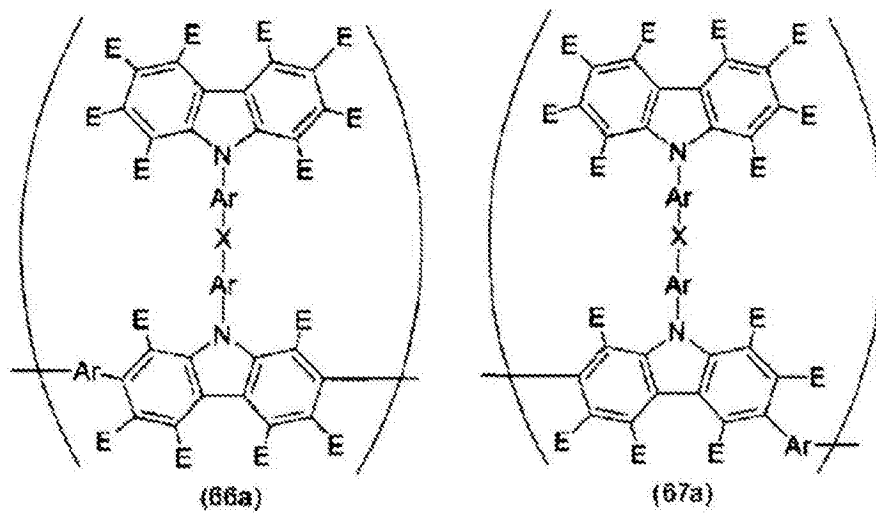
(63a)

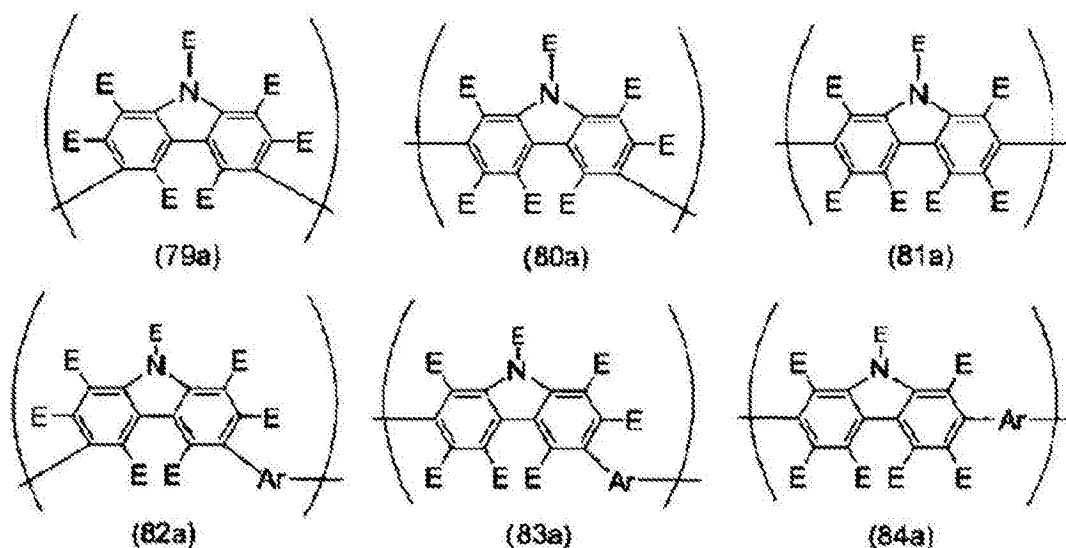


(64a)

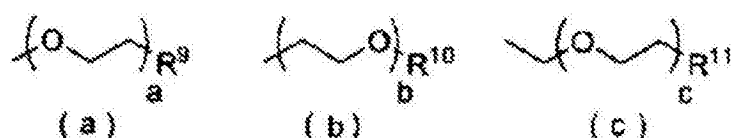


(65a)





式(1a)~(84a)中,E分别独立地表示 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 和下述式(a)~(c)中的任一个,



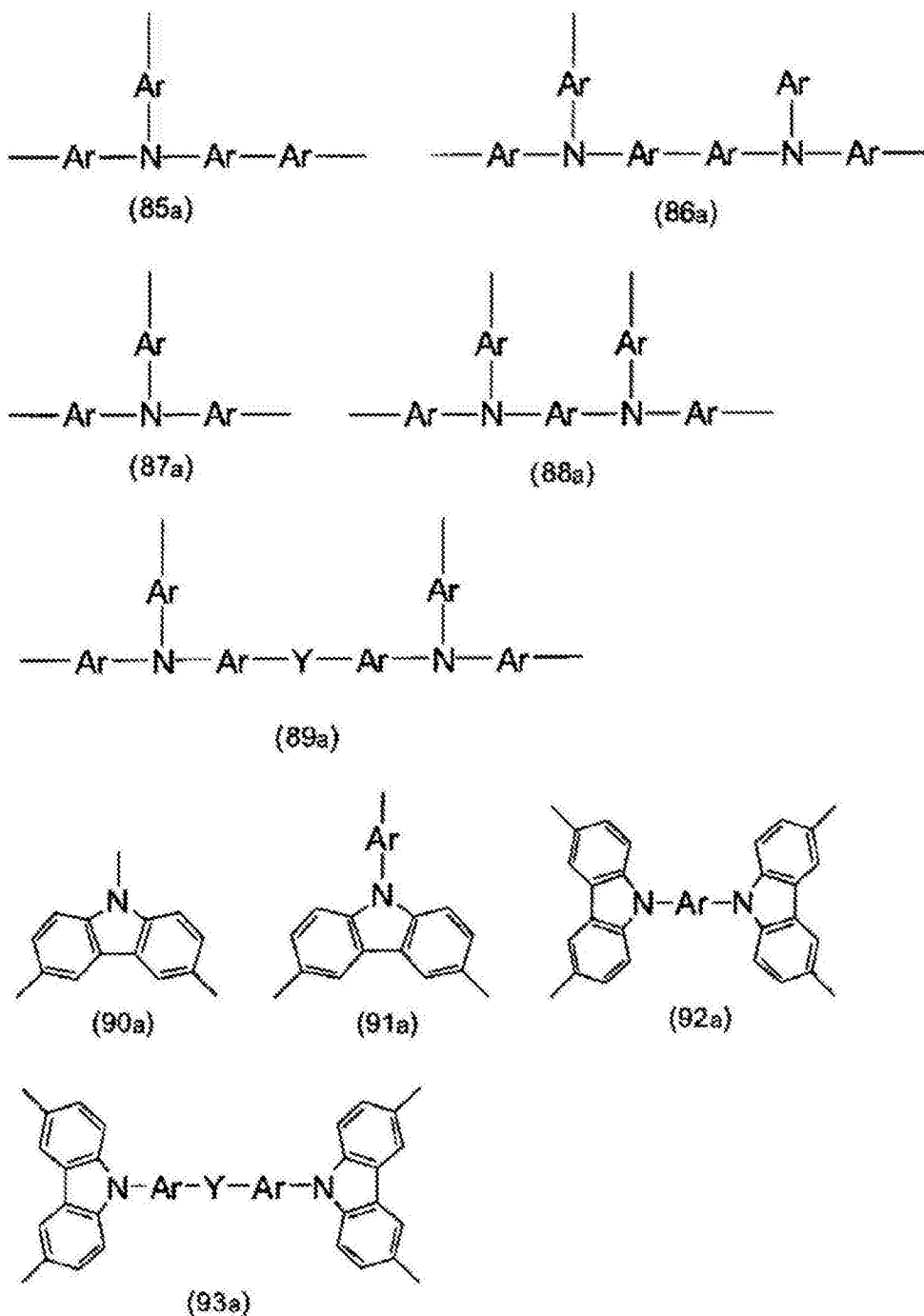
其中, $R^1 \sim R^{11}$ 表示氢原子、碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基或碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基,a、b和c表示1以上的整数,这里,芳基是指由芳香族烃脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,

Ar分别独立地表示碳原子数为2~30个的亚芳基或杂亚芳基,或者表示碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基,亚芳基是指由芳香族烃脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂亚芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,此外,芳基是指由芳香族烃脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,

X和Z分别独立地为二价的连接基团,x表示0~2的整数,

Y为三价的连接基团。

11.根据权利要求1所述的组合物,其中,具有空穴传输性的重复单元包含选自由下述的式(85a)~(93a)组成的组中的至少1种,

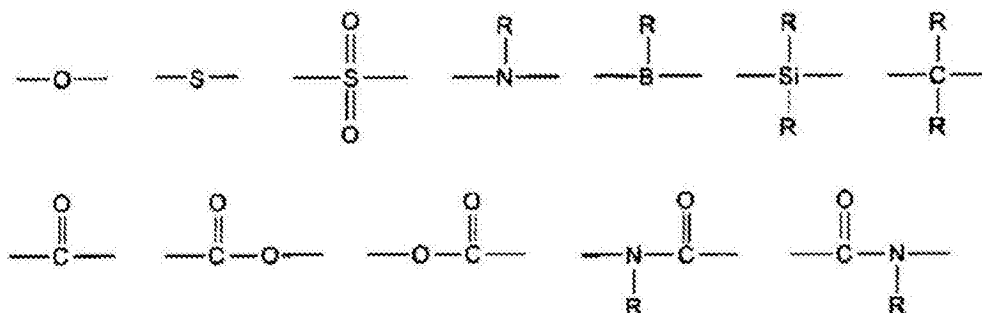


式 (85a) ~ (93a) 中, Ar 分别独立地表示碳原子数为 2~30 个的亚芳基或杂亚芳基, 或者表示碳原子数为 2~30 个的芳基或杂芳基,

Y 表示二价的连接基团,

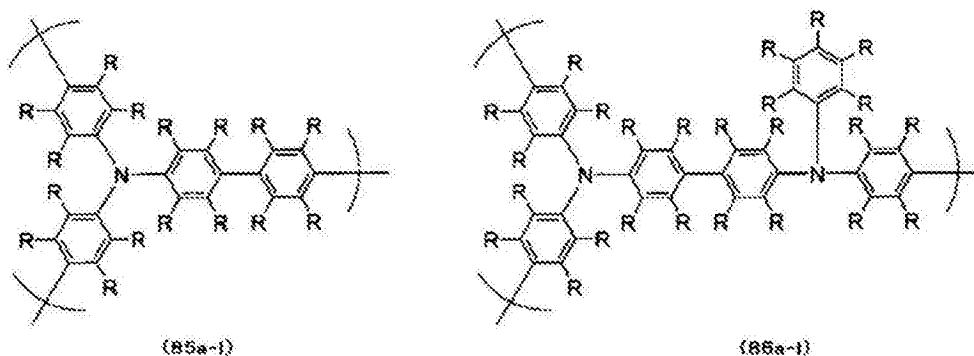
式 (85a) ~ (93a) 所示的单元具有或不具有取代基。

12. 根据权利要求 9 或 11 所述的组合物, 其中, 所述式 (89a) 和 (93a) 中的 Y 选自以下的式子所示的二价的连接基团群,



式中,R分别独立地表示氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基。

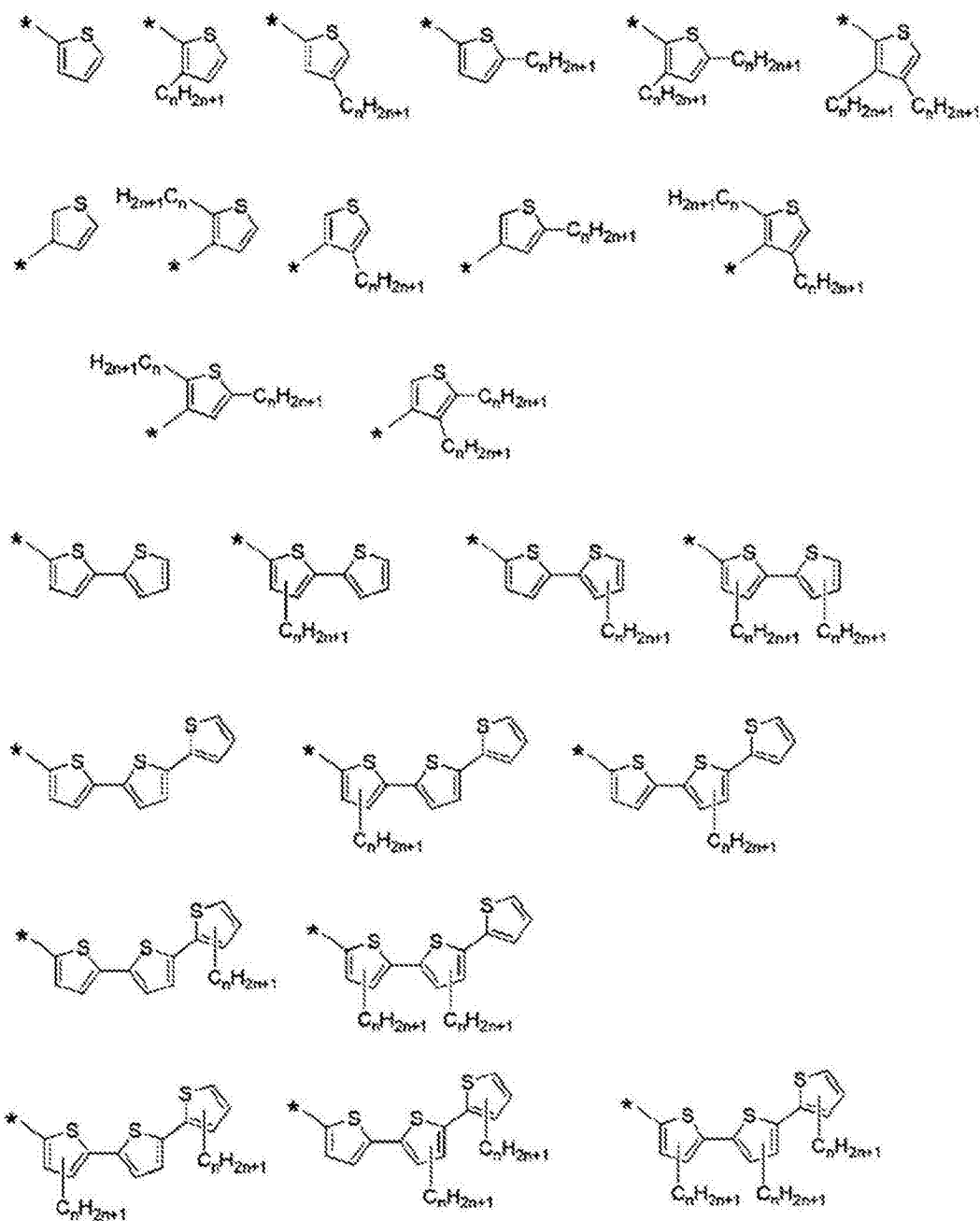
13. 根据权利要求1所述的组合物,其中,具有空穴传输性的重复单元包含选自由下述的式(85a-1)和(86a-1)组成的组中的至少1种,

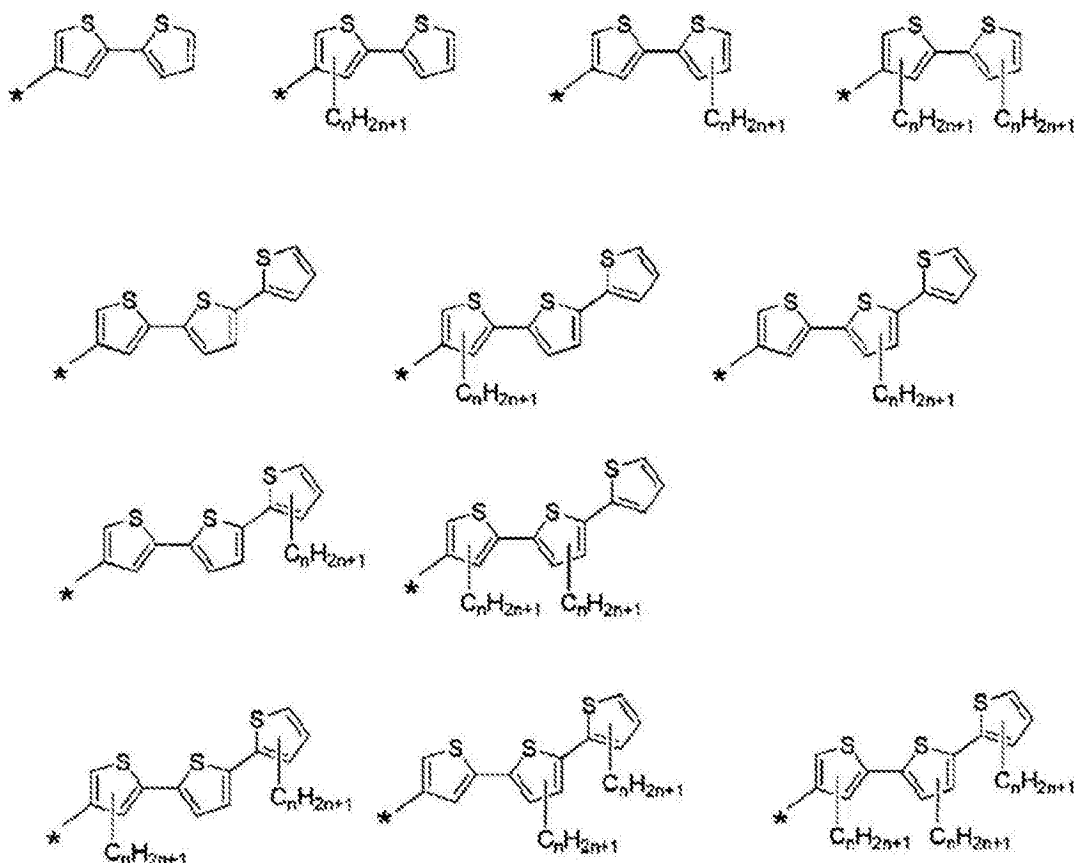


式(85a-1)或(86a-1)中,R分别独立地表示氢原子、卤素原子或一价的有机基团。

14. 根据权利要求9或11所述的组合物,其中,式(85a)~(89a)和(91a)~(93a)中的Ar为具有或不具有取代基的苯环。

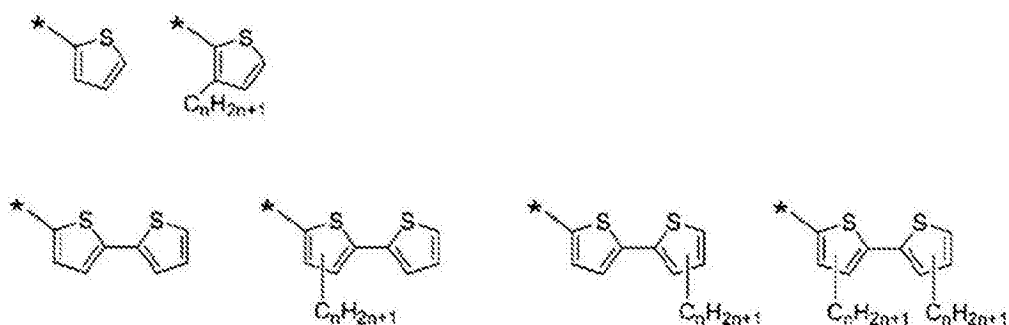
15. 根据权利要求1所述的组合物,其中,聚合物或低聚物(A)具有选自下述噻吩基群的至少1种结构,





式中, n 为 1~22 的整数。

16. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中, 聚合物或低聚物 (A) 具有选自下述噻吩基群的至少 1 种结构,



式中, n 为 1~22 的整数。

17. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中, 聚合物或低聚物 (A) 的重均分子量为 2,000~900,000。

18. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中, 聚合物或低聚物 (A) 的重均分子量为 3,000~800,000。

19. 根据权利要求 6 所述的组合物, 其中, 鎓盐包含选自由 H^+ 、碳正离子、铵离子、苯胺离子、吡啶鎓离子、咪唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、喹啉鎓离子、亚胺离子、氨离子、氧鎓离子、吡喃鎓离子、苯并吡喃鎓离子、咕吨鎓离子、碘鎓离子、铈离子、磷鎓离子、环庚三烯鎓离子和具有过渡金属的阳离子组成的组中的至少 1 种阳离子以及选自由卤素离子、 OH^- 、 ClO_4^- 、磺酸离子类、硫酸离子类、碳酸离子类、磷酸离子类、氟磷酸离子类、氟代烷基氟磷酸离子类、氟代烷烃磺酰基甲烷离子类、氟代烷烃磺酰基酰亚胺离子类、硼酸离子类、氟锑酸离子类、氟

代硼酸离子类、 AlCl_4^- 和 BiF_6^- 组成的组中的至少1种阴离子。

20. 根据权利要求6所述的组合物,其中,镧盐包含选自由铵离子、苯胺离子、碘镧离子和铈离子组成的组中的至少1种阳离子。

21. 根据权利要求6所述的组合物,其中,镧盐包含选自由硼酸离子类和氟锑酸离子类组成的组中的至少1种阴离子。

22. 根据权利要求6所述的组合物,其中,镧盐包含硼酸离子类。

23. 一种空穴传输材料组合物,其含有权利要求1~22中的任一项所述的组合物。

24. 一种油墨组合物,其含有权利要求1~22中的任一项所述的组合物。

25. 一种有机层(I),其是通过涂布权利要求1~22中的任一项所述的组合物、权利要求23所述的空穴传输材料组合物或权利要求24所述的油墨组合物而形成的。

26. 一种改变权利要求25所述的有机层(I)的溶解度的方法,其具有对前述有机层(I)施加热、光或热和光两者的工序。

27. 一种有机层(II),所述有机层(II)具有与权利要求25所述的有机层(I)不同的溶解度,其是通过对前述有机层(I)施加热、光或热和光两者而获得的。

28. 一种有机电子元件,其至少具有2个电极和位于前述电极之间的权利要求27所述的有机层(II)。

29. 一种有机电致发光元件,其具有阳极、权利要求27所述的有机层(II)、发光层和阴极。

30. 一种显示元件,其使用了权利要求29所述的有机电致发光元件。

31. 一种照明装置,其使用了权利要求29所述的有机电致发光元件。

32. 一种有机光电转换元件,其具有阳极、权利要求27所述的有机层(II)、光电转换层和阴极。

溶解度发生改变的组合物、空穴传输材料组合物和使用了它们的有机电子元件

[0001] 本发明是申请号为2012800469884(国际申请号PCT/JP2012/074687)、申请日为2012年9月26日、发明名称为“溶解度发生改变的组合物、空穴传输材料组合物和使用了它们的有机电子元件”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明的实施方式涉及溶解度发生改变的组合物、空穴传输材料组合物和油墨组合物。此外,本发明的其它实施方式涉及使用了溶解度发生改变的组合物、空穴传输材料组合物或油墨组合物的有机层和有机层的形成方法。此外,本发明的其它实施方式涉及具有有机层的有机电子元件、有机电致发光元件(以下也称为有机EL元件。)和有机光电转换元件。进而,本发明的其它实施方式涉及使用了有机EL元件的显示元件和照明装置。

背景技术

[0003] 有机电子元件为使用有机物进行电气动作的元件。有机电子元件希望可以发挥节能、价格低廉和柔软性高的优点,作为替代以往的以硅为主体的无机半导体的技术受到关注。

[0004] 有机电子元件中,有机EL元件代替例如白炽灯或充气灯用于大面积固体光源的用途受到关注。此外,也作为替代平板显示器(FPD)领域中的液晶显示器(LCD)的最有力的自发光显示器受到关注,正在进行产品化。

[0005] 有机EL元件根据所使用的有机材料大致分为低分子型有机EL元件和高分子型有机EL元件2类。作为有机材料,低分子型有机EL元件中使用低分子材料,高分子型有机EL元件中使用高分子材料。与主要在真空系统中进行成膜的低分子型有机EL元件相比,高分子型有机EL元件能够利用印刷或喷墨等简易地成膜。因此,高分子型有机EL元件作为今后的大画面有机EL显示器中不可或缺的元素受到期待。

[0006] 迄今为止,对低分子型有机EL元件和高分子型有机EL元件均大力进行着研究,但发光效率、元件寿命等元件特性的改善仍然是课题。作为解决该课题的一个手段,正在进行构成有机EL元件的有机层的多层化。

[0007] 低分子型有机EL元件通常利用蒸镀法进行成膜,因此通过依次改变蒸镀中使用的化合物可以轻易地实现多层化。另一方面,高分子型有机EL元件的多层化伴有困难。其原因在于,高分子型有机EL元件由于通过印刷或喷墨等湿式工艺进行成膜,在先形成的下层会在形成上层时溶解。为了将高分子型有机EL元件多层化,期待已经成膜的下层在上层成膜时不发生改变这样的方法。

[0008] 为了实现多层化,对于利用彼此的溶解度差异大的化合物进行了研究。作为其典型例子,可以列举具有如下2层结构的元件:使用水分散液成膜的由聚噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)构成的空穴注入层,和使用甲苯等芳香族系有机溶剂成膜的发光层。此时,由PEDOT:PSS形成的空穴注入层不溶于芳香族系有机溶剂,因此能够制作2层结构。

[0009] 但是,该元件难以去除水,水成为使有机EL元件的特性劣化的原因。此外,为了去除水而进行高温干燥和/或长时间干燥,因此使用树脂基材制作有机EL元件困难。此外,对于为了去除水而需要减压条件等工艺产生较大制约。

[0010] 作为实现多层化的其它方法,对利用化合物的反应也进行了研究(参照例如非专利文献1、专利文献1或专利文献2)。这些文献中公开了使导入到化合物中的聚合性取代基反应从而进行多层化的方法。例如利用甲硅烷基(silyl group)、苯乙烯基、氧杂环丁烷基或丙烯酰基等的聚合反应的多层化,利用三氟乙基醚基或苯并环丁烯基等的二聚化的多层化。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2004-199935号公报

[0014] 专利文献2:国际公开第2005/053056号

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献1:Carlos A.Zuniga,Stephen Barlow,and Seth R.Marder著、“Approaches to Solution-Processed Multilayer Organic Light-Emitting Diodes Based on Cross-Linking”、Chem.Mater.,2011,23(3),pp 658-681

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 但是,上述方法在制作有机EL元件时,必须在用于形成有机层的化合物中导入上述的聚合性取代基。

[0019] 在所有的通过涂布形成相邻的2个有机层的有机电子元件中,均需要对多层化有效的方法,例如,在通过涂布形成相邻的2个有机层(例如缓冲层和光电转换层)的有机光电转换元件中也期待这一方法。

[0020] 因此,本发明的实施方式的目的在于,提供能够通过涂布法进行有机层的多层化的组合物、空穴传输材料组合物和油墨组合物。此外,本发明的其它实施方式的目的在于,提供能够通过涂布法进行多层化的有机层和有机层的形成方法。此外,本发明的其它实施方式的目的在于,提供具有通过涂布法成膜的有机层的有机电子元件、有机EL元件和有机光电转换元件。进而,本发明的其它实施方式的目的在于,提供使用了具有通过涂布法成膜的有机层的有机EL元件的显示元件和照明装置。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过对使用包含聚合物或低聚物和引发剂的组合物形成的薄膜施加热和/或光,薄膜相对于溶剂的溶解度发生改变,从而完成了本发明,其中,所述聚合物或低聚物包含具有空穴传输性的重复单元且具有噻吩基。

[0023] 即,本发明的实施方式涉及一种组合物,其含有聚合物或低聚物(A)和引发剂(B),通过施加热、光或热和光两者,溶解度发生改变,所述聚合物或低聚物(A)包含具有空穴传输性的重复单元且包含具有或不具有取代基的噻吩基;此外,本发明的实施方式涉及含有前述组合物的空穴传输材料组合物和油墨组合物。

[0024] 此外,本发明的其它实施方式涉及:通过涂布溶解度发生改变的组合物、空穴传输

材料组合物或油墨组合物而形成的有机层(I);改变前述有机层(I)的溶解度的方法,其包含对前述有机层(I)施加热、光或热和光两者的工序;以及通过对前述有机层(I)施加热、光或热和光两者而获得的有机层(II)。

[0025] 此外,本发明的其它实施方式涉及具有有机层(II)的有机电子元件、有机电致发光元件和有机光电转换元件。

[0026] 进而,本发明的其它实施方式涉及使用了有机电致发光元件的显示元件和照明装置。

[0027] 上述实施方式的例子如下所示。

[0028] 作为上述溶解度发生改变的组合物的例子,可以列举:具有空穴传输性的重复单元包含选自由包含芳香族胺结构的重复单元和包含唑结构的重复单元组成的组中的至少1种重复单元的组合物;聚合物或低聚物(A)具有选自由后述的式(Ia)所示的结构和式(Ib)所示的结构组成的组中的至少1种结构的组合物;聚合物或低聚物(A)的末端具有噻吩基的组合物;聚合物或低聚物(A)为具有枝化结构且具有3个以上末端的聚合物或低聚物、全部末端中的3个以上具有噻吩基的组合物;聚合物或低聚物(A)具有选自由后述的式(IIa)所示的结构、式(IIb)所示的结构、式(IIIa)所示的结构和式(IIIb)所示的结构组成的组中的至少1种结构的组合物;引发剂(B)为氧化剂的组合物;引发剂(B)为镧盐的组合物;聚合物或低聚物(A)的重均分子量为1000~1000000的组合物;或进而含有溶剂(C)的组合物。

[0029] 此外,作为上述有机电子元件的例子,可以列举具有至少2个电极和位于前述电极之间的有机层(II)的元件;作为有机电致发光元件的例子,可以列举具有阳极、有机层(II)、发光层和阴极的元件;进而,作为上述有机光电转换元件的例子,可以列举具有阳极、有机层(II)、光电转换层和阴极的元件。

[0030] 本申请公开与2011年9月26日提出申请的日本特愿2011-209610号记载的主题相关联,其公开的内容通过引用的方式援引于此。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明的实施方式,可以提供能够通过涂布法进行有机层的多层化的组合物、空穴传输材料组合物和油墨组合物。此外,根据本发明的其它实施方式,可以提供能够通过涂布法进行多层化的有机层和有机层的形成方法。此外,根据本发明的其它实施方式,可以提供具有通过涂布法成膜的有机层的有机电子元件、有机EL元件和有机光电转换元件。进而,根据本发明的其它实施方式,可以提供使用了具有通过涂布法成膜的有机层的有机EL元件的显示元件和照明装置。

附图说明

[0033] 图1为表示实施例5和比较例5中获得的元件的电流-电压特性的图。

[0034] 图2为表示实施例6和比较例6中获得的元件的亮度的经时改变的图。

具体实施方式

[0035] 以下说明本发明的实施方式。

[0036] [溶解度发生改变的组合物]

[0037] 本发明的实施方式的溶解度发生改变的组合物含有聚合物或低聚物(A)和引发剂(B),通过施加热、光或热和光两者,溶解度发生改变,所述聚合物或低聚物(A)包含具有空穴传输性的重复单元且包含具有或不具有取代基的噻吩基。必要时,溶解度发生改变的组合物还可以含有溶剂(C)。此外,溶解度发生改变的组合物可以含有聚合物或低聚物(A)、引发剂(B)或溶剂(C)各1种,此外,也可以各含有2种以上。

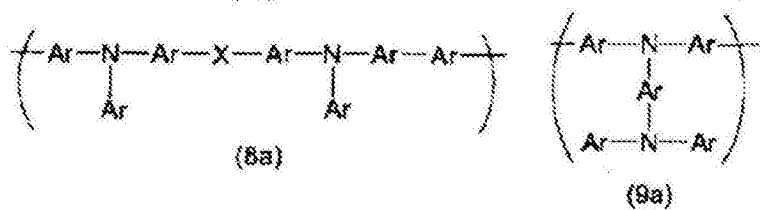
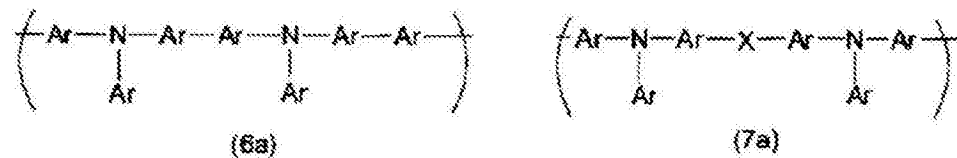
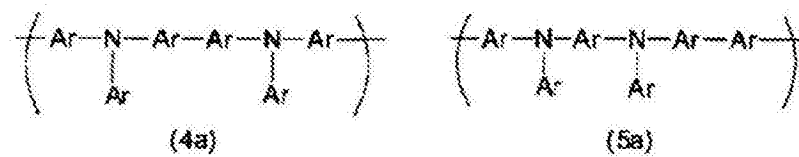
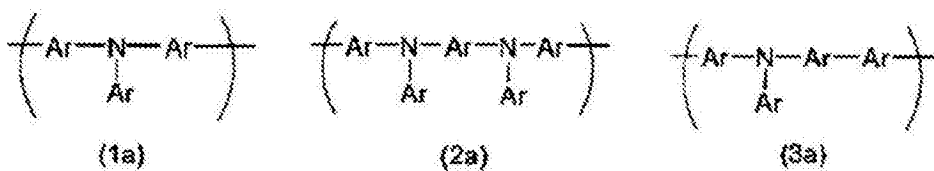
[0038] [聚合物或低聚物(A)]

[0039] 作为具有空穴传输性的重复单元,具有传输空穴的能力即可,可以列举例如包含芳香族胺结构的重复单元、包含咪唑结构的重复单元、包含噻吩结构的重复单元等。优选包含芳香族胺结构的重复单元和包含咪唑结构的重复单元。聚合物或低聚物(A)可具有2种以上的这些单元。此外,聚合物或低聚物(A)的分子中可具有枝化结构且末端为3个以上。枝化结构是指聚合物或低聚物链具有枝化部且从枝化部向着3个以上方向具有重复单元的结构。具有枝化结构且末端为3个以上的聚合物或低聚物(A)由主链和侧链构成。

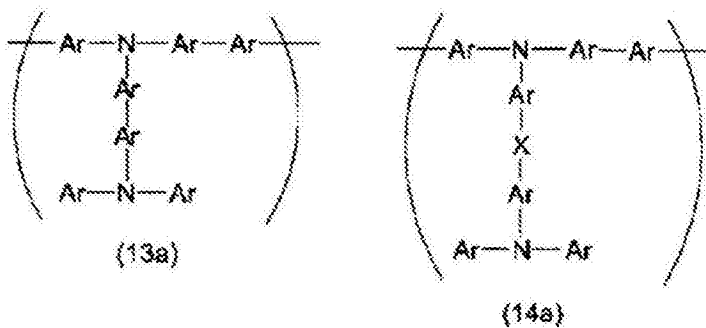
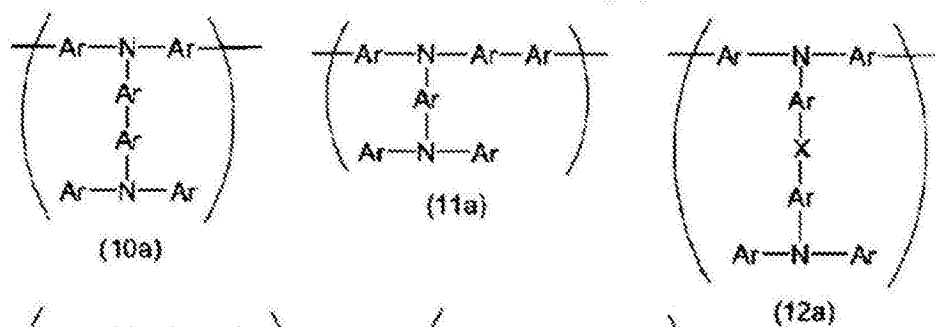
[0040] 以下列举作为具有空穴传输性的重复单元的例子式(1a)~(93a)。式(85a)~(93a)所示的重复单元具有枝化部。

[0041] <式(1a)~(84a)>

[0042] [化学式1]

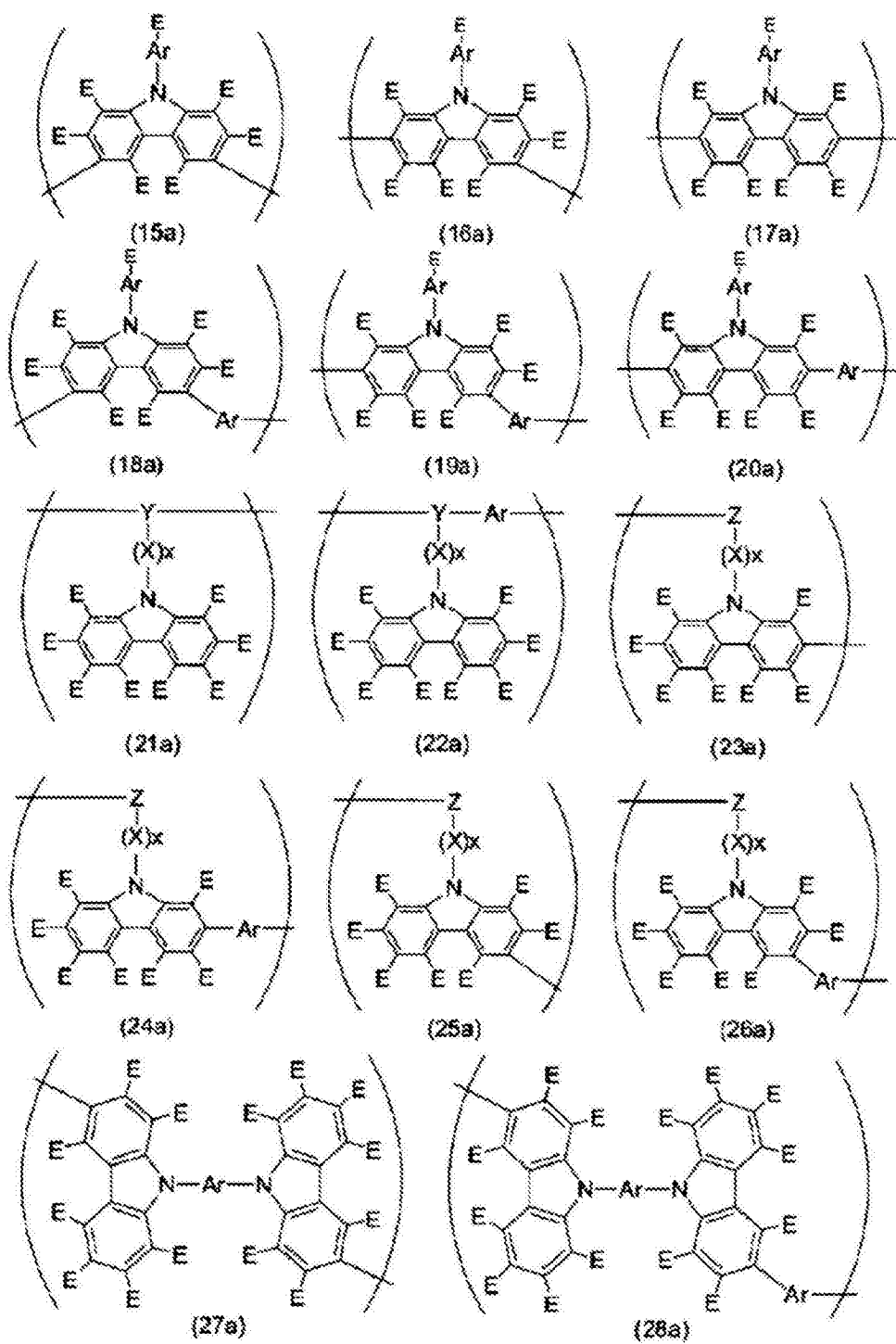


[0043]



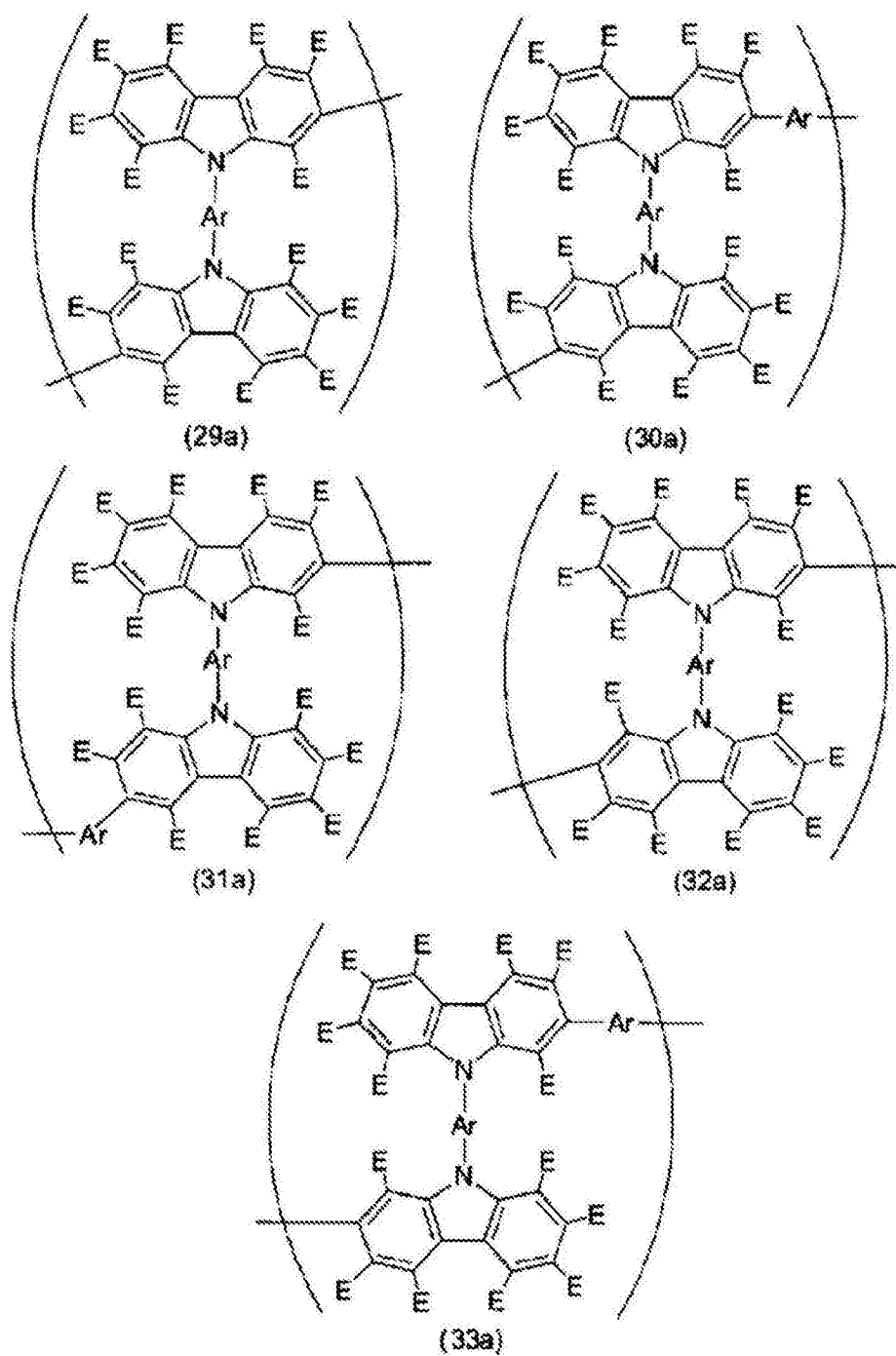
[0044] [化学式2]

[0045]

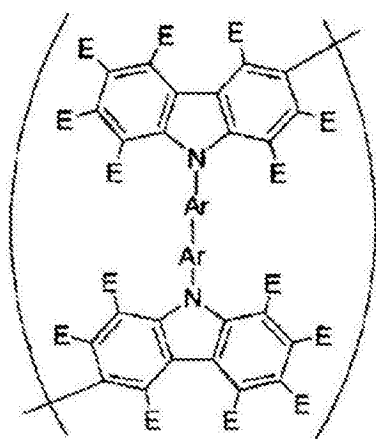


[0046] [化学式3]

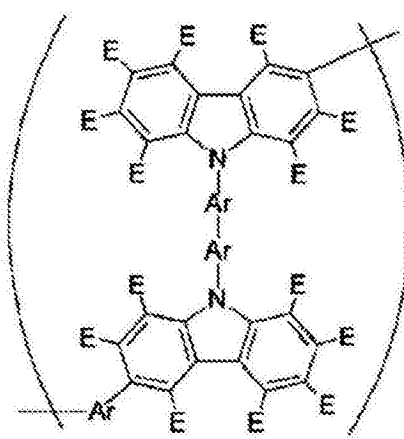
[0047]



[0048] [化学式4]

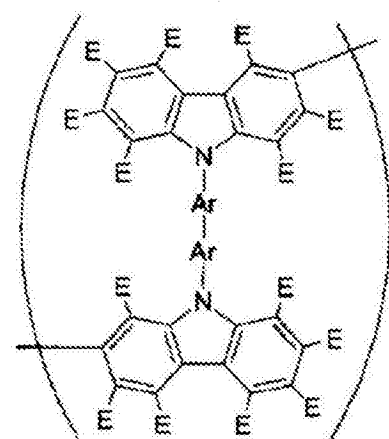


(34a)

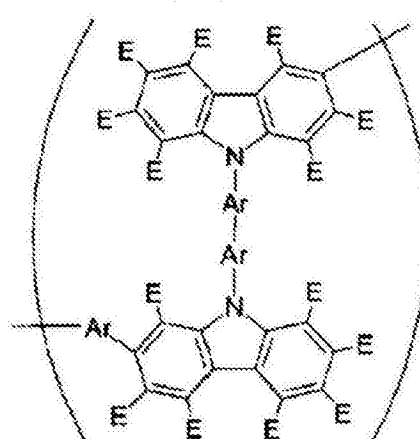


(35a)

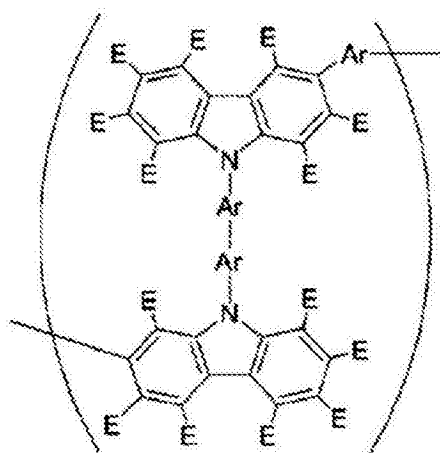
[0049]



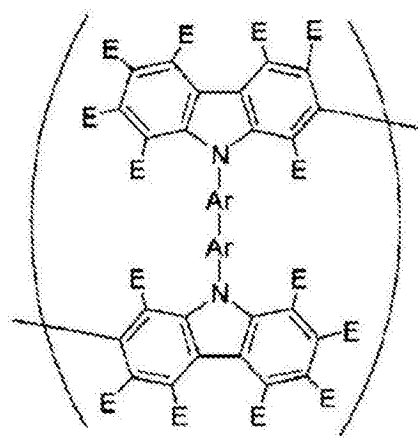
(36a)



(37a)

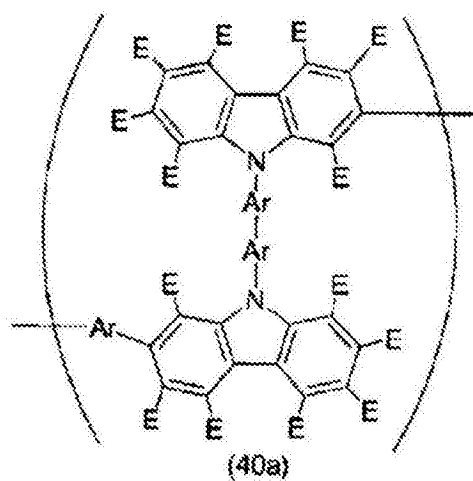


(38a)

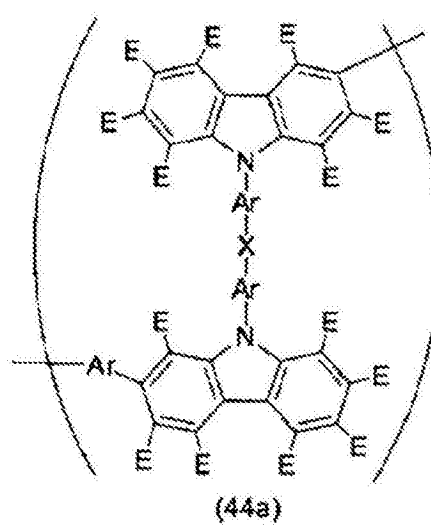
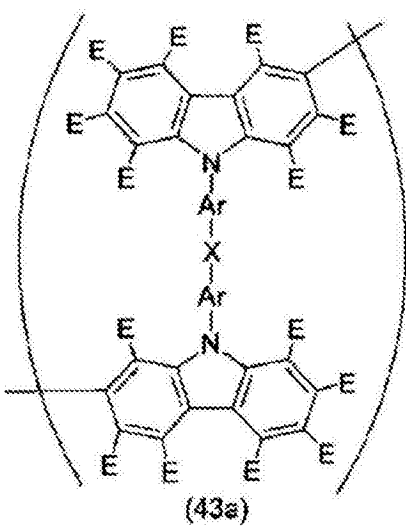
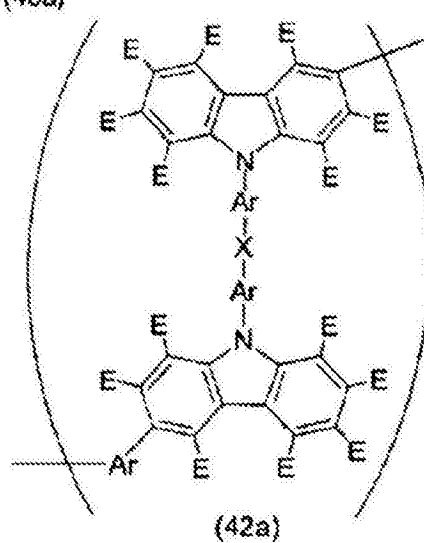
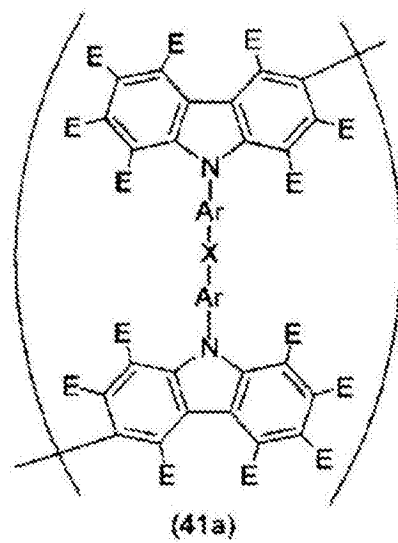


(39a)

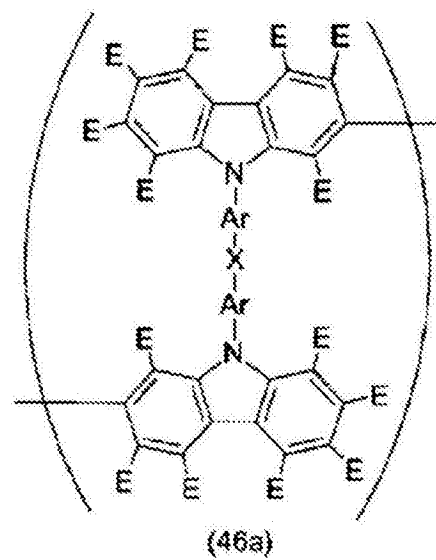
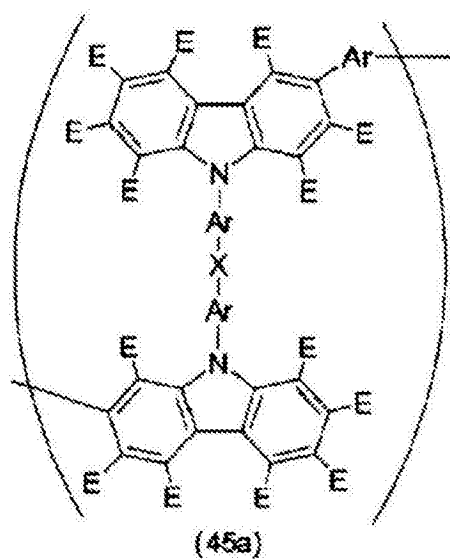
[0050] [化学式5]



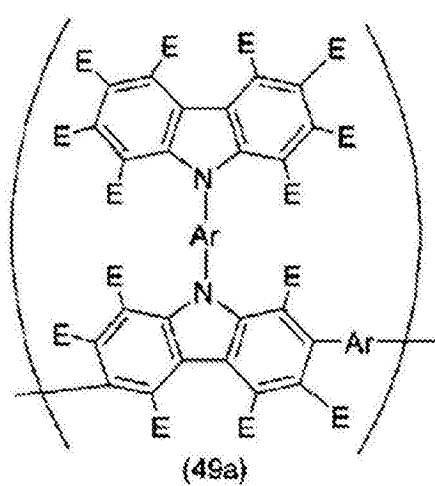
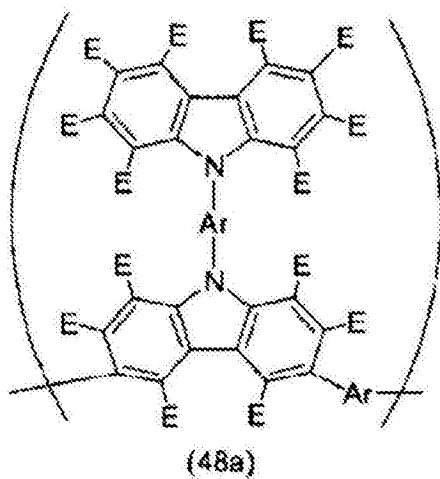
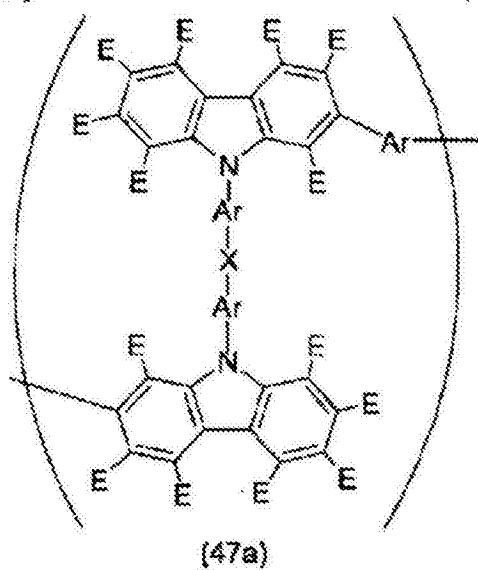
[0051]



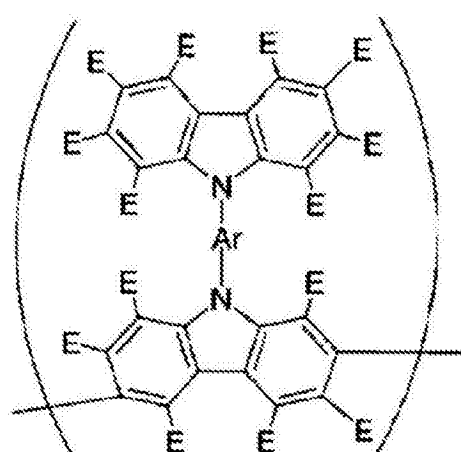
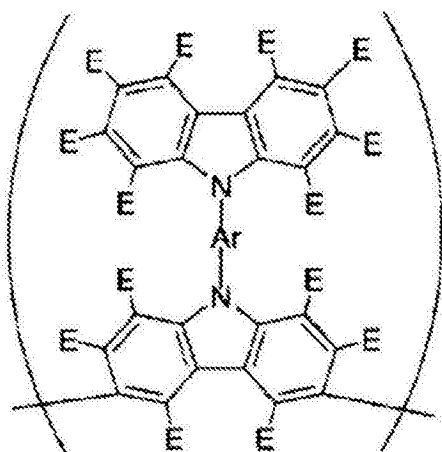
[0052] [化学式6]



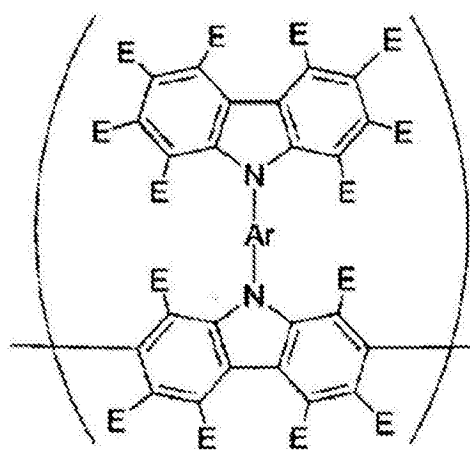
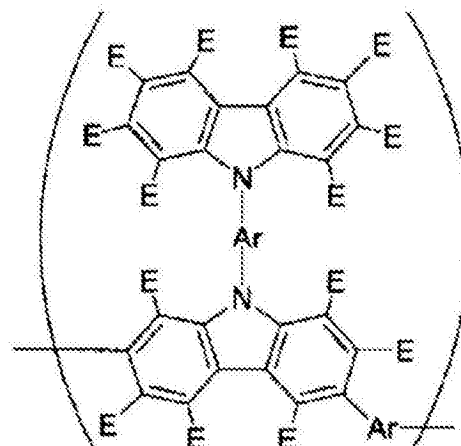
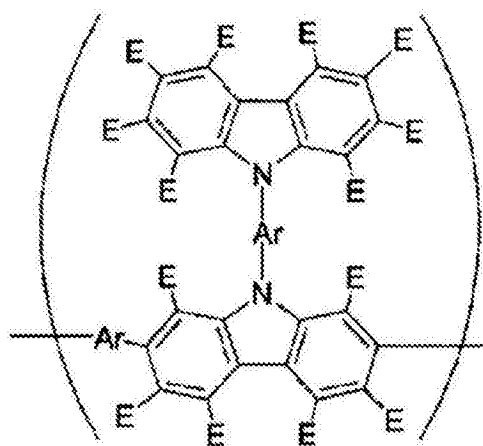
[0053]



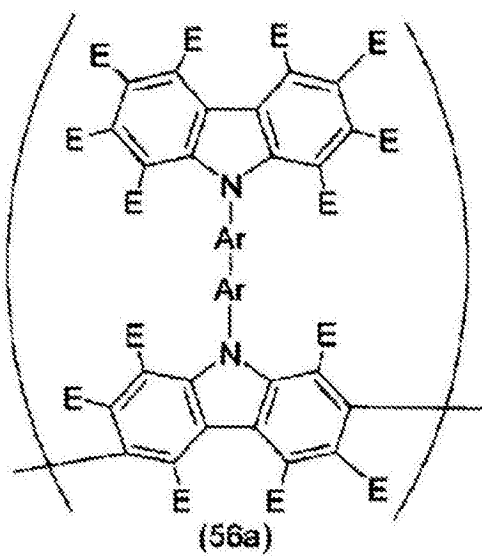
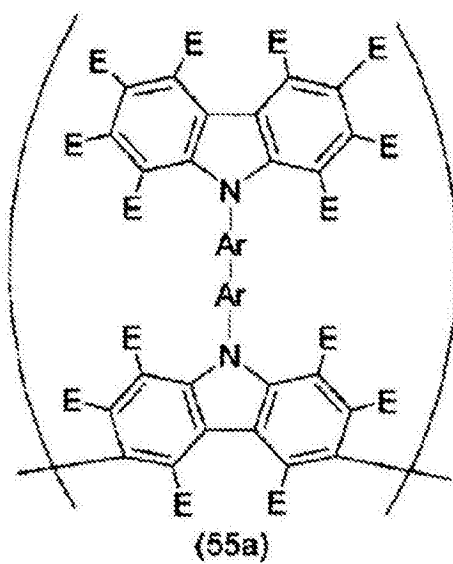
[0054] [化学式7]



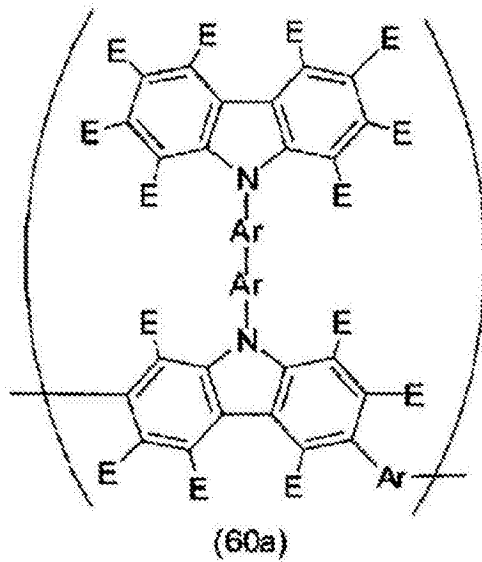
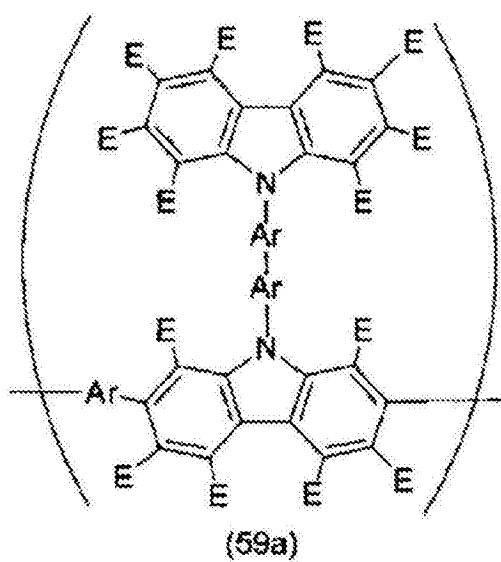
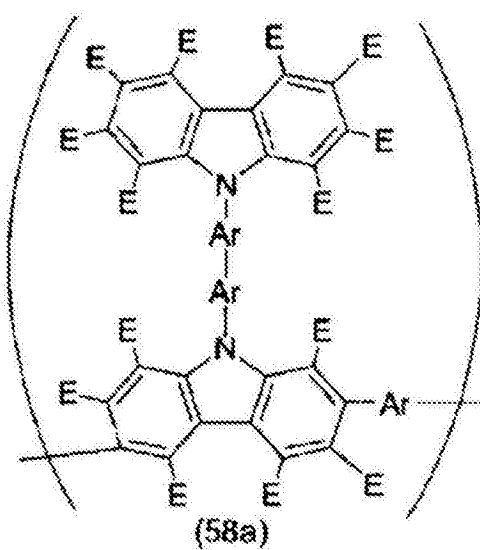
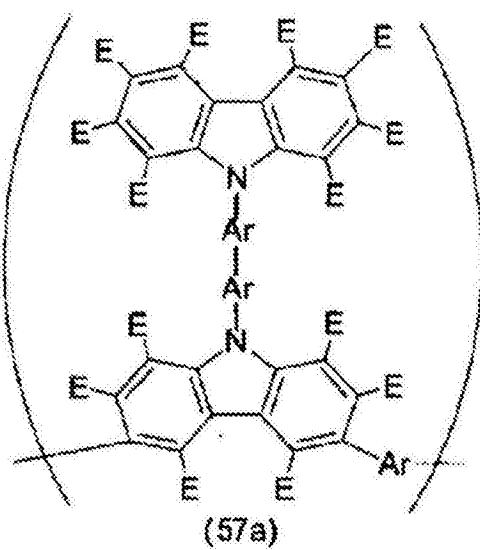
[0055]



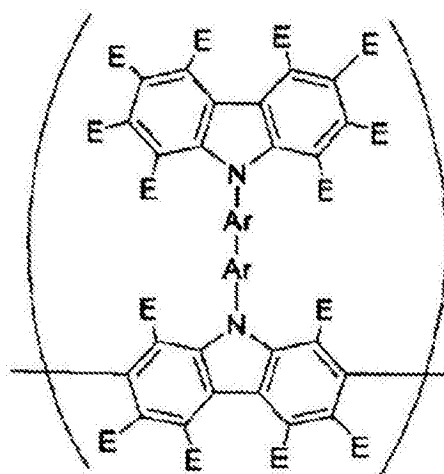
[0056] [化学式8]



[0057]

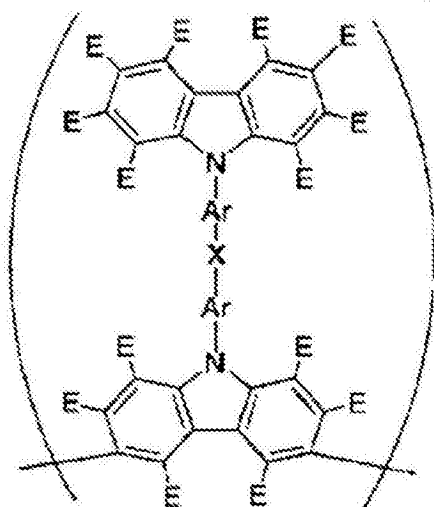


[0058] [化学式9]

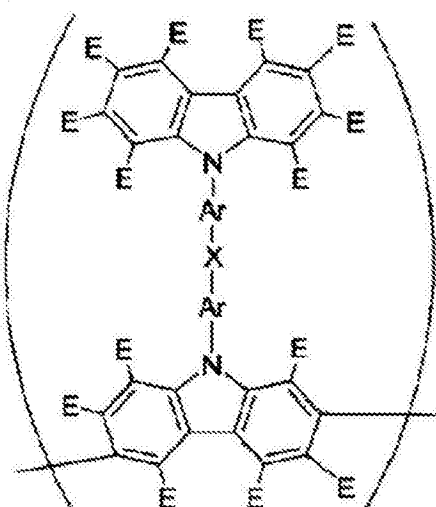


(61a)

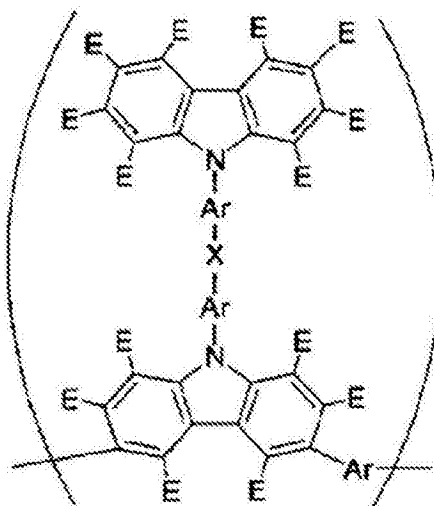
[0059]



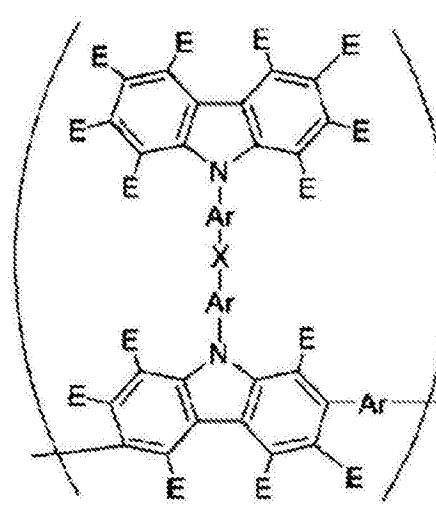
(62a)



(63a)

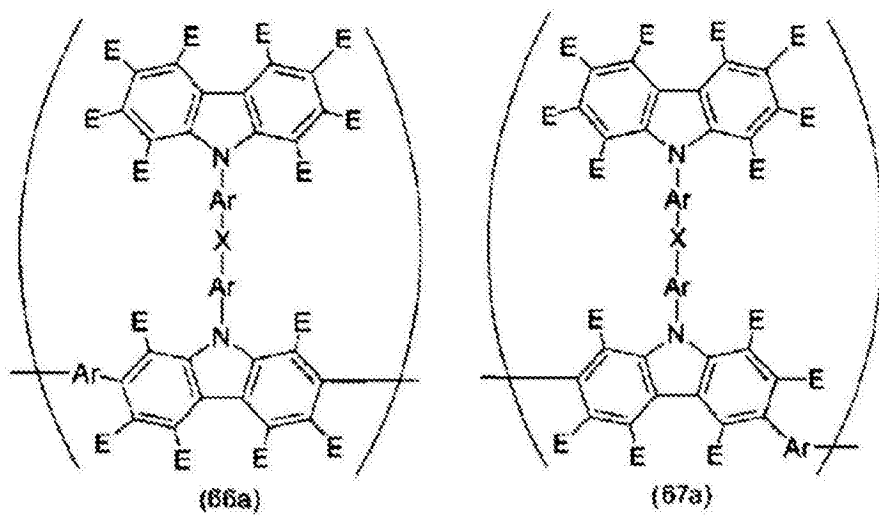


(64a)

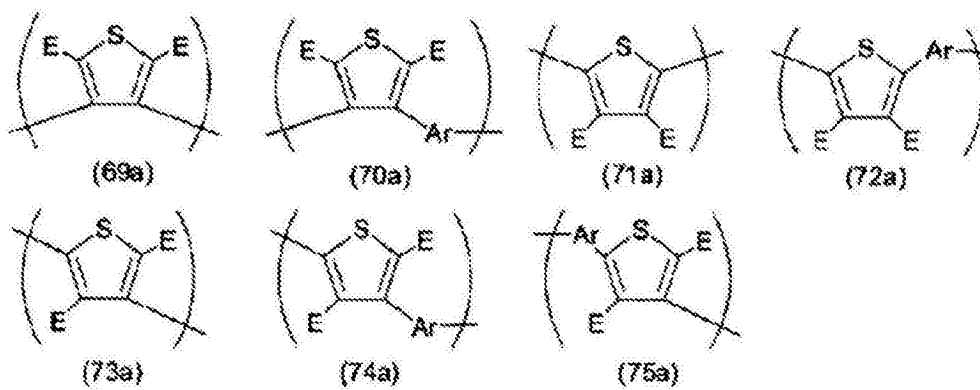
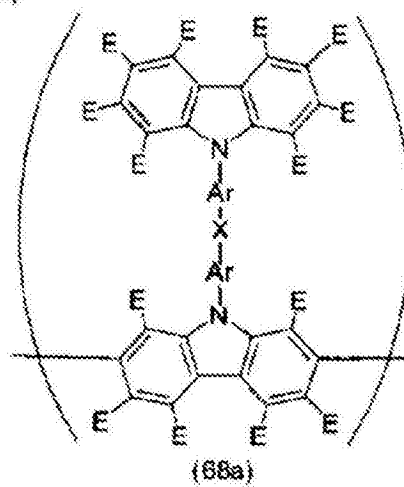


(65a)

[0060] [化学式10]

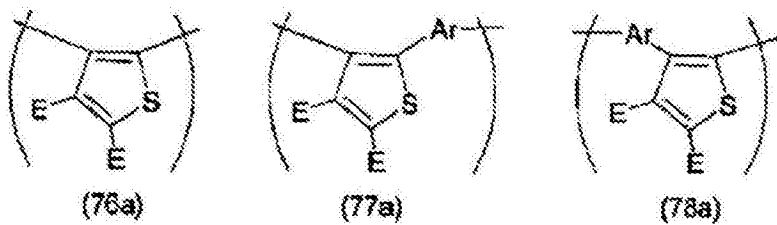


[0061]

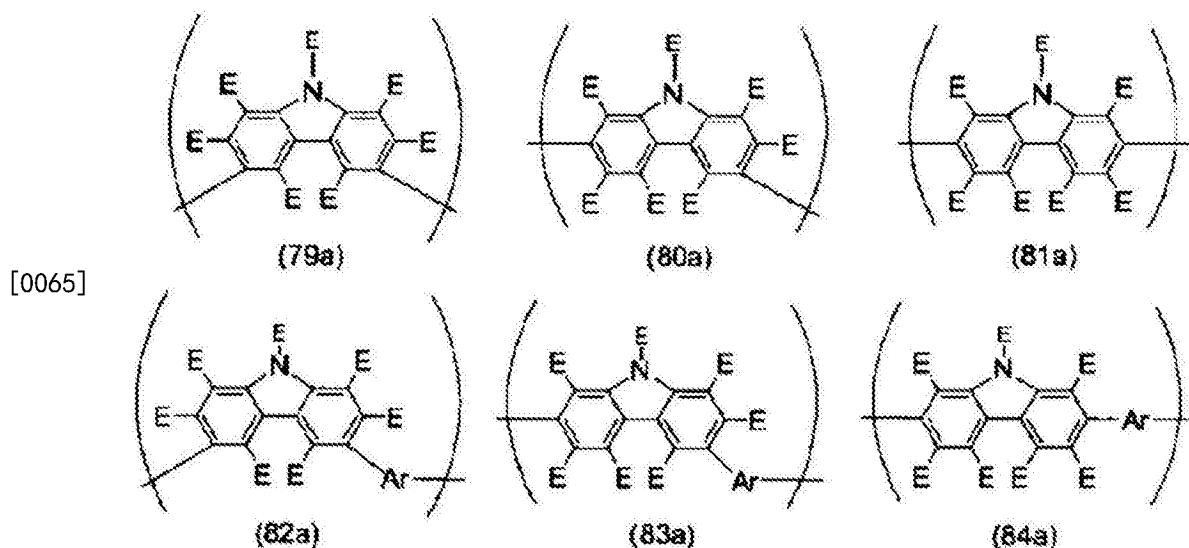


[0062] [化学式11]

[0063]

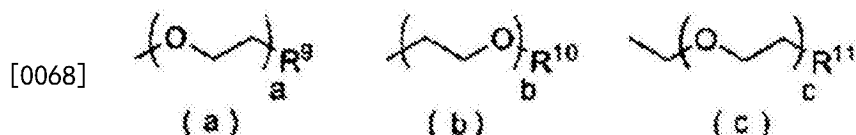


[0064] [化学式12]



[0066] 式(1a)~(84a)中,E分别独立地表示 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 和下述式(a)~(c)中的任意基团。

[0067] [化学式13]



[0069] (其中, $R^1 \sim R^{11}$ 表示氢原子、碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基或碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基,a、b和c表示1以上的整数。这里,芳基是指由芳香族烃脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基。)作为这里的取代基,可以列举例如烷基、烷氧基、烷基硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳基烷氧基、芳烷基硫基、芳基烯基、芳基炔基、羟基、羟基烷基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺基、酰胺基($-(NH)-COR$)、酰亚胺基($-N(COR)_2$)、羧基、取代羧基、氰基、一价杂环基等。此外,a、b和c优选表示1~4的整数。

[0070] 上述中,作为烷基,可以列举例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、3,7-二甲基辛基、环己基、环庚基、环辛基等。作为芳基,可以列举例如苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、并四苯基、茚基和菲基等。作为杂芳基,可以列举例如吡啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、菲咯啉基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、噁二唑基、噻二唑基、三唑基、苯并噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噻二唑基、苯并三唑基和苯并噻吩基等。予以说明,以下中作为烷基、以及芳基和杂芳基,可以使用与这些相同的例子。

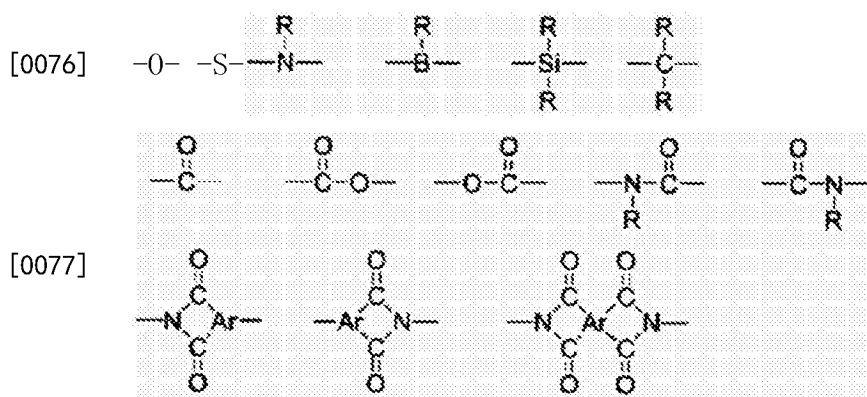
[0071] Ar分别独立地表示碳原子数为2~30个的亚芳基或杂亚芳基,或者表示碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基。亚芳基是指由芳香族烃脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂亚芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基。此外,芳基是指由芳香族烃脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去1个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基。作为这里的取代基,可以列举与上述E同样的基团。

[0072] 作为亚芳基,可以列举例如亚苯基、联苯二基、三联苯基二基、萘二基、蒽二基、并四苯二基、茚二基、菲二基等。作为杂亚芳基,可以列举例如吡啶二基、吡嗪二基、喹啉二基、异喹啉二基、吡啶二基、菲咯啉二基、呋喃二基、吡咯二基、噻吩二基、咪唑二基、噁唑二基、噻唑二基、三唑二基、苯并噁唑二基、苯并噻唑二基、苯并噻唑二基、苯并三唑二基、苯并噻吩二基等。予以说明,以下中作为亚芳基(芳烃二基)和杂亚芳基(杂芳烃二基),可以使用与这些相同的例子。

[0073] X和Z分别独立地为二价的连接基团,没有特别限制,优选从前述E中具有1个以上氢原子的基团再脱去1个氢原子而成的基团或下述连接基团群(A)中例示的基团。X表示0~2的整数。Y为三价的连接基团,没有特别限制,优选由前述E中具有2个以上氢原子的基团中再脱去2个氢原子而成的基团。

[0074] <连接基团群(A)>

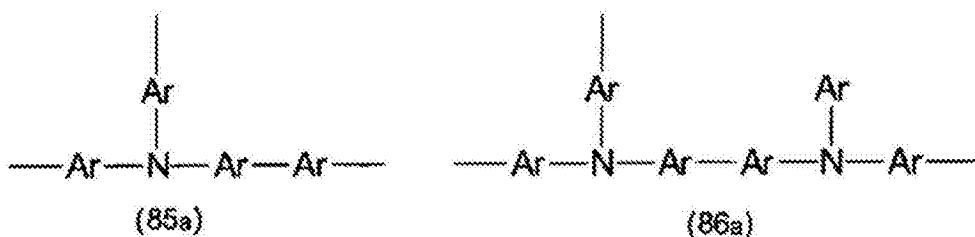
[0075] [化学式14]



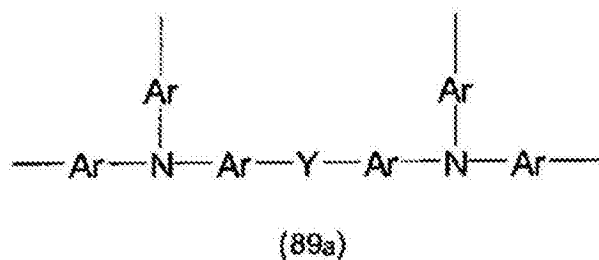
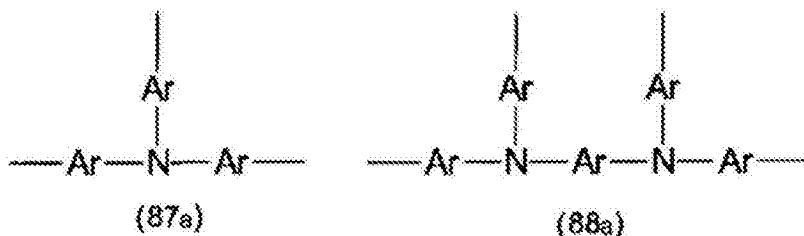
[0078] 式中,R分别独立地表示氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基。Ar表示三价或四价的连接基团,优选由碳原子数为2~30个的亚芳基或杂亚芳基再脱去1个或2个氢原子而成的原子团。

[0079] <式(85a)~(93a)>

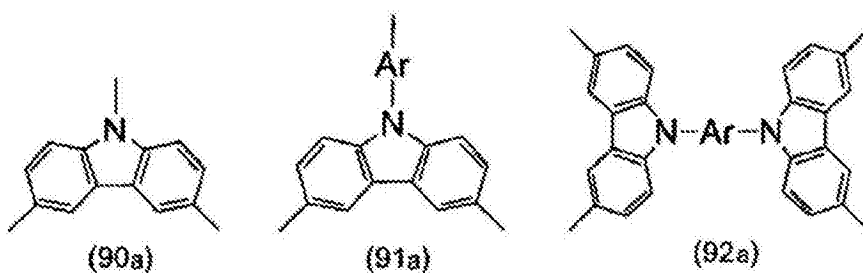
[0080] [化学式15]



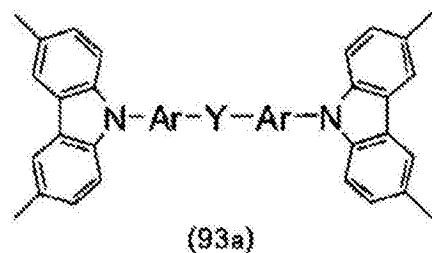
[0081]



[0082] [化学式16]



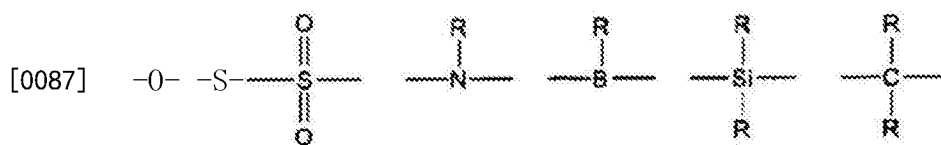
[0083]



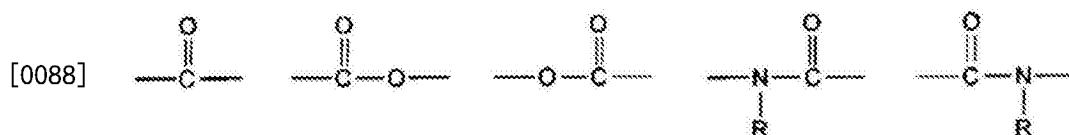
[0084] 式(85a)～(93a)中,Ar分别独立地表示碳原子数为2～30个的亚芳基或杂亚芳基,或者表示碳原子数为2～30个的芳基或杂芳基,Y表示二价的连接基团。式(85a)～(93a)所示的单元具有或不具有取代基,作为取代基,可以列举与式(1a)～(84a)中的E同样的基团。

[0085] 前述式(89a)和(93a)中的Y优选以下的式子所示的二价的连接基团。

[0086] [化学式17]



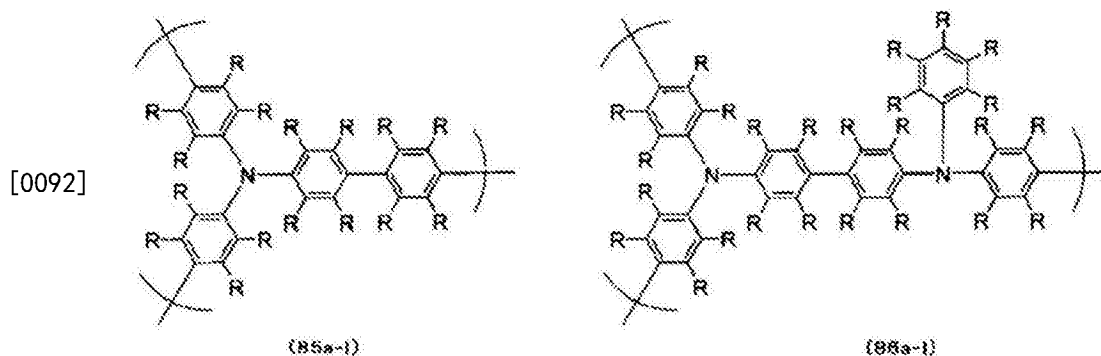
[0087]



[0089] 式中,R分别独立地表示氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基。

[0090] 作为式(85a)和(86a)的一个例子,可以列举以下的式(85a-1)和(86a-1)。以下仅示出式(85a)和(86a)的例子,作为式(87a)~(89a)和(91a)~(93a)的一个例子,同样也可以列举Ar为具有或不具有取代基的苯环的单元。

[0091] [化学式18]



[0093] 式(85a-1)或(86a-1)中,R分别独立地表示氢原子、卤素原子或一价的有机基团。作为R表示的一价的有机基团,可以列举例如碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基、或碳原子数为2~30个的芳基或杂芳基,这些基团具有或不具有经由醚键进行连接的基团。

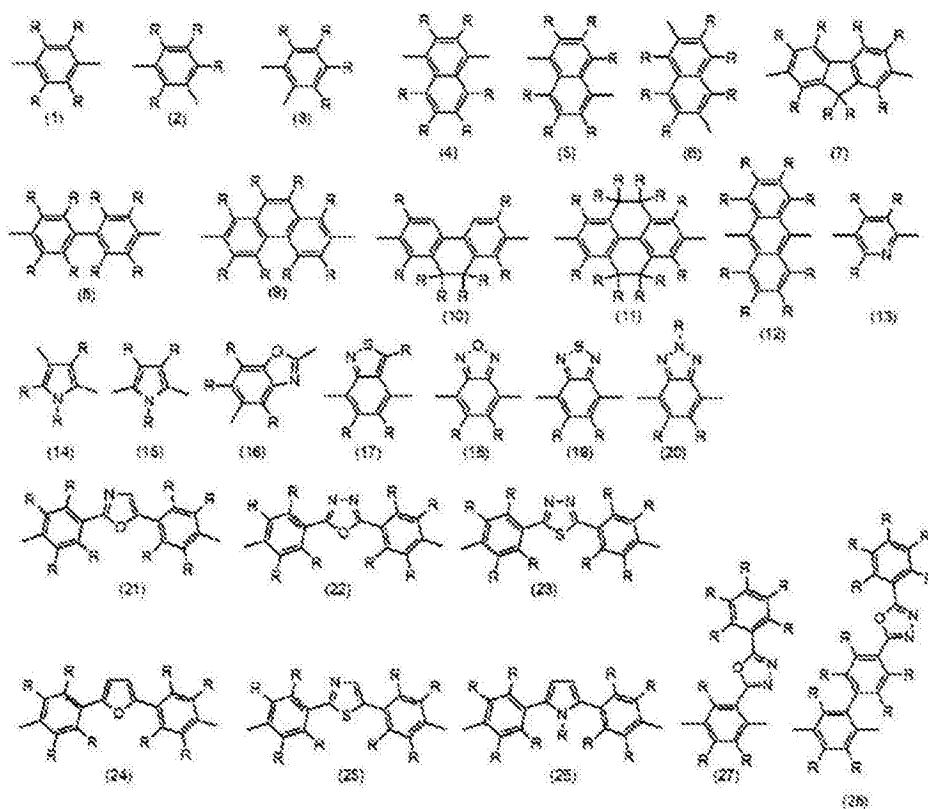
[0094] 聚合物或低聚物(A)可以是具有2种以上重复单元的共聚物。共聚物可以是交替、无规、嵌段或接枝共聚物,也可以是具有介于上述之间的结构的共聚物,例如带有嵌段性的无规共聚物。

[0095] 为了调整溶解度、耐热性或电特性,聚合物或低聚物(A)还可以是除了上述重复单元以外还具有上述亚芳基或杂亚芳基或下述式(1)~(32)所示的结构作为共聚重复单元的共聚物。式(30)~(32)所示的重复单元具有枝化部。

[0096] <式(1)~(28)>

[0097] [化学式19]

[0098]

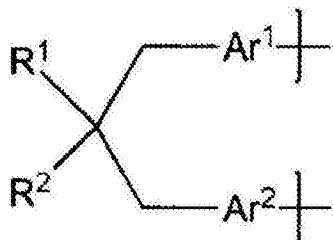


[0099] 式(1)～(28)中,作为R,可以列举与式(1a)～(84a)中的E同样的基团。

[0100] <式(29)>

[0101] [化学式20]

[0102]



(2 9)

[0103] 式(29)中, R^1 和 R^2 分别独立地为选自由氢以及C、H和/或X(X为杂原子)所构成的取代基组成的组中的基团, Ar^1 和 Ar^2 分别独立地为选自由C和H所构成的二价芳香环以及C、H和X(X为杂原子)所构成的二价芳香环组成的组中的基团。予以说明, R^1 和 R^2 不同时为氢。此外,C为碳原子,H为氢原子。作为X,可以列举O(氧原子)、N(氮原子)、S(硫原子)、Si(硅原子)、卤素原子等。

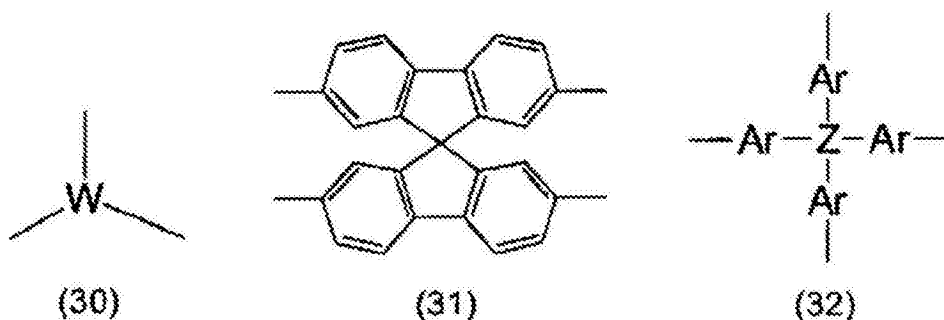
[0104] 作为 R^1 和 R^2 所具有的C、H和/或X所构成的取代基,可以列举由C和H构成的脂肪族取代基、由C和H构成的芳香族取代基、由C、H和X构成的芳香族取代基、除此以外的由C、H和/或X构成的取代基(包括脂肪族取代基)等。作为 Ar^1 和 Ar^2 所具有的由C和H构成的二价芳香环,可以列举单环或2个以上、优选2~5个环缩合而成的稠环等二价的芳香族烃环。作为由C、H和X(X为杂原子)构成的二价的芳香环,可以列举杂单环或2个以上、优选2~5个环缩合而成的稠环等二价的杂芳香环。 Ar^1 和 Ar^2 基团具有或不具有取代基。

[0105] 作为 R^1 和 R^2 ,具体可以列举与式(1a)~(84a)中的E同样的基团。作为 Ar^1 和 Ar^2 ,具体可以列举与式(1a)~(84a)中的Ar同样的基团。

[0106] <式(30)~(32)>

[0107] [化学式21]

[0108]



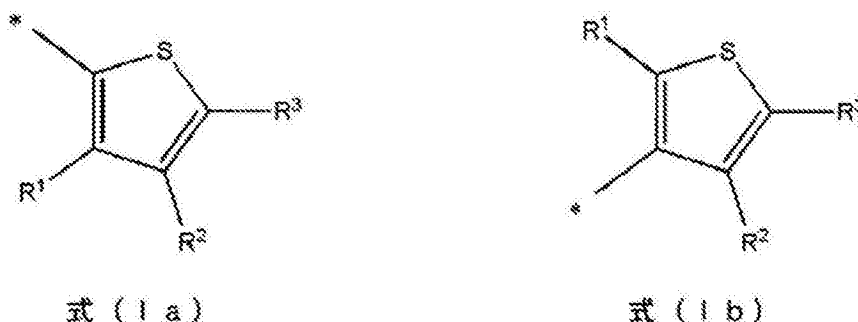
[0109] 式(30)~(32)中,W表示三价的连接基团,优选由碳原子数为2~30个的亚芳基或杂亚芳基再脱去1个氢原子而成的原子团。Ar分别独立地表示碳原子数为2~30个的亚芳基或杂亚芳基,Z表示碳原子、硅原子或磷原子中的任一者。式(30)~(32)所示的单元具有或不具有取代基,作为取代基,可以列举与式(1a)~(84a)中的E同样的基团。

[0110] 聚合物或低聚物(A)包含具有或不具有取代基的噻吩基。聚合物或低聚物(A)可具有噻吩基作为构成主链或侧链的重复单元的取代基,此外,也可以在主链或侧链的末端具有噻吩基。构成主链或侧链的重复单元为例如上述式(1a)~(93a)和式(1)~(32)所示的重复单元。

[0111] 作为具有或不具有取代基的噻吩基,可以列举具有或不具有取代基的2-噻吩基、3-噻吩基。噻吩基例如由下述式(Ia)或式(Ib)所示。

[0112] [化学式22]

[0113]



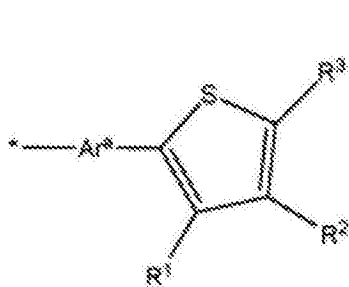
[0114] (式(Ia)和(Ib)中的 $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基, $R^1 \sim R^3$ 中的至少1个为氢原子。)

[0115] 作为烷基,可以列举例如碳原子数为1~22个的直链、环状或枝化烷基,优选直链烷基。碳原子数更优选1~10个。

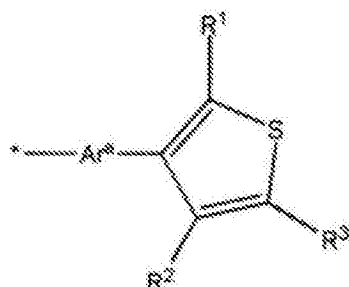
[0116] 作为具有噻吩基的聚合物或低聚物(A),可以列举例如具有下述式(IIa)~(IIIb)所示的结构 of 的聚合物或低聚物。

[0117] [化学式23]

[0118]



式 (IIa)

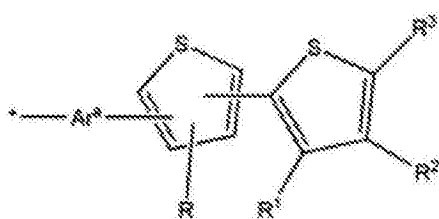


式 (IIb)

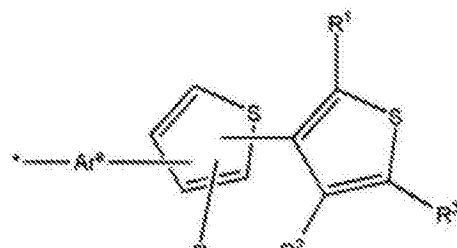
[0119] (式 (IIa) 和 (IIb) 中的 $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基, $R^1 \sim R^3$ 中的至少1个为氢原子, Ar^a 表示芳烃二基或杂芳烃二基。)

[0120] [化学式24]

[0121]



式 (IIa-1)



式 (IIb-1)

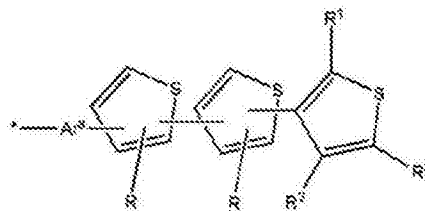
[0122] (式 (IIa-1) 和 (IIb-1) 中的 R 和 $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基, $R^1 \sim R^3$ 中的至少1个为氢原子, Ar^a 表示芳烃二基或杂芳烃二基。)

[0123] [化学式25]

[0124]



式 (IIa-2)

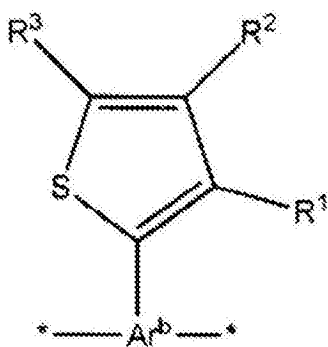


式 (IIb-2)

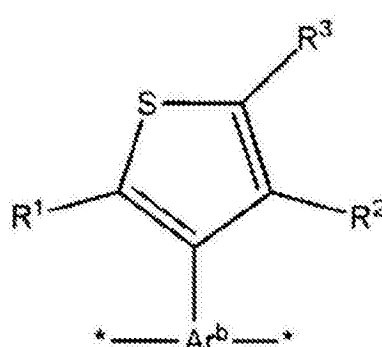
[0125] (式 (IIa-2) 和 (IIb-2) 中的 R 和 $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基, $R^1 \sim R^3$ 中的至少1个为氢原子, Ar^a 表示芳烃二基或杂芳烃二基。)

[0126] [化学式26]

[0127]



式 (IIIa)



式 (IIIb)

[0128] (式(IIIa)和(IIIb)中的 $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基, $R^1 \sim R^3$ 中的至少1个为氢原子, Ar^b 表示芳烃三基或杂芳烃三基。)

[0129] 这里, Ar^a 表示例如碳原子数为2~30个的芳烃二基或杂芳烃二基。芳烃二基是指由芳香族烃脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳烃二基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去2个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基。作为取代基,可以列举与式(1a)~(84a)中的E同样的基团。

[0130] 此外, Ar^b 表示例如碳原子数为2~30个的芳烃三基或杂芳烃三基。芳烃三基是指由芳香族烃脱去3个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基,杂芳烃三基是指由具有杂原子的芳香族化合物脱去3个氢原子而成的原子团,具有或不具有取代基。作为取代基,可以列举与式(1a)~(84a)中的E同样的基团。

[0131] 予以说明,作为芳烃-三基,可以列举例如苯-三基、联苯基-三基、三联苯基-三基、萘-三基、蒽-三基、并四苯-三基、苐-三基、菲-三基等。作为杂芳烃三基,可以列举例如吡啶-三基、吡嗪-三基、喹啉-三基、异喹啉-三基、吡啶-三基、菲咯啉-三基、呋喃-三基、吡咯-三基、噻吩-三基、呋唑-三基、噁唑-三基、噁二唑-三基、噻二唑-三基、三唑-三基、苯并噁唑-三基、苯并噁二唑-三基、苯并噻二唑-三基、苯并三唑-三基、苯并噻吩-三基等。

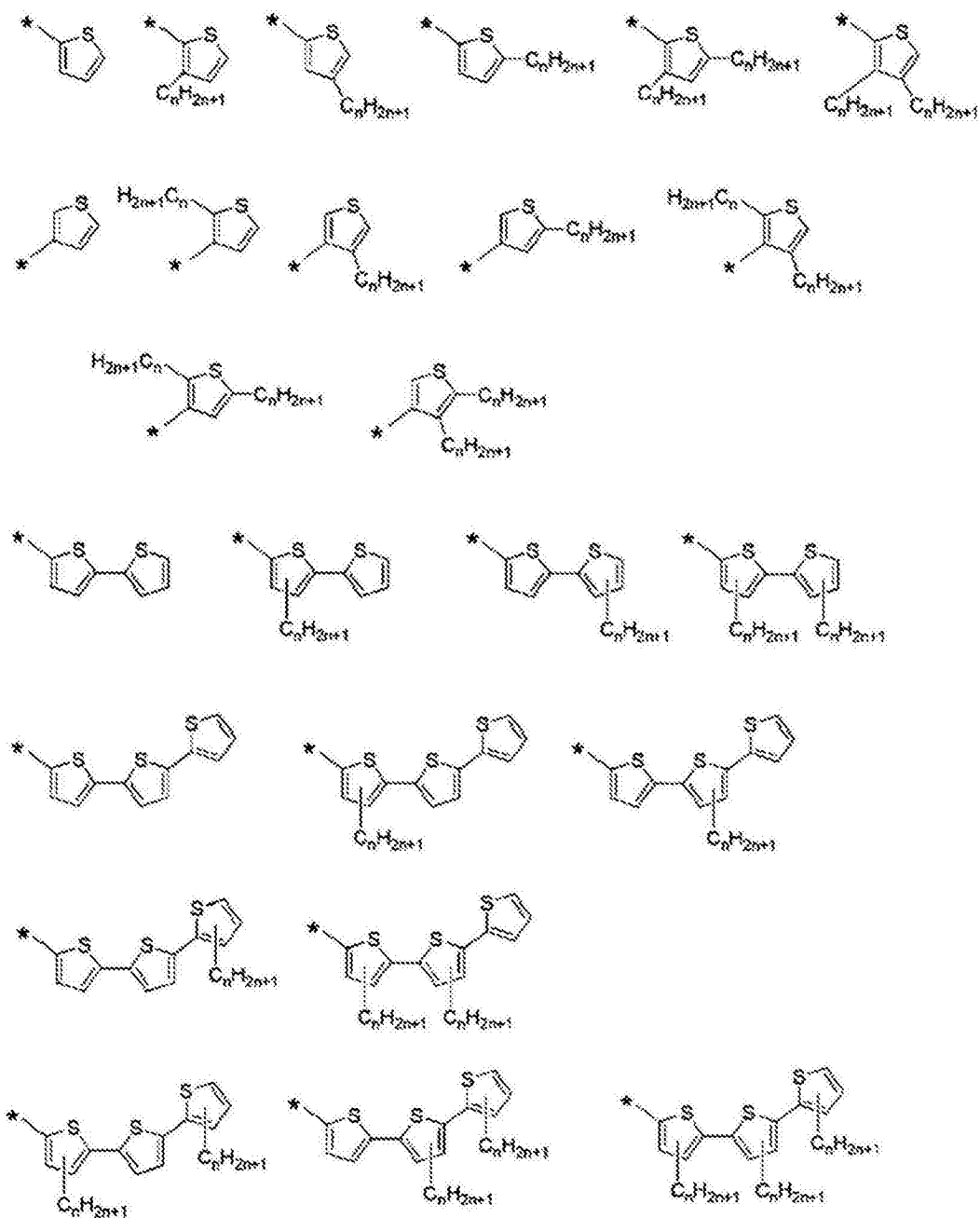
[0132] Ar^a 和 Ar^b 具体为:式(1a)~(93a)中的Ar、呋唑结构、噻吩结构;式(85a-1)和(86a-1)中的苯环;式(1)~(28)中的亚芳基、杂亚芳基;式(29)中的 Ar^1 、 Ar^2 ;式(30)中的W;式(31)中的苐结构;式(32)中的Ar等。

[0133] 以下列举聚合物或低聚物(A)中包含的具体结构。式中,n为1~22的整数,优选1~10的整数。

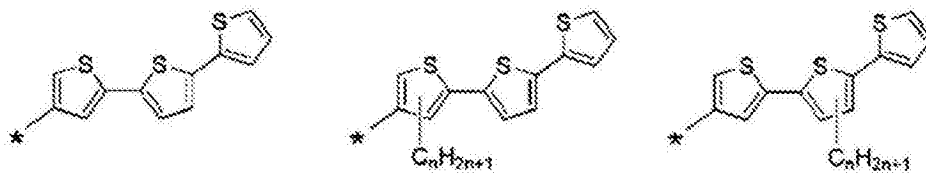
[0134] <噻吩基群(A)>

[0135] [化学式27]

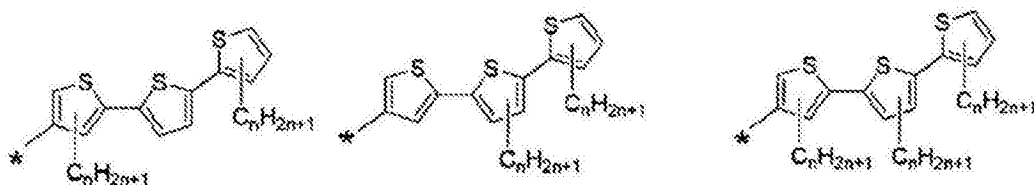
[0136]



[0137] [化学式28]

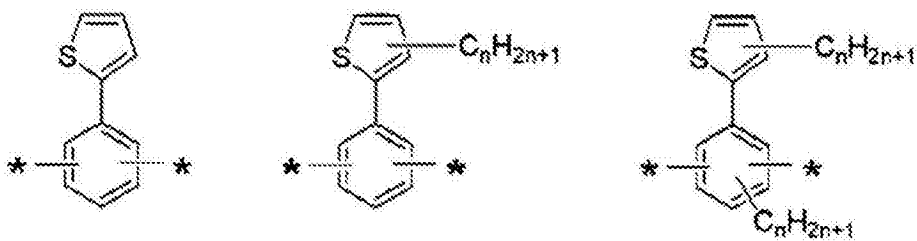


[0138]

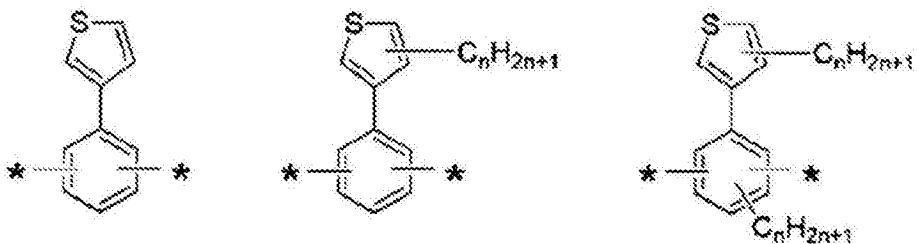


[0139] <噻吩基群(B)>

[0140] [化学式29]

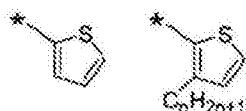


[0141]

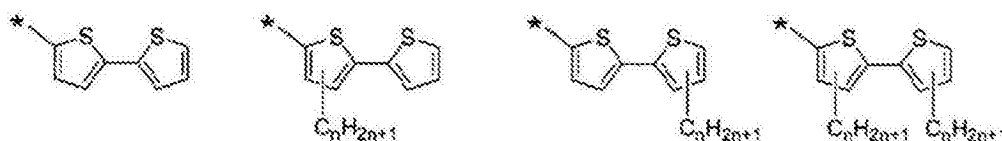


[0142] 上述中,从增大溶解度的改变、降低对空穴传输部位的能级的影响、提高生产率等观点出发,优选以下的结构。

[0143] [化学式30]



[0144]



[0145] 具有噻吩基作为取代基时,例如聚合物或低聚物(A)包含具有噻吩基的重复单元即可。作为具有噻吩基的重复单元,具体可以列举:一价的Ar中的任意1个以上为噻吩基的式(1a)~(14a)所示的单元;E中的任意1个以上为噻吩基的式(15a)~(84a)所示的单元;Ar具有噻吩基的式(1a)~(93a)所示的单元;R中的任意1个以上为噻吩基的式(1)~(28)所示的单元;Ar¹和/或Ar²具有噻吩基的式(29)所示的单元;具有噻吩基的式(30)~(32)所示的单元等。

[0146] 末端具有噻吩基时,末端既可以为为主链的末端也可以为侧链的末端,或者也可以为主链和侧链两者的末端。此外,聚合物或低聚物(A)既可以在全部末端具有噻吩基,或者也可以在全部末端中的一部分具有噻吩基。具体可以列举:当聚合物或低聚物(A)具有2个末端、该2个末端具有噻吩基的情况,聚合物或低聚物(A)具有3个以上末端、该3个以上末端中的3个以上具有噻吩基的情况,等。

[0147] 从提高特性、以及增大组合物的溶解度的改变等观点出发,聚合物或低聚物(A)优选在末端具有噻吩基,更优选仅在末端具有噻吩基。

[0148] 进而,从增大组合物的溶解度的改变的观点出发,聚合物或低聚物(A)优选在全部末端具有噻吩基,更优选具有3个以上末端,这些末端全部具有噻吩基。从可以增大重均分子量、可以提高玻璃化转变温度、有助于提高耐热性等观点出发,也优选聚合物或低聚物(A)具有3个以上末端、即具有枝化结构。

[0149] 优选的聚合物或低聚物(A)具有式(85a)~(93a)和式(30)~(32)中的任一者所示的重复单元且末端具有式(Ia)或(Ib)所示的噻吩基。末端具有式(Ia)或(Ib)所示的噻吩基的聚合物或低聚物(A)可以通过例如使用与上述噻吩基群(A)对应的单体作为合成中使用的单体从而获得。

[0150] 从抑制结晶、获得良好的成膜性的观点出发,聚合物或低聚物(A)的重均分子量优选大于或等于1000,更优选大于或等于2000,进而优选大于或等于3000。此外,从提高在溶剂中的溶解度、容易制作后述的含溶剂组合物的观点出发,聚合物或低聚物(A)的重均分子量优选小于或等于1000000,更优选小于或等于900000,进而优选小于或等于800000。予以说明,“重均分子量”是指利用凝胶渗透色谱(GPC)获得的标准聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0151] 更具体而言,聚合物或低聚物(A)的重均分子量优选1000~1000000。更优选2000~900000、进而优选3000~800000。

[0152] 从获得良好的成膜稳定性的观点出发,聚合物或低聚物(A)所具有的重复单元的单元数的平均值优选2以上,更优选5以上,进而优选10以上。此外,从组合物的溶解度充分改变、可以容易地层叠有机层的观点出发,单元数的平均值优选小于或等于1000,更优选小于或等于500,进而优选小于或等于200。予以说明,“重复单元的单元数的平均值”可以由聚

合物或低聚物(A)的重均分子量、各个重复单元的分子量、聚合物或低聚物(A)中的重复单元的比例求出。此外,“重复单元的比例”可以由为了合成聚合物或低聚物(A)而使用的、与重复单元对应的单体的加料量比(摩尔比)求出。

[0153] 更具体而言,聚合物或低聚物(A)所具有的重复单元的单元数的平均值优选2~1000,更优选5~500,进而优选10~200。

[0154] 此外,从获得优异的空穴传输性的观点出发,式(1a)~(93a)所示的重复单元相对于聚合物或低聚物(A)中的全部重复单元的比例优选大于或等于10%,更优选大于或等于25%,进而优选大于或等于50%。此外,式(1a)~(93a)所示的重复单元的比例还可以设为100%,或者在考虑到将噻吩基导入末端等时,优选小于或等于95%,更优选小于或等于90%,进而优选小于或等于80%。

[0155] 更具体而言,式(1a)~(93a)所示的重复单元相对于聚合物或低聚物(A)中的全部重复单元的比例优选10~95%,更优选25~90%,进而优选50~80%。

[0156] 聚合物或低聚物(A)具有枝化结构时,从增加末端数、增大溶解度的改变的观点出发,式(85a)~(93a)和式(30)~(32)所示的重复单元相对于聚合物或低聚物(A)中的全部重复单元的比例优选大于或等于1%,更优选大于或等于3%,进而优选大于或等于10%。此外,从防止合成聚合物或低聚物(A)时的凝胶化所致的合成不良的观点出发,式(85a)~(93a)和式(30)~(32)所示的重复单元的比例优选小于或等于50%,更优选小于或等于30%,进而优选小于或等于25%。

[0157] 更具体而言,式(85a)~(93a)和式(30)~(32)中任一者所示的重复单元相对于聚合物或低聚物(A)中的全部重复单元的比例优选1~50%,更优选3~30%,进而优选10~25%。

[0158] 从增大组合物的溶解度的改变的观点出发,噻吩基相对于聚合物或低聚物(A)中的全部重复单元的比例优选大于或等于1%,更优选大于或等于3%,进而优选大于或等于10%。此外,从降低对空穴传输性部位的能级的影响的观点出发,噻吩基的比例优选小于或等于80%,更优选小于或等于60%,进而优选小于或等于40%。予以说明,这里的“噻吩基的比例”是指具有式(Ia)或(Ib)所示的结构的单元的比例,优选具有噻吩基群(A)或(B)所示的结构的单元的比例,更优选具有噻吩基群(A)所示的结构的单元的比例。

[0159] 更具体而言,噻吩基相对于聚合物或低聚物(A)中的全部重复单元的比例优选1~80%,更优选3~60%,进而优选10~40%。

[0160] 聚合物或低聚物(A)可以通过本领域人员公知的各种合成法来制造。例如,当聚合物或低聚物(A)的合成中使用的各单体单元具有芳香族环、制造使芳香族环彼此结合的聚合物或低聚物(A)时,可以使用T.Yamamoto等的记载于Bull.Chem.Soc.Jpn.,51卷,7号,2091页(1978)、M.Zembayashi等的记载于Tet.Lett.,47卷,4089页(1977)以及A.Suzuki的记载于Synthetic Communications,Vol.11,No.7,p.513(1981)的方法。特别是A.Suzuki中记载的方法在制造聚合物或低聚物(A)时是常用的。作为各单体单元,可以使用与上述例示的重复单元对应的单体单元、与上述例示的噻吩基对应的单体单元。

[0161] A.Suzuki中记载的方法为使芳香族硼酸(boronic acid)衍生物和芳香族卤化物之间发生使用Pd催化剂的交叉偶联反应(通常称为“铃木反应”)的方法。通过将期望的芳香族环彼此用于结合反应中,可以制造聚合物或低聚物(A)。

[0162] 此外,铃木反应中,作为Pd催化剂通常使用Pd(II)盐或Pd(0)络合物形态的可溶性Pd化合物。例如,优选的Pd源为:以芳香族反应体为基准0.01~5mol%的Pd(Ph₃P)₄、与叔膦配位体的Pd(OAc)₂络合物、Pd₂(dba)₃络合物和PdCl₂(dppf)络合物。

[0163] 该反应中通常还使用碱,作为碱,优选水溶性碱性碳酸盐或碳酸氢盐或四烷基铵的氢氧化物。此外,还可以使用相转移催化剂在非极性溶剂中促进反应。作为溶剂,可以使用N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、苯甲醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃等。

[0164] [引发剂(B)]

[0165] 引发剂(B)用于改变组合物的溶解度。作为引发剂(B),可以使用能够在组合物中发挥氧化剂作用的物质。从提高空穴传输性的观点出发,优选使用针对聚合物或低聚物(A)能够发挥氧化剂作用的物质。从改变组合物的溶解度的观点出发,作为引发剂(B),优选由阳离子和阴离子形成的鎓盐,以下说明其细节。

[0166] [阳离子]

[0167] 作为阳离子,可以列举例如H⁺、碳正离子、铵离子、苯胺离子、吡啶鎓离子、咪唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、喹啉鎓离子、亚胺(immonium)离子、氨离子(aminium ion)、氧鎓离子、吡喃鎓离子、苯并吡喃鎓离子、咕吨鎓离子、碘鎓离子、铊离子、磷鎓离子、环庚三烯鎓离子(tropylium ion)、具有过渡金属的阳离子等,优选碳正离子、铵离子、苯胺离子、氨离子、碘鎓离子、铊离子或环庚三烯鎓离子。从兼顾组合物的溶解度改变特性和保存稳定性的观点出发,更优选铵离子、苯胺离子、碘鎓离子、铊离子。

[0168] [阴离子]

[0169] 作为阴离子,可以列举例如F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等卤素离子;OH⁻;ClO₄⁻;FSO₃⁻、ClSO₃⁻、CH₃SO₃⁻、C₆H₅SO₃⁻、CF₃SO₃⁻等磺酸离子类;HSO₄⁻、SO₄²⁻等硫酸离子类;HCO₃⁻、CO₃²⁻等碳酸离子类;H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻等磷酸离子类;PF₆⁻、PF₅OH⁻等氟磷酸离子类;[(CF₃CF₂)₃PF₃]⁻、[(CF₃CF₂CF₂)₃PF₃]⁻、[((CF₃)₂CF)₃PF₃]⁻、[((CF₃)₂CF)₂PF₄]⁻、[((CF₃)₂CFCF₂)₃PF₃]⁻、[((CF₃)₂CFCF₂)₂PF₄]⁻等氟代烷基氟磷酸离子类;(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻等氟代烷烃磺酰基甲烷(fluoroalkane sulfonyl methide)、酰亚胺离子类;BF₄⁻、B(C₆F₅)₄⁻、B(C₆H₄CF₃)₄⁻等硼酸离子类;SbF₆⁻、SbF₅OH⁻等氟锑酸离子类;AsF₆⁻、AsF₅OH⁻等氟代砷酸离子类;AlCl₄⁻、BiF₆⁻等。从与前述阳离子组合使用时的组合物的溶解度的改变特性的观点出发,优选PF₆⁻、PF₅OH⁻等氟磷酸离子类;[(CF₃CF₂)₃PF₃]⁻、[(CF₃CF₂CF₂)₃PF₃]⁻、[((CF₃)₂CF)₃PF₃]⁻、[((CF₃)₂CF)₂PF₄]⁻、[((CF₃)₂CFCF₂)₃PF₃]⁻、[((CF₃)₂CFCF₂)₂PF₄]⁻等氟代烷基氟磷酸离子类;(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻等氟代烷烃磺酰基甲烷、酰亚胺离子类;BF₄⁻、B(C₆F₅)₄⁻、B(C₆H₄CF₃)₄⁻等硼酸离子类;SbF₆⁻、SbF₅OH⁻等氟锑酸离子类,其中特别优选硼酸离子类。

[0170] 更具体而言,优选包含选自铵离子、苯胺离子、碘鎓离子和铊离子中的1种和选自氟磷酸酸离子类、氟代烷基氟磷酸离子类、氟烷烃磺酰基甲烷、酰亚胺离子类、硼酸离子类和氟锑酸离子类中的1种的引发剂。该优选的引发剂中包含的阴离子和阳离子的具体例子不限于上述,可以使用公知的阴离子和阳离子。

[0171] 从改变组合物的溶解度、容易进行层叠的观点出发,引发剂(B)的含量优选:相对于聚合物或低聚物(A)的重量为大于或等于0.1重量%,更优选大于或等于0.2重量%,进而优选大于或等于0.5重量%。此外,从防止源自有机层中残存的引发剂(B)的物质引起的元件特性下降的观点出发,引发剂(B)的含量优选小于或等于30重量%,更优选小于或等于25

重量%，进而优选小于或等于20重量%。作为源自引发剂(B)的物质，包括引发剂(B)本身、引发剂(B)的分解物、反应产物等。

[0172] 更具体而言，引发剂(B)的含量相对于聚合物或低聚物(A)的重量优选0.1~30重量%的范围，更优选0.2~25重量%的范围，特别优选0.5~20重量%的范围。

[0173] 组合物可以通过光照射和/或加热改变溶解度，因此能够利用同种溶剂通过涂布进行层叠。光照射中可以使用例如波长为200~800nm的光。此外，加热温度优选60~300℃，更优选80~250℃，进而优选100~220℃。加热时间优选10秒钟~2小时，更优选1分钟~1小时，进而优选1~10分钟。

[0174] [溶剂(C)]

[0175] 溶解度发生改变的组合物进而还可以包含溶剂。作为溶剂，可以使用能够利用组合物形成涂布层的溶剂，可以优选使用能够溶解聚合物或低聚物(A)和引发剂(B)的溶剂。

[0176] 作为溶剂，可以列举例如水；甲醇、乙醇、异丙醇等醇；戊烷、己烷、辛烷等烷烃；环己烷等环状烷烃；苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢化萘和二苯基甲烷等芳香族烃；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚和丙二醇-1-单甲醚乙酸酯等脂肪族醚；1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚和2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯和乳酸正丁酯等脂肪族酯；乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯；N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺等酰胺系溶剂；二甲亚砜、四氢呋喃、丙酮、氯仿和二氯甲烷等。优选芳香族烃、脂肪族酯、芳香族酯、脂肪族醚和芳香族醚。

[0177] 组合物中的溶剂含量可以考虑所应用的各种涂布方法而确定。例如，溶剂的含量优选使得聚合物或低聚物(A)相对于溶剂的比例成为大于或等于0.1重量%的量，更优选成为大于或等于0.2重量%的量，进而优选成为大于或等于0.5重量%的量。此外，溶剂的含量优选使得聚合物或低聚物(A)相对于溶剂的比例成为小于或等于10重量%的量，更优选成为小于或等于5重量%的量，进而优选成为小于或等于3重量%的量。

[0178] 更具体而言，组合物中的溶剂含量优选使得聚合物或低聚物(A)相对于溶剂的比例成为0.1~10重量%的量，更优选成为0.2~5重量%的量，进而优选成为0.5~3重量%的量。

[0179] 组合物的溶解度发生改变的机理尚不明确，在机理的一个例子中，推测噻吩基彼此形成键，例如噻吩基彼此在光和/或热以及引发剂的作用下形成共价键，从而组合物的溶解度发生改变。聚合物或低聚物(A)可以具有碳-碳双键基团、包含低员环的基团等形成键的基团，但是从提高元件特性的观点出发，也可以不具有噻吩基以外的形成键的基团。组合物由于其溶解度发生改变，作为一个实施方式，可以将组合物用作固化性树脂组合物。

[0180] 在将有机层多层化的基础上，优选组合物相对于溶剂的溶解度改变程度大。“组合物的溶解度发生改变”可以通过使用组合物形成的有机层相对于溶剂的溶解度在施加光和/或热的前后是否发生改变来加以确认。具体而言，首先，使用含有聚合物或低聚物(A)和引发剂(B)以及溶剂(1)的组合物，通过涂布法形成有机层(1)。经过任选的干燥工序后，对有机层(1)施加光和/或热，获得有机层(2)。接着，使有机层(2)接触溶剂(2)，获得有机层(3)。可以说获得的有机层(3)的膜厚越厚则该组合物的溶解度改变程度越大。即，优选有机层(3)的膜厚相对于有机层(2)的膜厚的比率(即，有机层的残存率)大。具体而言，残存率优

选大于或等于50%、更优选大于或等于80%、进而优选大于或等于90%。残存率可以通过有机层(2)和有机层(3)的膜厚测定值之比或有机层(2)和有机层(3)的吸光度测定值之比而求出。

[0181] 此时,有机层(2)的厚度与后述的本发明实施方式的有机层厚度在同样范围内即可。此外,溶剂(2)可以使用与溶剂(1)相同的溶剂、在溶剂(1)为混合溶剂时溶剂(1)所含的重量比最大的溶剂、或甲苯。在使用溶剂(1)、溶剂(1)所含的重量比最大的溶剂或甲苯进行的确认中,均优选有机层(3)的膜厚为前述膜厚以上。使用溶剂(1)所含的重量比最大的溶剂或甲苯进行的确认简便,尤其是使用甲苯进行的确认更为容易。

[0182] 溶解度发生改变的组合物如上所述含有包含具有空穴传输性的重复单元的聚合物或低聚物(A),因此可以优选作为有机EL元件、有机光电转换元件等有机电子元件的形成中使用的空穴传输材料组合物来使用。

[0183] [空穴传输材料组合物]

[0184] 此外,本发明的实施方式涉及包含前述组合物的空穴传输材料组合物。

[0185] 空穴传输材料组合物包含聚合物或低聚物(A)和引发剂(B)、以及通常能够将它们溶解或分散的溶剂即可。溶剂的例子如上所述。空穴传输材料组合物进而还可以包含低分子化合物、能够发挥掺杂剂作用的物质等。

[0186] [油墨组合物]

[0187] 此外,本发明的实施方式涉及包含前述组合物的油墨组合物。

[0188] 油墨组合物包含聚合物或低聚物(A)和引发剂(B)、以及通常能够将它们溶解或分散的溶剂即可。溶剂的例子如上所述。油墨组合物进而还可以包含其它添加剂,例如阻聚剂、稳定剂、增粘剂、凝胶化剂、阻燃剂、抗氧化剂、抗还原剂、氧化剂、还原剂、表面改质剂、乳化剂、消泡剂、分散剂、表面活性剂等。

[0189] [有机层]

[0190] 此外,本发明的实施方式涉及由前述溶解度发生改变的组合物、空穴传输材料组合物或油墨组合物形成的有机层(I)和(II)(以下有时也将有机层(I)和/或有机层(II)简称为“有机层”)。有机层(I)可以通过涂布这些组合物而形成。

[0191] 作为涂布的方法,可以列举例如喷墨法、浇铸法、浸渍法、凸版印刷、凹版印刷、胶版印刷、平版印刷、凸版反印胶版印刷、丝网印刷、照相凹版印刷等印刷法,旋转涂布法等公知的方法。涂布通常可以在-20~+300℃的温度范围、优选10~100℃、特别优选15~50℃下实施。此外,涂布后,可以利用热板或烘箱将获得的有机层(I)在通常+30~+300℃的温度范围、优选60~250℃、特别优选80~220℃下干燥从而去除溶剂。干燥时间通常为10秒钟~2小时、优选1分钟~1小时、特に优选1~10分钟。

[0192] 对通过涂布形成的有机层(I)施加热、光或热和光两者,可以获得具有与施加前不同的溶解度的有机层(II)。施加光和/或热的条件(光照射和/或加热的条件)如前所述。有机层(II)由于对溶剂的溶解性低,因此可以容易地在有机层(II)上使用涂布溶液形成其它有机层。形成其它有机层时的涂布溶液中包含的溶剂不限于上述的溶剂(2)。

[0193] 光照射可以使用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯、荧光灯、发光二极管、太阳光等光源,加热可以在热板上或烘箱内进行。

[0194] 有机层的厚度可以根据用途适当设定。例如,可以设为5nm~10μm。尤其是,当将有

机层用于有机EL元件的空穴注入层和/或空穴传输层时,从缓和阳极的表面粗糙度、减少短路的观点出发,有机层的厚度在溶解度发生改变前后均优选大于或等于5nm,更优选大于或等于10nm,进而优选大于或等于20nm。此外,从降低有机EL元件的驱动电压的观点出发,有机层的厚度优选小于或等于500nm,更优选小于或等于200nm,进而优选小于或等于100nm。具体而言,优选5~500nm,更优选10~200nm,进而优选20~100nm。

[0195] [有机电子元件、显示元件、照明装置]

[0196] 此外,本发明的实施方式涉及具有上述有机层的有机EL元件、有机光电转换元件等有机电子元件。有机电子元件具有至少2个电极和位于电极间的有机层。

[0197] 进而,本发明的实施方式涉及使用了有机EL元件的显示元件和照明装置。

[0198] [有机EL元件]

[0199] 本发明的实施方式的有机EL元件包含前述有机层。有机EL元件通常具备发光层、阳极、阴极和基板,还可以具有空穴注入层、电子注入层、空穴传输层、电子传输层等其它层。有机EL元件至少具有上述有机层,例如可以将有机层作为发光层和其它层使用,优选作为空穴注入层和/或空穴传输层使用。因此,有机EL元件的例子依次具有阳极、作为空穴注入层和/或空穴传输层的有机层、发光层和阴极,进而在这些层之间还可以具有任意的层。以下,对各层进行详细说明。

[0200] [发光层]

[0201] 作为发光层中使用的材料,可以使用低分子化合物,也可以使用聚合物或低聚物,还可以使用树状高分子等。作为利用荧光发光的低分子化合物,可以列举茈、香豆素、红荧烯、喹吡啶酮、色素激光用色素(例如罗丹明、DCM1等)、铝络合物(例如Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(III)(Alq₃))、茈、这些的衍生物等。作为利用荧光发光的聚合物或低聚物,可以优选利用聚茈、聚苯撑、聚对苯乙炔(PPV)、聚乙烯基咔唑(PVK)、茈-苯并噻二唑共聚物、茈-三苯基胺共聚物、这些的衍生物和混合物等。

[0202] 另一方面,近年来为了有机EL元件的高效率化,磷光有机EL元件的开发也在活跃进行着。磷光有机EL元件不仅能够利用单线态的能量还能够利用三线态能量,原理上能够将内部量子收率提高到100%。磷光有机EL元件中,将作为发出磷光的掺杂剂的包含铂、铱等重金属的金属络合物系磷光材料掺杂到主体材料中从而可以获取磷光发光(参照M.A.Baldo et al.,Nature,vol.395,p.151(1998)、M.A.Baldo et al.,Applied Physics Letters,vol.75,p.4(1999)、M.A.Baldo et al.,Nature,vol.403,p.750(2000))。

[0203] 从高效率化的观点出发,本发明的实施方式的有机EL元件也可以在发光层中使用磷光材料。作为磷光材料,可以优选使用包含Ir、Pt等中心金属的金属络合物等。具体而言,作为Ir络合物,可以列举例如发出蓝色光的FIr(pic){铱(III)双[(4,6-二氟苯基)-吡啶-N,C²]吡啶}、发出绿色光的Ir(ppy)₃{面式三(2-苯基吡啶)铱}(参照前述M.A.Baldo et al.,Nature,vol.403,p.750(2000))或发出红色光的(btp)₂Ir(acac){双[2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶-N,C³]铱(乙酰基丙酮)}(参照Adachi et al.,Appl.Phys.Lett.,78no.11,2001,1622)、Ir(piq)₃{三(1-苯基异喹啉)铱}等。作为Pt络合物,可以列举例如发出红色光的2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩铂(PtOEP)等。磷光材料可以使用低分子化合物或树枝晶体(dendrite),例如铱核树状高分子。此外还可以优选使用这些的衍生物。

[0204] 此外,发光层中包含磷光材料时,优选除了磷光材料以外还包含主体材料。作为主

体材料,可以使用低分子化合物,也可以使用聚合物或低聚物,还可以使用树状高分子等。

[0205] 作为低分子化合物,可以使用例如CBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl,4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯基)、mCP (1,3-Bis(9-carbazolyl)benzene,1,3-双(9-咔唑基)苯)、CDBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethylbiphenyl,4,4'-双(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯)、 α NPD (4,4'-Bis[(1-naphthyl)phenylamino]-1,1'-biphenyl,4,4'-双[(1-萘基)苯基氨基]-1,1'-联苯)等。作为聚合物或低聚物,可以使用例如聚乙烯基咔唑、聚苯撑、聚茱等,还可以使用这些的衍生物。

[0206] 发光层可以通过蒸镀法形成,也可以通过涂布法形成。

[0207] 通过涂布法形成时,可以廉价地制造有机EL元件,因此更优选。为了通过涂布法形成发光层,可以将包含磷光材料、和根据需要而包含的主体材料的溶液通过公知的涂布法涂布在期望的基体上从而进行。作为涂布法,可以列举例如喷墨法、浇铸法、浸渍法、凸版印刷、凹版印刷、胶版印刷、平版印刷、凸版反印胶版印刷、丝网印刷、照相凹版印刷等印刷法,旋转涂布法等。

[0208] [阴极]

[0209] 作为阴极材料,优选例如Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Ba、Mg/Ag、LiF、CsF等金属或金属合金。

[0210] [阳极]

[0211] 作为阳极,可以使用金属(例如Au)或具有金属导电率的其它材料。作为其它材料,可以列举例如氧化物(例如ITO:氧化铟锡)、导电性高分子(例如聚噻吩-聚苯乙烯磺酸混合物(PEDOT:PSS))。

[0212] [电子传输层、电子注入层]

[0213] 作为电子传输层和电子注入层,可以列举例如菲咯啉衍生物(例如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline,BCP))、联吡啶衍生物、硝基取代茱衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、茛、茛等稠环四羧酸酐、碳二酰亚胺、亚苄基甲烷(fluorenylidine methane)衍生物、葱醌和葱酮衍生物、噻二唑衍生物(例如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基-升1,3,4-噁二唑)(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl-1,3,4-oxadiazole),PBD))、铝络合物(例如三(8-羟基喹啉)铝(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(III),Alq₃)、双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯酚氧化铝(Bis(2-methyl-8-quinolino)-4-phenylphenolate aluminum(III),BALq))等。进而,上述噻二唑衍生物中,还可以使用噻二唑环的氧原子置换为硫原子的噻二唑衍生物、具有已知的吸电子基团的喹啉环的喹啉环衍生物。

[0214] [基板]

[0215] 作为可用于有机EL元件的基板,对于玻璃、塑料等的种类没有特别限定。此外,优选透明的基板,优选使用玻璃、石英、透光性树脂膜等。使用树脂膜时能够对有机EL元件赋予挠性(即挠性基板),因此特别优选。

[0216] 作为树脂膜,可以列举例如由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚芳酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯(PC)、三醋酸纤维素(TAC)、乙酸丙酸纤维素(CAP)等形成的膜。

[0217] 此外,使用树脂膜时,为了抑制水蒸汽、氧等的透过,可以对树脂膜涂布氧化硅、氮

化硅等无机物后使用。

[0218] [封装]

[0219] 为了降低外部气体影响、使其长寿命化,本发明的实施方式的有机EL元件可以通过与后述的光电转换元件同样的方法进行封装。

[0220] [发光色]

[0221] 对有机EL元件的发光色没有特别限定,白色发光元件由于可以用于家庭用照明、车辆内照明、钟表或液晶的背光灯等各种照明器具中而是优选的。

[0222] 作为形成白色发光元件的方法,由于目前以单一材料难以显示白色发光,因此通过使用多种发光材料同时发出多种发光色并混色而获得白色发光。对于多种发光色的组合没有特别限制,可以列举:包含蓝色、绿色和红色这3种极大发光波长的组合,包含蓝色和黄色、黄绿色和橙色等利用了补色关系的2种极大发光波长的组合。此外,发光色的控制可以通过调整磷光材料的种类和量而进行。

[0223] [显示元件、照明装置、显示装置]

[0224] 本发明的实施方式的显示元件具备前述有机EL元件。

[0225] 例如,通过使用前述有机EL元件作为与红·绿·蓝(RGB)各像素对应的元件,可以获得彩色显示元件。

[0226] 就形成图像而言,包括通过排列成矩阵状的电极直接驱动排列在面板上的各个有机EL元件的单纯矩阵型、和对各元件配置薄膜晶体管进行驱动的有源矩阵型。前者虽然结构简单但垂直像素数存在限制,因此用于文字等的显示。后者的驱动电压低、电流小即可,能够获得明亮的高精细图像,因此用作高品位的显示器用途。

[0227] 此外,本发明的实施方式的照明装置具备前述的有机EL元件。进而,本发明的实施方式的显示装置具备照明装置和作为显示单元的液晶元件。可以构成为使用前述照明装置作为背光灯(白色发光光源)、使用液晶元件作为显示单元的显示装置、即液晶显示装置。该构成仅仅是将公知的液晶显示装置中的背光灯替换为前述照明装置的构成,液晶元件部分可以转用公知技术。

[0228] [有机光电转换元件]

[0229] 有机光电转换元件中包括有机太阳能电池和有机光传感器,通常具备光电转换层、电极和基板。进而,出于提高转换效率或空气中的稳定性的目的,还可具有缓冲层、电子传输层等其它层中的1种以上。有机光电转换元件至少具有上述有机层,可以将有机层作为光电转换层和缓冲层使用,优选作为缓冲层使用。因此,有机光电转换元件的例子可以依次具有阳极、作为缓冲层的有机层、光电转换层和阴极,进而还可以在這些层之间具有任意的层。以下记载有机光电转换元件的构成。

[0230] [光电转换层]

[0231] 光电转换层中,可以使用任意的材料,只要是吸收光、引发电荷分离、产生电动势的材料即可。特别是,从转换效率的观点出发,优选将p型有机半导体和n型有机半导体混合而成的混合物。

[0232] 作为p型有机半导体,可以优选使用例如低聚噻吩、聚烷基噻吩、聚(3-己基噻吩)(P3HT)、聚对苯乙炔(PPV)等聚合物或低聚物;卟啉、酞菁、铜酞菁;这些的衍生物等。

[0233] 作为n型有机半导体,可以优选使用例如CN-聚(对苯撑-乙炔)(CN-PPV)、MEH-CN-

PPV、它们的 $-CF_3$ 取代聚合物等含有 $-CN$ 基或 $-CF_3$ 基聚合物或低聚物；聚(茱)衍生物、茱-苯并噻二唑共聚物等聚合物或低聚物；富勒烯(C_{60})、[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯(PCBM)、[6,6]-苯基- C_{71} -丁酸甲酯(PCBM)、萘四羧酸酐(NTCDA)、茱四羧酸酐(PTCDA)、萘四羧酸二酰亚胺、茱四羧酸二酰亚胺、喹吖啶酮；这些的衍生物等。

[0234] 作为光电转换层的形成方法,没有特别限制,可以通过蒸镀法形成,也可以通过涂布法形成。通过涂布法形成时,可以廉价地制造有机光电转换元件,因此更为优选。作为通过涂布法形成的方法,可以使用在发光层的形成方法中记载的方法。

[0235] [其它层]

[0236] 此外,有机光电转换元件除了光电转换层以外还可具有上述缓冲层,进而还可具有电子传输层层。作为缓冲层,可以使用上述的有机层,作为电子传输层,通常使用LiF、 TiO_x 、 ZnO_x 等。

[0237] [电极]

[0238] 电极可以使用任意的材料,只要是具有导电性的材料即可。作为电极,可以列举例如铂、金、银、铝、铬、镍、铜、钛、镁、钙、钡、钠、氟化锂等金属或它们的合金或盐;氧化铟、氧化锡等金属氧化物、或其合金(ITO);聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔等导电性高分子;添加了盐酸、硫酸、磺酸等酸, $FeCl_3$ 等路易斯酸,碘等卤素原子,钠、钾等金属原子等掺杂剂的前述导电性高分子;在聚合物粘合剂等基质中分散有金属粒子、炭黑、富勒烯、碳纳米管等导电性粒子的导电性复合材料等。此外,也可以将这些组合使用。

[0239] 此外,至少设置一对(2个)电极,其中至少一个为透明电极。作为透明电极,可以列举例如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)等氧化物;金属薄膜;PEDOT:PSS等导电性高分子等。

[0240] 电极具有捕集光电转换层内所产生的空穴和电子的功能,优选将适合捕集空穴和电子的电极材料成对使用。作为适合捕集空穴的电极材料,可以列举例如Au、ITO等具有高功函数的材料。另一方面,作为适合捕集电子的电极材料,可以列举例如Al这类具有低功函数的材料。

[0241] 电极的形成方法没有特别限制,可以使用例如真空蒸镀、溅射、涂布法等。

[0242] [基板]

[0243] 基板可以使用任意材料,只要是能够支撑各层的物质即可。作为基板,可以列举例如玻璃等无机材料;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、环烯烃聚合物(COP)、聚苯硫醚(PPS)、尼龙、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、氟树脂、聚氯乙烯、纤维素、聚偏氯乙烯、芳香族聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚降冰片烯、聚乳酸等有机材料;为了赋予绝缘性而涂覆表面或者层压而得的不锈钢、钛、铝等金属等的复合材料等。此外,为了赋予阻气性,还可以使用层叠有氧化硅、氮化硅等无机物的基板。

[0244] 尤其是,由PET、PEN、PES、PI、PEI、COP、PPS等有机材料形成的膜可以赋予透明性、挠性,因此优选。

[0245] [封装]

[0246] 为了降低外部气体的影响、使其长寿命化,本发明的实施方式的有机光电转换元件还可以进行封装。作为封装中使用的材料,可以使用玻璃、环氧树脂、丙烯酸树脂、PET、PEN等塑料膜、氧化硅、氮化硅等无机物等。

[0247] 作为封装的方法,没有特别限定,可以使用例如通过真空蒸镀、溅射、涂布法等有机光电转换元件上直接形成的方法、利用粘接剂将玻璃或塑料膜张贴在有机光电转换元件的方法等。

[0248] 实施例

[0249] 以下通过实施例说明本发明的实施方式,但本发明不受这些实施例限制。

[0250] <聚合物的合成>

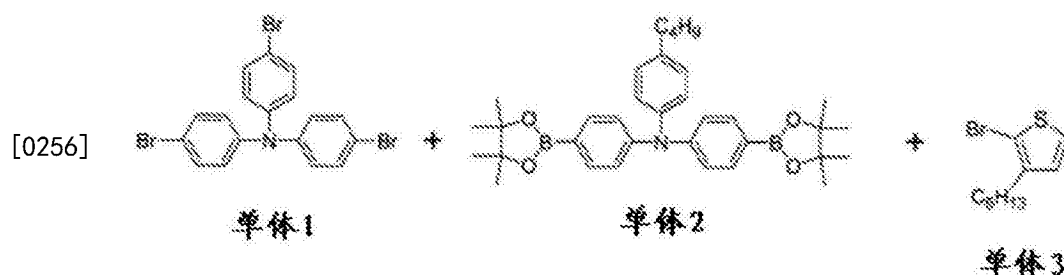
[0251] (Pd催化剂的调制)

[0252] 在氮气氛下的手套箱中、室温下将三(二亚苄基丙酮)二钯(73.2mg、80 μ mol)称取至样品管中,加入苯甲醚(15mL)搅拌30分钟。同样将三叔丁基膦(129.6mg、640 μ mol)称取至样品管中,加入苯甲醚(5mL)搅拌5分钟。将这些溶液混合,在室温下搅拌30分钟后作为催化剂。所有溶剂均通过氮气鼓泡30分钟以上而脱气后使用。

[0253] (合成例1)

[0254] 末端具有噻吩环的聚合物A

[0255] [化学式31]



[0257] 在三口圆底烧瓶中加入单体1(1.0mmol)、单体2(2.5mmol)、单体3(2.0mmol)和苯甲醚(20mL),进而加入制备的Pd催化剂溶液(1.0mL)。将混合物搅拌30分钟后,加入10%四乙基氢氧化铵水溶液(12mL)。所有溶剂均通过氮气鼓泡30分钟以上而脱气后使用。将该混合物加热回流2小时。到此为止的所有操作均在氮气流下进行。

[0258] 反应结束后水洗有机层,将有机层注入甲醇-水(9:1)中。将生成的沉淀通过抽滤回收,用甲醇-水(9:1)洗涤。将获得的沉淀溶解在甲苯中,利用甲醇进行再沉淀。将生成的沉淀通过抽滤回收,溶解在甲苯中,加入三苯基膦固载聚合物(Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer)(Strem Chemicals公司、相对于100mg聚合物为200mg,以下称为“金属吸附剂”),搅拌一晚。搅拌结束后,过滤去除金属吸附剂和不溶物,用旋转蒸发器将滤液浓缩。将浓缩液溶解在甲苯中,然后利用甲醇-丙酮(8:3)进行再沉淀。将生成的沉淀通过抽滤回收,用甲醇-丙酮(8:3)洗涤。将获得的沉淀真空干燥,获得末端具有噻吩的聚合物A。通过使用四氢呋喃(THF)作为洗脱液的GPC(聚苯乙烯换算)测定了分子量。重均分子量为42000、收率为38%。聚合物A具有式(87a)(对应于单体1)、式(1a)(对应于单体2)和噻吩基群(A)(对应于单体3)的单元,各单元的比例为18.2%、45.5%和36.4%。此外,式(87a)、式(1a)和噻吩基群(A)各单元数的平均值为32、79和63。

[0259] 重均分子量的测定条件如下所述。

[0260]

送液泵 : L-6050 Hitachi High-Technologies Corporation

UV-Vis 检测器 : L-3000 Hitachi High-Technologies Corporation

柱 : Gelpack (R) GL-A160S/GL-A150S 日立化成工业株式会社

洗脱液 : THF(和光纯药制, HPLC 用, 不含稳定剂)

流速 : 1 mL/min

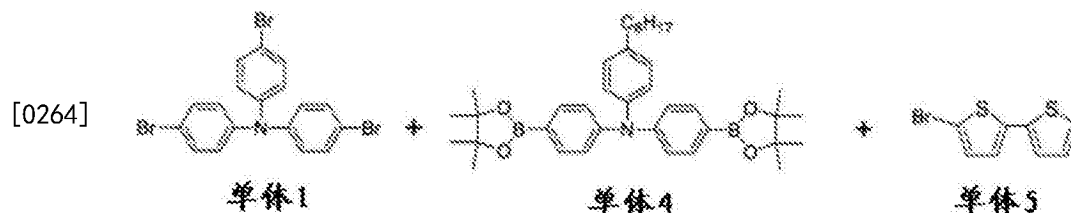
柱温 : 室温

分子量标准物 : 标准聚苯乙烯

[0261] (合成例2)

[0262] 末端具有联噻吩的聚合物B

[0263] [化学式32]

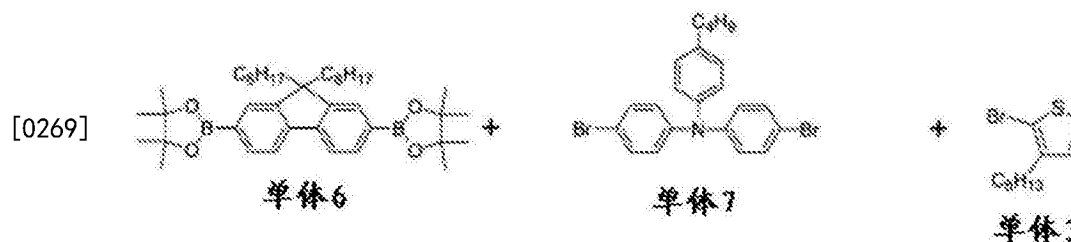


[0265] 在三口圆底烧瓶中加入单体1 (1.0mmol)、单体4 (2.5mmol)、单体5 (2.0mmol) 和苯甲醚 (20mL), 除此以外按照与合成例1同样的方法进行合成, 获得末端具有联噻吩的聚合物B。重均分子量为33000、收率为33%。聚合物B具有式 (87a) (对应于单体1)、式 (1a) (对应于单体4) 和噻吩基群 (A) (对应于单体5) 的单元, 各单元的比例为18.2%、45.5%和36.4%。此外, 式 (87a)、式 (1a) 和噻吩基群 (A) 各单元数的平均值为23、56和45。

[0266] (合成例3)

[0267] 末端具有噻吩环的聚合物C

[0268] [化学式33]

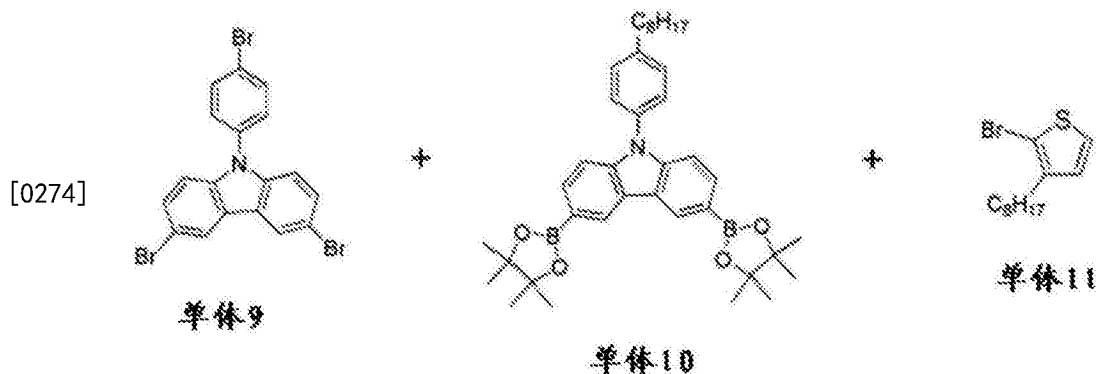


[0270] 在三口圆底烧瓶中加入单体6 (2.5mmol)、单体7 (2.0mmol)、单体3 (1.0mmol) 和苯甲醚 (15mL), 除此以外按照与合成例1同样的方法进行合成, 获得末端具有噻吩的聚合物C。重均分子量为8000、收率为44%。聚合物C具有式 (7) (对应于单体6)、式 (1a) (对应于单体7) 和噻吩基群 (A) (对应于单体3) 的单元, 各单元的比例为45.5%、36.4%和18.2%。此外, 式 (7)、式 (1a) 和噻吩基群 (A) 各单元数的平均值为11、9和5。

[0271] (合成例4)

[0272] 末端具有噻吩环的聚合物D

[0273] [化学式34]

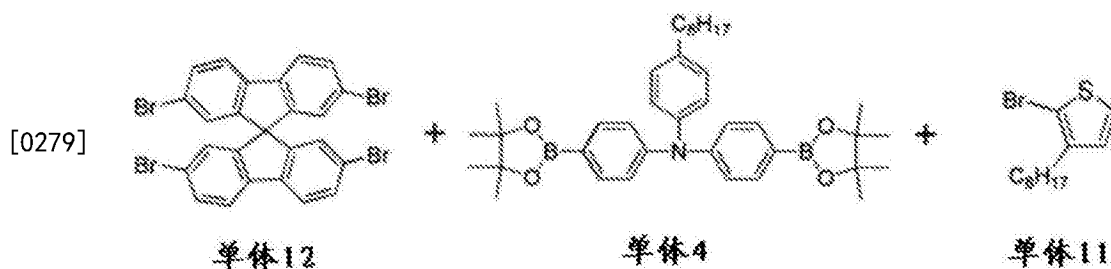


[0275] 在三口圆底烧瓶中加入单体9 (1.0mmol)、单体10 (2.5mmol)、单体11 (2.0mmol) 和苯甲醚 (8mL), 除此以外按照与合成例1同样的方法进行合成, 获得末端具有噻吩的聚合物D。重均分子量为35000、收率为40%。聚合物D具有式 (91a) (对应于单体9)、式 (15a) (对应于单体10) 和噻吩基群 (A) (对应于单体11) 的单元, 各单元的比例为18.2%、45.5%和36.4%。此外, 式 (91a)、式 (15a) 和噻吩基群 (A) 各单元数的平均值为23、58和46。

[0276] (合成例5)

[0277] 末端具有噻吩环的聚合物E

[0278] [化学式35]

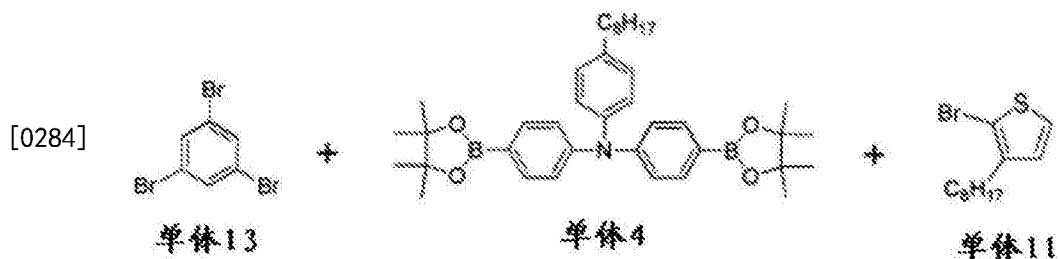


[0280] 在三口圆底烧瓶中加入单体12 (0.75mmol)、单体4 (2.5mmol)、单体11 (2.0mmol) 和苯甲醚 (8mL), 除此以外按照与合成例1同样的方法进行合成, 获得末端具有噻吩的聚合物E。重均分子量为41000、收率为38%。聚合物E具有式 (31) (对应于单体12)、式 (1a) (对应于单体4) 和噻吩基群 (A) (对应于单体11) 的单元, 各单元的比例为14.3%、47.6%和38.1%。此外, 式 (31)、式 (1a) 和噻吩基群 (A) 各单元数的平均值为20、68和54。

[0281] (合成例6)

[0282] 末端具有噻吩环的聚合物F

[0283] [化学式36]



[0285] 在三口圆底烧瓶中加入单体13 (1.0mmol)、单体4 (2.5mmol)、单体11 (2.0mmol) 和苯甲醚 (8mL), 除此以外按照与合成例1同样的方法进行合成, 获得末端具有噻吩的聚合物F。重均分子量为13000、收率为33%。聚合物F具有式 (30) (对应于单体13)、式 (1a) (对应于

单体4)和噻吩基群(A)(对应于单体11)的单元,各单元的比例为18.2%、45.5%和36.4%。此外,式(30)、式(1a)和噻吩基群(A)各单元数的平均值为7、24和20。

[0286] <油墨组合物的制作>

[0287] (实施例1)

[0288] 将上述获得的聚合物A~F分别溶解在甲苯中(聚合物4.5mg/465μL),分别加入引发剂1~8的乙酸乙酯溶液(50μL、引发剂浓度10μg/1μL),制作油墨组合物。任意的油墨组合物均获得了均一的溶液。此外,使用具有铵离子、苯胺离子、碘鎓离子或铈离子作为阳离子的引发剂的油墨组合物的保存稳定性特别优异。

[0289] (比较例1)

[0290] 除了不添加引发剂以外,通过与实施例1同样的条件进行油墨组合物的制作。获得了均一的溶液。

[0291] <具有耐溶剂性的薄膜(有机层)的制作>

[0292] (残膜率评价)

[0293] 将实施例1和比较例1制作的油墨组合物在室温(25℃)下以3000min⁻¹旋转涂布在22mm×29mm×厚度1mm的石英玻璃板上,形成薄膜(1)。然后将薄膜(1)在热板上于210℃加热10分钟进行固化,形成薄膜(2)(50nm)。使用Techscience Ltd制的触针式高度差/表面形状测定装置XP-2测定膜厚。用镊子将该薄膜(2)连同石英玻璃板一起夹住,浸渍在装满甲苯(25℃)的200mL烧杯中,通过10秒钟内沿着基板的厚度方向往复振动10次进行冲洗,得到薄膜(3)。通过冲洗前后的薄膜的吸光度之比求出薄膜(3)的残存率(残膜率)。将结果总结在表1中。

[0294] 吸光度的测定条件如下所述。

[0295] 使用分光光度计((株)日立制作所制U-3310)进行吸光度的测定。对薄膜求出300~420nm下的极大吸收处的吸光度。

[0296] 表1薄膜的耐溶剂性评价结果

[0297]

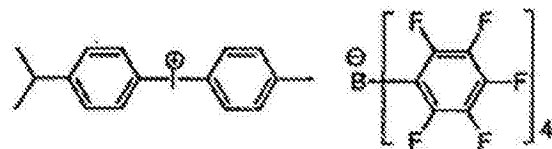
	膜残留率 (%)					
	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 C	聚合物 D	聚合物 E	聚合物 F
引发剂 1	99	99	83	93	99	85
引发剂 2	53	66	50	60	58	54
引发剂 3	61	70	55	60	66	56
引发剂 4	89	96	80	85	95	77
引发剂 5	98	99	87	98	99	88
引发剂 6	91	95	85	90	92	83
引发剂 7	98	99	88	93	99	80
引发剂 8	98	98	83	93	99	83
无 (比较例)	6	11	5	8	10	8

[0298] 由表1可以明确,使用本发明的实施方式的油墨组合物获得的薄膜(有机层)显示了残存率为50%以上的优异结果。由溶解度发生改变的组合物获得的薄膜(有机层),即使

在组合物中所包含的聚合物不含苯乙烯基、氧杂环丁烷基等通常的聚合性取代基的情况下也具有耐溶剂性。通过使用溶解度发生改变的组合物,能够利用涂布法实现有机电子元件的多层化。

[0299] [化学式37]

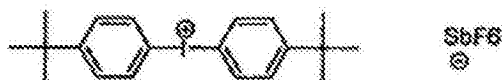
[0300]



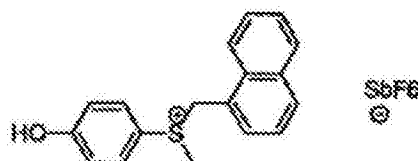
引发剂1



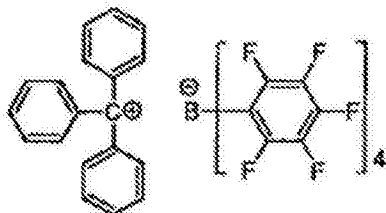
引发剂2



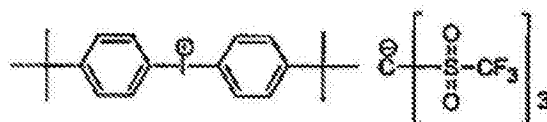
引发剂3



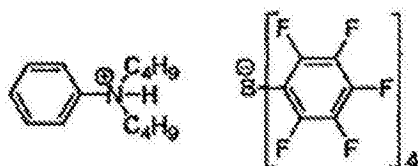
引发剂4



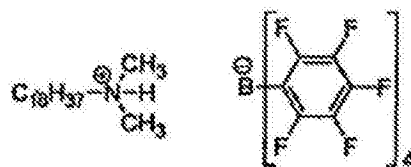
引发剂5



引发剂6



引发剂7



引发剂8

[0301] <有机EL元件的制作>

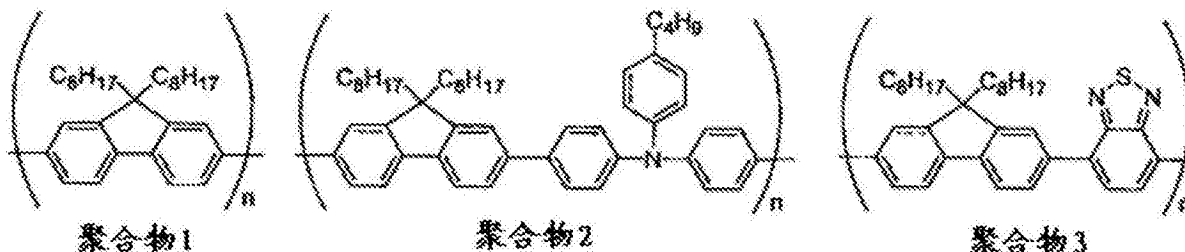
[0302] (实施例2:有机EL特性)

[0303] 将上述获得的聚合物A溶解在甲苯(聚合物4.5mg/465μL)中,加入引发剂1的乙酸乙酯溶液(50μL、引发剂浓度10μg/1μL),制作油墨组合物。将该油墨组合物以3000min⁻¹旋转涂布在ITO以1.6mm宽度图案化而成的玻璃基板上,形成薄膜。将薄膜在热板上于210℃加热10分钟进行固化,形成空穴注入层(膜厚50nm)。

[0304] 然后,将由下述结构式所示的聚合物1(75重量%)、聚合物2(20重量%)、聚合物3(5重量%)形成的混合物的甲苯溶液(1.0重量%)以3000min⁻¹旋转涂布在空穴注入层上,形成薄膜。将薄膜在热板上于80℃加热5分钟,形成聚合物发光层(膜厚80nm)。予以说明,能够不使空穴注入层溶解地层叠聚合物发光层。

[0305] [化学式38]

[0306]



[0307] 进而,将获得的玻璃基板移至真空蒸镀机中,在上述聚合物发光层上按照Ba (膜厚3nm)、Al (膜厚100nm)的顺序形成电极。

[0308] 形成电极后,在不对大气开放的状态下将玻璃基板移动到干燥氮气环境中。将在厚度0.7mm的无碱玻璃中形成有深度0.4mm的下沉孔的封装玻璃和玻璃基板使用光固化性环氧树脂贴合,由此进行封装,制作多层结构的高分子型有机EL元件。以后的评价在大气中、室温(25℃)下进行。

[0309] 以ITO为阳极、以Al为阴极对该有机EL元件施加电压,结果在约3V下观测到绿色发光。亮度5000cd/m²下的电流效率为13.1cd/A、驱动电压为5.0V。予以说明,电流电压特性使用Hewlett Packard Corporation制的微电流计4140B进行测定,发光亮度使用Photo Research, Inc.制的亮度计Pritchard 1980B进行测定。

[0310] (比较例2:有机EL特性)

[0311] 除了不添加引发剂1以外,通过与实施例2同样的条件进行有机EL元件的制作。在形成聚合物发光层时,空穴注入层和聚合物发光层彼此掺和,无法制作层叠结构。以ITO为阳极、以Al为阴极对该有机EL元件施加电压,结果无法获得均质的发光。

[0312] <有机薄膜太阳能电池的制作>

[0313] (实施例3:有机薄膜太阳能电池特性)

[0314] 将上述获得的聚合物B溶解在甲苯(聚合物4.5mg/465μL)中,加入引发剂4的乙酸乙酯溶液(50μL、引发剂浓度10μg/1μL),制作油墨组合物。将该油墨组合物以3000min⁻¹旋转涂布在ITO以1.6mm宽度图案化而成的玻璃基板上,形成薄膜。将薄膜在热板上于210℃加热10分钟进行固化,形成缓冲层(膜厚50nm)。

[0315] 然后,在缓冲层上旋转涂布将各20mg的P3HT和PCBM溶解在1mL氯苯中而成的混合溶液,形成光电转换层(膜厚100nm)。予以说明,能够不使缓冲层溶解地层叠光电转换层。

[0316] 然后,将获得的玻璃基板转移至真空蒸镀机中,在上述光电转换层上蒸镀Al (膜厚100nm),制作有机光电转换元件。

[0317] 对获得的有机光电转换元件照射AM1.5G (100mW/cm²)的模拟太阳光,测定电流-电压特性(J-V特性),求出能量转换效率。能量转换效率为0.7%。

[0318] (比较例3:有机薄膜太阳能电池特性)

[0319] 除了不添加引发剂4以外,通过与实施例3同样的条件进行有机光电转换元件的制作。在形成光电转换层时,缓冲层和光电转换层彼此掺和,无法制作层叠结构。与实施例3同样求出能量转换效率。能量转换效率为0.2%。

[0320] <电荷传输性评价元件的制作>

[0321] (实施例4)

[0322] 将聚合物A (100mg)、引发剂5 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液以 3000min^{-1} 旋转涂布在ITO以1.6mm宽度图案化而成的玻璃基板上,形成薄膜。将薄膜在热板上于 180°C 加热10分钟,制作电荷传输层(膜厚125nm)。然后将获得的玻璃基板转移到真空蒸镀机中,在电荷传输层上蒸镀A1(膜厚100nm)。

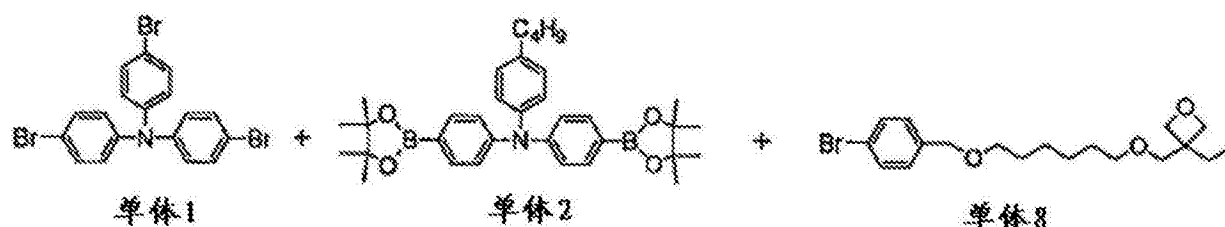
[0323] 蒸镀A1后,在不对大气开放的状态下将玻璃基板移动到干燥氮气环境中。将在厚度0.7mm的无碱玻璃中形成有深度0.4mm的下沉孔的封装玻璃和玻璃基板使用光固化性环氧树脂贴合,由此进行封装,制作电荷传输性评价元件。

[0324] 同样地使用聚合物A (100mg)、引发剂6 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液,聚合物B (100mg)、引发剂5 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液,聚合物B (100mg)、引发剂6 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液制作电荷传输性评价元件。

[0325] (比较例4)

[0326] [化学式39]

[0327]



[0328] 在三口圆底烧瓶中加入单体1 (2.0mmol)、单体2 (5.0mmol)、单体8 (4.0mmol) 和苯甲醚 (20mL),进而加入所制备的Pd催化剂溶液 (7.5mL)。将混合物搅拌30分钟后,加入10%四乙基氢氧化铵水溶液 (20mL)。所有溶剂均通过氮气鼓泡30分钟以上而脱气后使用。将该混合物加热回流2小时。到此为止的所有操作均在氮气流下进行。

[0329] 反应结束后,水洗有机层,将有机层注入甲醇-水 (9:1) 中。将生成的沉淀通过抽滤回收,用甲醇-水 (9:1) 洗涤。将获得的沉淀溶解在甲苯中,利用甲醇进行再沉淀。将生成的沉淀通过抽滤回收,溶解在甲苯中,加入金属吸附剂(相对于100mg聚合物为200mg),搅拌一晚。搅拌结束后,过滤去除金属吸附剂和不溶物,用旋转蒸发器将滤液浓缩。将浓缩液溶解在甲苯中,然后利用甲醇-丙酮 (8:3) 进行再沉淀。将生成的沉淀通过抽滤回收,用甲醇-丙酮 (8:3) 洗涤。将获得的沉淀真空干燥,得到聚合物4。获得的聚合物4的重均分子量为31000。

[0330] 与实施例4同样地使用聚合物4 (100mg)、引发剂5 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液,聚合物4 (100mg)、引发剂6 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液制作电荷传输性评价元件。

[0331] (电荷传输性的评价)

[0332] 以ITO为阳极、以A1为阴极对这些电荷传输性评价元件施加电压,测定电压印加时的电流改变。表2示出通电 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时所需的电压。

[0333] 表2通电 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的电压

[0334]

	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 4 (比较例)
引发剂 5	2.2 V	1.9 V	3.6 V
引发剂 6	3.3 V	3.0 V	5.1 V

[0335] 由表2可以明确,与比较例4的电荷传输性评价元件相比,实施例4的电荷传输性评价元件的电荷传输性高、可以以低电压流通同等电流。此外,使用具有硼酸离子类作为阴离子的引发剂时,电荷传输性评价元件显示特别高的电荷传输性。

[0336] (实施例5)

[0337] 与实施例4同样地使用聚合物A (100mg)、引发剂1 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液制作电荷传输性评价元件。

[0338] (比较例5)

[0339] 与实施例4同样地使用聚合物4 (100mg)、引发剂1 (3.0mg) 和苯甲醚 (1.91mL) 的混合溶液制作电荷传输性评价元件。

[0340] (电荷传输性的评价)

[0341] 以ITO为阳极、以Al为阴极对这些电荷传输性评价元件施加电压,测定电压印加时的电流改变。结果示于图1。与比较例5的电荷传输性评价元件相比,实施例5的电荷传输性评价元件在1V以下的低电压区域流过1000倍以上的电流。本发明的实施方式的有机层对于降低元件的驱动电压是有用的。

[0342] <有机EL元件的制作>

[0343] (实施例6:有机EL可靠性)

[0344] 调制将上述获得的聚合物A (10mg)、引发剂1 (0.5mg) 和甲苯 (1000 μ L) 混合而成的涂布溶液。将该涂布溶液以3000 min^{-1} 旋转涂布在ITO以1.6mm宽度图案化而成的玻璃基板上,形成薄膜。将薄膜在热板上于180 $^{\circ}\text{C}$ 加热10分钟进行固化,形成空穴注入层 (30nm)。至此为止在大气下进行。

[0345] 将获得的玻璃基板转移至真空蒸镀机中,在上述空穴注入层上依次蒸镀 α NPD (50nm)、(CBP+Ir (ppy)₃ (100:6、30nm)、BAIq (10nm)、Alq₃ (30nm)、LiF (膜厚0.8nm)、Al (膜厚150nm)。

[0346] 形成电极后,在不对大气开放的状态下将玻璃基板移动到干燥氮气环境中。将在厚度0.7mm的无碱玻璃中形成有深度0.4mm的下沉孔的封装玻璃和玻璃基板使用光固化性环氧树脂贴合,由此进行封装,制作多层结构的有机EL元件。以后的实验在大气中、室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 下进行。

[0347] 以ITO为阳极、以Al为阴极对该有机EL元件施加电压,结果在4.3V下观测到绿色发光。亮度1000 cd/m^2 下的电流效率为21 cd/A 。

[0348] 此外,关于寿命特性,边施加恒定电流边用Topcon Corporation制BM-7测定亮度,测定亮度从初期亮度 (3000 cd/m^2) 衰减至一半的时间,结果是400小时以上。结果示于图2。

[0349] (比较例6:有机EL可靠性)

[0350] 将PEDOT:PSS分散液 (H.C.Starck-V Tech Ltd.制、AI4083LVW142) 以1500 min^{-1} 旋转涂布在ITO以1.6mm宽度图案化而成的玻璃基板上,在热板上在空气中于200 $^{\circ}\text{C}$ 加热10分

钟进行干燥,形成空穴注入层(40nm)。然后,通过与实施例6同样的方法制作多层结构的有机EL元件。

[0351] 与实施例6同样进行评价,结果在4.5V观测到绿色发光,亮度1000cd/m²下的电流效率为20cd/A。亮度从初期亮度(3000cd/m²)衰减至一半的时间是37小时。

[0352] 以上使用实施例示出本发明的实施方式的效果。除了实施例的组合物以外,利用上述说明的包含聚合物或低聚物(A)和引发剂(B)的组合物可以获得同样优异的效果。即,本发明的实施方式的组合物可以容易地制备,是溶解度充分改变的组合物,通过使用该组合物可以容易地将有机层多层化。此外,尤其是使用了保存稳定性优异的引发剂(B)的组合物,即使长时间保存时溶解度也充分改变,因此操作性优异。

[0353] 苯乙烯基、氧杂环丁烷基等聚合性取代基是不承担电荷传输、电荷再结合、发光等功能的取代基,使用包含导入有这类聚合性取代基的聚合物或低聚物的组合物形成的有机层中,电荷传输、电荷再结合、发光等功能部位相对地被稀释,存在有机电子元件的特性下降的可能性。通过使用本发明的实施方式的溶解度发生改变的组合物,可以降低有机电子元件的驱动电压,可以提高发光效率、电力效率或寿命等。

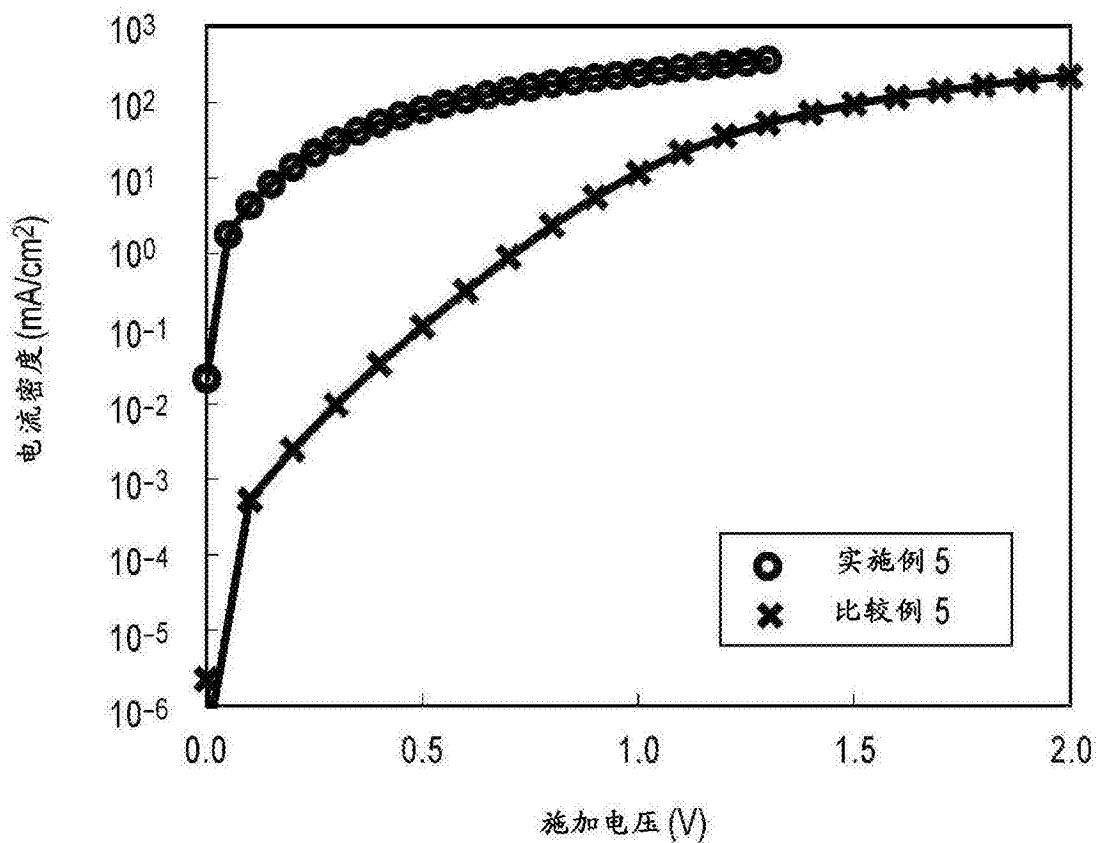


图1

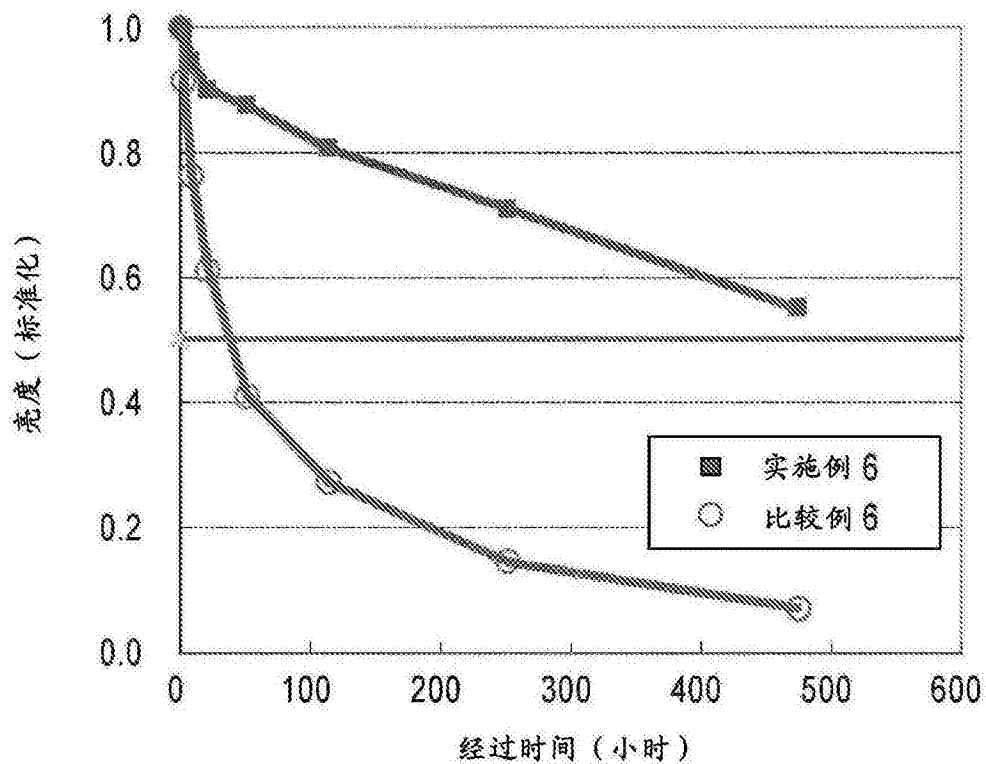


图2