



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101536207 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200780041903.2

(22) 申请日 2007.09.10

(30) 优先权数据

249183/2006 2006.09.14 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.05.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/068008 2007.09.10

(87) PCT申请的公布数据

W02008/032843 JA 2008.03.20

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 山田武

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1294834 A, 2001.05.09, 全文.

JP 特开 2002-198183 A, 2002.07.12, 全文.

审查员 张一文

权利要求书 8 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

有机电致发光元件

(57) 摘要

本发明提供一种有机电致发光元件,其具有:电极,其由阳极及阴极构成;第一有机层,其被设于所述电极间且与所述阳极相接触或靠近,并含有空穴输送性高分子化合物;第二有机层,其被设于在第一有机层及所述阴极之间且与第一有机层相接触,并含有电子输送性高分子化合物,其特征在于,第一有机层及第二有机层的至少一方含有以特定的参数规定的发光性材料,并且第一有机层、或者第一有机层及第二有机层以特定的颜色发光。根据本发明,可以提供在发光效率、驱动电压方面优异的有机电致发光元件。

1. 一种有机电致发光元件,其具有:由阳极及阴极构成的电极;第一有机层,其被设于所述电极间且与所述阳极相接触或靠近,并含有空穴输送性高分子化合物;第二有机层,其被设于第一有机层与所述阴极之间且与第一有机层相接触,并含有电子输送性高分子化合物,其特征在于,

所述空穴输送性高分子化合物满足下式(1),

$$Ip1-Wa < 0.5 \quad (1)$$

式中,Ip1表示空穴输送性高分子化合物的电离电位的绝对值,Wa表示阳极的功函数的绝对值,

所述电子输送性高分子化合物满足下式(2)及下式(3),

$$Wc-Ea2 < 0.5 \quad (2)$$

$$Ip2-Wa \geq 0.5 \quad (3)$$

式中,Wc表示阴极的功函数的绝对值,Ea2表示电子输送性高分子化合物的电子亲和力的绝对值,Ip2表示电子输送性高分子化合物的电离电位的绝对值,Wa表示与上述相同的含义,

第一有机层及第二有机层的至少一方含有满足下式(4)及下式(5)的发光性材料,

$$|Ip3-Ip1| < 0.5 \quad (4)$$

$$|Ea2-Ea3| < 1.0 \quad (5)$$

式中,Ip3表示发光材料的电离电位的绝对值,Ea3表示发光性材料的电子亲和力的绝对值,Ip1及Ea2表示与上述相同的含义,

第一有机层、或者第一有机层及第二有机层以CIE色坐标上的x及y的值满足下式(P)或下式(Q)的区域的颜色进行发光,

$$x < 0.28 \text{ 或 } x > 0.44 \text{ 并且 } y \geq 0 \quad (P)$$

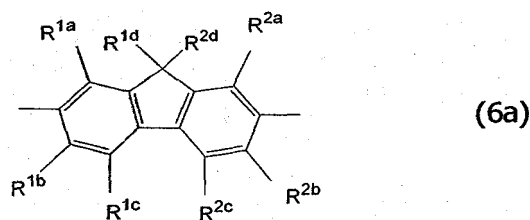
$$0.28 \leq x \leq 0.44 \text{ 并且 } y \leq 0.24 \text{ 或 } y \geq 0.46 \quad (Q),$$

式中,Ip1、Wa、Wc、Ea2、Ip2、Ip3和Ea3的单位均为eV。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述空穴输送性高分子化合物具有由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元、及/或由可具有取代基的2价的杂环基构成的重复单元。

3. 根据权利要求2所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述空穴输送性高分子化合物还具有由可具有取代基的芳香族胺化合物的2价残基构成的重复单元。

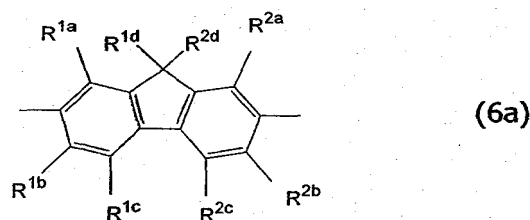
4. 根据权利要求2所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元是以下式(6a)表示的重复单元,



式中,R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}、R^{2d}各自独立地表示氢原子、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、所述烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、所述烷氧基的末端

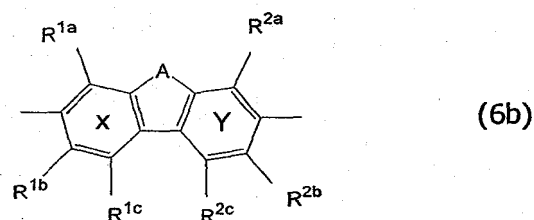
氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、或碳数 1 ~ 20 的羧基，其中， R^{1b} 与 R^{1c} 、以及 R^{2b} 与 R^{2c} 分别能够一起形成环。

5. 根据权利要求 3 所述的有机电致发光元件，其特征在于，所述由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元是以下式 (6a) 表示的重复单元，



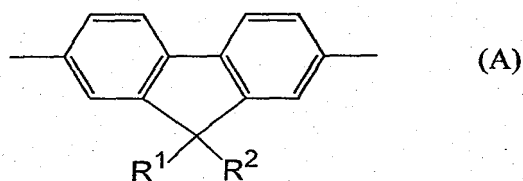
式中， R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 、 R^{2d} 各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、所述烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、所述烷氧基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、或碳数 1 ~ 20 的羧基，其中， R^{1b} 与 R^{1c} 、以及 R^{2b} 与 R^{2c} 分别能够一起形成环。

6. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光元件，其特征在于，所述由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元是以下式 (6b) 表示的重复单元，



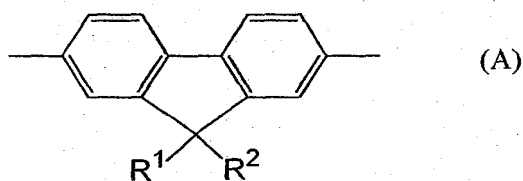
式中，A 表示环 X 上的 2 个碳原子与环 Y 上的 2 个碳原子一起形成五元环或六元环的原子或原子组， R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 及 R^{2c} 表示各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、所述烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、所述烷氧基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、或碳数 1 ~ 20 的羧基，其中， R^{1b} 与 R^{1c} 、以及 R^{2b} 与 R^{2c} 分别能够一起形成环。

7. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件，其特征在于，以所述式 (6a) 表示的重复单元是以下式 (A) 表示的重复单元，



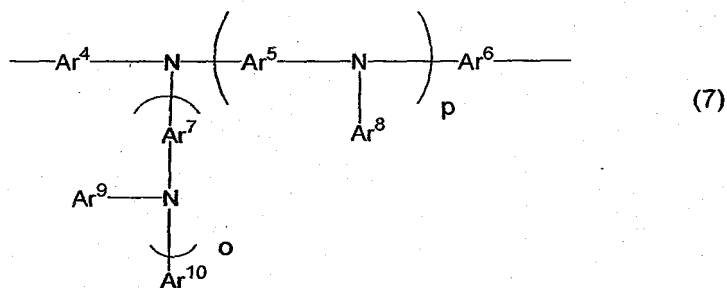
式中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的碳数 1 ~ 20 的烷基、或苯环上的 1 个以上的氢原子被可具有取代基的碳数 1 ~ 20 的烷基取代了的苯基。

8. 根据权利要求 5 所述的有机电致发光元件,其特征在于,以所述式 (6a) 表示的重复单元是以下式 (A) 表示的重复单元,



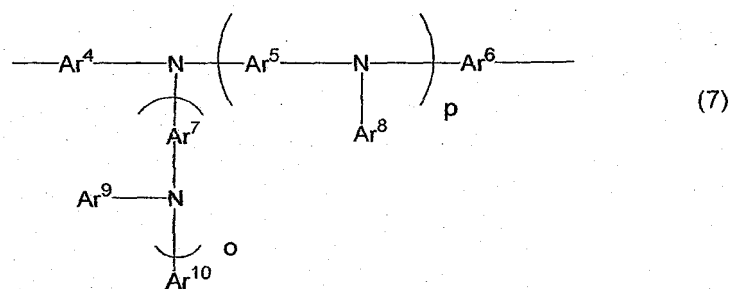
式中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的碳数 1 ~ 20 的烷基、或苯环上的 1 个以上的氢原子被可具有取代基的碳数 1 ~ 20 的烷基取代了的苯基。

9. 根据权利要求 3 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价残基构成的重复单元是以下式 (7) 表示的重复单元,



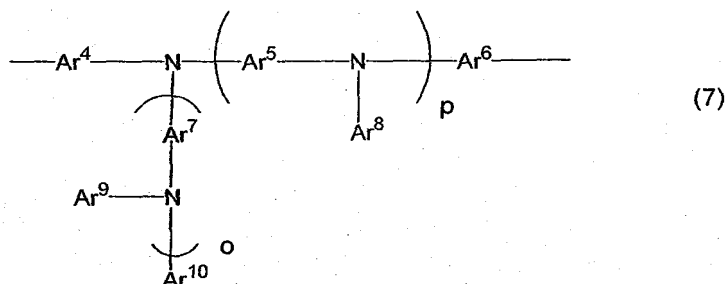
式中, Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 各自独立地表示亚芳基或 2 价的杂环基; Ar^8 、 Ar^9 及 Ar^{10} 各自独立地表示芳基或 1 价的杂环基; o 及 p 各自独立地表示 0 或 1。

10. 根据权利要求 5 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价残基构成的重复单元是以下式 (7) 表示的重复单元,



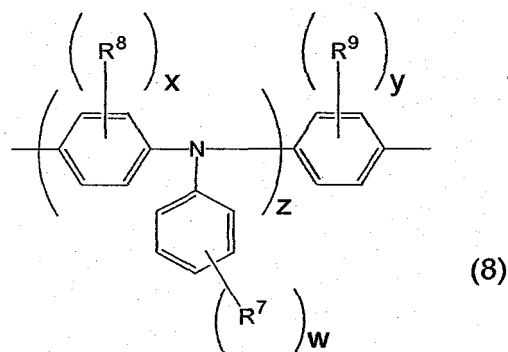
式中, Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 各自独立地表示亚芳基或 2 价的杂环基; Ar^8 、 Ar^9 及 Ar^{10} 各自独立地表示芳基或 1 价的杂环基; o 及 p 各自独立地表示 0 或 1。

11. 根据权利要求 8 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价残基构成的重复单元是以下式 (7) 表示的重复单元,



式中, Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 各自独立地表示亚芳基或 2 价的杂环基; Ar^8 、 Ar^9 及 Ar^{10} 各自独立地表示芳基或 1 价的杂环基; o 及 p 各自独立地表示 0 或 1。

12. 根据权利要求 9 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 以所述式 (7) 表示的重复单元是以下式 (8) 表示的重复单元,



式中, R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立地表示碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、所述烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、所述烷氧基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、碳数 1 ~ 20 的羧基; x 及 y 各自独立地为 0 ~ 4 的整数, z 是 1 或 2, w 是 0 ~ 5 的整数。

13. 根据权利要求 12 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, R^7 、 R^8 及 R^9 分别存在多个, 多个存在的 R^7 、 R^8 及 R^9 分别可以相同或不同, 多个存在的 R^7 中, 2 个 R^7 能够相互结合而形成环。

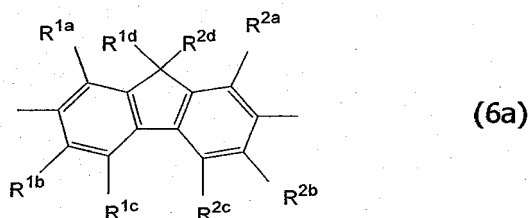
14. 根据权利要求 3、5 和 8 ~ 13 中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 相对于所述由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元及由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元的合计 1 摩尔, 所述由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价残基构成的重复单元的比例为 0.1 ~ 10 摩尔。

15. 根据权利要求 1 ~ 13 中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述电子输

送性高分子化合物具有由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元、及 / 或由可具有取代基的 2 价杂环基构成的重复单元。

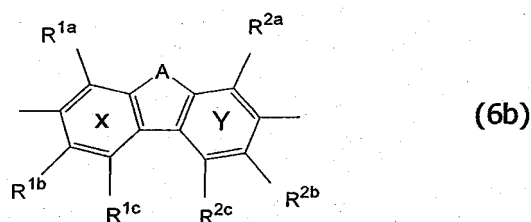
16. 根据权利要求 15 所述的有机电致发光元件,其特征在於,所述电子输送性高分子化合物还具有由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价残基构成的重复单元。

17. 根据权利要求 15 所述的有机电致发光元件,其特征在於,所述电子输送性高分子化合物中,所述由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元是以式 (6a) 表示的重复单元,



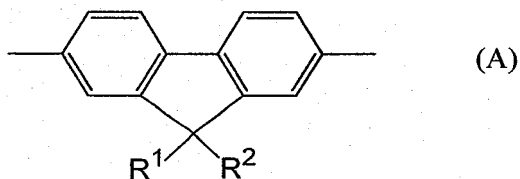
式中, R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 、 R^{2d} 各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、所述烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、所述烷氧基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、或碳数 1 ~ 20 的羧基,其中, R^{1b} 与 R^{1c} 、以及 R^{2b} 与 R^{2c} 分别能够一起形成环。

18. 根据权利要求 15 所述的有机电致发光元件,其特征在於,所述电子输送性高分子化合物中,所述由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元是以式 (6b) 表示的重复单元,



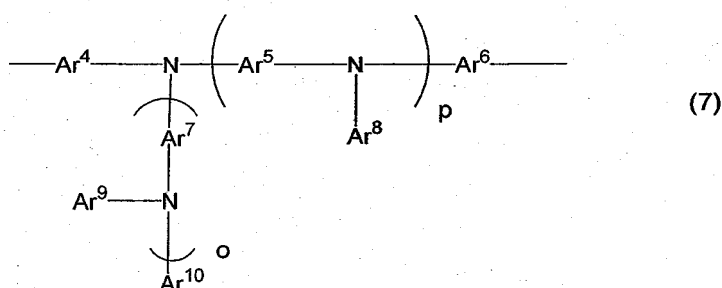
式中, A 表示环 X 上的 2 个碳原子与环 Y 上的 2 个碳原子一起形成五元环或六元环的原子或原子组, R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 及 R^{2c} 表示各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、所述烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、所述烷氧基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、或碳数 1 ~ 20 的羧基,其中, R^{1b} 与 R^{1c} 、以及 R^{2b} 与 R^{2c} 分别能够一起形成环。

19. 根据权利要求 17 所述的有机电致发光元件,其特征在於,所述电子输送性高分子化合物中,以所述式 (6a) 表示的重复单元是以式 (A) 表示的重复单元,



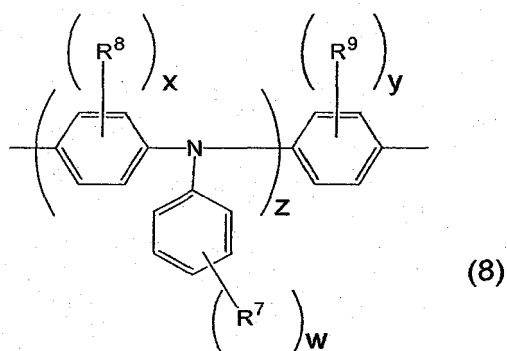
式中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的碳数 1 ~ 20 的烷基、或苯环上的 1 个以上的氢原子被可具有取代基的碳数 1 ~ 20 的烷基取代了的苯基。

20. 根据权利要求 16 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述电子输送性高分子化合物中, 所述由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价残基构成的重复单元是以式 (7) 表示的重复单元,



式中, Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 各自独立地表示亚芳基或 2 价的杂环基; Ar^8 、 Ar^9 及 Ar^{10} 各自独立地表示芳基或 1 价的杂环基; o 及 p 各自独立地表示 0 或 1。

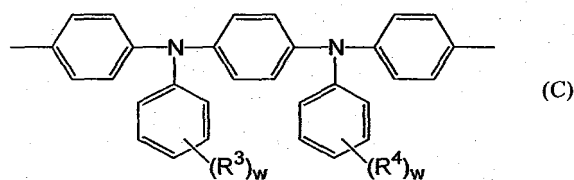
21. 根据权利要求 20 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述电子输送性高分子化合物中, 以所述式 (7) 表示的重复单元是以式 (8) 表示的重复单元,



式中, R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立地表示碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、所述烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、所述烷氧基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、碳数 1 ~ 20 的羧基; x 及 y 各自独立地为 0 ~ 4 的整数, z 是 1 或 2, w 是 0 ~ 5 的整数。

22. 根据权利要求 21 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述电子输送性高分子

化合物中,以所述式 (8) 表示的重复单元是以下式 (C) 表示的重复单元,



式中, R^3 及 R^4 各自独立地表示碳数 1 ~ 20 的烷基, w 是 0 ~ 5 的整数。

23. 根据权利要求 22 所述的有机电致发光元件,其特征在于, w 、 R^3 及 R^4 均存在多个,多个存在的 w 可以相同或不同,多个存在的 R^3 及 R^4 分别可以相同或不同。

24. 根据权利要求 16 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述电子输送性高分子化合物中,相对于所述由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元及由可具有取代基的 2 价杂环基构成的重复单元的合计 1 摩尔,所述由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价残基构成的重复单元的比例为大于 0 摩尔且小于 0.1 摩尔。

25. 根据权利要求 1 ~ 13 和 16 ~ 17 中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述空穴输送性高分子化合物经加热或者光或电子束的照射而进行分子交联。

26. 有机电致发光元件的制造方法,其特征在于,所述有机电致发光元件具有:由阳极及阴极构成的电极;第一有机层,其被设于所述电极间且与所述阳极相接触或靠近,并含有空穴输送性高分子化合物;第二有机层,其被设于第一有机层与所述阴极之间且与第一有机层相接触,并含有电子输送性高分子化合物,

所述空穴输送性高分子化合物满足下式 (1),

$$Ip1 - Wa < 0.5 \quad (1)$$

式中, $Ip1$ 表示空穴输送性高分子化合物的电离电位的绝对值, Wa 表示阳极的功函数的绝对值,

所述电子输送性高分子化合物满足下式 (2) 及下式 (3),

$$Wc - Ea2 < 0.5 \quad (2)$$

$$Ip2 - Wa \geq 0.5 \quad (3)$$

式中, Wc 表示阴极的功函数的绝对值, $Ea2$ 表示电子输送性高分子化合物的电子亲和力的绝对值, $Ip2$ 表示电子输送性高分子化合物的电离电位的绝对值, Wa 表示与上述相同的含义,

第一有机层及第二有机层的至少一方含有满足下式 (4) 及下式 (5) 的发光性材料,

$$|Ip3 - Ip1| < 0.5 \quad (4)$$

$$|Ea2 - Ea3| < 1.0 \quad (5)$$

式中, $Ip3$ 表示发光材料的电离电位的绝对值, $Ea3$ 表示发光性材料的电子亲和力的绝对值, $Ip1$ 及 $Ea2$ 表示与上述相同的含义,

第一有机层、或者第一有机层及第二有机层以 CIE 色坐标上的 x 及 y 的值满足下式 (P) 或下式 (Q) 的区域的颜色进行发光,

$$x < 0.28 \text{ 或 } x > 0.44 \text{ 并且 } y \geq 0 \quad (P)$$

$$0.28 \leq x \leq 0.44 \text{ 并且 } y \leq 0.24 \text{ 或 } y \geq 0.46 \quad (Q)$$

所述有机电致发光元件的制造方法中,在将所述第一有机层不溶解化后,与不溶解化

了的第一有机层接触地设置第二有机层,所述将第一有机层不溶解化的工序是通过对所述第一有机层中所含的空穴输送性高分子化合物加热、或者照射光或电子束来进行的,

式中, I_{p1} 、 W_a 、 W_c 、 E_{a2} 、 I_{p2} 、 I_{p3} 和 E_{a3} 的单位均为 eV。

27. 一种面状光源,其特征在于,其是利用权利要求 1 ~ 25 中任一项所述的有机电致发光元件进行发光的面状光源。

28. 一种显示装置,其特征在于,其是使用权利要求 1 ~ 25 中任一项所述的有机电致发光元件而成的。

有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件,特别涉及层叠型高分子有机电致发光元件。

背景技术

[0002] 近年来,除了由于低电压驱动、高亮度以外,还由于可以很容易地获得多种颜色的发光,因而有机电致发光元件受到关注。此外,作为有机电致发光元件的制作中所用的材料之一,对高分子材料正在进行研究。

[0003] 作为将该高分子材料层叠而成的有机电致发光元件,提出过将聚苯乙炔(polyphenylene vinylene)与烷氧基取代聚苯乙炔层叠而成的元件、将聚苯乙炔与氰基化聚苯乙炔层叠而成的元件等(日本特开平3-273087号公报、国际公开第94/029883号小册子)。但是,在这些元件中,有无法获得足够的发光效率的问题。

[0004] 此外,还提出过将阳极、有机发光层(具体来说,由空穴输送聚合物层和发光聚合物层构成,空穴输送聚合物层位于阳极侧,并含有空穴输送材料;发光聚合物层层叠在该空穴输送聚合物层上,且不含有该空穴输送材料,并位于该电子输送层侧,含有掺杂剂发光材料。)、电子输送层和阴极层叠而成的有机电致发光元件(日本特开2001-052867号公报)。但是,在该元件中,从发光效率、驱动电压的观点考虑有无法获得足够的性能的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种发光效率、驱动电压优异的有机电致发光元件。

[0006] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果完成了本发明。

[0007] 本发明之一提供一种有机电致发光元件,其具有:电极,其由阳极及阴极构成;第一有机层,其被设于该电极间且与该阳极相接触或靠近,并含有空穴输送性高分子化合物;第二有机层,其被设于第一有机层与该阴极之间且与第一有机层相接触,并含有电子输送性高分子化合物,其特征在于,

[0008] 该空穴输送性高分子化合物满足下式(1),

$$[0009] \quad I_{p1} - W_a < 0.5 \quad (1)$$

[0010] (式中, I_{p1} 表示空穴输送性高分子化合物的电离电位的绝对值(eV), W_a 表示阳极的功函数的绝对值(eV)。)

[0011] 该电子输送性高分子化合物满足下式(2)及下式(3),

$$[0012] \quad W_c - E_{a2} < 0.5 \quad (2)$$

$$[0013] \quad I_{p2} - W_a \geq 0.5 \quad (3)$$

[0014] (式中, W_c 表示阴极的功函数的绝对值(eV), E_{a2} 表示电子输送性高分子化合物的电子亲和力的绝对值(eV), I_{p2} 表示电子输送性高分子化合物的电离电位的绝对值(eV), W_a 表示与上述相同的含义。)

[0015] 第一有机层及第二有机层的至少一方含有满足下式(4)及下式(5)的发光性材料,

$$[0016] \quad |I_{p3}-I_{p1}| < 0.5 \quad (4)$$

$$[0017] \quad |E_{a2}-E_{a3}| < 1.0 \quad (5)$$

[0018] (式中, I_{p3} 表示发光材料的电离电位的绝对值 (eV), E_{a3} 表示发光性材料的电子亲和力的绝对值 (eV), I_{p1} 及 E_{a2} 表示与上述相同的含义。)

[0019] 第一有机层、或者第一有机层及第二有机层以 CIE 色坐标上的 x 及 y 的值满足下式 (P) 或下式 (Q) 的区域的颜色进行发光。

$$[0020] \quad x < 0.28 \text{ 或 } x > 0.44 \text{ 并且 } y \geq 0 \quad (P)$$

$$[0021] \quad 0.28 \leq x \leq 0.44 \text{ 并且 } y \leq 0.24 \text{ 或 } y \geq 0.46 \quad (Q)$$

[0022] 本发明之二提供一种有机电致发光元件的制造方法,其是上述有机电致发光元件的制造方法,在将上述第一有机层不溶解化后,与不溶解化了的第二有机层接触地设置第二有机层。

[0023] 本发明之三提供使用上述有机电致发光元件或利用上述方法得到的有机电致发光元件而制成的面状光源及显示装置。

具体实施方式

[0024] - 有机电致发光元件 -

[0025] 本发明的有机电致发光元件具有:电极,其由阳极及阴极构成;第一有机层,其被设于该电极间且与该阳极相接触或靠近,并含有空穴输送性高分子化合物;第二有机层,其被设于第一有机层与该阴极之间且与第一有机层相接触,并含有电子输送性高分子化合物,该空穴输送性高分子化合物是满足上式 (1) 的物质,该电子输送性高分子化合物是满足上式 (2) 及上式 (3) 的物质,第一有机层及第二有机层的至少一方含有满足上式 (4) 及上式 (5) 的发光性材料,第一有机层、或者第一有机层及第二有机层以 CIE 色坐标上的 x 及 y 的值满足上式 (P) 或上式 (Q) 的区域的颜色进行发光。这里,所谓“与阳极相接触或靠近”是指直接设于阳极上的情况以及不与阳极接触而是靠近地设置的情况两者。

[0026] 本说明书中,空穴输送性高分子化合物、电子输送性高分子化合物及发光材料的电离电位及电子亲和力是利用循环伏安法测定的值。测定中,在作用极中使用玻碳电极,在对电极中使用铂,在参照电极中使用 Ag/Ag^+ ,在作用极上利用流延法将所要测定的物质制成薄膜。此外,电位测定是在 0.1M 的四氟硼酸正丁基铵 $[CH_3(CH_2)_3]_4N \cdot BF_4$ 的乙腈溶液中进行的。扫描范围是将氧化侧设为 0 ~ 1500mV,将还原侧设为 -2900mV ~ 0mV。氧化电位及还原电位分别从电位波的曲线的位移点中读取。电离电势 (I_p) 的绝对值与电子亲和力 (E_a) 的绝对值是根据氧化电位及还原电位的值利用下式算出的。

$$[0027] \quad I_p = [(\text{氧化电位}) + 0.45 + 4.5] eV$$

$$[0028] \quad E_a = [(\text{还原电位}) + 0.45 + 4.5] eV$$

[0029] 本说明书中,阳极的功函数的值是使用光电子分光装置 (理研计量仪器株式会社制、商品名:AC-2),作为由从氙灯照射的紫外线造成的光电子发射开始点求得的。

[0030] 本说明书中,阴极的功函数使用由利用热电子发射法的测定求得的值,而在无法由利用热电子发射法的测定求出的情况下,则使用由利用光电子发射法的测定求出的值。

[0031] 上式 (1) 表示空穴输送性高分子化合物的电离电位的绝对值 I_{p1} 与阳极的功函数的绝对值 W_a 的差。该差小于 0.5eV,从空穴自阳极或与之相邻的一种或多种层向含有空穴

输送性高分子化合物的第一有机层注入的容易度的观点考虑,优选小于 0.47eV,更优选小于 0.3eV。

[0032] 上式 (2) 表示阴极的功函数的绝对值 W_c 与电子输送性高分子化合物的电子亲和力的绝对值 E_{a2} 的差。该差小于 0.5eV,从电子自阴极向含有电子输送性高分子化合物的第二有机层注入的容易度的观点考虑,优选小于 0.35eV,更优选小于 0.3eV。

[0033] 上式 (3) 表示电子输送性高分子化合物的电离电位的绝对值 I_{p2} 与阳极的功函数的绝对值 W_a 的差。该差为 0.5eV 以上,从在第一有机层的电离电位 I_{p1} 与 I_{p2} 之间设置间隙而阻挡空穴,促进第一有机层内的复合的观点考虑,并且从剩余的空穴被注入第二有机层并在层内复合的观点考虑,优选为 0.7 ~ 1.5eV,更优选为 0.9 ~ 1.2eV。

[0034] 上式 (4) 表示发光性材料的电离电位的绝对值 I_{p3} 与空穴输送性高分子化合物的电离电位的绝对值 I_{p1} 之差的绝对值。该差的绝对值小于 0.5eV,从空穴自空穴输送性高分子化合物向发光性材料注入的容易度的观点考虑,优选小于 0.3eV,更优选小于 0.2eV。

[0035] 上式 (5) 表示电子输送性高分子化合物的电子亲和力的绝对值 E_{a2} 与发光性材料的电子亲和力的绝对值 E_{a3} 的差的绝对值。该差的绝对值小于 1.0eV,从电子自电子输送性高分子化合物向发光性材料注入的容易度的观点考虑,优选小于 0.98eV,更优选小于 0.7eV。

[0036] 上式 (P) 及 (Q) 是将本发明的有机电致发光元件的发光颜色以 CIE 色坐标上的 x 及 y 的值定义的式子。满足该范围的发光颜色不是所谓的白色,而是从光谱宽度更窄的发光中得到的颜色,是光的原色本身(即红、蓝或绿)或者与它们接近的颜色。

[0037] 本发明的有机电致发光元件中,阳极通常来说是透明或半透明的。作为此种阳极,例如可以使用电导率高的金属氧化物、金属硫化物或金属,通常来说将它们制成薄膜使用。作为阳极,可以优选使用透过率高的材料,只要根据其他的有机层的种类适当地选择即可。作为阳极的材料,例如可以使用由氧化铟、氧化锌、氧化锡及作为它们的复合物的铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物等制成的导电性玻璃制作的膜(例如 NESA 等)、金、银、铜等,优选 ITO、铟锌氧化物、氧化锡。在阳极的制作中,可以使用真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、镀膜法等方法。另外,作为阳极,也可以使用聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物等有机的透明导电膜。而且,阳极既可以是一层也可以是两层以上。上述阳极的材料既可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0038] 阳极的厚度可以考虑光的透过性和电导率而适当地调整,例如为 10nm ~ 10 μ m,优选为 20nm ~ 1 μ m,更优选为 50nm ~ 500nm。

[0039] 本发明的有机电致发光元件中,为了使电荷注入容易,也可以在阳极上与第一有机层分立地形成空穴注入层(通常来说是平均厚度 1 ~ 200nm 的层)。该情况下,可以使用公知的导电性高分子(酞菁衍生物、聚噻吩衍生物等)、含芳香族胺的聚合物、铜酞菁、钼氧化物、无定形碳、氟化碳、聚胺化合物等材料来形成上述空穴注入层。另外,也可以设置由金属氧化物、金属氟化物、有机绝缘材料等制成的层(通常来说是平均厚度为 2nm 以下的层)。

[0040] 本发明的有机电致发光元件中,阴极通常来说是透明或半透明的。作为此种阴极的材料,优选功函数小的材料,例如可以使用锂、钠、钾、铷、铯等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土类金属;铝、铟、钒、锌、钇、铈、铈、钐、钐、铈、铈等金属、及它们当中的 2 个以上的合金、或它们当中的 1 个以上与金、银、铂、铜、锰、钛、钴、镍、钨、锡当中的 1 个以上的合金;石墨、

石墨层间化合物等。作为合金,例如可以举出镁-银合金、镁-铟合金、镁-铝合金、铟-银合金、锂-铝合金、锂-镁合金、锂-铟合金、钙-铝合金等。而且,阴极既可以是一层也可以是两层以上。另外,上述阴极的材料既可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0041] 阴极的厚度可以考虑电导率或耐久性而适当地调整,例如为 10nm ~ 10 μ m, 优选为 20nm ~ 1 μ m, 更优选为 50nm ~ 500nm。

[0042] 在阴极的制作中,可以使用真空蒸镀法、溅射法、将金属薄膜热压接的层叠法等方法。本发明的有机电致发光元件中,也可以在阴极上构成与第二有机层分立的电子注入层(通常来说是平均厚度 2nm 以下的层)。该情况下,可以使用掺杂了碱金属或碱土类金属的有机材料、这些金属与有机酸的盐或配位化合物等材料、导电性高分子、金属氧化物、金属氟化物、有机绝缘材料等来形成上述电子注入层。在制作了阴极后,也可以再设置保护层来保护元件。

[0043] 本发明的有机电致发光元件中,上述电极、第一有机层、第二有机层等通常来说形成于基板上。该基板只要是在形成电极、形成有机层之时不会变化的基板即可,作为其材料,可以例示出玻璃、塑料、高分子薄膜、硅等,优选透明或半透明的材料。在属于不透明的基板的情况下,优选相反的电极(即远离该基板的一方的电极)是透明或半透明的。在基板中,可以使用平板、纤维状的基板。

[0044] 在基板上形成阳极和阴极的顺序没有特别限制,可以根据顶发射型、底发射型的元件结构适当地选择。

[0045] 本发明的有机电致发光元件中,作为第一有机层中所含有的空穴输送性高分子化合物,只要是满足上式(1)~(5)的,在材料上就没有特别限制,通常来说是具有被从阳极或处于阳极侧的其他的层注入空穴并输送的功能的材料,例如可以从 π 及 σ 共轭体系高分子、包含胺化合物的高分子材料中适当地选择。而且,空穴输送性高分子化合物既可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

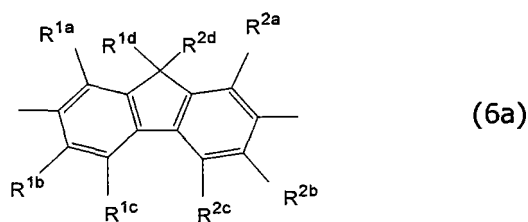
[0046] 作为空穴输送性高分子化合物,可以例示出选自“高分子 EL 材料”(大西敏博、小山珠美合著共立出版 2004 年刊第一版第一次印刷)33 ~ 58 页中记载的材料中的化合物,具体来说,可以例示出从 W099/13692 号公开说明书、W099/48160 号公开说明书、GB2340304A、W000/53656 号公开说明书、W001/19834 号公开说明书、W000/55927 号公开说明书、GB2348316、W000/46321 号公开说明书、W000/06665 号公开说明书、W099/54943 号公开说明书、W099/54385 号公开说明书、US5777070、W098/06773 号公开说明书、W097/05184 号公开说明书、W000/35987 号公开说明书、W000/53655 号公开说明书、W001/34722 号公开说明书、W099/24526 号公开说明书、W000/22027 号公开说明书、W000/22026 号公开说明书、W098/27136 号公开说明书、US573636、W098/21262 号公开说明书、US5741921、W097/09394 号公开说明书、W096/29356 号公开说明书、W096/10617 号公开说明书、EP0707020、W095/07955 号公开说明书、日本特开 2001-181618 号公报、日本特开 2001-123156 号公报、日本特开 2001-3045 号公报、日本特开 2000-351967 号公报、日本特开 2000-303066 号公报、日本特开 2000-299189 号公报、日本特开 2000-252065 号公报、日本特开 2000-136379 号公报、日本特开 2000-104057 号公报、日本特开 2000-80167 号公报、日本特开平 10-324870 号公报、日本特开平 10-114891 号公报、日本特开平 9-111233 号公报、日本特开平 9-45478 号公报等中所公开的聚芴、其衍生物及共聚物、聚芳烯、其衍生物及共聚物、聚

芳乙炔 (polyarylenevinylene)、其衍生物及共聚物、芳香族胺及其衍生物的 (共聚物) 中选择化合物。

[0047] 它们当中, 优选具有由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元、及 / 或由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元的空穴输送性高分子化合物 (以下称作“聚芳烯系空穴输送性高分子化合物”)。对于聚芳烯系空穴输送性高分子化合物, 从空穴的迁移率观点考虑, 优选在全部重复单元中所占的“由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元及由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元”的合计比例为 20 ~ 100 摩尔%, 更优选为 50 ~ 99 摩尔%。这里, 构成亚芳基的环的碳数通常来说为 6 ~ 60 左右。而且, 在“构成环的碳数”中, 不包含后述的取代基的碳数, 以下相同。作为亚芳基的具体例, 可以举出亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚萘基 (naphthalenediyl group)、亚蒽基 (anthracenediyl)、亚菲基 (phenanthrenediyl group)、亚并环戊二烯基 (pentalenediyl group)、亚茛基 (indenediyl group)、亚庚搭烯基 (heptalenediyl group)、亚吲丹烯基 (indacenediyl group)、亚苯并菲基 (triphenylenediyl group)、亚联萘基 (binaphthyldiyl group)、亚苯基萘基 (phenylnaphthylenediyl group)、亚芪基 (stilbenediyl group)、亚芴基 (fluorenediyl group) 等。所谓 2 价的杂环基是指从杂环式化合物中去掉 2 个氢而成的原子团。构成 2 价的杂环基的环的碳数通常来说为 3 ~ 60 左右。作为 2 价的杂环基的具体例, 可以举出亚吡啶基 (pyridine-diyl group)、亚二氮杂苯基 (diazaphenylene group)、亚喹啉基 (quinolinediyl group)、亚喹喔啉基 (quinoxalinediyl group)、亚吡啶基 (acridinediyl group)、亚联吡啶基 (bipyridyldiyl group)、亚菲咯啉基 (phenanthrolinediyl group)、下式 (6b) 中 A 为 -O-、-S-、-Se-、-N(R'')- 或 -Si(R') (R')- 的基等。这里, R' 及 R'' 如后所述。

[0048] 作为聚芳烯系空穴输送性高分子化合物, 从空穴的迁移率观点考虑, 优选具有以下式 (6a) 表示的“由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元”

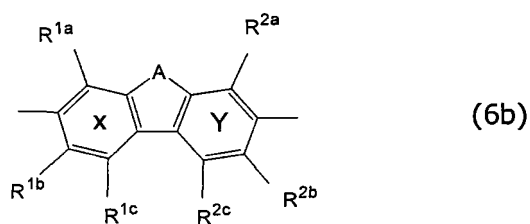
[0049]



[0050] (式中, R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 、 R^{2d} 各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、该烷基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、该烷氧基的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、或碳数 1 ~ 20 的羧基。这里, R^{1b} 与 R^{1c} 、以及 R^{2b} 与 R^{2c} 分别也可以一起形成环。)

[0051] 及 / 或以下式 (6b) 表示的“由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元”的化合物。

[0052]



[0053] (式中,A表示环X上的2个碳原子与环Y上的2个碳原子一起形成五元环或六元环的原子或原子组,R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{2a}、R^{2b}及R^{2c}表示与上述相同的含义。这里,R^{1b}与R^{1c}、以及R^{2b}与R^{2c}分别也可以一起形成环。)

[0054] 作为碳数1~20的烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基等直链烷基;异丙基、叔丁基等在链中具有1个以上的支链的支链烷基;构成碳原子为3个以上的饱和环的环烷基等。

[0055] 作为苯基烷基、烷基苯基、烷基羰基,例如可以举出这些基的烷基部分与上述烷基一项中所说明、例示的相同的等。

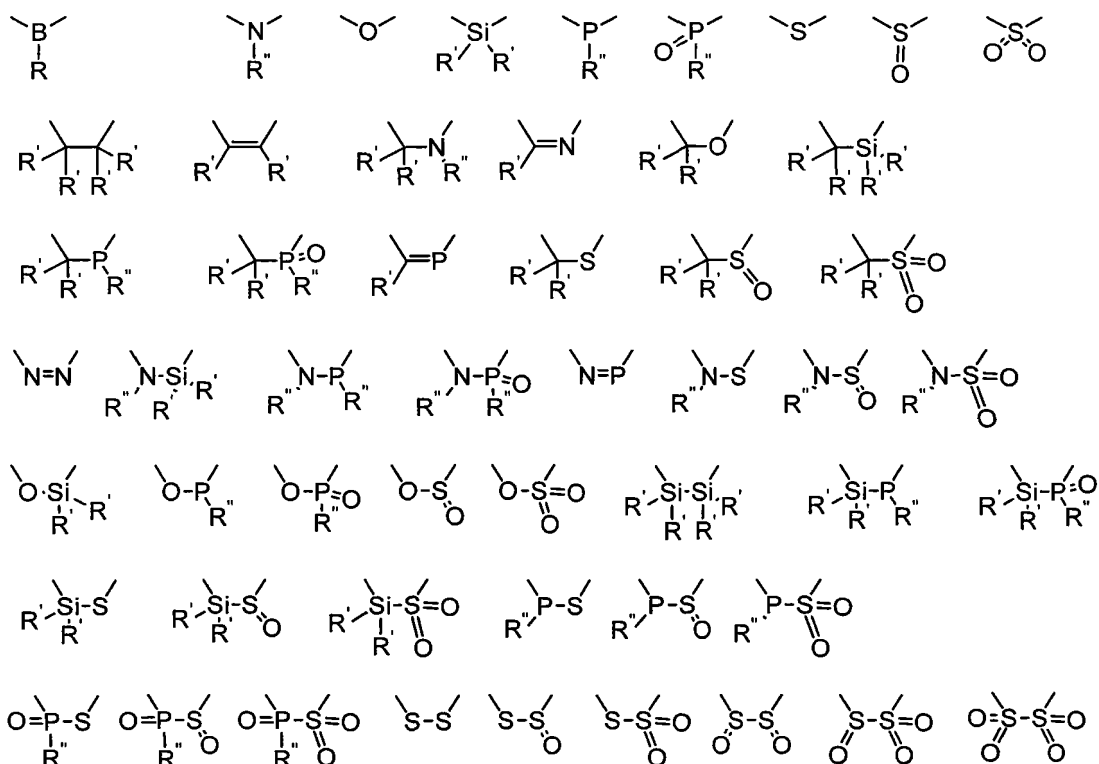
[0056] 作为羧基,例如可以举出这些基的烷基部分与上述烷基一项中所说明、例示的相同的等。

[0057] 作为碳数1~20的烷氧基,例如可以举出与上述烷基一项中所说明、例示的相同的基夹隔氧原子而构成基的等。

[0058] 作为苯基烷氧基、烷氧基苯基、烷氧基羰基,可以举出这些基的烷氧基部分与上述烷氧基一项中所说明、例示的相同的等。

[0059] 作为上式(6b)中以A表示的原子或原子组的具体例,可以举出以下式表示的原子、基等,然而并不限于它们。

[0060]

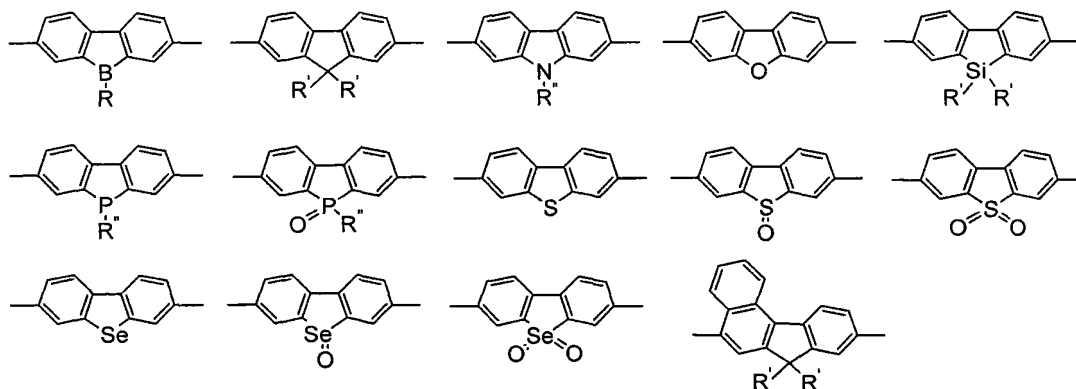


[0061] (式中, R、R' 及 R'' 各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、该烷基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、该烷氧基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、碳数 1 ~ 20 的羧基。)

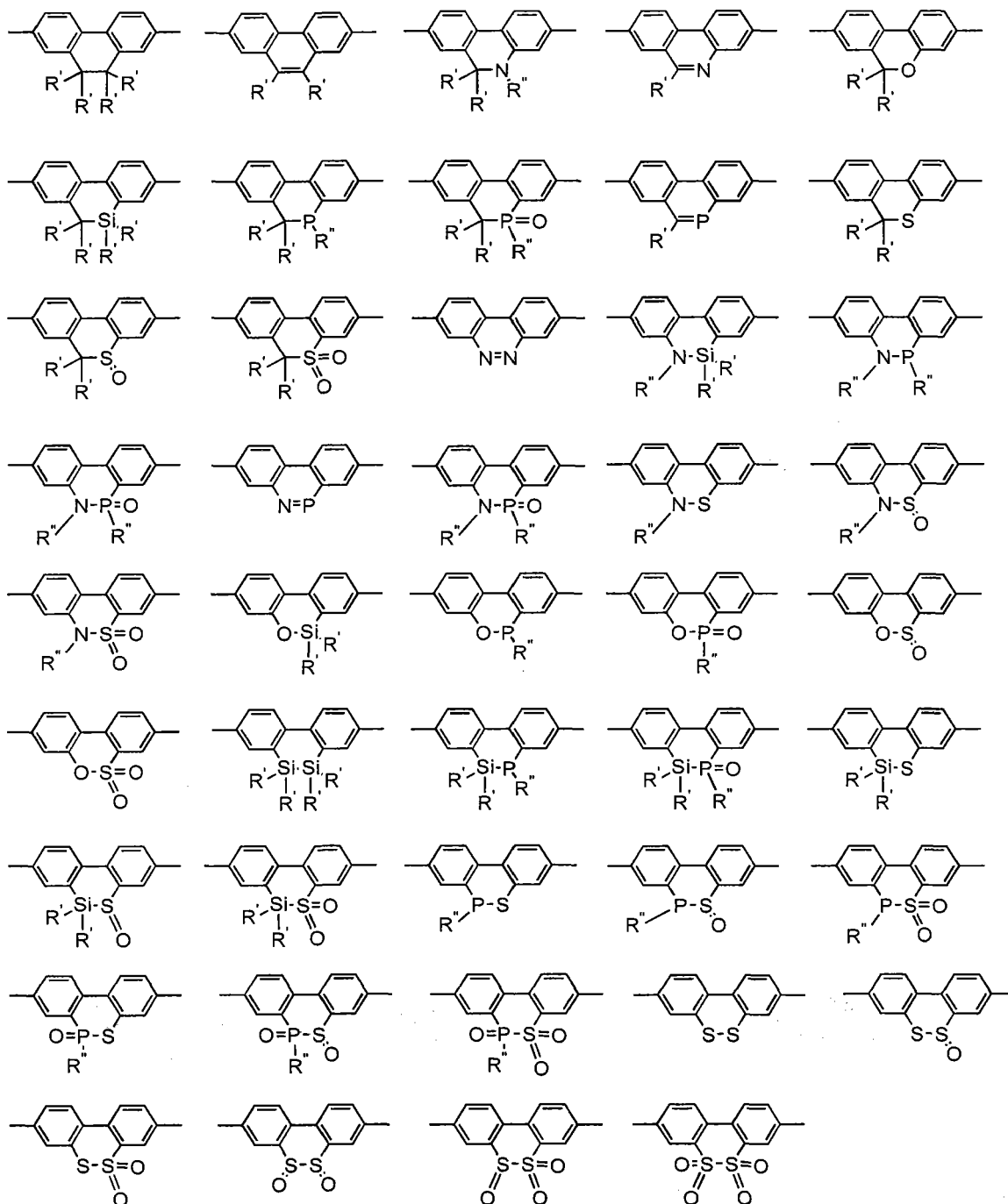
[0062] 从该空穴输送性高分子材料向溶剂中的溶解性、以及该“由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元”的原料单体的合成的容易度的观点考虑,上述 R、R' 及 R'' 优选为氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、被碳数 1 ~ 20 的烷基及 / 或碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代了 1 个以上的苯基。这些 R、R' 及 R'' 具体来说,与上式 (6a) 中的作为 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 及 R^{2d} 表示的基所具体说明、例示的相同。

[0063] 作为以上式 (6a) 或上式 (6b) 表示的重复单元,可以例示出下述的结构。

[0064]



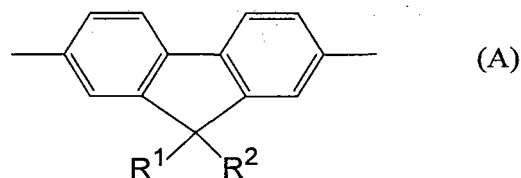
[0065]



[0066] (式中, R、R' 及 R'' 与上述所定义的相同。另外, 式中, 苯环上的氢原子也可以被碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、该烷基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、该烷氧基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、碳数 1 ~ 20 的羧基取代。在苯环的邻位存在 2 个取代基的情况下, 它们也可以相互结合而形成环。)

[0067] 作为以上式 (6b) 表示的重复单元,从该空穴输送性高分子材料向溶剂中的溶解性、该“由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元”的原料单体的合成的容易度、以及空穴输送性的观点考虑,优选以下式 (A) 表示的。

[0068]



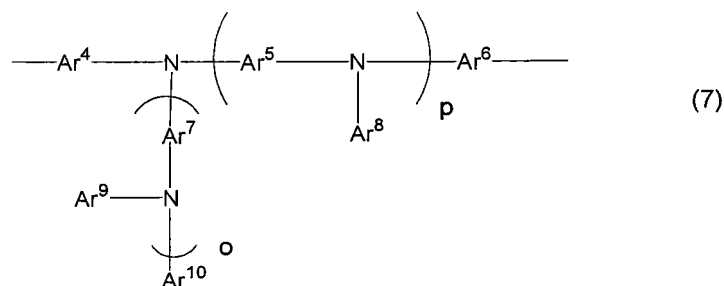
[0069] (式中, R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、或用碳数 1 ~ 20 的烷基将苯环上的氢原子的 1 个以上取代了的苯基。)

[0070] 这些基具体来说,与上式 (6a) 中的作为以 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 及 R^{2d} 表示的基所具体说明、例示的相同。 R^1 及 R^2 优选为碳数 1 ~ 20 的烷基。

[0071] 上述空穴输送性高分子化合物除了具有由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元及 / 或由可具有取代基的 2 价的杂环基构成的重复单元以外,优选还具有由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价的残基构成的重复单元。该情况下,由芳香族胺化合物的 2 价的残基构成的重复单元相对于该由亚芳基构成的重复单元及该由 2 价的杂环基构成的重复单元的合计 1 摩尔的比例通常来说为 0.1 ~ 10 摩尔。

[0072] 作为由芳香族胺化合物的 2 价的残基构成的重复单元,优选以下式 (7) 表示的重复单元。

[0073]

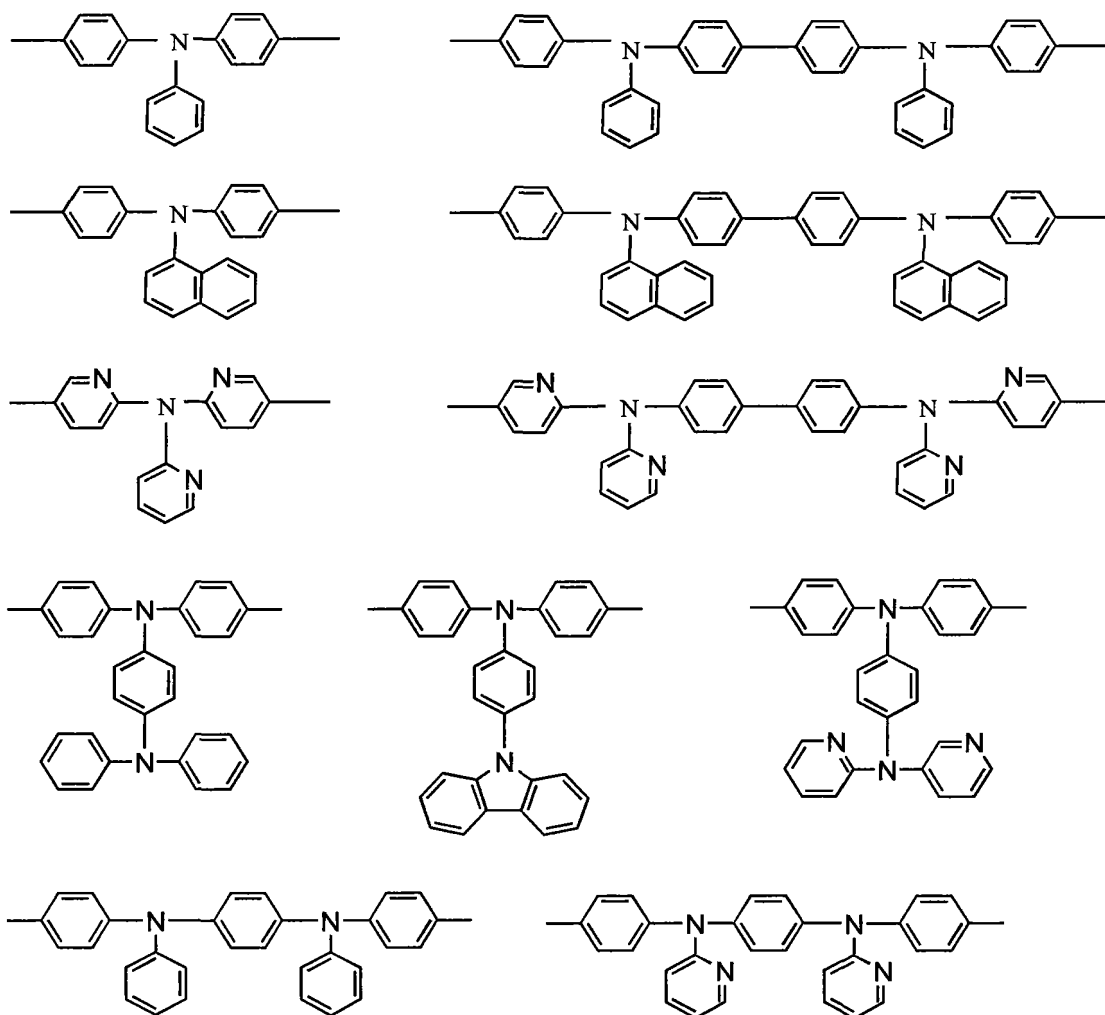


[0074] (式中, Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 各自独立地表示亚芳基或 2 价的杂环基。 Ar^8 、 Ar^9 及 Ar^{10} 各自独立地表示芳基或 1 价的杂环基。 o 及 p 各自独立地表示 0 或 1。)

[0075] 上式 (7) 中,亚芳基及 2 价的杂环基的定义、具体例与上述相同。芳基是碳数通常为 6 ~ 60 的基,具体来说,例如为苯基等。另外,1 价的杂环基是指从杂环式化合物中去掉 1 个氢原子而成的原子团,具体来说,例如为吡啶基等。

[0076] 作为以上式 (7) 表示的重复单元的具体例,可以举出以下式表示的重复单元。

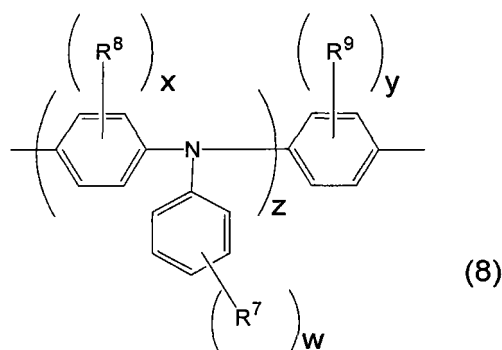
[0077]



[0078] 上式中,芳香环上的氢原子也可以被碳数 1~20 的烷基、碳数 1~20 的烷氧基、该烷基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、该烷氧基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1~20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1~20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1~20 的烷基羰基、碳数 1~20 的烷氧基羰基、碳数 1~20 的羧基取代。这些基具体来说与上式 (6a) 中的作为以 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 及 R^{2d} 表示的基所具体说明、例示的相同。另外,在芳香环的邻位存在 2 个取代基的情况下,它们也可以相互结合而形成环。

[0079] 在以上式 (7) 表示的重复单元当中,优选以下式 (8) 表示的重复单元。

[0080]

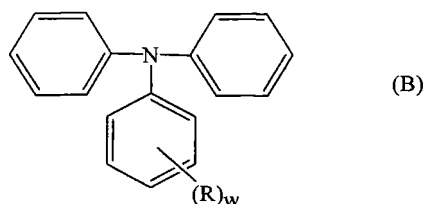


[0081] (式中, R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立地表示碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、该烷基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷基、该烷氧基的 1 个以上的末端氢原子被苯基取代后的苯基烷氧基、苯基、苯氧基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷基取代后的烷基苯基、苯环上的 1 个以上的氢原子被碳数 1 ~ 20 的烷氧基取代后的烷氧基苯基、碳数 1 ~ 20 的烷基羰基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基羰基、碳数 1 ~ 20 的羧基。x 及 y 各自独立地为 0 ~ 4 的整数, z 是 1 或 2, w 是 0 ~ 5 的整数。在存在多个 R^7 、 R^8 及 R^9 的情况下, 分别既可以相同, 也可以不同。在存在多个 R^7 的情况下, 2 个 R^7 也可以相互结合而形成环。)

[0082] 上式 (8) 中, 以 R^7 、 R^8 及 R^9 表示的基具体来说与上式 (6a) 中的作为以 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 及 R^{2d} 表示的基所具体说明、例示的相同。

[0083] 作为以上式 (8) 表示的重复单元, 从该空穴输送性高分子材料向溶剂中的溶解性、该“由可具有取代基的芳香族胺化合物的 2 价的残基构成的重复单元”的原料单体的合成的容易度、空穴输送性及电离电势的观点考虑, 优选以下式 (B) 表示的。

[0084]



[0085] (式中, R 表示碳数 1 ~ 20 的烷基, w 是 0 ~ 5 的整数。在存在多个 R 的情况下, 它们既可以相同, 也可以不同。在存在多个 R 的情况下, 2 个 R 也可以相互结合而形成环。)

[0086] 另外, 以上式 (7)、(8)、(B) 表示的重复单元既可以仅含有一种, 也可以含有两种以上。

[0087] 上式 (B) 中以 R 表示的碳数 1 ~ 20 的烷基与上式 (6a) 中的作为以 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 及 R^{2d} 表示的基所具体说明、例示的相同。

[0088] 作为空穴输送性高分子化合物, 除此以外, 还可以例示出聚乙烯基咪唑及其衍生物、在侧链或主链中具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、吡唑啉衍生物、芳基胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基)及其衍生物等, 具体来说, 可以例示出选自日本特开昭 63-70257 号公报、日本特开昭 63-175860 号公报、日本特开平 2-135539 号公报、日本特开平 2-135361 号公报、日本特开平 2-209988 号公报、日本特开平 3-37992 号公报、日本特开平 3-152184 号公报中记载的化合

物等中的化合物。

[0089] 作为在侧链或主链中具有芳香族胺的聚硅氧烷及其衍生物,优选在侧链或主链中具有空穴输送性的芳香族胺的。

[0090] 本发明的有机电致发光元件中,第一有机层的厚度的最佳值随着所用的材料而不同,只要调整为使得驱动电压和发光效率达到适度的值即可,例如为 $1\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$,优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$,更优选为 $5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。

[0091] 本发明的有机电致发光元件中,作为第二有机层中所含的电子输送性高分子化合物,只要是满足上式(1)~(5)的,在材料方面就没有特别限制,通常来说,是被从阴极或处于阴极侧的其他的层注入电子并输送的功能的化合物,可以适当地使用 π 及 σ 共轭体系高分子、在分子中含有电子输送性基的高分子。具体来说,可以使用在上述空穴输送性高分子化合物一项中所说明、例示的物质或记载有上述空穴输送性高分子化合物的文献中所记载的物质当中满足上式(1)~(5)的条件的高分子材料。而且,电子输送性高分子化合物既可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0092] 它们当中,优选具有由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元、及/或由可具有取代基的2价的杂环基构成的重复单元的电子输送性高分子化合物(以下称作“聚芳烯类电子输送性高分子化合物”)。对于聚芳烯类电子输送性高分子化合物,从电子的迁移率观点考虑,优选在全部重复单元中所占的“由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元及由可具有取代基的2价的杂环基构成的重复单元”的合计比例为 $20 \sim 100$ 摩尔%,更优选为 $50 \sim 99$ 摩尔%。这里,构成亚芳基的环的碳数、亚芳基的具体例、构成2价的杂环基的环的碳数、以及2价的杂环基的具体例与上述聚芳烯类空穴输送性高分子化合物一项中所说明的相同。

[0093] 作为聚芳烯类电子输送性高分子化合物,从电子的迁移率观点考虑,优选具有以上式(6a)表示的“由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元”及/或以上式(6b)表示的“由可具有取代基的2价的杂环基构成的重复单元”的化合物。上式(6b)中的以A表示的原子、原子组与上述所说明、例示的相同,以上式(6a)或上式(6b)表示的重复单元与上述聚芳烯类空穴输送性高分子化合物一项中所说明、例示的相同。

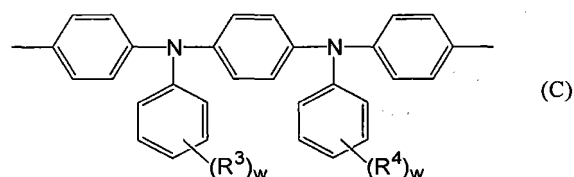
[0094] 上述电子输送性高分子化合物除了具有由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元及/或由可具有取代基的2价的杂环基构成的重复单元以外,优选还具有由可具有取代基的芳香族胺化合物的2价的残基构成的重复单元,更优选具有由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元及由可具有取代基的芳香族胺化合物的2价的残基构成的重复单元。该情况下,由芳香族胺化合物的2价的残基构成的重复单元相对于由亚芳基、2价的杂环基构成的重复单元的合计1摩尔的比例通常来说为超过0摩尔而小于0.1摩尔。另外,作为由可具有取代基的亚芳基构成的重复单元,优选以上式(A)表示的重复单元。

[0095] 作为由芳香族胺化合物的2价的残基构成的重复单元,优选以上式(7)表示的重复单元。上式(7)中的芳基、亚芳基、1价的杂环基、2价的杂环基的定义、具体例与上述相同。以上式(7)表示的重复单元的具体例与上述聚芳烯类空穴输送性高分子化合物一项中所说明、例示的相同。

[0096] 从该电子输送性高分子材料向溶剂中的溶解性、“由可具有取代基的芳香族胺化合物的2价的残基构成的重复单元”的原料单体的合成的容易度、以及发光效率的观点考

虑,优选这些由芳香族胺化合物的 2 价的残基构成的重复单元当中的以下式 (C) 表示的。

[0097]



[0098] (式中, R^3 及 R^4 各自独立地表示碳数 1 ~ 20 的烷基, w 是 0 ~ 5 的整数。存在有多个的 w 既可以相同,也可以不同。当存在多个 R^3 及 R^4 时,分别既可以相同,也可以不同。)

[0099] 上式 (C) 中,以 R^3 、 R^4 表示的碳数 1 ~ 20 的烷基与上式 (6a) 中的作为以 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 及 R^{2d} 表示的基所具体说明、例示的相同。优选 w 为 0 或 1, R^3 及 R^4 为碳数 1 ~ 6 的烷基。

[0100] 本发明的有机电致发光元件中,第二有机层的厚度的最佳值随着所用的材料而不同,只要调整为使得驱动电压和发光效率达到适度的值即可,例如为 1nm ~ 1 μ m, 优选为 2nm ~ 500nm, 更优选为 5nm ~ 200nm。

[0101] 本发明中所用的空穴输送性高分子化合物及电子输送性高分子化合物既可以是交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物的任意一种,也可以是具有它们的中间的结构的高分子,例如是带有嵌段性的无规共聚物。从体现出高的电荷输送性能,并作为其结果可以实现高效率化、低驱动电压化、长寿命化的观点考虑,与完全的无规共聚物相比,更优选带有嵌段性的无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物。而且,也包括在主链中有分支而具有 3 个以上末端部的高分子、所谓树枝状化合物 (dendrimer)。

[0102] 如果上述空穴输送性高分子化合物及上述电子输送性高分子化合物的末端部分仍旧残留有聚合活性基,则在用于元件的制作时,所得的元件的发光特性或寿命就有可能降低,因此最好用稳定的基保护。作为末端基优选具有与主链的共轭结构连续的共轭键的,例如可以举出借助碳-碳键与芳基或 1 价的杂环基结合的结构。具体来说,可以例示出日本特开平 9-45478 号公报的化 10 中记载的取代基等。

[0103] 上述空穴输送性高分子化合物及上述电子输送性高分子化合物的数均分子量以聚苯乙烯换算优选为 10^3 ~ 10^8 左右,更优选为 10^4 ~ 10^6 左右。

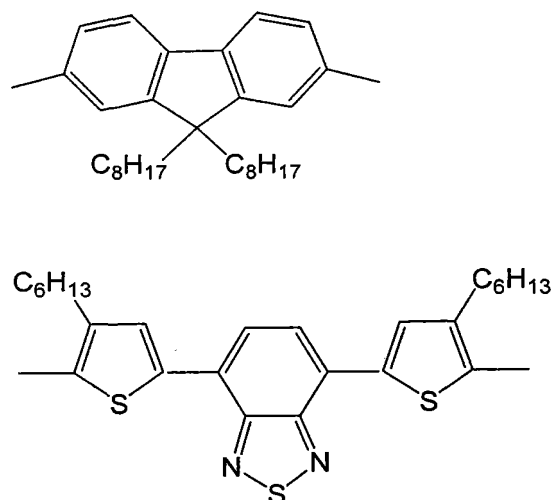
[0104] 作为上述空穴输送性高分子化合物及上述电子输送性高分子化合物的合成方法,例如可以举出:由与所需的聚合物对应的单体出发利用 Suzuki 偶联反应聚合的方法、利用 Grignard 反应聚合的方法、利用 Ni(0) 催化剂聚合的方法、利用 $FeCl_3$ 等氧化剂聚合的方法、电化学地氧化聚合的方法、利用具有合适的脱离基的中间体高分子的分解的方法等。它们当中,从反应控制容易的方面考虑,优选利用 Suzuki 偶联反应聚合的方法、利用 Grignard 反应聚合的方法、利用 Ni(0) 催化剂聚合的方法。

[0105] 由于上述空穴输送性高分子化合物及上述电子输送性高分子化合物的纯度对元件的发光特性造成影响,因此优选在将聚合前的单体利用蒸馏、升华提纯、重结晶等方法提纯后聚合,另外优选在合成后进行再沉淀提纯,进行利用色谱的分选等纯化处理。

[0106] 上述空穴输送性高分子化合物及上述电子输送性高分子化合物也可以合适地利用除了电荷输送功能以外还具有发光功能的化合物,然而在本发明中,将发光性材料与这些高分子化合物的某一方或双方混合使用。

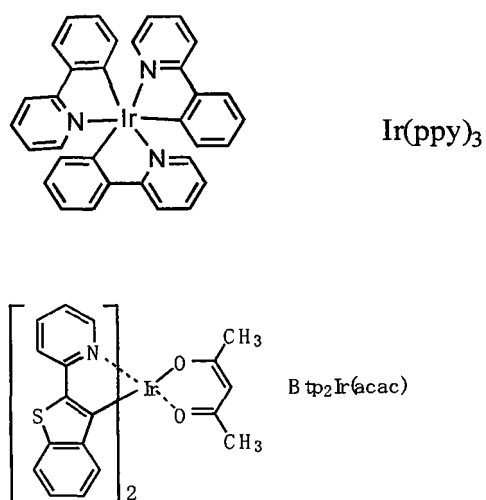
[0107] 本发明的有机电致发光元件中,作为第一有机层及 / 或第二有机层中所含的发光性材料,可以利用“有机 EL 显示器”(时任静夫、安达千波矢、村田英幸合著,株式会社 Ohm 公司,平成 16 年刊,第一版第一次印刷)17 ~ 48 页、83 ~ 99 页、101 ~ 120 页中记载的荧光材料或三重态发光材料。作为低分子的荧光材料,例如可以使用萘衍生物、蒽及其衍生物、芘及其衍生物、聚甲炔类、氧杂蒽类、香豆素类、花青类等染料类;8-羟基喹啉的金属配位化合物、8-羟基喹啉衍生物的金属配位化合物、芳香族胺、四苯基环戊二烯及其衍生物、四苯基丁二烯及其衍生物等。作为上述发光性材料的具体例,可以举出由以下式表示的重复单元构成的共聚物、日本特开昭 57-51781 号公报、日本特开昭 59-194393 号公报中记载的材料等。

[0108]

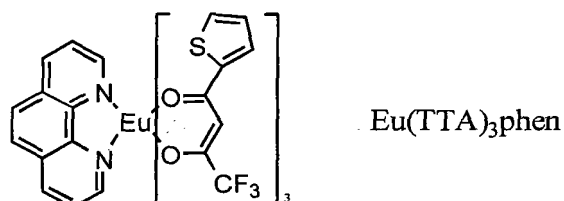
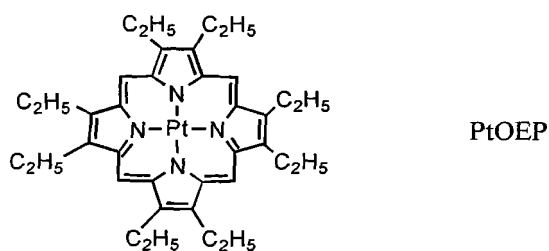


[0109] 作为属于三重态发光材料的三重态发光配位化合物,例如可以举出以铱作为中心金属的 $Ir(ppy)_3$ 、 $Btp_2Ir(acac)$ 、以铂作为中心金属的 $PtOEP$ 、以铕作为中心金属的 $Eu(TTA)_3phen$ 等。

[0110]



[0111]



[0112] 三重态发光配位化合物的具体例记载于 Nature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105 (Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883(1995) 等中。

[0113] 与上述荧光材料、三重态发光材料一起,将在分子结构中含有这些材料所具有的结构的高分子发光材料、或其自身显示出特定的发光的高分子发光材料也混合在空穴输送性高分子化合物及/或电子输送性高分子化合物中使用(以下,将上述荧光材料、上述三重态发光材料及上述高分子发光材料总称为“发光性材料”)。

[0114] 本发明的电致发光元件中,混合在第一有机层中所含的空穴输送性高分子化合物及/或第二有机层中所含的电子输送性高分子化合物中的发光性材料的比例在各有机层中,相对于该有机层中所含的全部成分的合计为 0.01 重量%~50 重量%,优选为 0.05 重量%~10 重量%。

[0115] 本发明的电致发光元件以 CIE 色坐标上的 x 及 y 的值满足上式 (P) 或上式 (Q) 的区域的颜色进行发光。此种发光颜色是通过从元件中射出的光的发光光谱为单一的来获得,或者在光的发光光谱为 2 个以上的情况下,通过 1 个强度强的发光光谱与其他的强度弱的发光光谱的组合或者相互近似的发光光谱的组合来获得。“发光光谱为单一”表示仅从 1 种化合物或材料发出光。

[0116] 例如在 CIE 色坐标上的值中 x 为 0.1~0.2、y 为 0.1~0.3 的本发明的有机电致发光元件中,为了获得蓝色发光,只要将第一有机层中所含的空穴输送性高分子化合物、第二有机层中所含的电子输送性高分子化合物、以及第一及/或第二有机层中所含的发光性材料的全部都从以就发光波长而言在大约 400nm~530nm 的部分具有峰的光谱来发光的材料中选择即可。

[0117] 更具体来说,在将等摩尔地具有以上式 (A) 表示的重复单元、以上式 (B) 表示的重复单元的共聚物设为空穴输送性高分子化合物,将仅由以上式 (A) 表示的重复单元构成的聚合物设为电子输送性高分子化合物,并且将具有 90 摩尔%的以上式 (A) 表示的重复单

元、10 摩尔%的以上式 (C) 表示的重复单元的共聚物作为发光性材料在第一有机层中混合 5 重量%的情况下,可以获得蓝色发光。

[0118] 另外,在空穴输送性高分子化合物及电子输送性高分子化合物与上述相同,然而对于发光性材料来说是从其荧光光谱显示出红色的材料中选择,并且将该发光性材料在第一有机层中混合 50 重量%的情况下,可以获得红色发光。

[0119] 本发明的有机电致发光元件无论利用哪种方法制造都可以,例如可以利用以下的方法制造。

[0120] 本发明的有机电致发光元件中,在第一有机层及第二有机层的制造中,使用由溶液出发来制膜的方法等。在由溶液出发的制膜中,例如可以使用旋涂法、流延法、微型凹版印刷法、凹版印刷法、棒涂覆法、辊涂法、拉丝棒涂覆法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、苯胺印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法等印刷法。

[0121] 在上述的由溶液出发的制膜中,通常来说使用墨液。该墨液是含有上述空穴输送性高分子化合物或上述电子输送性高分子化合物、溶剂而成的物质。该溶剂没有特别限制,然而优选可以将构成上述墨液的溶剂以外的成分,也就是空穴输送性高分子化合物、电子输送性高分子化合物、发光性材料等溶解或均匀地分散的溶剂。作为上述溶剂,可以例示出氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯等氯类溶剂;四氢呋喃、二噁烷等醚类溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂;环己烷、甲基环己烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等脂肪族烃类溶剂;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等酯类溶剂;乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单甲醚、二甲氧基乙烷、丙二醇、二乙氧基甲烷、三甘醇单乙醚、甘油、1,2-己二醇等多元醇及其衍生物;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、环己醇等醇类溶剂;二甲亚砜等亚砜类溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类溶剂。而且,上述溶剂既可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0122] 它们当中,从空穴输送性高分子化合物、电子输送性高分子化合物、发光性材料等的溶解性、成膜时的均匀性、粘度特性等观点考虑,优选芳香族烃类溶剂、脂肪族烃类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂,优选甲苯、二甲苯、乙基苯、二乙基苯、三甲基苯、正丙基苯、异丙基苯、正丁基苯、异丁基苯、仲丁基苯、苯甲醚、乙氧基苯、1-甲基萘、环己烷、环己酮、环己基苯、联环己烷、环己烯基环己酮、正庚基环己烷、正己基环己烷、2-丙基环己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、2-癸酮、二环己酮,更优选二甲苯、苯甲醚、环己基苯、联环己烷中的至少一种。

[0123] 另外,墨液中的溶剂的比例为,相对于溶质(即空穴输送性高分子化合物、电子输送性高分子化合物、以及发光性材料的总重量)为 1 重量%~99.9 重量%,优选为 60 重量%~99.5 重量%,更优选为 80 重量%~99.0 重量%。

[0124] 墨液的粘度随印刷法而不同,然而在像喷墨印刷法等那样墨液经由喷出装置的情况下,为了防止喷出时的堵塞或飞行弯曲,粘度在 25℃下优选为 1~20mPa·s 的范围。

[0125] 另外,在将第一有机层与第二有机层层叠之时,为了防止两层的混合,优选将第一有机层不溶解化。例如,可以通过在将上述第一有机层不溶解化后,与不溶解化了的第二有机层接触地设置第二有机层来进行。作为将上述第一有机层不溶解化的处理,可以例示出:使用可溶性的前驱体或具有可溶性的取代基的高分子,通过利用热处理将前驱体转化为共

轭体系高分子,或将该取代基分解来降低溶解性而将其不溶解化的方法;使用在分子内具有交联基的空穴输送性高分子的方法;混合利用热、光、电子束等产生交联反应的单体或大分子单体的方法等。

[0126] 作为在分子内具有上述交联基的空穴输送性高分子化合物,可以例示出在侧链中具有交联基的上述空穴输送性高分子化合物。作为此种交联基,例如有乙烯基、乙炔基、丁烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酸酯基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基醚基、乙烯基氨基、硅烷醇基、具有小元环(例如环丙基、环丁基、环氧基、氧杂环丁烷基、双烯酮基、环硫化物基等)的基、内酯基、内酰胺基或含有硅氧烷衍生物的基等。另外,除了这些基以外,还可以使用能够形成酯键或酰胺键的基的组合等。例如为酯基与氨基、酯基与羟基等组合。其中,尤其优选具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的单体。

[0127] 作为具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的单官能单体的具体例,可以举出 2-乙基己基卡必醇丙烯酸酯、2-羟基乙基丙烯酸酯等。作为具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的 2 官能单体的具体例,可以举出 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基戊二醇二丙烯酸酯、3-甲基戊二醇二甲基丙烯酸酯等。作为其他的具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的多官能单体的具体例,可以举出三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯等。

[0128] 作为在分子内具有上述交联基的空穴输送性高分子化合物中的该交联基的含有率,通常来说为 0.01 ~ 30 重量%,优选为 0.5 ~ 20 重量%,更优选为 1 ~ 10 重量%。

[0129] 作为产生交联反应的单体或大分子化合物,可以例示出聚苯乙烯换算的重均分子量为 2000 以下并具有两个以上上述交联基的化合物。

[0130] 作为具有交联基的高分子、产生交联反应的单体或大分子化合物的交联反应,可以例示出利用加热或光、电子束等照射引起的反应。也可以在热聚合引发剂、光聚合引发剂、热聚合引发助剂、光聚合引发助剂等的存在下进行上述反应。

[0131] 在加热而将其不溶解化的情况下,只要是在特性因材料的分解而降低的温度以下,就没有特别限制,例如为 50℃ ~ 300℃,优选为 100℃ ~ 250℃。

[0132] 在加热而将其不溶解化的情况下,作为可以并用的热聚合引发剂,可以使用作为自由基聚合引发剂普遍所知的材料,例如可以举出 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物;过氧化苯甲酰、月桂基过氧化物、过氧化新戊酸叔丁酯、1,1'-双(叔丁基过氧基)环己烷等有机过氧化物;以及过氧化氢。在作为自由基聚合引发剂使用过氧化物的情况下,也可以将过氧化物与还原剂一起使用而作为氧化还原型引发剂。这些热聚合引发剂可以分别单独使用,或者组合使用两种以上。

[0133] 并用热聚合引发剂时的反应温度例如为 40℃ ~ 250℃,优选为 50℃ ~ 200℃。

[0134] 在使用了光聚合引发剂的光聚合中,只要以 0.01mW/cm² 以上的照射强度照射 1 秒 ~ 3600 秒、优选 30 秒 ~ 600 秒紫外线即可。

[0135] 光聚合引发剂可以举出通过照射光而产生活性自由基的活性自由基引发剂、产生酸的酸引发剂等。作为活性自由基引发剂,例如可以举出苯乙酮类光聚合引发剂、苯偶姻类光聚合引发剂、二苯酮类光聚合引发剂、噻吨酮类光聚合引发剂、三嗪类光聚合引发剂等。这些光聚合引发剂可以分别单独使用,或者组合使用两种以上。

[0136] 本发明的有机电致发光元件可以作为面状光源、节段显示装置、点矩阵显示装置、液晶显示装置等显示装置、该显示装置的背光灯等使用。

[0137] 下面,为了更具体地说明本发明而出示实施例,然而本发明并不受它们限定。

[0138] 聚苯乙烯换算的数均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC)求得的。另外,在GPC测定之时,将(株)Tosoh制的TSKgel SuperHM-H(商品名)2根和(株)Tosoh制的TSKgel SuperH2000(商品名)(4.6mm I. d. × 15cm)1根作为柱子使用,在聚合物洗脱时间的检测中,使用示差折射率仪(岛津制作所制、商品名:SHIMADZU RID-10A),在移动相中使用四氢呋喃(THF)。

[0139] 空穴输送性高分子化合物、电子输送性高分子化合物及发光性材料的电离电势及电子亲和力是利用循环伏安法测定的。其条件如下所示。

[0140] 使用函数发生器和恒势器。作为作用极使用玻碳电极,在其上利用流延法将样品制成薄膜。在对电极中使用铂,在参照电极中使用Ag/Ag⁺,在0.1M的四氟硼酸-四正丁基铵[CH₃(CH₂)₃]₄N⁺·BF₄⁻的乙腈溶液中进行电位测定。扫描范围是将氧化侧设为0~1500mV,将还原侧设为-2900mV~0mV。氧化电位及还原电位分别从电位波的曲线的位移点中读取。电离电势(Ip)与电子亲和力(Ea)是根据氧化电位及还原电位的值利用下式(8)(9)计算的。

$$[0141] \quad I_p = [(\text{氧化电位}) + 0.45 + 4.5] \text{eV} \quad (8)$$

$$[0142] \quad E_a = [(\text{还原电位}) + 0.45 + 4.5] \text{eV} \quad (9)$$

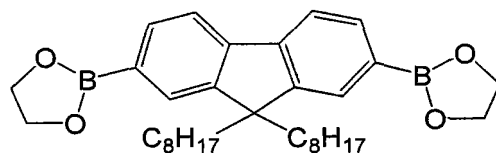
[0143] 在阳极中使用ITO(铟锡氧化物)。其功函数的值是使用光电子分光装置(理研计量仪器株式会社制、商品名:AC-2),作为紫外线激发所致的光电子发射开始点求得的。

[0144] 在阴极中使用作为功函数低的金属的钡。其功函数的值根据文献(J. H. Michaelson等、Journal of Applied Physics Vol. 48, No. 11, P. 4729(1977年))中的记载设为2.70eV(这是利用热电子发射法求得的值)。

[0145] <合成例1>(空穴输送性高分子化合物的合成)

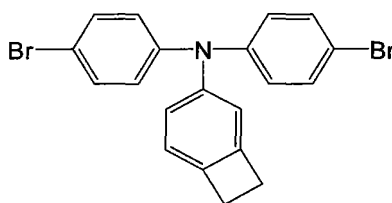
[0146] 向连接有Dimroth冷却器的200mL三口圆底烧瓶中,加入以下式表示的化合物A 1.59g(3.00mmol)、

[0147]



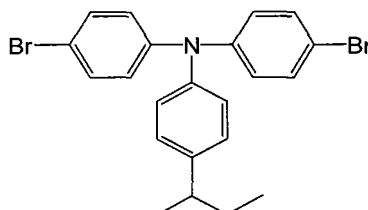
[0148] 以下式表示的化合物B 1.17g(2.55mmol)、

[0149]



[0150] 以下式表示的化合物 C 0.19g (0.45mmol)、以及

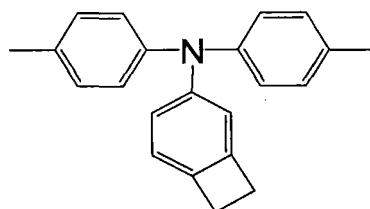
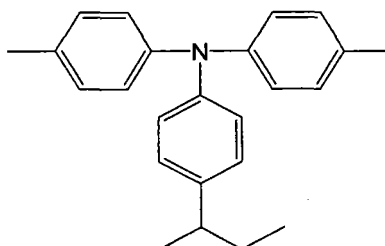
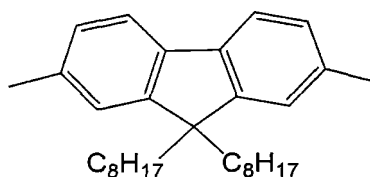
[0151]



[0152] 甲苯 23ml, 配制了单体溶液。在氮气气氛下, 将该单体溶液加热, 向其中在 50°C 下注入乙酸钬 1.2mg、三(2-甲氧基苯基)膦 9.5mg、以及 20 重量%氢氧化四乙铵水溶液 10.2g。然后, 在将所得的溶液加热到 105°C 后, 搅拌 4 小时。向其中加入溶解于甲苯 1.5mL 中的苯基硼酸 366mg, 在 105°C 搅拌 2 小时。向所得的溶液中, 加入 N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 0.6g、以及离子交换水 9mL, 在 65°C 搅拌 2 小时。将如此得到的溶液的有机层与水层分离后, 依照 2M 盐酸约 70mL (1 次)、10 重量%乙酸钠水溶液约 70mL (1 次)、离子交换水约 70mL (3 次) 的顺序, 将有机层清洗 3 次。将有机层滴加到约 800mL 甲醇中, 使聚合物沉淀, 将沉淀物过滤后干燥, 得到固体。将该固体溶解于约 90mL 甲苯中而制成粗产物溶液, 将粗产物溶液流过预先流过了甲苯的硅胶 / 氧化铝柱子, 将该粗产物溶液滴加到约 800mL 甲醇中而使聚合物沉淀, 将沉淀物过滤后干燥, 得到空穴输送性高分子化合物 (电离电位 :5.46eV)。

[0153] 如此得到的空穴输送性高分子化合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 9.3×10^4 , 聚苯乙烯换算的重均分子量为 3.2×10^5 。另外, 空穴输送性高分子化合物根据加入原料可以推测是以 50 : 42.5 : 7.5 (摩尔比) 具有以下述结构式表示的重复单元而成的。

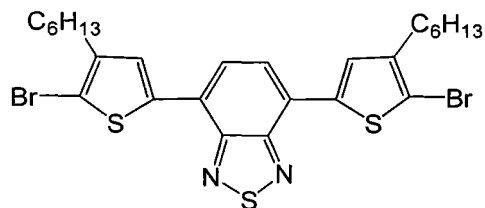
[0154]



[0155] <合成例 2>(发光性材料的合成)

[0156] 向连接有 Dimroth 冷却器的 200mL 可分离烧瓶中, 加入上述化合物 A0.76g(1.4mmol)、以下式表示的化合物 D 0.94g(1.5mmol)、

[0157]

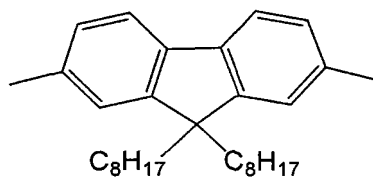


[0158] 氯化甲基三辛基铵 (商品名: Aliquat 336、Aldrich 公司制) 0.23g、以及甲苯 20mL, 配制了单体溶液。在氮气气氛下, 将该单体溶液加热, 向其中在 $50^{\circ}C$ 下加入乙酸钪 0.8mg、以及三(2-甲氧基苯基)膦 4.5mg, 加热到 $85^{\circ}C$ 。然后, 对所得的溶液, 一边滴加 2M 碳酸钠水溶液 8.4g, 一边加热到 $105^{\circ}C$ 后, 搅拌 1 小时。向所得的溶液中, 加入溶解于甲苯 0.8mL 中的叔丁基苯基硼酸 134mg, 在 $105^{\circ}C$ 下搅拌 2 小时。向所得的溶液中, 加入 N,N-二乙基硫代氨基甲酸钠三水合物 0.3g、离子交换水 5mL, 在 $65^{\circ}C$ 搅拌 2 小时。将如此得到的溶液的有机层与水层分离后, 用离子交换水约 20mL 将有机层清洗 3 次。将清洗后的有机层滴加到约 230mL 甲醇中, 使聚合物沉淀, 将沉淀物过滤后干燥, 得到固体。将该固体溶解于约 50mL 甲苯中而形成粗产物溶液, 将粗产物溶液流过预先流过了甲苯的硅胶 / 氧化铝柱子, 将该粗产物溶液滴加到约 230mL 甲醇中, 使聚合物沉淀, 将沉淀物过滤后干燥, 得到聚合物 (发光性材料) (电离电位: $5.52eV$ 、电子亲和力: $3.29eV$)。

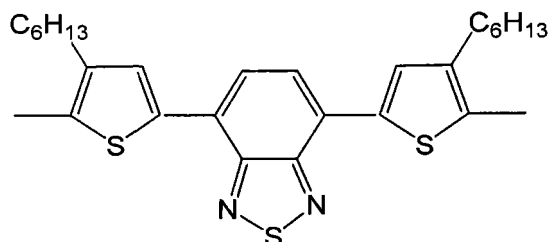
[0159] 如此得到的聚合物 (发光性材料) 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.0×10^4 , 聚

苯乙烯换算的重均分子量为 3.9×10^4 另外,该聚合物(发光性材料)根据加入原料可以推测是以 1 : 1(摩尔比)具有以下式表示的重复单元而成的。

[0160]



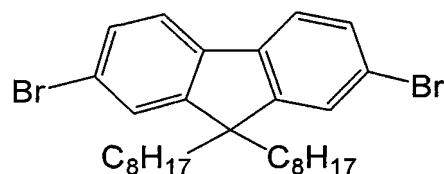
[0161]



[0162] <合成例 3>(电子输送性高分子化合物的合成)

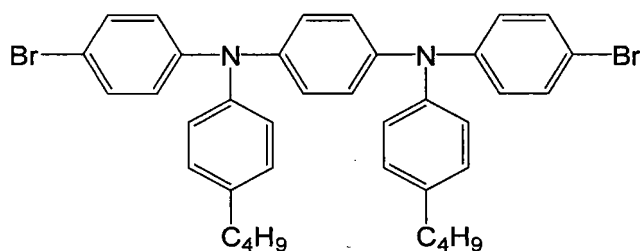
[0163] 向连接有 Dimroth 冷却器的 150mL 圆筒型烧瓶中,加入上述化合物 A 2.65g(5.0mmol)、以下式表示的化合物 E 2.58g(4.7mmol)、

[0164]



[0165] 以下式表示的化合物 F 0.21g(0.3mmol)、

[0166]

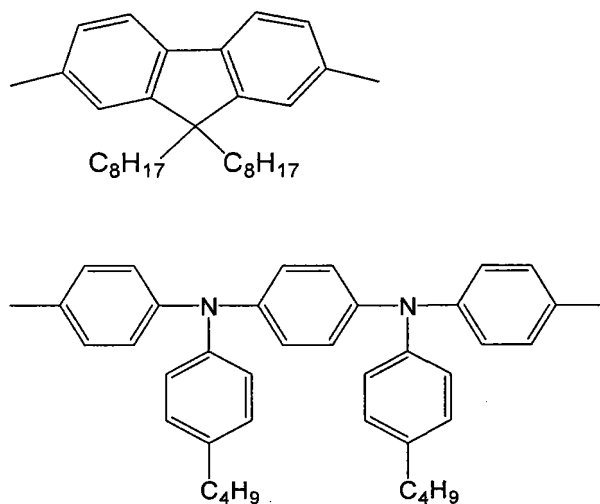


[0167] 氯化甲基三辛基铵(商品名:Aliquat 336、Aldrich 公司制)0.65g、以及甲苯 50ml,配制了单体溶液。在氮气气氛下,将该单体溶液加热,向其中加入乙酸钡 1.1mg、以及三(2-甲氧基苯基)膦 12.3mg,对所得的溶液,一边滴加 17.5 重量%的碳酸钠水溶液 9.7g,一边在 95℃下搅拌 5 小时。向所得的溶液中,加入苯基硼酸 0.09g,在 95℃下搅拌 3 小时。向其中加入甲苯 60g,将所得的溶液在 75℃下搅拌 30 分钟。向所得的溶液中,加入 N,N-二乙基硫代氨基甲酸钠三水合物 3.0g、以及离子交换水 30g,将所得的溶液在 75℃下搅拌 3 小时。将如此得到的溶液的有机层与水层分离后,依照离子交换水约 40mL(1 次)、10 重量%乙酸水溶液约 50mL(1 次)、离子交换水约 50mL(2 次)的顺序清洗有机层。将清洗后的有机层滴加到约 1L 甲醇中,使聚合物沉淀,将沉淀物过滤后干燥,得到固体。将该固体溶解于

约 500mL 甲苯中而形成粗产物溶液,将粗产物溶液流过预先流过了甲苯的硅胶 / 氧化铝柱子,将该粗产物溶液滴加到约 1.5L 甲醇中,使聚合物沉淀,将沉淀物过滤后干燥,得到电子输送性高分子化合物 (电离电位 :5.91eV、电子亲和力 :2.36eV)。

[0168] 如此得到的电子输送性高分子化合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.3×10^5 , 聚苯乙烯换算的重均分子量为 5.0×10^5 。另外,电子输送性高分子化合物根据加入原料可以推测是以 1 : 0.03 (摩尔比) 具有以下述结构式表示的重复单元而成的。

[0169]



[0170] < 合成例 4> (空穴输送性高分子化合物 / 发光性材料混合溶液的配制)

[0171] 将相同重量的空穴输送性高分子化合物及发光性材料溶解于二甲苯中,配制了空穴输送性高分子化合物 / 发光性材料混合溶液 (浓度 :1.0 重量%)。

[0172] < 合成例 5> (电子输送性高分子化合物溶液的配制)

[0173] 将电子输送性高分子化合物溶解于二甲苯中,配制了电子输送性高分子化合物溶液 (浓度 :0.4 重量%)。

[0174] < 实施例 1> (有机电致发光元件的制作)

[0175] 在利用溅射法以 150nm 的厚度形成了 ITO 膜的玻璃基板上,使用将聚 (3,4) 亚乙二氧基噻吩 / 聚苯乙烯磺酸 (Stark-V TECH 公司制、商品名 :Baytron P CH8000) 的悬浊液用 $0.2 \mu m$ 膜滤器过滤了的液体,利用旋转涂覆机以 60nm 的厚度形成薄膜,在加热板上以 $200^\circ C$ 干燥 10 分钟。然后,使用上述操作中得到的空穴输送性高分子化合物 / 发光性材料混合溶液,利用旋转涂覆机以 40nm 的膜厚形成薄膜。其后,在氮气气氛下的加热板上以 $200^\circ C$ 加热处理 15 分钟。在如此形成的含有发光性材料的空穴输送性高分子化合物层 (第一有机层) 之上,使用上述操作中得到的电子输送性高分子化合物溶液,利用旋转涂覆机形成电子输送性高分子化合物层 (第二有机层)。这里,以使将空穴输送性高分子化合物层与电子输送性高分子化合物层相加后的厚度达到约 60nm 的方式,调节旋转涂覆时的转速。其后,将层叠了第一有机层和第二有机层的该基板在氮气气氛下的加热板上以 $130^\circ C$ 加热 10 分钟,除去溶剂。将如此制作的元件导入真空蒸镀机,作为阴极蒸镀约 5nm 的金属钡,然后蒸镀约 80nm 的铝,制作了有机电致发光元件。而且,在真空度达到了 $1 \times 10^{-4} pa$ 以下后开始金属的蒸镀。另外,阳极的功函数为 5.0eV,阴极的功函数为 2.7eV。

[0176] < 有机电致发光元件的评价 >

[0177] (1) 发光颜色的确认

[0178] 通过对所得的有机电致发光元件施加电压,从第一有机层中观测到红色 EL 发光。施加了 4V 电压时的发光亮度为 $82\text{cd}/\text{m}^2$,发光光谱的峰值波长为 625nm。CIE 色坐标上的 x 及 y 的值为, $x = 0.61$, $y = 0.34$ 。根据发光光谱可以确认,是由混合在空穴输送性高分子化合物中的发光性材料引起的红色发光。另外,此时的电流效率为 $0.25\text{cd}/\text{A}$ 。

[0179] (2) 寿命

[0180] 将所得的有机电致发光元件以 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流驱动,测定了亮度的时间变化,其结果是,初期的亮度为 $320\text{cd}/\text{m}^2$,亮度减半的时间为 107 小时。

[0181] < 评价 >

[0182] 实施例 1 中得到的本发明的有机电致发光元件在 4V 这样的低驱动电压下以约 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的实用的亮度发光,在相同电压下显示出 $0.25\text{cd}/\text{A}$ 的比较高的发光效率。所以,本发明的有机电致发光元件是在发光效率、驱动电压的平衡方面优异的元件。

[0183] 工业上的利用可能性

[0184] 本发明的有机电致发光元件在发光效率、驱动电压的平衡方面优异。该有机电致发光元件通常来说寿命长,具有富于多样性的发光颜色。所以,本发明的有机电致发光元件适用于曲面状光源、平面状光源等面状光源(例如室内用照明等照明等);节段显示装置(例如节段型的显示元件等)、点矩阵显示装置(例如点矩阵的平板显示器等)、液晶显示装置(例如液晶显示装置、液晶显示器的背光灯等)、广告显示装置等显示装置等中。