



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102576812 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201080045523.8

(22) 申请日 2010.09.30

(30) 优先权数据

2009-229483 2009.10.01 JP

2010-005846 2010.01.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.03.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/067087 2010.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/040531 JA 2011.04.07

(73) 专利权人 日立化成株式会社

地址 日本东京都千代田区丸内一丁目9番2号

(72) 发明人 舟生重昭 石塚健一 星阳介

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 金鲜英 刘强

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C08G 59/02(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

C08G 65/18(2006.01)

C08G 73/02(2006.01)

G09F 9/30(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1656855 A, 2005.08.17,

WO 2008/099926 A1, 2008.08.21,

CN 1930921 A, 2007.03.14,

CN 1656855 A, 2005.08.17,

WO 2008/099926 A1, 2008.08.21,

CN 1930921 A, 2007.03.14,

JP 特开 2004-199935 A, 2004.07.15,

审查员 苏治平

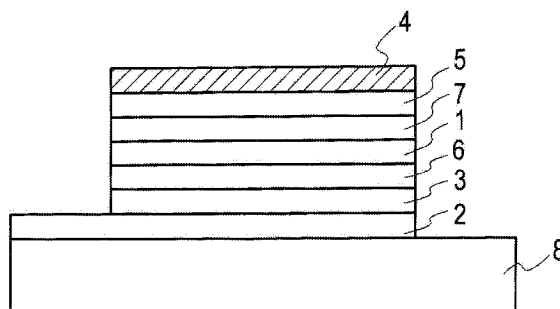
权利要求书2页 说明书48页 附图1页

(54) 发明名称

有机电子用材料、有机电子元件、有机电致发光元件以及使用其的显示元件、照明装置、显示装置

(57) 摘要

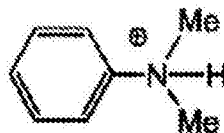
本发明提供可以制作能够降低驱动电压、进行稳定的长时间驱动的有机电子元件的有机电子用材料。该有机电子用材料是至少含有离子化合物和具有电荷传输性单元的化合物（以下称为电荷传输性化合物）的有机电子用材料，前述离子化合物由抗衡阳离子和抗衡阴离子组成，前述抗衡阳离子为H⁺、碳阳离子、氮阳离子、氧阳离子、具有过渡金属的阳离子中的任1种或2种以上。



1. 一种空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料, 其为至少含有离子化合物和具有空穴传输性单元的化合物的有机电子用材料, 所述具有空穴传输性单元的化合物以下称为空穴传输性化合物, 其特征在于,

所述离子化合物由抗衡阳离子和抗衡阴离子组成,

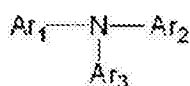
所述抗衡阳离子为由叔碳阳离子和由下述结构式表示的氮阳离子组成的组中选出的任 1 种或 2 种以上,



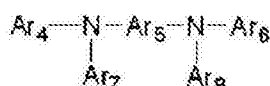
所述抗衡阴离子为 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。

2. 如权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料, 空穴传输性化合物具有选自三芳基胺、咪唑和噻吩的至少 1 个以上的结构。

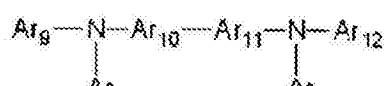
3. 如权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料, 其特征在于, 空穴传输性化合物是包含下述通式 (1a) ~ (7a) 所表示的具有空穴传输性的重复单元的聚合物或低聚物,



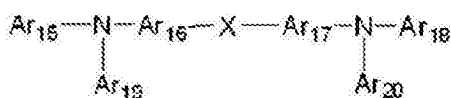
(1a)



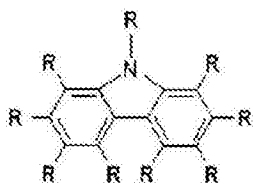
(2a)



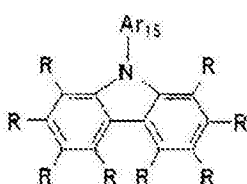
(3a)



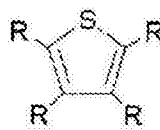
(4a)



(5a)



(6a)



(7a)

式中, $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{20}$ 分别独立地表示碳原子数 2 ~ 30 个的芳基或杂芳基, 或者取代或非取代的亚芳基、杂亚芳基; 此处, 芳基是指从芳香族烃中除去 1 个氢原子的原子团, 杂芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 1 个氢原子的原子团, 或表示 R; R 分别独立地表示 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 或通式 (2a) ~ (4a), 其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 22 个的直链、环状或支链烷基、或碳原子数 2 ~ 30 个的芳基或杂芳基; 此处, 亚芳基是指从芳香族烃中除去 2 个氢原子的原子团, 杂亚芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 2 个氢原子的原子团; X 表示从所述 R 中的具有 1 个以上氢原子的基团中进一步除去 1 个氢原子的基团。

4. 如权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料, 其特征在于, 进一步地, 空穴传输性化合物具有 1 个以上的能够聚合的取代基。

5. 如权利要求 4 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料,其特征在于,能够聚合的取代基是氧杂环丁烷、环氧基和乙烯基醚中的任 1 种以上。

6. 如权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料,其特征在于,进一步包含溶剂。

7. 如权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料,其特征在于,离子化合物是电子接受性化合物,空穴传输性化合物能被单电子氧化。

8. 一种有机电子元件,其特征在于,具有将权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料涂布在基板上而成膜的层。

9. 如权利要求 8 所述的有机电子元件,其特征在于,对成膜的层进行了不溶化。

10. 如权利要求 9 所述的有机电子元件,其特征在于,在进行了不溶化的层上进一步成膜,进行了多层化。

11. 如权利要求 8 所述的有机电子元件,其特征在于,基板是树脂膜。

12. 一种有机电致发光元件,其特征在于,具有由权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料形成的层。

13. 如权利要求 12 所述的有机电致发光元件,其特征在于,有机电致发光元件的发光色为白色。

14. 一种有机电致发光元件,其为至少层叠基板、阳极、空穴注入层、聚合层、发光层和阴极而成的有机电致发光元件,所述聚合层是由权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料形成的层。

15. 如权利要求 14 所述的有机电致发光元件,其特征在于,有机电致发光元件的发光色为白色。

16. 如权利要求 14 所述的有机电致发光元件,其特征在于,有机电致发光元件的基板是柔性基板。

17. 一种有机电致发光元件,其为至少层叠基板、阳极、聚合层、空穴传输层、发光层和阴极而成的有机电致发光元件,所述聚合层是由权利要求 1 所述的空穴注入层用或空穴传输层用有机电子用材料形成的层。

18. 一种具备权利要求 12 所述的有机电致发光元件的显示元件。

19. 一种具备权利要求 12 所述的有机电致发光元件的照明装置。

20. 一种具备权利要求 19 所述的照明装置和作为显示单元的液晶元件的显示装置。

有机电子用材料、有机电子元件、有机电致发光元件以及使用其的显示元件、照明装置、显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电子用材料以及使用该有机电子用材料的有机电子元件、有机电致发光元件（以下也表示为有机 EL 元件）、以及使用其的显示元件、照明装置、显示装置。

背景技术

[0002] 有机电子元件是使用有机物进行电气性的动作的元件，期待可以发挥节省能源、低价格、柔软性这样的特点，并作为代替以往以硅为主体的无机半导体的技术而受到关注。

[0003] 有机电子元件中，有机 EL 元件作为例如白炽灯、充气灯的替代品，作为大面积固态光源用途而受到关注。并且，还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而受到关注，正在进行产品化。

[0004] 有机 EL 元件根据使用的材料和制膜方法大致分为低分子型有机 EL 元件、高分子型有机 EL 元件 2 种。高分子型有机 EL 元件中，有机材料由高分子材料构成，与需要在真空中成膜的低分子型有机 EL 元件相比，能够进行印刷、喷墨等简易成膜，因此是今后的大屏幕有机 EL 显示器中不可缺少的元件。

[0005] 低分子型有机 EL 元件、高分子型有机 EL 元件至今均进行了倾力研究，但发光效率低、元件寿命短仍是大问题。作为解决该问题的一个方法，对低分子型有机 EL 元件进行了多层化。

[0006] 图 1 表示多层化的有机 EL 元件的一个例子。图 1 中，将承担发光的层记为发光层 1，具有此外的层时，将邻接阳极 2 的层记为空穴注入层 3、邻接阴极 4 的层记为电子注入层 5。进而，发光层 1 和空穴注入层 3 之间存在不同的层时，记为空穴传输层 6，进而，发光层 1 和电子注入层 5 之间存在不同的层时，记为电子传输层 7。另外，图 1 中，8 是基板。

[0007] 低分子型有机 EL 元件由于通过蒸镀法进行制膜，因此通过一边顺次变更所使用的化合物一边进行蒸镀，可以容易地实现多层化。另一方面，高分子型有机 EL 元件由于使用印刷、喷墨这样的湿式工艺进行制膜，因此为了多层化，需要在将新的层制膜时已经制膜的层不发生变化那样的方法。在高分子型有机 EL 元件中进行多层化是困难的，这是由于之前形成的下层在形成上层时溶解。

[0008] 为了应对该问题，进行了利用溶解度差异很大的化合物的研究。作为其典型的例子，可举出包含以下 2 层结构的元件：用水分散液进行制膜的含有聚噻吩：聚苯乙烯磺酸（PEDOT：PSS）的空穴注入层、用甲苯等芳香族系有机溶剂进行制膜的发光层。此时，由于 PEDOT：PSS 层不溶解于甲苯，因此能够制作 2 层结构。但是，难以除去水，导致有机电子元件的特性劣化。而且为了除去水，需要高温、长时间的干燥，难以在树脂基材上制作有机电子元件，或者在减压条件等工艺中产生大的限制。

[0009] 另外，作为使用了有机溶剂的例子，公开了一种选择对之前形成的下层不造成影响的溶剂的方法（参照专利文献 1）。

[0010] 但是，由于在这种方法中将可以使用的溶剂限定于不溶解下层的溶剂，存在材料

的选择范围变小这样的问题。而且,上层形成时会产生某种程度的下层的侵蚀。

[0011] 作为制作多层化结构的其他的方法,公开了一种使用交联反应的方法。专利文献 2 中,公开了一种通过紫外线照射使含有三苯胺的醚聚醚酮交联、进行不溶化的方法。该方法中,为了充分进行不溶化,需要长时间的紫外线照射,存在产生三苯胺等的分解等问题。

[0012] 另外,专利文献 3、专利文献 4、非专利文献 1、非专利文献 2 中,公开了利用氧杂环丁烷基的交联的多层化。这些方法中,由于使用光引发剂,因此担心光引起劣化。而且,存在如下问题:无法进行低温下的充分的不溶化、需要低温固化的树脂基板的适用受限等问题,上层形成时上层与下层混合而导致有机 EL 特性降低等问题。进一步,此处使用的光引发剂是通常的碘鎓盐、铈盐,担心对 EL 特性造成影响。

[0013] 另一方面,为了降低作为有机 EL 元件的课题的驱动电压,进行了在空穴传输层、发光层中使用具有同样结构的碘鎓盐、铈盐的研究。

[0014] 专利文献 5 中,公开了一种离子化合物,但其为与前述的光引发剂同样的结构,担心对有机 EL 元件特性造成影响等。而且,没有交联、层叠等的记述。

[0015] 专利文献 6 中,公开了含有高分子发光体和离子对的高分子发光体组合物。据此,虽然记载了通过具有特定结构的离子对从而可得到寿命更长的发光元件,但没有关于电荷注入・传输的记述。而且,没有交联、层叠等的记述。

[0016] 另一方面,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地进行。磷光有机 EL 元件中,不仅能够利用单重态的能量,还能够利用三重态的能量,在原理上能够将内部量子收获率提高至 100%。磷光有机 EL 元件中,通过在主体材料中掺杂作为发出磷光的掺杂剂的含有铂、铱等重金属的金属络合物系发光材料而取出磷光发光(参照非专利文献 3、非专利文献 4、非专利文献 5)。

[0017] 专利文献 7 中,公开了一种将聚合性化合物聚合而进行多层化的磷光有机 EL 元件。其中,由于聚合引发剂包含于邻接发光层的层中,因此推测由于聚合引发剂、其分解物与发光层的化合物反应,有机 EL 元件寿命变短。因此,提出了在邻接发光层的层中不含聚合引发剂的结构。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献 1:日本特开 2003-07763 号公报

[0021] 专利文献 2:日本专利第 3643433 号公报

[0022] 专利文献 3:日本特开 2004-199935 号公报

[0023] 专利文献 4:日本特表 2007-514298 号公报

[0024] 专利文献 5:国际公开第 05/08924 号

[0025] 专利文献 6:日本特开 2005-179634 号公报

[0026] 专利文献 7:日本特开 2008-227483 号公报

[0027] 非专利文献

[0028] 非专利文献 1:Macromol. Rapid Commun. 20, 224-228 (1999)

[0029] 非专利文献 2:Nature, 421 (2003) 829-833

[0030] 非专利文献 3:M. A. Baldo et al, Nature, vol. 395, p. 151 (1998)

[0031] 非专利文献 4:M. A. Baldo et al, Applied Physics Letters, vol. 75, p. 4 (1999)

[0032] 非专利文献 5 :M. A. Baldo et al, Nature, vol. 403, p. 750 (2000)

发明内容

[0033] 发明要解决的课题

[0034] 但是,在形成邻接发光层的层中不含聚合引发剂的结构的上述方案中,由于使含有聚合引发剂的层和发光层不邻接,为了使下层中含有聚合引发剂,从而使上层的含有聚合性化合物的层固化,需要在上层形成时选择不溶解下层的溶剂,可以使用的材料受限。而且存在上层形成时上层和下层混合,上层中混入聚合引发剂,元件寿命降低等问题。

[0035] 本发明鉴于上述问题,目的在于提供可以制作能够降低驱动电压、进行稳定的长时间驱动的有机电子元件的有机电子用材料。

[0036] 另外,本发明目的在于提供能够利用涂布法进行低温固化的有机电子用材料和使用其的多层化有机电子元件。

[0037] 进一步,本发明目的在于提供具有比以往更优异的发光效率、发光寿命的有机 EL 元件和使用其的显示元件、照明装置、及显示装置。

[0038] 解决课题的方法

[0039] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过包含不是在通常的光引发剂中使用的碘鎓盐、铈盐而是具有特定的抗衡阳离子(counter cation)的离子化合物和电荷传输化合物,可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0040] 另外,本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过在多层结构中的邻接的 2 层中分别使用包含具有能够聚合的取代基的化合物的混合物来制作有机 EL 元件,可以改善有机 EL 元件的发光效率、发光寿命,从而完成了本发明。

[0041] 即,本发明的特征在于下述(1)~(38)的项目。

[0042] (1) 一种有机电子用材料,其为至少含有离子化合物和具有电荷传输性单元的化合物(以下称为电荷传输性化合物)的有机电子用材料,其特征在于,

[0043] 前述离子化合物由抗衡阳离子和抗衡阴离子组成,前述抗衡阳离子为 H⁺、碳阳离子、氮阳离子、氧阳离子和具有过渡金属的阳离子中的任 1 种或 2 种以上。

[0044] (2) 如前述(1)所述的有机电子用材料,其特征在于,碳阳离子是叔碳阳离子。

[0045] (3) 如前述(1)或(2)所述的有机电子用材料,其特征在于,氮阳离子是叔氮或季氮阳离子。

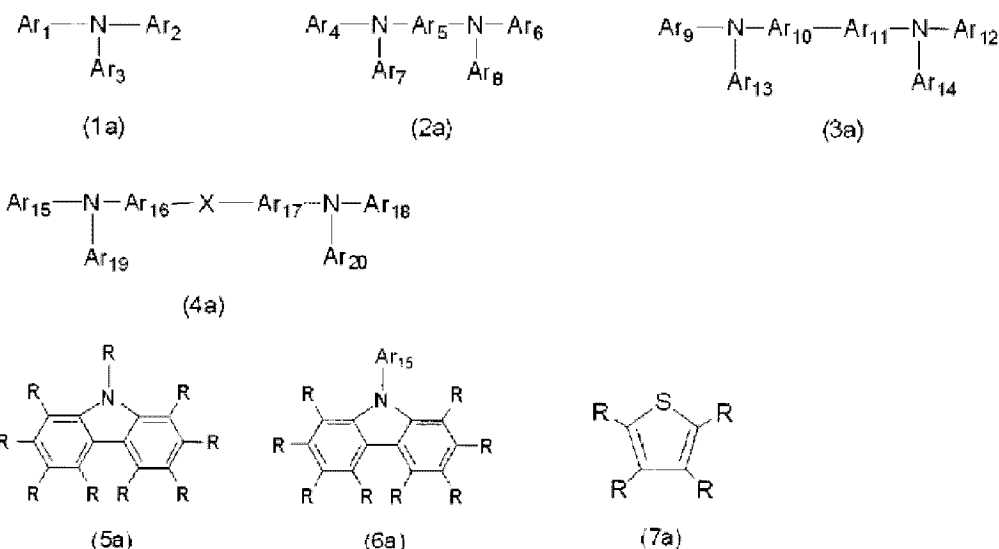
[0046] (4) 如前述(1)~(3)中任一项所述的有机电子用材料,其特征在于,抗衡阴离子是氟磷酸离子类、氟化烷基氟磷酸离子类、硼酸离子类和氟锑酸离子类中的任 1 种或 2 种以上。

[0047] (5) 如前述(1)~(4)中任一项所述的有机电子用材料,电荷传输性化合物具有选自三芳基胺、咔唑和噻吩的至少 1 个以上的结构。

[0048] (6) 如前述(1)~(4)中任一项所述的有机电子用材料,其特征在于,电荷传输性化合物是包含下述通式(1a)~(7a)所表示的具有空穴传输性的重复单元的聚合物或低聚物。

[0049] 化 1

[0050]



[0051] (式中, $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{20}$ 分别独立地表示碳原子数 2 ~ 30 个的芳基或杂芳基, 或者取代或非取代的亚芳基、杂亚芳基。此处, 芳基是指从芳香族烃中除去 1 个氢原子的原子团, 杂芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 1 个氢原子的原子团, 或表示 R。R 分别独立地表示 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 或通式 (2a) ~ (4a) (其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 22 个的直链、环状或支链烷基、或碳原子数 2 ~ 30 个的芳基或杂芳基。)。此处, 亚芳基是指从芳香族烃中除去 2 个氢原子的原子团, 杂亚芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 2 个氢原子的原子团。X 表示从前述 R 中的具有 1 个以上氢原子的基团中进一步除去 1 个氢原子的基团。)

[0052] (7) 如前述 (1) ~ (6) 中任一项所述的有机电子用材料, 其特征在于, 进一步地、电荷传输性化合物具有 1 个以上的能够聚合的取代基。

[0053] (8) 如前述 (7) 所述的有机电子用材料, 其特征在于, 能够聚合的取代基是氧杂环丁烷、环氧基和乙烯基醚中的任 1 种以上。

[0054] (9) 如前述 (1) ~ (8) 中任一项所述的有机电子用材料, 其特征在于, 进一步包含溶剂。

[0055] (10) 如前述 (1) ~ (9) 中任一项所述的有机电子用材料, 其特征在于, 离子化合物是电子接受性化合物, 电荷传输性化合物能被单电子氧化 (one-electron oxidation)。

[0056] (11) 一种有机电子元件, 其特征在于, 具有将前述 (1) ~ (10) 中任一项所述的有机电子用材料涂布在基板上而成膜的层。

[0057] (12) 如前述 (11) 所述的有机电子元件, 其特征在于, 对成膜的层进行了不溶化。

[0058] (13) 如前述 (12) 所述的有机电子元件, 其特征在于, 在进行了不溶化的层上进一步成膜, 进行了多层化。

[0059] (14) 如前述 (11) ~ (13) 中任一项所述的有机电子元件, 其特征在于, 基板是树脂膜。

[0060] (15) 一种有机电致发光元件, 其特征在于, 具有由前述 (1) ~ (10) 中任一项所述的有机电子用材料形成的层。

[0061] (16) 一种有机电致发光元件, 其为至少层叠基板、阳极、空穴注入层、聚合层、发光层和阴极而成的有机电致发光元件, 前述聚合层是由前述 (1) ~ (10) 中任一项所述的有机

电子用材料形成的层。

[0062] (17) 一种有机电致发光元件,其为至少层叠基板、阳极、聚合层、空穴传输层、发光层和阴极而成的有机电致发光元件,前述聚合层是由前述(1)~(10)中任一项所述的有机电子用材料形成的层。

[0063] (18) 如前述(15)~(17)中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,有机电致发光元件的发光色为白色。

[0064] (19) 一种有机电致发光元件,其特征在于,包含多层结构,该多层结构中的邻接的2层分别使用包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物并通过涂布法来形成,将前述各空穴传输性化合物聚合而成。

[0065] (20) 如前述(19)所述的有机电致发光元件,前述能够聚合的取代基是环氧基、氧杂环丁烷基和乙烯基醚基中的任1种以上。

[0066] (21) 如前述(19)或(20)所述的有机电致发光元件,前述空穴传输性化合物至少包含芳基胺、咪唑或噻吩骨架。

[0067] (22) 如前述(19)~(21)中任一项所述的有机电致发光元件,前述空穴传输性化合物是数均分子量1000以上的低聚物或聚合物。

[0068] (23) 如前述(19)~(22)中任一项所述的有机电致发光元件,仅在前述邻接的2层中的靠近阳极的层中混合聚合引发剂。

[0069] (24) 如前述(23)所述的有机电致发光元件,前述聚合引发剂是具有选自碳阳离子、氮阳离子、氧阳离子和具有过渡金属的阳离子组成的组中的抗衡阳离子的离子化合物。

[0070] (25) 如前述(19)~(24)中任一项所述的有机电致发光元件,前述邻接的2层是空穴注入层和空穴传输层、空穴传输层和发光层的任一。

[0071] (26) 如前述(25)所述的有机电致发光元件,前述发光层含有金属络合物。

[0072] (27) 如前述(24)~(26)中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,前述离子化合物是电子接受性化合物,前述空穴传输性化合物能被单电子氧化。

[0073] (28) 如前述(19)~(27)中任一项所述的有机电致发光元件,前述有机电致发光元件的基板是树脂膜。

[0074] (29) 如前述(16)~(18)中任一项或前述(19)~(28)中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,有机电致发光元件的发光色为白色。

[0075] (30) 如前述(16)~(18)中任一项或前述(19)~(27)中任一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,有机电致发光元件的基板是柔性基板。

[0076] (31) 一种具备前述(15)~(20)中任一项或前述(19)~(30)中任一项所述的有机电致发光元件的显示元件。

[0077] (32) 一种具备前述(15)~(20)中任一项或前述(19)~(30)中任一项所述的有机电致发光元件的照明装置。

[0078] (33) 一种具备前述(32)所述的照明装置和作为显示单元的液晶元件的显示装置。

[0079] 本申请的公开与2009年10月1日在日本提出的日本特愿2009-229483和2010年1月14日在日本提出的日本特愿2010-5846中记载的主题有关联,这些公开内容通过引

用而援用于此。

[0080] 发明效果

[0081] 根据本发明,可以提供可以制作能够降低驱动电压、进行稳定的长时间驱动的有机电子元件的、能够利用涂布法进行低温固化的有机电子用材料和使用其的多层化有机电子元件,有机电致发光元件,显示元件以及照明装置。也就是说,通过含有离子化合物和电荷传输化合物,可以形成能够降低驱动电压、进行稳定的长时间驱动的有机电子元件,特别是有机 EL 元件。

[0082] 而且,根据本发明,可以通过涂布法得到具有多层结构的有机 EL 元件,可以提供具有优异的发光效率、发光寿命的有机 EL 元件,使用其可以提供具有其特性的显示元件、照明装置、及显示装置。

附图说明

[0083] 图 1 是表示多层化的有机 EL 元件的一个例子的示意图。

具体实施方式

[0084] < 有机电子用材料 >

[0085] 本发明的有机电子用材料是至少含有离子化合物和具有电荷传输性单元的化合物(以下,称为电荷传输性化合物)的有机电子用材料,其特征在于,前述离子化合物由抗衡阳离子和抗衡阴离子组成,前述抗衡阳离子为 H^+ 、碳阳离子、氮阳离子、氧阳离子、具有过渡金属的阳离子中的任 1 种或 2 种以上。

[0086] 以下,关于本发明的有机电子用材料的各成分进行详述。

[0087] [离子化合物]

[0088] 本发明中使用的离子化合物由前述的抗衡阳离子和抗衡阴离子构成。而且,抗衡阳离子是 H^+ 、碳阳离子、氮阳离子、氧阳离子、具有过渡金属的阳离子中的任 1 种或 2 种以上。以下,关于各阳离子进行说明。

[0089] (碳阳离子)

[0090] 作为碳阳离子,可例示伯碳阳离子、仲碳阳离子、叔碳阳离子。其中,从材料的稳定性以及在与后述的阴离子组合时,成为在低温下能够固化的聚合引发剂的方面出发,优选仲碳阳离子、叔碳阳离子,最优选叔碳阳离子。另外,可例示三苯基碳鎓(carbonium)阳离子、三(甲基苯基)碳鎓阳离子、三(二甲基苯基)碳鎓阳离子等。

[0091] (氮阳离子)

[0092] 作为氮阳离子,可例示 NH_4^+ 、伯氮阳离子、仲氮阳离子、叔氮阳离子、季氮阳离子。此处,伯氮阳离子表示 N^+ 和 3 个氢原子键合、其他的键和氢以外的原子键合的化合物,仲氮阳离子表示 N^+ 和 2 个氢原子键合、其他的键和氢以外的原子键合的化合物,叔氮阳离子表示 N^+ 和 1 个氢原子键合、其他的键和氢以外的原子键合的化合物,季铵阳离子表示 N^+ 和氢以外的原子键合的化合物。

[0093] 具体而言,可举出正丁基铵、二甲基铵、三甲基铵、三乙基铵、三异丙基铵、三正丁基铵、四甲基铵、四乙基铵、四正丁基铵、N,N-二甲基环己基铵、四甲基铵、乙基三甲基铵、二乙基二甲基铵、三乙基甲基铵、四乙基铵、三甲基正丙基铵、三甲基异丙基铵、三甲基正丁基

铵、三甲基异丁基铵、三甲基叔丁基铵、三甲基正己基铵、二甲基二正丙基铵、二甲基二异丙基铵、二甲基正丙基异丙基铵、甲基三正丙基铵、甲基三异丙基铵等铵。

[0094] 另外,可举出 N- 甲基苯胺鎓、N, N- 二甲基苯胺鎓、N, N- 二甲基 -4- 甲基苯胺鎓、N, N- 二乙基苯胺鎓、N, N- 二苯基苯胺鎓、N, N, N- 三甲基苯胺鎓等苯胺鎓 (anilinium)。

[0095] 另外,可举出吡啶鎓、N- 甲基吡啶鎓、N- 丁基吡啶鎓、N- 甲基 -4- 甲基 - 吡啶鎓、N- 苄基吡啶鎓、3- 甲基 -N- 丁基吡啶鎓、2- 甲基吡啶鎓、3- 甲基吡啶鎓、4- 甲基吡啶鎓、2,3- 二甲基吡啶鎓、2,4- 二甲基吡啶鎓、2,6- 二甲基吡啶鎓、3,4- 二甲基吡啶鎓、3,5- 二甲基吡啶鎓、2,4,6- 三甲基吡啶鎓、2- 氟吡啶鎓、3- 氟吡啶鎓、4- 氟吡啶鎓、2,6- 二氟吡啶鎓、2,3,4,5,6- 五氟吡啶鎓、2- 氯吡啶鎓、3- 氯吡啶鎓、4- 氯吡啶鎓、2,3- 二氯吡啶鎓、2,5- 二氯吡啶鎓、2,6- 二氯吡啶鎓、3,5- 二氯吡啶鎓、3,5- 二氯 -2,4,6- 三氟吡啶鎓、2- 溴吡啶鎓、3- 溴吡啶鎓、4- 溴吡啶鎓、2,5- 二溴吡啶鎓、2,6- 二溴吡啶鎓、3,5- 二溴吡啶鎓、2- 氰基吡啶鎓、3- 氰基吡啶鎓、4- 氰基 吡啶鎓、2- 羟基吡啶鎓、3- 羟基吡啶鎓、4- 羟基吡啶鎓、2,3- 二羟基吡啶鎓、2,4- 二羟基吡啶鎓、2- 甲基 -5- 乙基吡啶鎓、2- 氯 -3- 氰基吡啶鎓、4- 酰胺基吡啶鎓 (4-carboxamidopyridinium)、4- 甲醛吡啶鎓 (4-carboxaldehydepseudopyridinium)、2- 苯基吡啶鎓、3- 苯基吡啶鎓、4- 苯基吡啶鎓、2,6- 二苯基吡啶鎓、4- 硝基吡啶鎓、4- 甲氧基吡啶鎓、4- 乙基吡啶鎓、4- 巯基吡啶鎓、4- 叔丁基吡啶鎓、2,6- 二叔丁基吡啶鎓、2- 苄基吡啶鎓、3- 乙酰基吡啶鎓、4- 乙基吡啶鎓、2- 羧酸吡啶鎓、4- 羧酸吡啶鎓、2- 苯甲酰基吡啶鎓等吡啶鎓。

[0096] 另外,可举出咪唑鎓、1- 甲基 - 咪唑鎓、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓、1- 丙基 -3- 甲基咪唑鎓、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓、1- 己基 -3- 甲基咪唑鎓、1- 甲基 -3- 辛基咪唑鎓、1- 甲基 -N- 苄基咪唑鎓、1- 甲基 -3- (3- 苯基丙基) 咪唑鎓、1- 丁基 -2,3- 二甲基咪唑鎓、1- 乙基 -2,3- 二甲基咪唑鎓等咪唑鎓。

[0097] 另外,可举出 1- 乙基 -1- 甲基 - 吡咯烷鎓、1- 丁基 -1- 甲基 - 吡咯烷鎓等吡咯烷鎓。

[0098] 另外,可举出喹啉鎓、异喹啉鎓等喹啉鎓 (quinolinium)。另外,可举出 N, N- 二甲基吡咯烷鎓、N- 乙基 -N- 甲基吡咯烷鎓、N, N- 二乙基吡咯烷鎓等吡咯烷鎓。进一步,可例示国际公开第 03/005076 号、国际公开第 03/097580 号记载的二亚铵 (ジイモニウム, diimmonium)、铵 (アミニウム, aminium)。其中,从稳定性以及在与后述的阴离子组合时,成为在低温下能够固化的引发剂的方面出发,优选叔氮阳离子、季氮阳离子,最优选叔氮阳离子。

[0099] (氧阳离子)

[0100] 作为氧阳离子,可例示三甲基氧鎓 (oxonium)、三乙基氧鎓、三丙基氧鎓、三丁基氧鎓、三己基氧鎓、三苯基氧鎓、吡喃鎓 (pyrylium)、苯并吡喃鎓 (chromenylium)、占吨鎓。

[0101] (具有过渡金属的阳离子)

[0102] 作为具有过渡金属的阳离子,例如可举出 (η 5- 环戊二烯基) (η 6- 甲苯) Cr^+ 、(η 5- 环戊二烯基) (η 6- 二甲苯) Cr^+ 、(η 5- 环戊二烯基) (η 6-1- 甲基萘) Cr^+ 、(η 5- 环戊二烯基) (η 6- 异丙苯) Cr^+ 、(η 5- 环戊二烯基) (η 6- 均三甲苯) Cr^+ 、(η 5- 环戊二烯基) (η 6- 苝) Cr^+ 、(η 5- 芴基) (η 6- 异丙苯) Cr^+ 、(η 5- 茚基) (η 6- 异丙苯) Cr^+ 、双 (η 6- 均三甲苯) Cr^{2+} 、双 (η 6- 二甲苯) Cr^{2+} 、双 (η 6- 异丙苯) Cr^{2+} 、双 (η 6- 甲苯) Cr^{2+} 、(η 6- 甲苯)

(η 6-二甲苯) Cr^{2+} 、(η 6-异丙苯)(η 6-萘) Cr^{2+} 、双(η 5-环戊二烯基) Cr^+ 、双(η 5-茚基) Cr^+ 、(η 5-环戊二烯基)(η 5-茚基) Cr^+ 和(η 5-环戊二烯基)(η 5-茚基) Cr^+ 等 Cr 化合物,以及(η 5-环戊二烯基)(η 6-甲苯) Fe^+ 、(η 5-环戊二烯基)(η 6-二甲苯) Fe^+ 、(η 5-环戊二烯基)(η 6-1-甲基萘) Fe^+ 、(η 5-环戊二烯基)(η 6-异丙苯) Fe^+ 、(η 5-环戊二烯基)(η 6-均三甲苯) Fe^+ 、(η 5-环戊二烯基)(η 6-苣) Fe^+ 、(η 5-茚基)(η 6-异丙苯) Fe^+ 、双(η 6-均三甲苯) Fe^{2+} 、双(η 6-二甲苯) Fe^{2+} 、双(η 6-异丙苯) Fe^{2+} 、双(η 6-甲苯) Fe^{2+} 、(η 6-甲苯)(η 6-二甲苯) Fe^{2+} 、(η 6-异丙苯)(η 6-萘) Fe^{2+} 、双(η 5-环戊二烯基) Fe^{2+} 、双(η 5-茚基) Fe^+ 、(η 5-环戊二烯基)(η 5-茚基) Fe^+ 和(η 5-环戊二烯基)(η 5-茚基) Fe^+ 等 Fe 化合物。

[0103] (抗衡阴离子)

[0104] 关于本发明中使用的抗衡阴离子进行说明。

[0105] 作为阴离子,只要是以以往公知的阴离子,就可以是任何的阴离子,例如可举出 F、Cl、Br、I 等卤素离子; OH^- ; ClO_4^- ; FSO_3^- 、 ClSO_3^- 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 等磺酸离子类; HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 等硫酸离子类; HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等碳酸离子类; H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等磷酸离子类; PF_6^- 、 PF_5OH^- 等氟磷酸离子类; $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 和 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 等氟化烷基氟磷酸离子类; BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类; AlCl_4^- ; BiF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类;或 AsF_6^- 、 AsF_5OH^- 等氟砷酸离子类。

[0106] 本发明中使用的抗衡阴离子没有特别限定,但从有机电子元件的长寿命化以及与前述的阳离子组合时,成为在低温下能够固化的聚合引发剂的方面出发,优选以下的结构。

[0107] 优选 PF_6^- 、 PF_5OH^- 等氟磷酸离子类, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 和 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 等氟化烷基氟磷酸离子类; BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类; AlCl_4^- ; BiF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类。

[0108] 本发明的离子化合物中,抗衡阳离子和抗衡阴离子的组合没有特别限定,为了作为可使空穴传输性化合物单电子氧化的电子接受性化合物起作用,且使有机 EL 元件的驱动电压降低,和作为能够实现有机电子元件的长寿命化以及与前述的阴离子组合时,在低温下能够固化的引发剂,优选碳鎓阳离子和 PF_6^- 、 PF_5OH^- 等氟磷酸离子类; BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类, SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类的组合,苯胺鎓和 PF_6^- 、 PF_5OH^- 等氟磷酸离子类; BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类, SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类的组合,更优选碳鎓阳离子和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类, SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类的组合,苯胺鎓和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类, SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类的组合。

[0109] 具体而言,可举出三苯基碳鎓阳离子和 SbF_6^- 的盐、三苯基碳鎓阳离子和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 的盐、N,N'-二甲基苯胺鎓和 SbF_6^- 的盐、N,N'-二甲基苯胺鎓和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 的盐。

[0110] 离子化合物可以单独使用,也可以以任意比例混合 2 种以上。

[0111] [电荷传输性化合物]

[0112] 本发明中,电荷传输性化合物是具有电荷传输性单元的化合物。

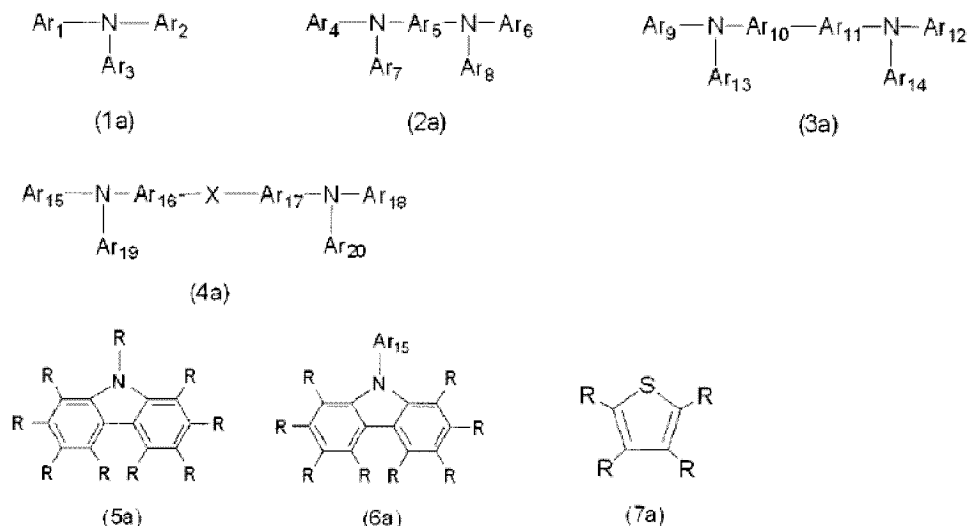
[0113] “电荷传输性单元”是指具有传输空穴或电子的能力的原子团,以下,对其进行详

述。

[0114] 上述电荷传输性单元只要具有传输空穴或电子的能力,就没有特别限定,优选为具有芳香环的胺、咪唑、噻吩,例如,优选具有下述通式(1a)~(7a)所表示的部分结构。

[0115] 化 2

[0116]

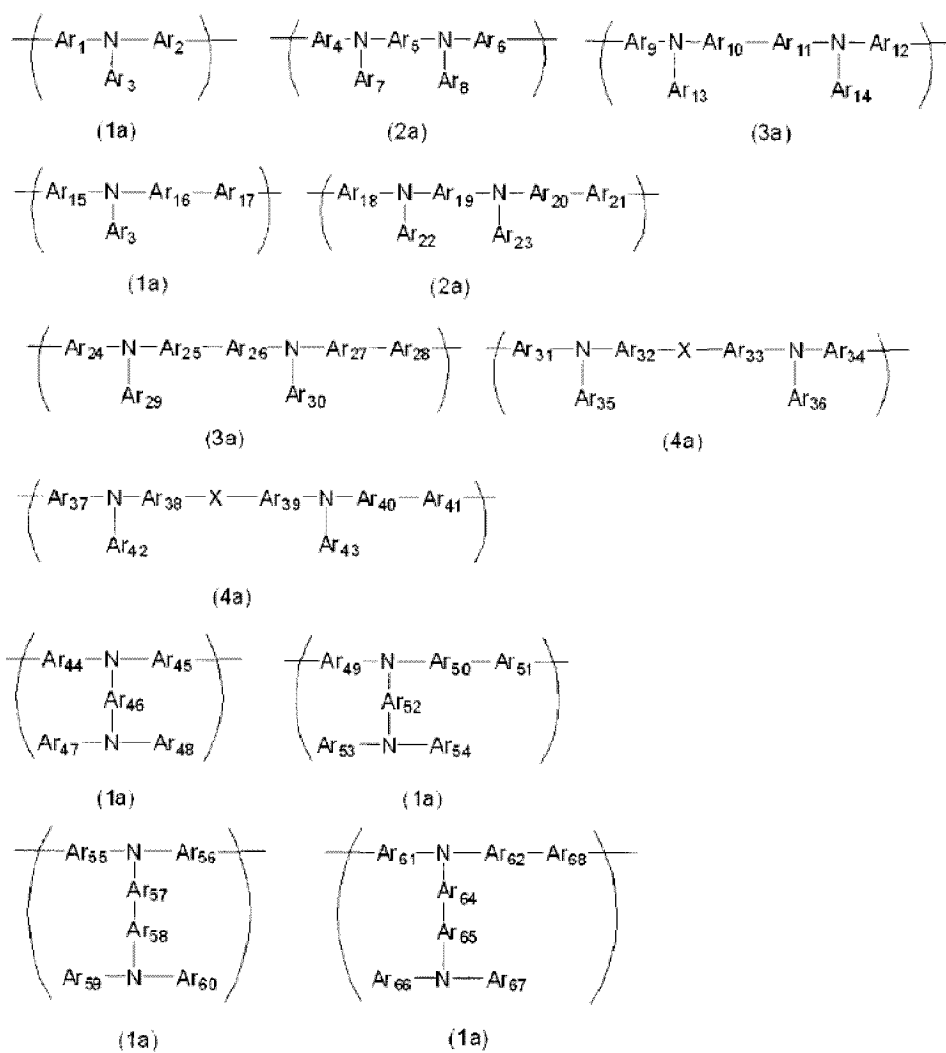


[0117] 式中,Ar₁~Ar₂₀分别独立地表示碳原子数2~30个的芳基或杂芳基,或者取代或非取代的亚芳基、杂亚芳基。此处,芳基是指从芳香族烃中除去1个氢原子的原子团,杂芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去1个氢原子的原子团,或表示R。R分别独立地表示-R¹、-OR²、-SR³、-OCOR⁴、-COOR⁵、-SiR⁶R⁷R⁸或通式(2a)~(4a)(其中,R¹~R⁸表示氢原子、碳原子数1~22个的直链、环状或支链烷基、或者碳原子数2~30个的芳基或杂芳基。)。此处,亚芳基是指从芳香族烃中除去2个氢原子的原子团,杂亚芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去2个氢原子的原子团。X表示在前述R中,从具有1个以上氢原子的基团中进一步除去1个氢原子的基团。

[0118] 另外,本发明中,从溶解度、成膜性的观点出发,电荷传输性化合物优选为聚合物或低聚物。另外,聚合物或低聚物优选包含下述通式所表示的重复单元。

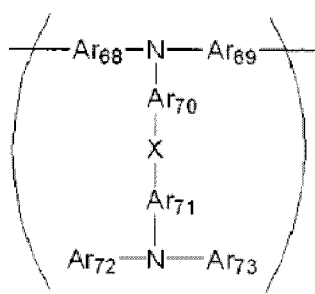
[0119] 化 3

[0120]

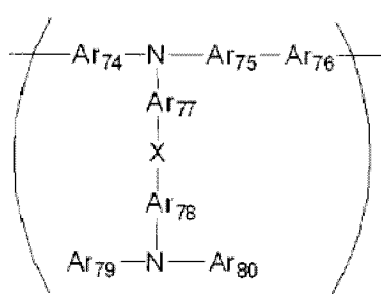


[0121] 化 4

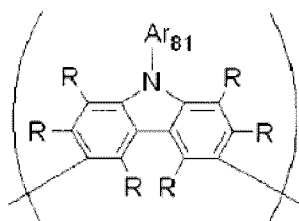
[0122]



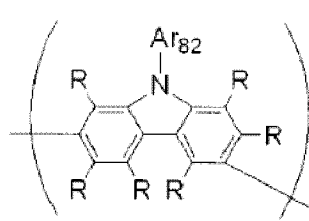
(1a)



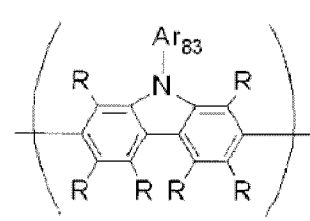
(1a)



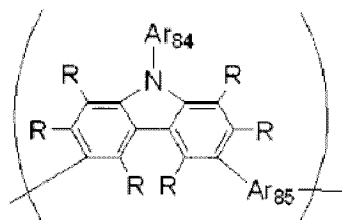
(5a)



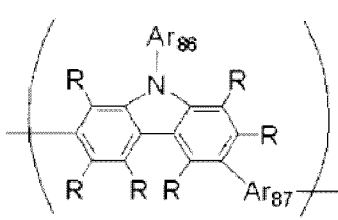
(6a)



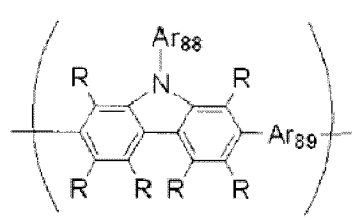
(6a)



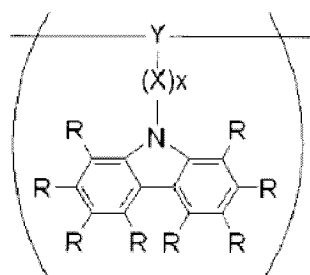
(5a)



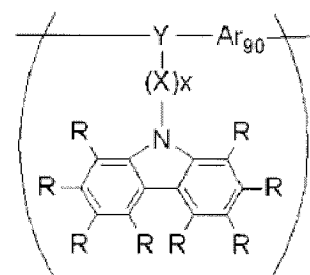
(6a)



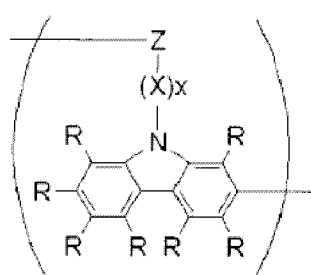
(6a)



(5a)



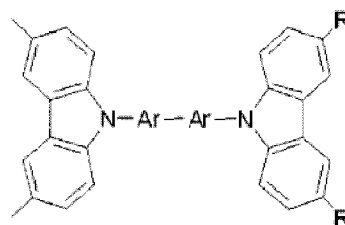
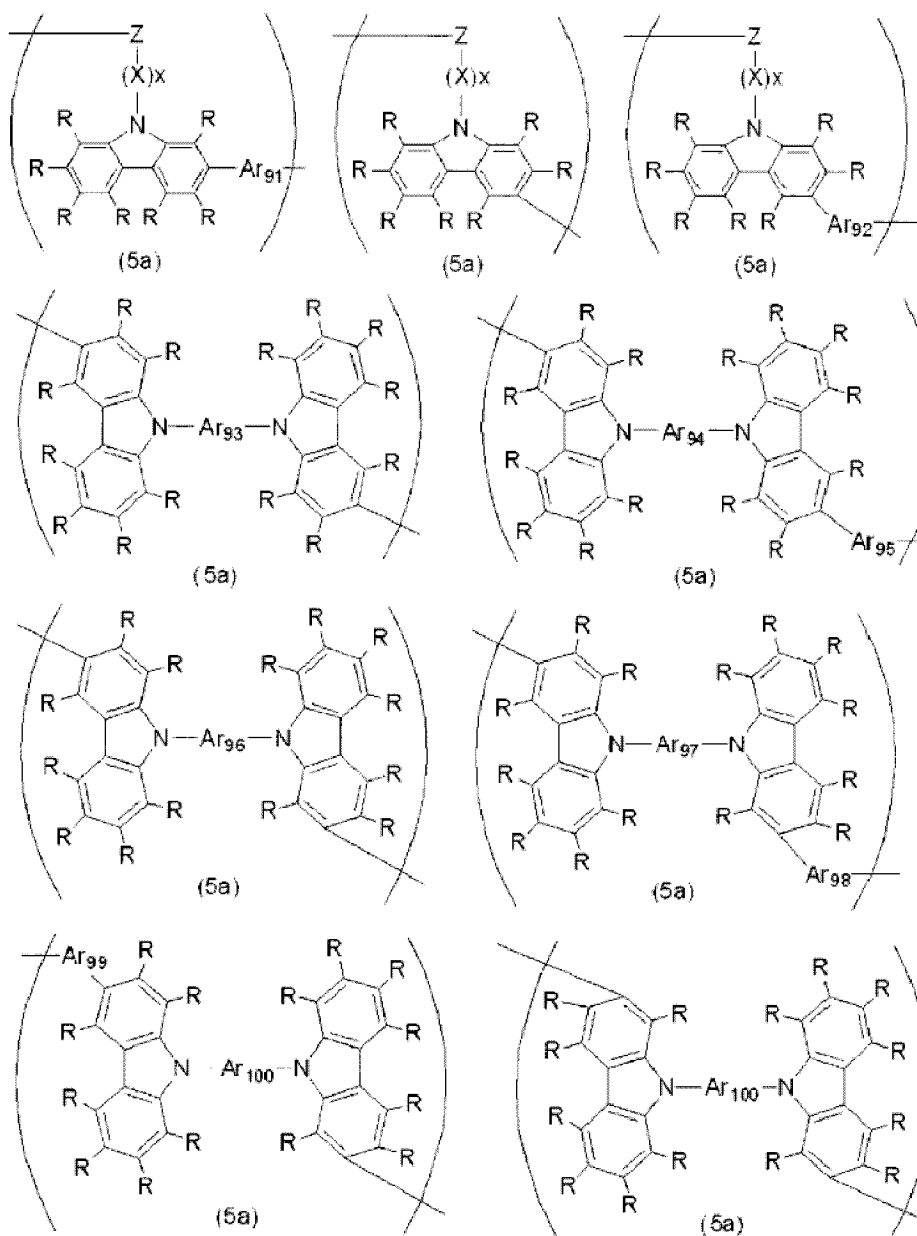
(5a)



(5a)

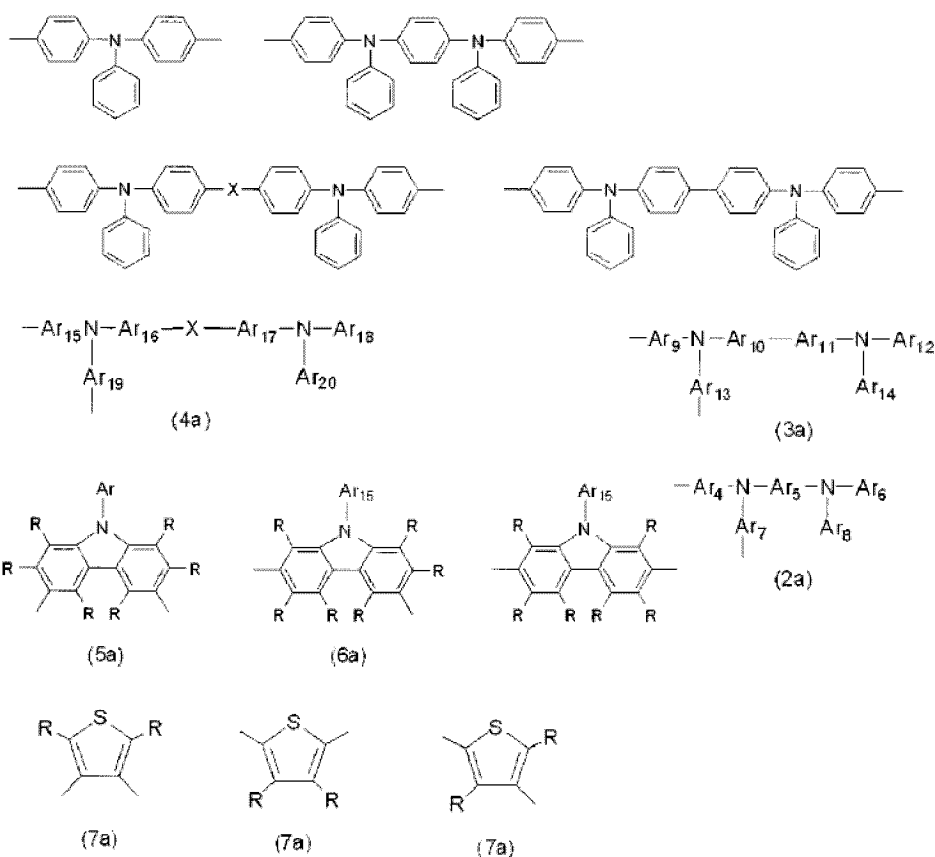
[0123] 化 5

[0124]



[0125] 化 6

[0126]



[0127] 前述式中, $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{100}$ 分别独立地表示碳原子数 2 ~ 30 个的芳基或杂芳基, 或者取代或非取代的亚芳基、杂亚芳基。此处, 芳基是指从芳香族烃中除去 1 个氢原子的原子团, 杂芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 1 个氢原子的原子团, 或表示 R。R 分别独立地表示 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 或通式 (2a) ~ (4a) (其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 22 个的直链、环状或支链烷基、或者碳原子数 2 ~ 30 个的芳基或杂芳基)。此处, 亚芳基是指从芳香族烃中除去 2 个氢原子的原子团, 杂亚芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 2 个氢原子的原子团。X 表示从前述 R 中的具有 1 个以上氢原子的基团中进一步除去 1 个氢原子的基团。Y 表示三价的取代基, Z 表示二价的取代基。另外, x 表示 1 以上的整数。

[0128] 另外, 为了使溶解度变化, 上述聚合物或低聚物优选具有一个以上的“能够聚合的取代基”。此处, 上述“能够聚合的取代基”是指能够通过引起聚合反应而在 2 分子以上的分子间形成键的取代基, 以下, 对其进行详述。

[0129] 作为上述能够聚合的取代基, 可举出具有碳-碳多重键的基团 (例如可举出乙烯基、乙炔基、丁烯基、丙烯酰基 (acrylic group)、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、芳烃基、烯丙基、乙烯基醚基、乙烯基氨基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻咯 (silole) 基等)、具有小元环的基团 (例如环丙基、环丁基、环氧基、氧杂环丁烷基、双烯酮 (diketene) 基、环硫化物基等)、内酯基、内酰胺基或含有硅氧烷衍生物基团等。另外, 除上述基团之外, 也可以利用能够形成酯键、酰胺键的基团的组合等。例如, 酯基和氨基、酯基和羟基等的组合。作为能够聚合的取代基, 特别是从反应性的观点考虑, 优选氧杂环丁烷基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基, 特别优选氧杂环丁烷基。

[0130] 另外,为了调整溶解度、耐热性、电气特性,形成本发明的聚合层的聚合物或低聚物也可以是除了上述重复单元以外,还具有上述亚芳基、杂亚芳基或前述通式所表示的结构作为共聚重复单元的共聚物。这种情况下,共聚物可以是无规、嵌段或接枝共聚物,也可以是具有它们的中间结构的高分子,例如带有嵌段性的无规共聚物。另外,本发明中使用的聚合物或低聚物还可以在主链中具有分支,末端为3个以上。

[0131] (溶剂)

[0132] 本发明中使用的溶剂可举出氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、二甲苯、均三甲苯、苯甲醚、苯乙醚、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、 γ 丁内酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乙酸苯酯、丙酸苯酯、安息香酸甲酯、安息香酸乙酯、安息香酸丙酯、安息香酸正丁酯二苯甲烷 (n-butyl diphenyl methane benzoate)、二苯基醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙二醇二甲基四氢苯等。这些溶剂可以单独使用任一种,也可以以任意的组合和比率使用二种以上。

[0133] (比率)

[0134] 将电荷传输性化合物作为100质量份时,离子化合物优选0.01质量份~50质量份,优选0.05质量份~25质量份,特别优选0.1质量份~20质量份。离子化合物的配合比例不足0.01质量份时,得不到驱动电压的降低效果,超过50质量份时,存在驱动电压上升的倾向。

[0135] 使用离子化合物作为聚合引发剂时,优选相对于具有聚合性取代基的化合物100质量份为0.1质量份~50质量份。不足0.1质量份时,聚合进行得不充分,超过50质量份时,存在膜质降低的问题。另外,在使用离子化合物作为聚合引发剂的聚合方法中,优选仅通过加热引发聚合。

[0136] (其他成分)

[0137] 离子化合物兼具聚合引发剂和电子接受体的功能。这些物质可以单独使用,也可以并用多种。另外,还可以含有本发明范围外的聚合引发剂、电子接受体。另外,根据需要还可以含有交联材料、发光材料。

[0138] <有机电致发光元件>

[0139] 本发明的有机电致发光元件(以下,称为“有机EL元件”。)有第1形态和第2形态这2种形态,首先,从第1形态进行说明。

[0140] [第1形态的有机EL元件]

[0141] 本发明的第1形态的有机EL元件的特征为,具有由上述的本发明的有机电子用材料形成的层(以下,有时也称为聚合层)。本发明的有机EL元件只要具备发光层、聚合层、阳极、阴极、基板,就没有特别限定,也可以具有空穴注入层、电子注入层、空穴传输层、电子传输层等其他的层。以下,关于各层进行详细说明。

[0142] [发光层]

[0143] 作为发光层中使用的材料,既可以是低分子化合物,也可以是聚合物或低聚物,还能够使用树枝状聚合物(dendrimer)等。作为利用荧光发光的低分子化合物,可举出花、香豆素、红荧烯、喹吖啶酮(quinacridone)、色素激光用色素(例如,若丹明、DCM1等)、铝络合物(例如,Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(三(8-羟基喹啉根)铝)(III)(Alq3))、芪、它们的衍生物。作为利用荧光发光的聚合物或低聚物,可以适合地利用聚茚、聚亚苯基

(polyphenylene)、聚苯乙炔 (PPV, polyphenylenevinylene)、聚乙炔基咔唑 (PVK)、苕-苯并噻二唑共聚物 (fluorene-benzothiadiazole copolymer)、苕-三苯胺共聚物、以及它们的衍生物、混合物。

[0144] 另一方面,近年为了有机 EL 元件的高效率化,磷光有机 EL 元件的开发也在活跃地进行。磷光有机 EL 元件中,不仅能够利用单重态的能量,还能够利用三重态的能量,在原理上能够将内部量子收获率提高至 100%。磷光有机 EL 元件中,通过在主体材料中掺杂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而取出磷光发光(参照非专利文献 3~5)。

[0145] 本发明的有机 EL 元件中,从高效率化的观点出发,发光层中也优选使用磷光材料。作为磷光材料,可以适合地使用含有 Ir、Pt 等中心金属的金属络合物等。具体而言,作为 Ir 络合物,例如可举出进行蓝色发光的 FIr(pic) (双[(4,6-二氟苯基)-吡啶-N, C²]吡啶甲酰合铱(III)), 进行绿色发光的 Ir(ppy)_3 (面式三(2-苯基吡啶)铱(fac-tris(2-phenylpyridine)iridium)) (参照非专利文献 4) 或 Adachi et al, Appl. Phys. Lett., 78no. 11, 2001, 1622 所示的进行红色发光的 $(\text{btp})_2\text{Ir(acac)}$ {双(2-(2'-苯并[4,5- α]噻吩基)吡啶-N, C3)(乙酰丙酮)合铱({bis[2-(2'-benzo[4,5- α]thienyl)-pyridinato-N, C3]iridium(acetylacetonate))}), Ir(piq)_3 (三(1-苯基异喹啉)铱)等。

[0146] 作为 Pt 络合物,例如可举出进行红色发光的 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H、23H-卟吩铂 (PtOEP) 等。

[0147] 磷光材料可以使用低分子或树枝状晶体种类(デンドライド種),例如,铱核树枝状聚合物。另外还可以适合地使用它们的衍生物。

[0148] 另外,发光层中含有磷光材料时,优选除了磷光材料,还含有主体材料。

[0149] 作为主体材料,既可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物,还可以使用树枝状聚合物等。

[0150] 作为低分子化合物,例如 CBP (4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯)、mCP (1,3-双(9-咔唑基)苯)、CDBP (4,4'-双(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯)等,作为高分子化合物,可以使用例如聚乙炔基咔唑、聚亚苯基、聚苕等,也可以使用它们的衍生物。

[0151] 发光层可以通过蒸镀法形成,也可以通过涂布法形成。

[0152] 通过涂布法形成时,可以便宜地制造有机 EL 元件,因此更优选。为了通过涂布法来形成发光层,可以通过利用例如喷墨法、浇铸法(casting method)、浸渍法、凸版印刷、凹版印刷、胶版印刷、平板印刷、凸版反印胶版印刷(凸版反印オフセット印刷)、丝网印刷、照相凹版印刷等印刷法,旋涂法等公知的方法将含有磷光材料和根据需要的主体材料的溶液涂布在所希望的基体上来进行。

[0153] 上述那样的涂布方法可以在通常 -20 ~ +300℃ 的温度范围、优选 10 ~ 100℃、特别优选 15 ~ 50℃ 内实施,另外作为上述溶液所使用的溶剂,没有特别限制,例如可举出氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、二甲苯、均三甲苯、苯甲醚、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二苯甲烷、二苯基醚、四氢萘等。

[0154] 另外,涂布后,可以通过使用热板、烘箱,在 +30 ~ +300℃ 的温度范围内进行加热而除去溶剂。

[0155] [聚合层]

[0156] 聚合层是将已述的本发明的有机电子材料涂布在基板上而成膜的层。而且,本发明中,作为该有机电子材料中的电荷传输性化合物,优选为具有 1 个以上的能够聚合的取代基的电荷传输性化合物,此处,关于使用包含那样的电荷传输性化合物的有机电子材料而形成的聚合层进行详细说明。

[0157] 所谓聚合层,具体而言,是如下所述的层:通过后述的薄膜的形成方法中说明的涂布法将包含具有 1 个以上的能够聚合的取代基的电荷传输性化合物的有机电子材料涂布在所希望的基体上后,通过光照射、加热处理等,进行电荷传输性化合物所具有的能够聚合的取代基的聚合反应,使涂布层的溶解度变化(固化)。

[0158] 如上所述,通过进行电荷传输性化合物所具有的能够聚合的取代基的聚合反应,使涂布层的溶解度变化(固化),可以改善该层的热稳定性。

[0159] 另外,由于通过聚合反应而使溶解度降低,从而即使在进一步涂布形成发光层等其他层的情况下,聚合层也不会由于该涂布液而溶解,因此可以通过涂布法来形成该其他层。也就是说,可以通过涂布法来容易地制作多层结构,可以以低成本制造高效率、长寿命的有机 EL 元件。从膜的均匀性的观点出发,聚合层中使用的电荷传输性化合物优选包含具有空穴传输性的重复单元的聚合物或低聚物。

[0160] 上述聚合层可以设为有机 EL 元件的空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层,从发光效率、寿命特性的观点出发,特别优选为空穴注入层、空穴传输层。

[0161] 空穴注入层和空穴传输层的任一方可以是聚合层,也可以双方都是聚合层。另外,这些层的膜厚没有特别限制,优选为 10 ~ 100nm,更优选为 20 ~ 60nm,进一步优选为 20 ~ 40nm。

[0162] 另外,上述聚合层更优选与含有磷光材料的发光层邻接而层叠。这是因为,本聚合层对磷光材料的发光效率、劣化的影响小,可以改善元件的发光效率、元件寿命。

[0163] [基板]

[0164] 作为本发明的有机 EL 元件中可以使用的基板,玻璃、塑料等种类没有特别限定,另外,只要是透明的基板就没有特别限制,优选使用玻璃、石英、光透过性树脂膜等。使用树脂膜时,能够对有机 EL 元件赋予柔性,特别优选。

[0165] 作为树脂膜,例如可举出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(ポリアリレート)、聚酰亚胺、聚碳酸酯(PC)、三醋酸纤维素(TAC)、醋酸丙酸纤维素(CAP)等构成的膜等。

[0166] 另外,使用树脂膜时,为了抑制水蒸气、氧等透过,可以在树脂膜上涂布氧化硅、氮化硅等无机物而使用。

[0167] [阴极]

[0168] 作为阴极材料,优选为例如 Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Ba、Mg/Ag、LiF、CsF 等金属或金属合金。

[0169] [阳极]

[0170] 作为阳极,可以使用金属(例如, Au)或具有金属导电率的其他材料,例如氧化物(例如, ITO:氧化铟/氧化锡)、导电性高分子(例如,聚噻吩-聚苯乙烯磺酸混合物(PEDOT : PSS))。

[0171] [电子传输层、电子注入层]

[0172] 作为电子传输层、电子注入层,例如可举出菲罗啉(phenanthroline)衍生物(例如,2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP))、联吡啶衍生物、硝基取代茚衍生物、二苯基苯醌(diphenylquinone)衍生物、噻喃二氧化物(thiopyrane dioxide)衍生物、蒽茈等多环四羧酸酐、碳化二亚胺、亚茈基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷(anthraquinodimethane)和蒽酮衍生物、噁二唑衍生物(2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑)(PBD))、铝络合物(例如,三(8-羟基喹啉根)铝(III)(Alq₃))等。进一步,还可以使用在上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子替代为硫原子的噻二唑衍生物,具有作为吸电子基团已知的喹啉环的喹啉衍生物。

[0173] [第2形态的有机EL元件]

[0174] 本发明的第2形态的有机EL元件包含多层结构,其特征在于,该多层结构中的邻接的2层,分别使用包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物、通过涂布法来形成,并将前述各空穴传输性化合物聚合而成。以下,和第1形态同样,将使用包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物并通过涂布法来形成、使该空穴传输性化合物聚合而使溶解度变化的层称作聚合层。

[0175] 本发明的第2形态的有机电致发光元件包含多层结构,但作为该多层结构中的各层,只要具备发光层、聚合层、阳极、阴极、基板就没有特别限定,也可以具有空穴注入层、电子注入层、空穴传输层、电子传输层、空穴阻止层、电子阻止层、激子阻止层等其他层。

[0176] 以下,关于各层进行详细说明。

[0177] [聚合层]

[0178] 所谓聚合层、即使用包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物形成的层,具体而言,是通过涂布法将包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物涂布在所希望的基体上后,通过光照射、加热处理等进行空穴传输性化合物所具有的能够聚合的取代基的聚合反应,使涂布层的溶解度变化(固化)的层。

[0179] 如上所述,通过进行空穴传输性化合物所具有的能够聚合的取代基的聚合反应,使涂布层的溶解度变化(固化),可以改善该层的热稳定性。另外,由于通过聚合反应而使溶解度降低,从而即使在进一步涂布形成发光层等其他层的情况下,聚合层也不会由于该涂布液而溶解,因此可以通过涂布法来形成该其他层。也就是说,可以通过涂布法来容易地制作多层结构,可以以低成本制造高效率、长寿命的有机EL元件。从膜的均匀性的观点出发,聚合层中使用的空穴传输性化合物优选包含具有空穴传输性的重复单元的聚合物或低聚物。

[0180] 另外,可以将二种以上的具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物以任意的比例混合使用,也可以与不具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物混合使用。上述聚合层可以设为有机EL元件的空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层,从发光效率、寿命特性的观点出发,特别优选为空穴注入层、空穴传输层。

[0181] 空穴注入层和空穴传输层的任一方可以是聚合层,也可以双方都是聚合层。另外,这些层的膜厚没有特别限制,但优选为10~100nm,更优选为20~60nm,进一步优选为20~40nm。

[0182] 本发明的“邻接的2层”优选为空穴注入层和空穴传输层、空穴传输层和发光层的

任一。

[0183] 另外认为,由于聚合引发剂、由聚合引发剂产生的酸或聚合引发剂的分解物与有机 EL 元件的发光层的化合物、特别是金属络合物反应而引起发光效率、寿命的降低。因此,仅在邻接的 2 层中的靠近阳极的层中混合聚合引发剂,并通过由该层扩散的聚合引发剂、活性成分而使另一层聚合,从而可以制作多层结构,且聚合引发剂对发光层几乎无影响,因此可以制作发光效率、寿命优异的有机 EL 元件。

[0184] 为了控制涂布性、聚合层的物性,本发明中使用的包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物根据需要还可以含有流平剂、消泡剂、交联剂、电子接受性化合物、具有高分子量的有传输空穴的能力的原子团的聚合物等。

[0185] 本发明中使用的具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的“能够聚合的取代基”是指能够通过引起聚合反应而在 2 分子以上的分子间形成键的取代基,以下,对其进行详述。

[0186] 作为上述能够聚合的取代基,和已述的本发明的有机电子材料的说明中的“能够聚合的取代基”相同,优选例也相同。

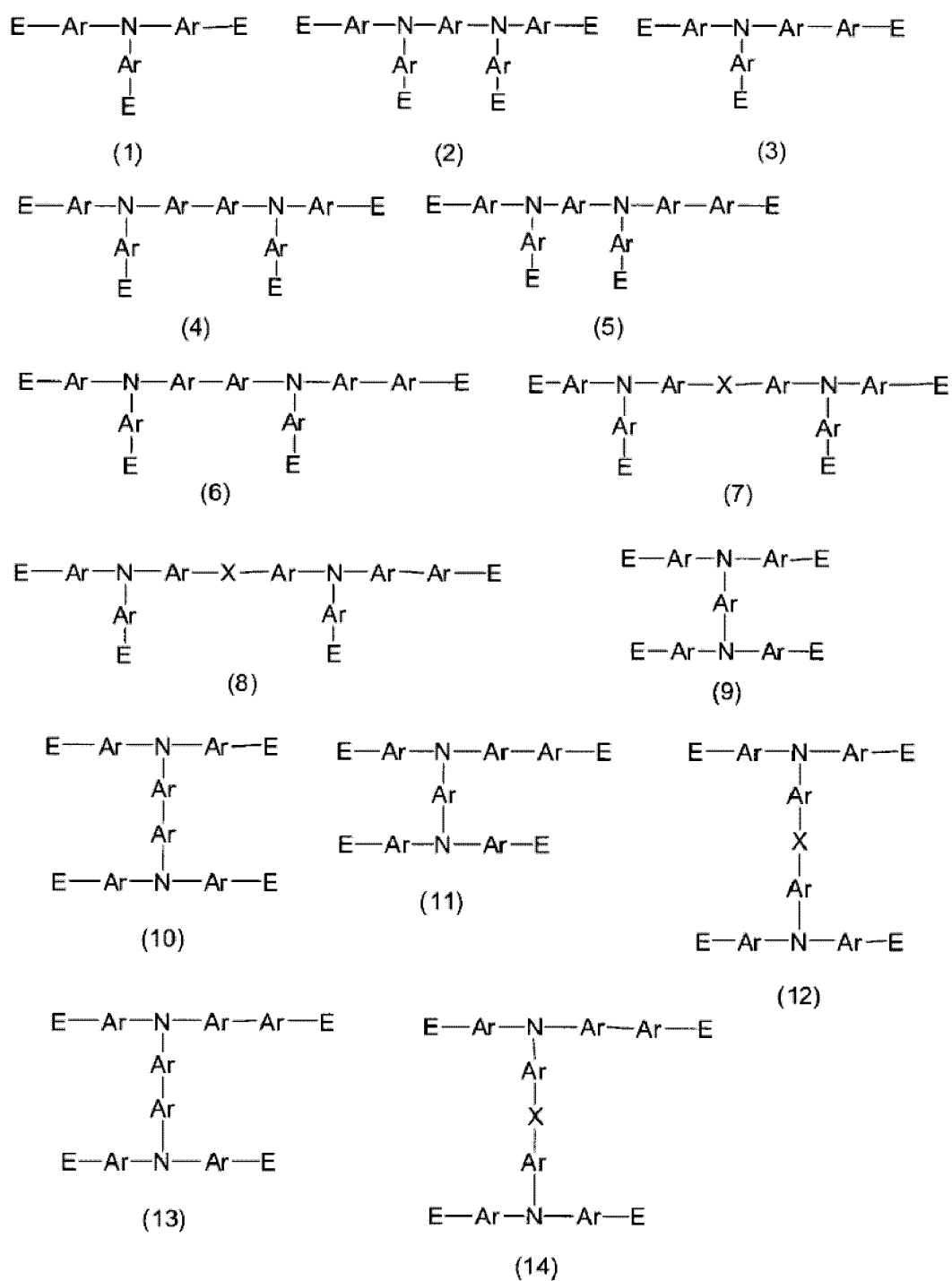
[0187] 能够聚合的取代基具有通过涂布后的聚合而在 2 分子以上的分子间形成键,使涂布膜的溶解度变化(固化)的作用。为了使涂布膜的溶解度变化,优选每一分子能够聚合的取代基为 2 个以上。

[0188] 本发明中使用的“空穴传输性化合物”是指包含具有传输空穴的能力的原子团的化合物,以下,对其进行详述。

[0189] 上述“具有传输空穴的能力的原子团”只要具有传输空穴的能力,就没有特别限制,优选为芳基胺、咪唑、噻吩,优选具有例如下述通式(1)~(58)所表示的部分结构。

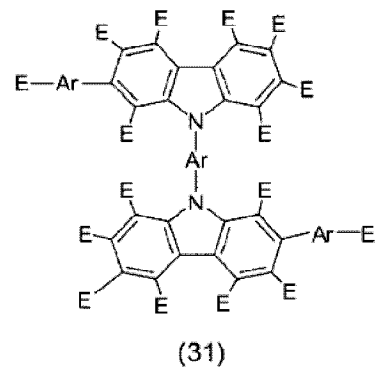
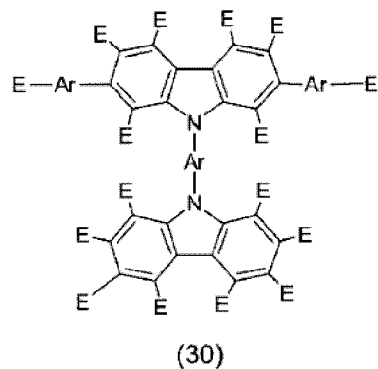
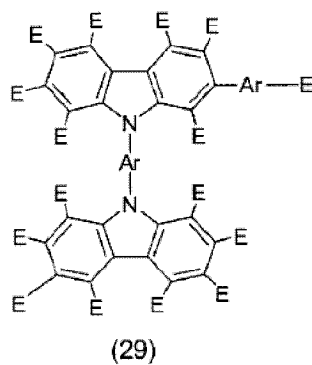
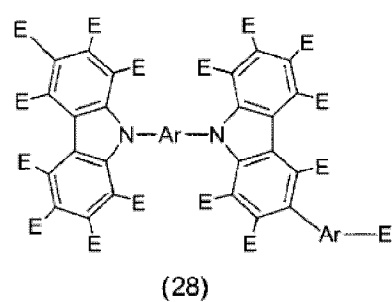
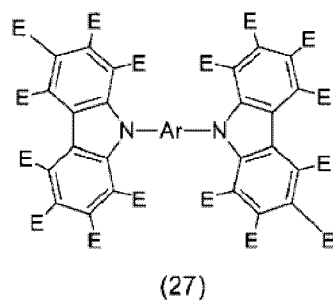
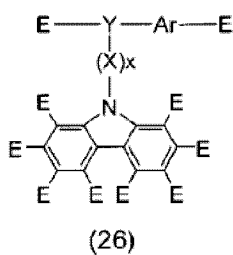
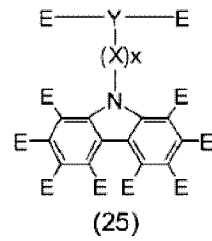
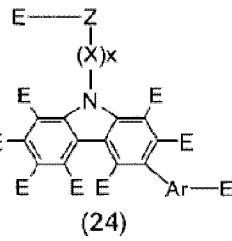
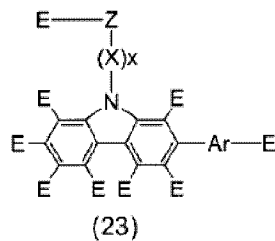
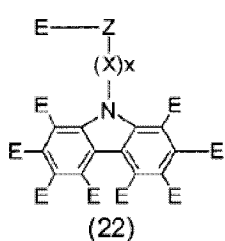
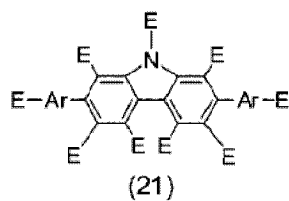
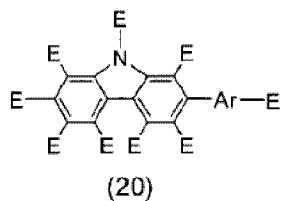
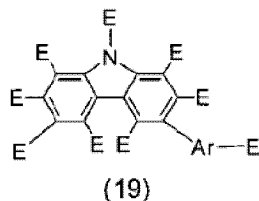
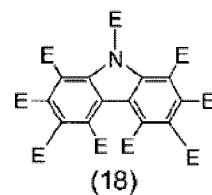
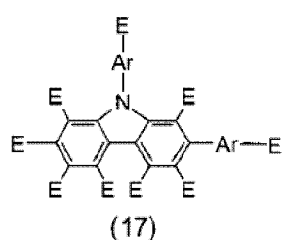
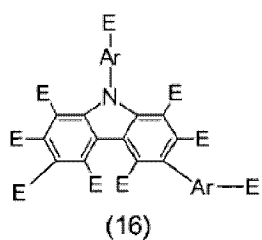
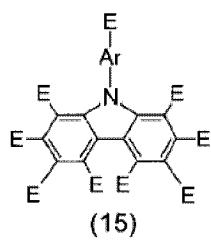
[0190] 化 7

[0191]



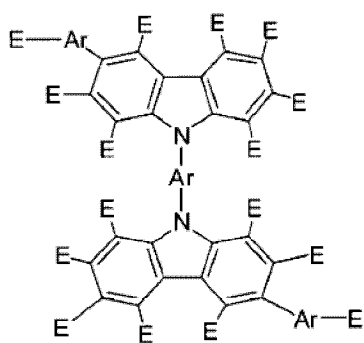
[0192] 化 8

[0193]

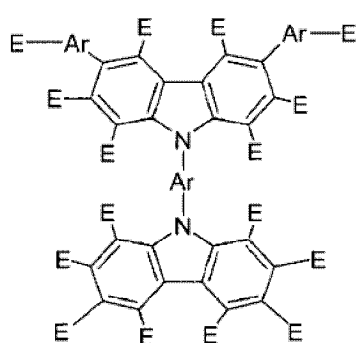


[0194] 化 9

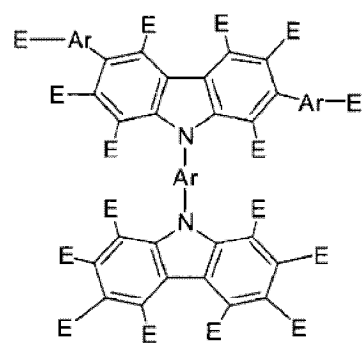
[0195]



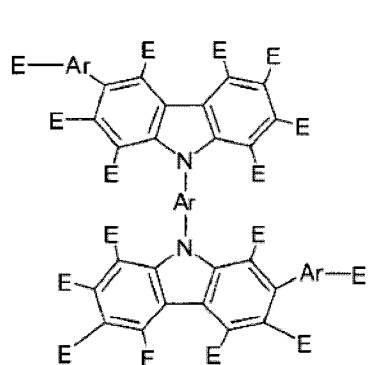
(32)



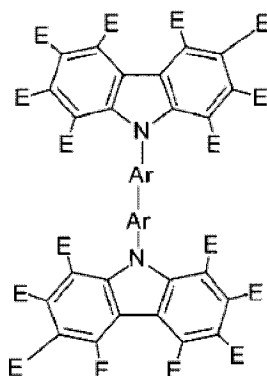
(33)



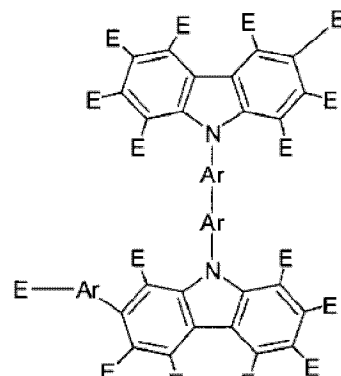
(34)



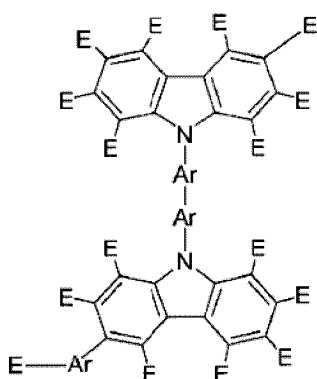
(35)



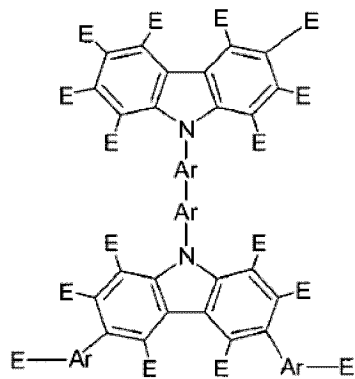
(36)



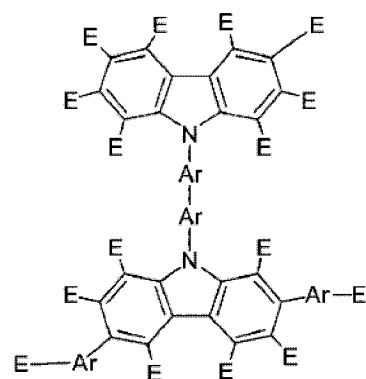
(37)



(38)



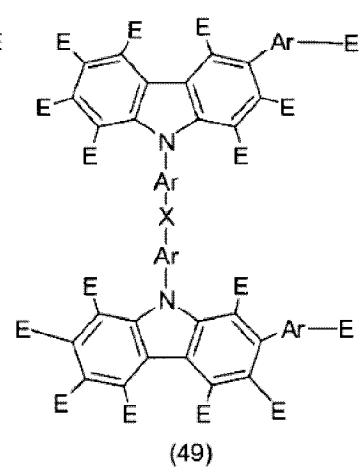
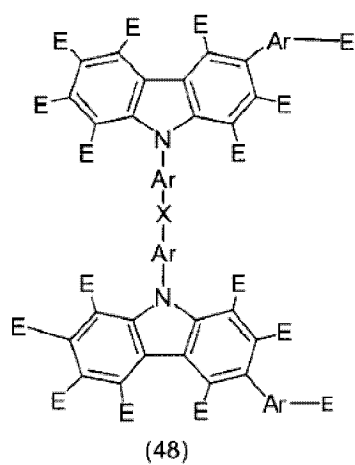
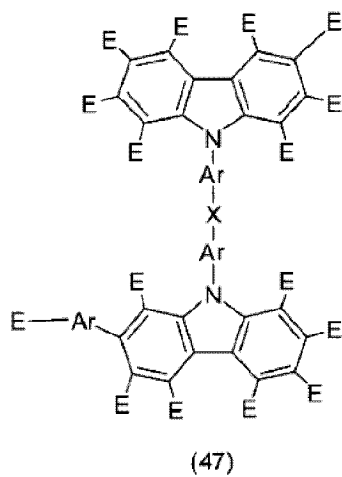
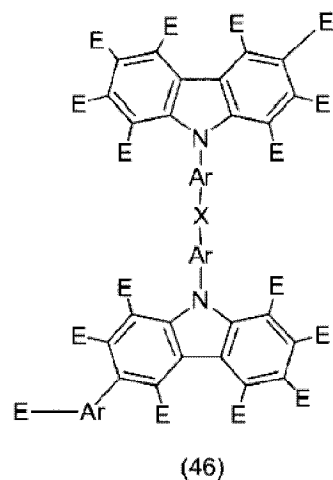
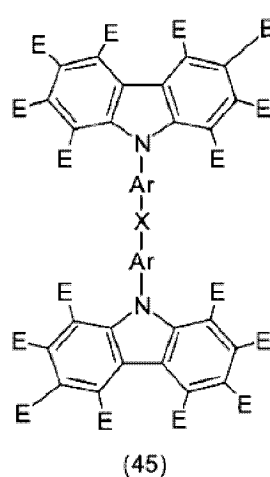
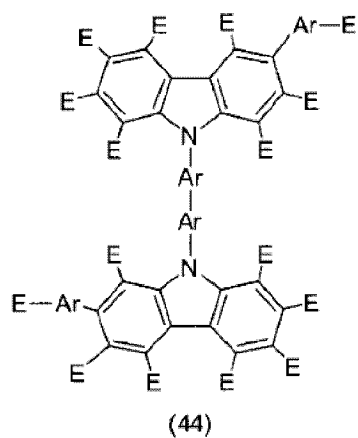
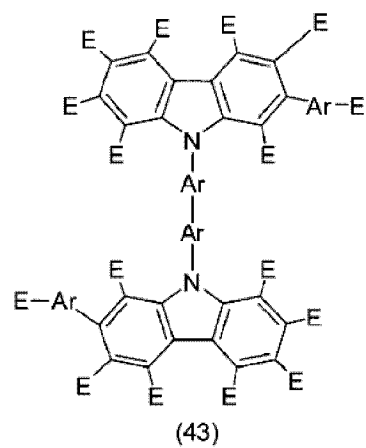
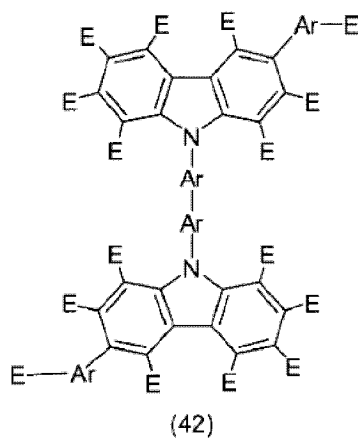
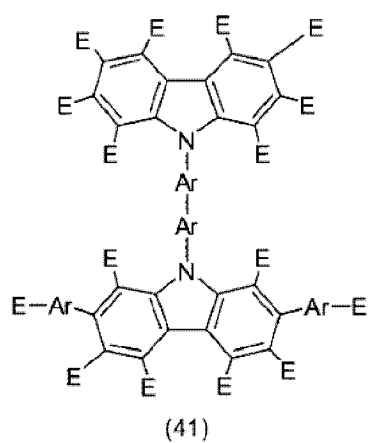
(39)



(40)

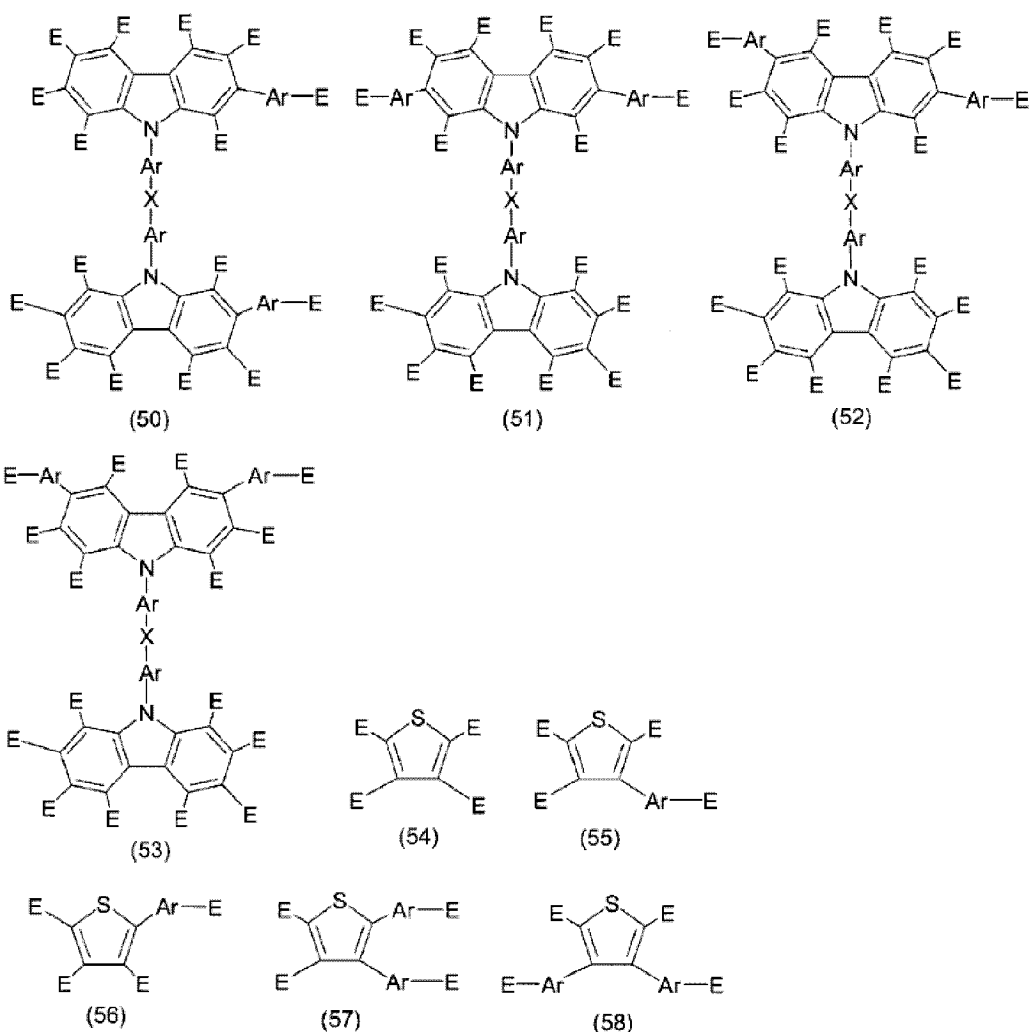
[0196] 化 10

[0197]



[0198] 化 11

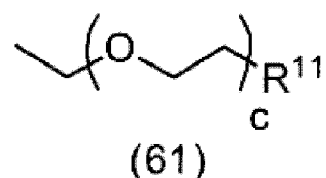
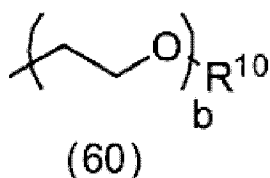
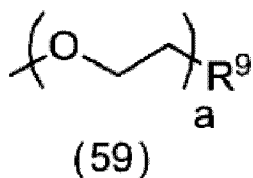
[0199]



[0200] 式中, E 分别独立地表示 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 或下述通式 (59) ~ (61) (其中, $R^1 \sim W^{11}$ 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 22 个的直链、环状或支链烷基、或碳原子数 2 ~ 30 个的芳基或杂芳基, a 和 b 和 c 表示 1 以上的整数。此处, 芳基是指从芳香烃中除去一个氢原子的原子团, 可以具有取代基, 杂芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 1 个氢原子的原子团, 可以具有取代基。)、或“能够聚合的取代基”中的任一种。Ar 分别独立地表示碳原子数 2 ~ 30 个的亚芳基或杂亚芳基。亚芳基是指从芳香族烃中除去 2 个氢原子的原子团, 可以具有取代基, 例如可举出亚苯基、联苯 - 二基、三联苯 - 二基、萘 - 二基、蒽 - 二基、并四苯 - 二基、苐 - 二基、菲 - 二基等。杂芳基是指从具有杂原子的芳香族化合物中除去 2 个氢原子的原子团, 可以具有取代基, 例如可举出吡啶 - 二基、吡嗪 - 二基、喹啉 - 二基、异喹啉 - 二基、吡啶 - 二基、菲罗啉 - 二基、呋喃 - 二基、吡咯 - 二基、噻吩 - 二基、噁唑 - 二基、噁二唑 - 二基、噻二唑 - 二基、三唑 - 二基、苯并噻唑 - 二基、苯并噁二唑 - 二基、苯并噻二唑 - 二基、苯并三唑 - 二基、苯并噻吩 - 二基等。X 和 Z 分别独立地表示从前述 R 中的具有 1 个以上氢原子的基团中进一步除去 1 个氢原子的基团, X 表示 0 ~ 2 的整数。Y 表示在前述 X 或 Z 中, 从具有 2 个以上氢原子的基团中除去 2 个氢原子的基团。

[0201] 化 12

[0202]

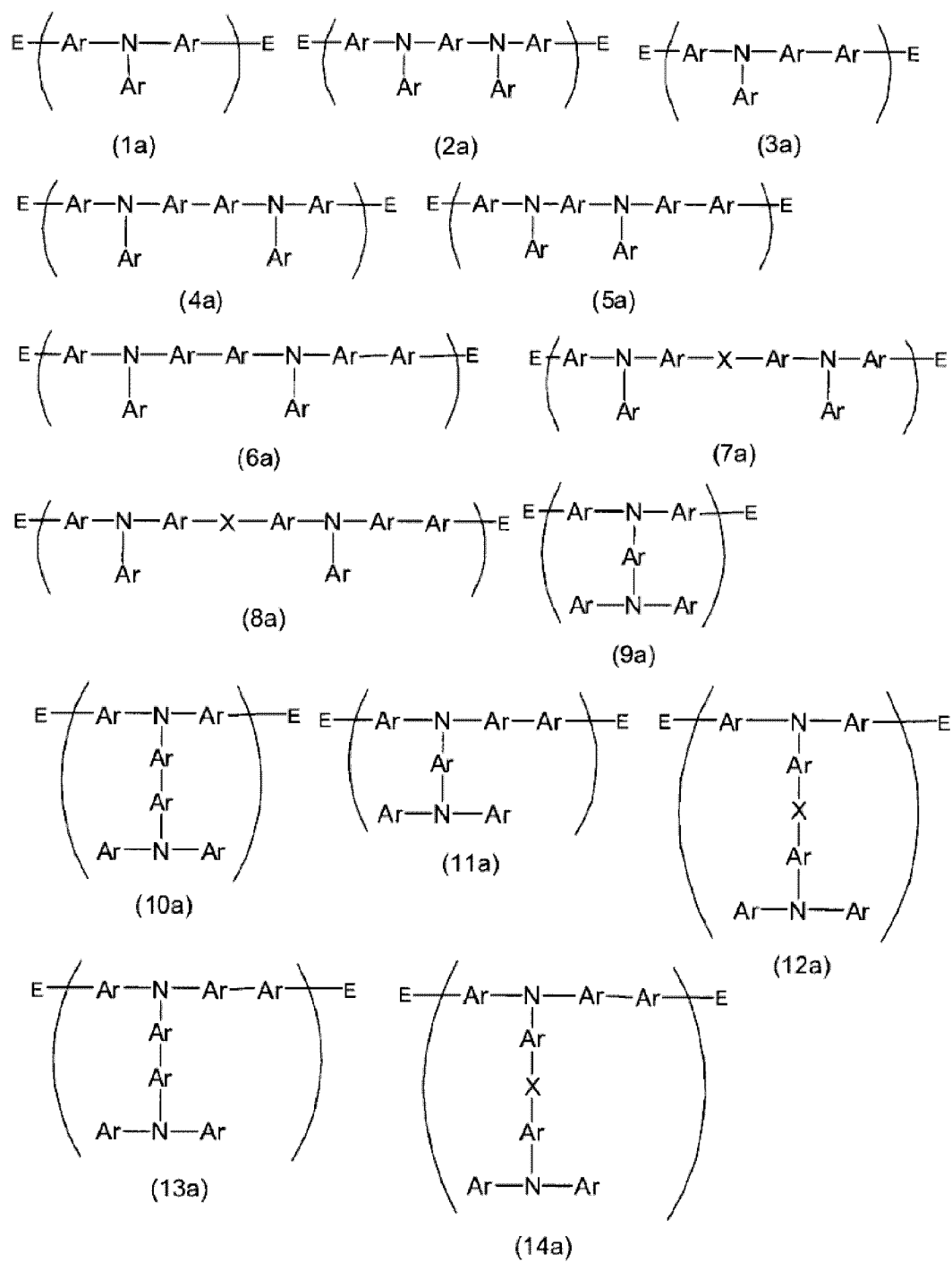


[0203] 从膜的均匀性的观点出发,“空穴传输性化合物”更优选低聚物或聚合物。该低聚物或聚合物的数均分子量优选为1,000以上1,000,000以下,更优选为1,000以上500,000以下,进一步优选为2,000以上200,000以下。数均分子量不足1,000时,存在容易结晶化且制膜稳定性降低的倾向,超过1,000,000时,在溶剂中的溶解度降低,涂布操作性差。

[0204] 前述聚合物或低聚物优选包含下述通式(1a)~(84a)所表示的重复单元。另外,通式(1a)~(84a)中的Ar、E、X、x和前述通式(1)~(60)中的Ar、E、X、x同义。

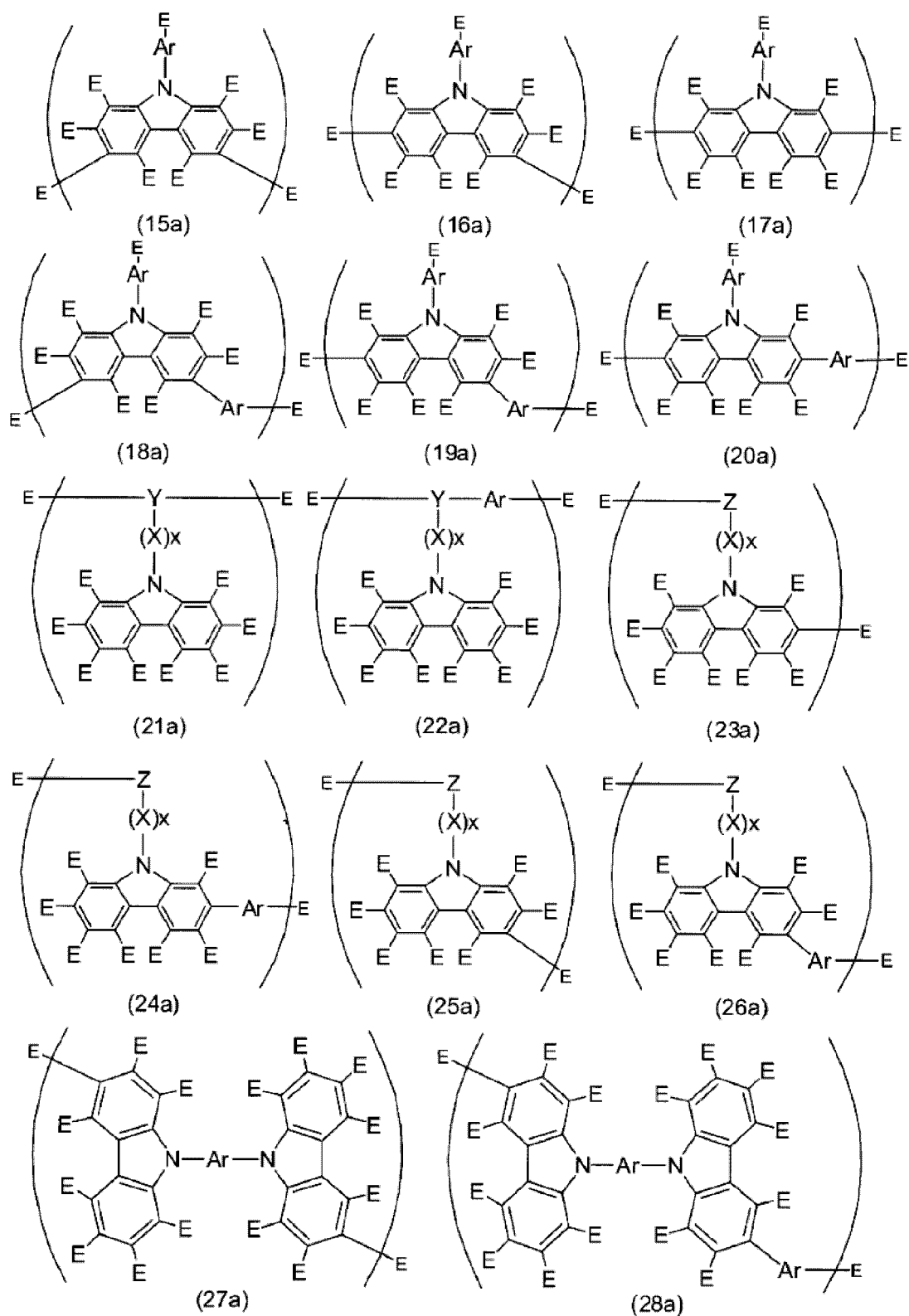
[0205] 化13

[0206]



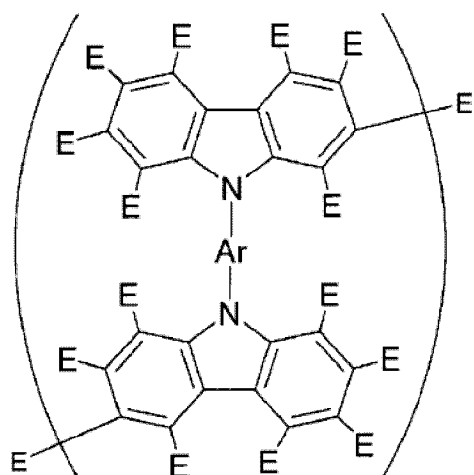
[0207] 化 14

[0208]

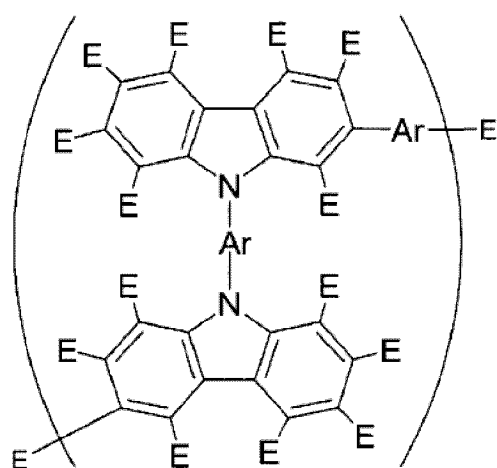


[0209] 化 15

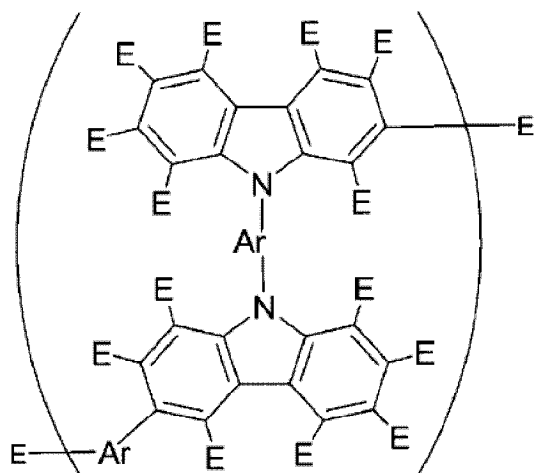
[0210]



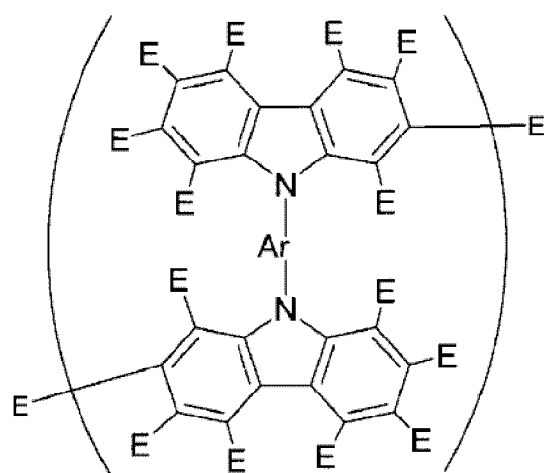
(29a)



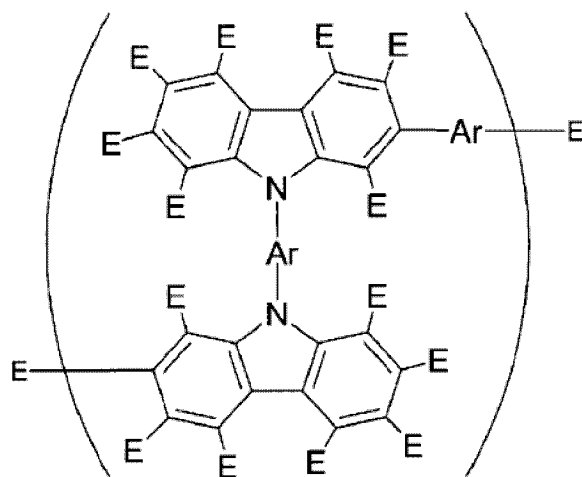
(30a)



(31a)



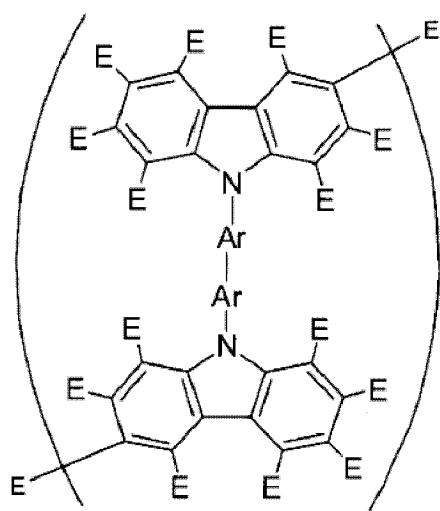
(32a)



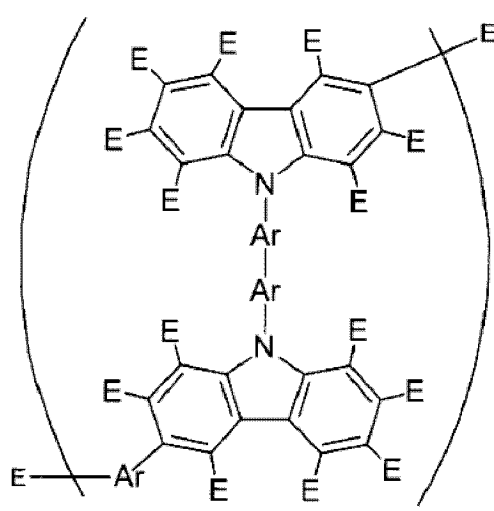
(33a)

[0211] 化 16

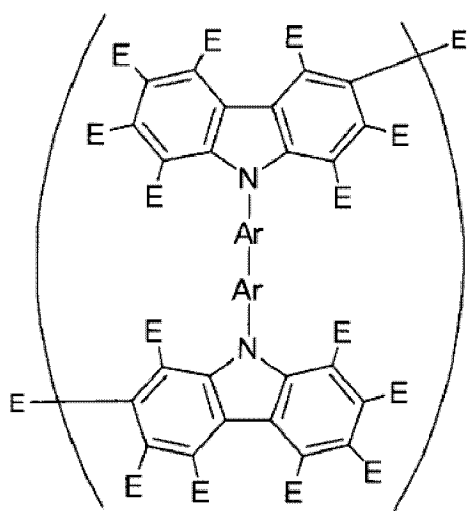
[0212]



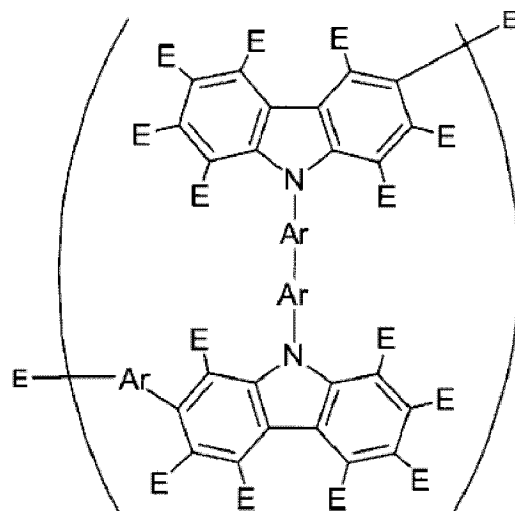
(34a)



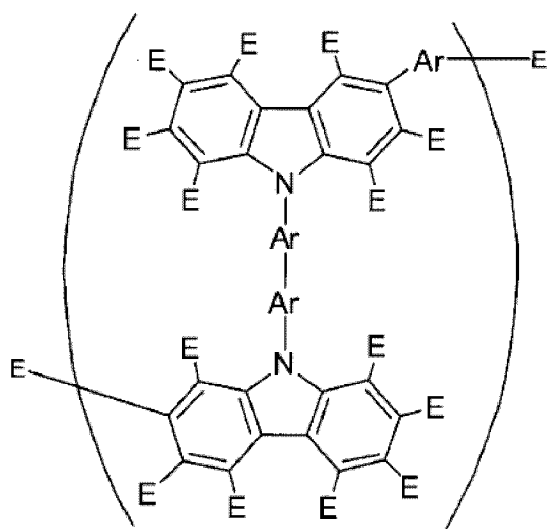
(35a)



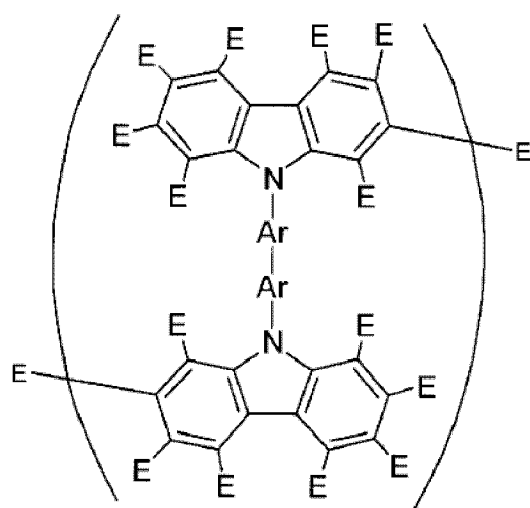
(36a)



(37a)



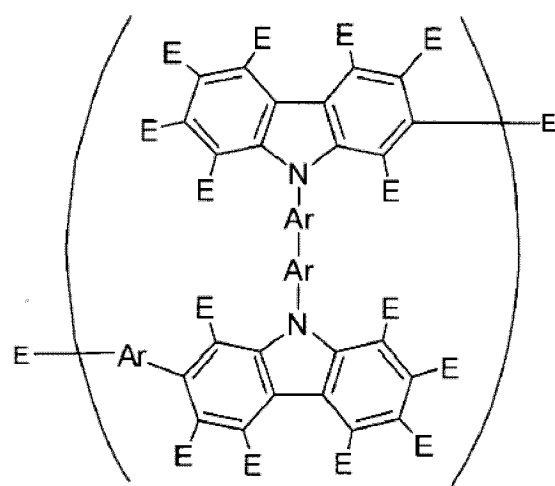
(38a)



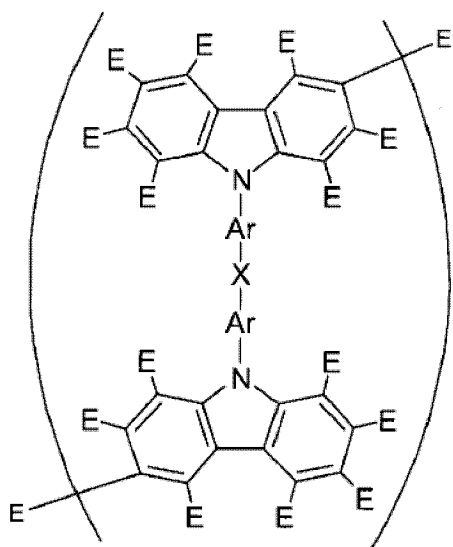
(39a)

[0213] 化 17

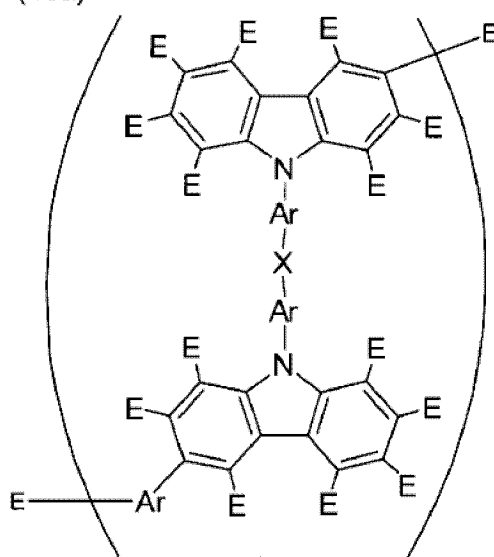
[0214]



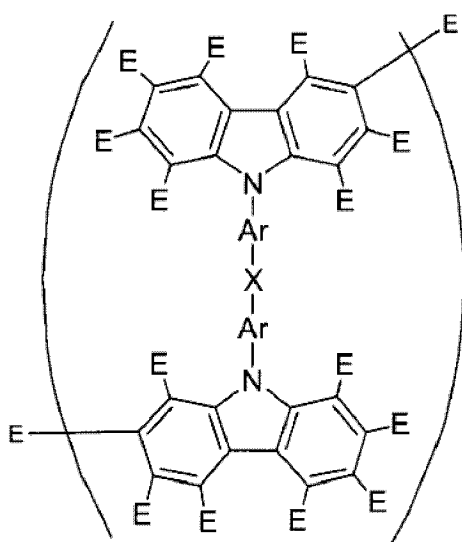
(40a)



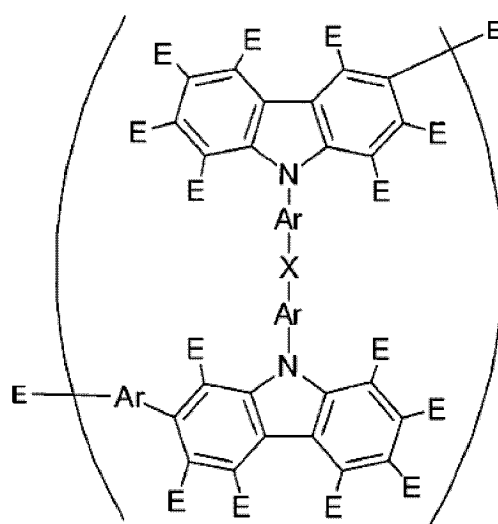
(41a)



(42a)



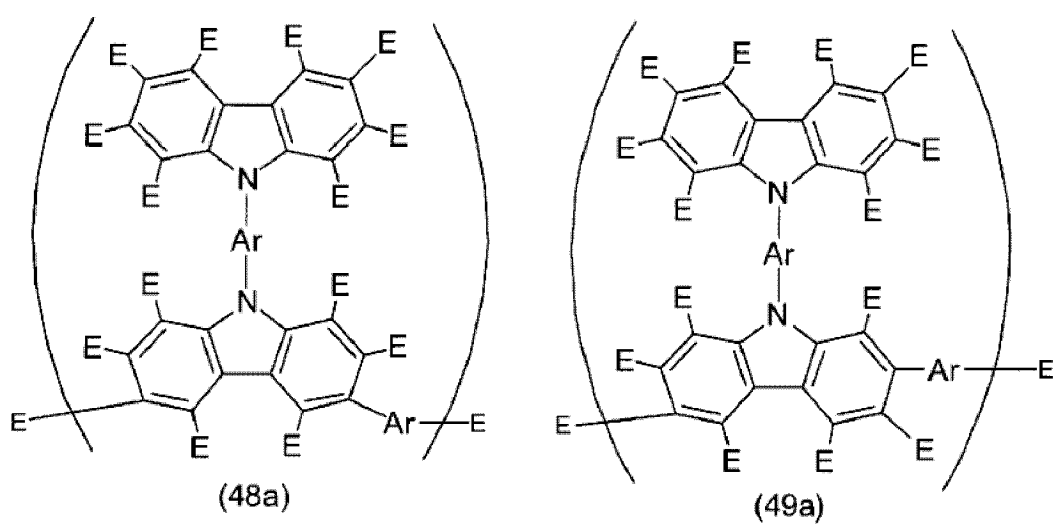
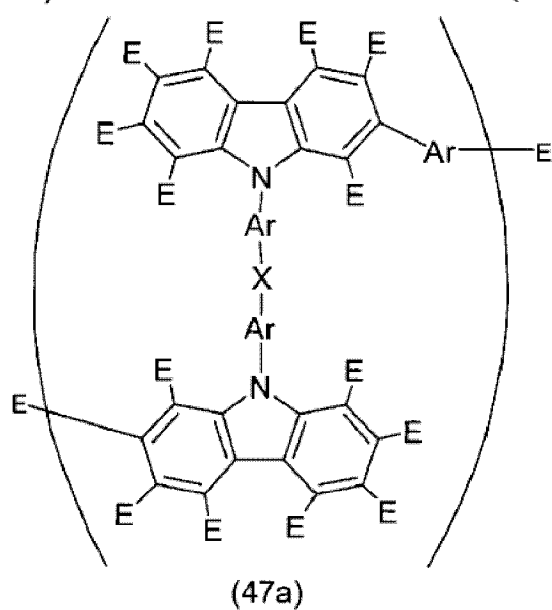
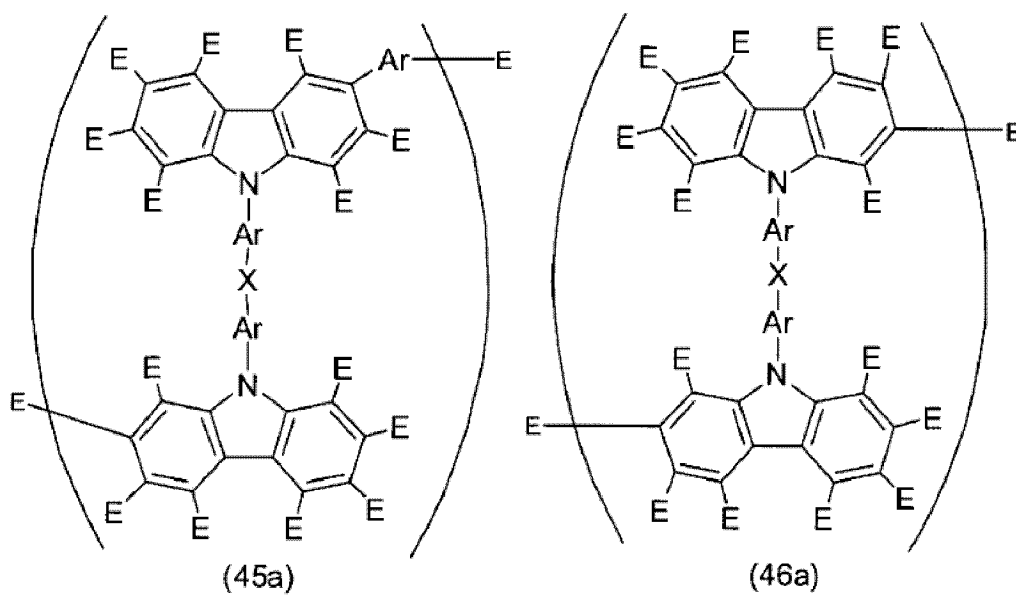
(43a)



(44a)

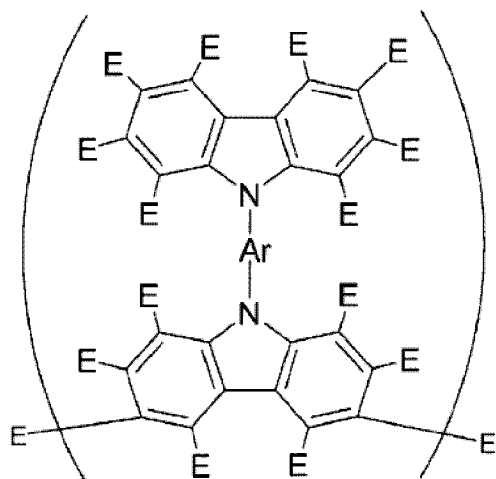
[0215] 化 18

[0216]

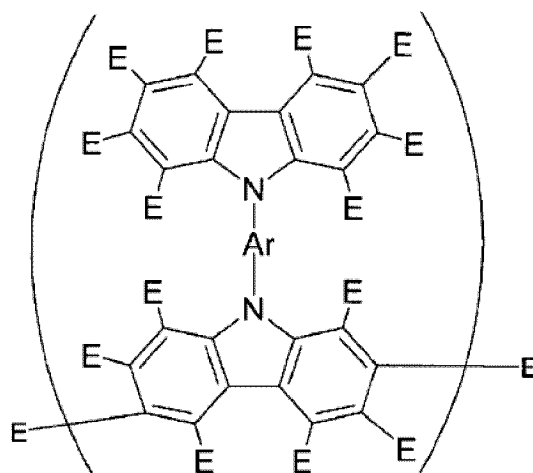


[0217] 化 19

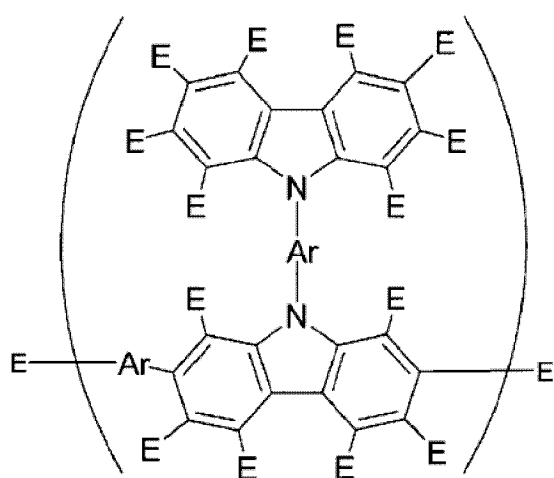
[0218]



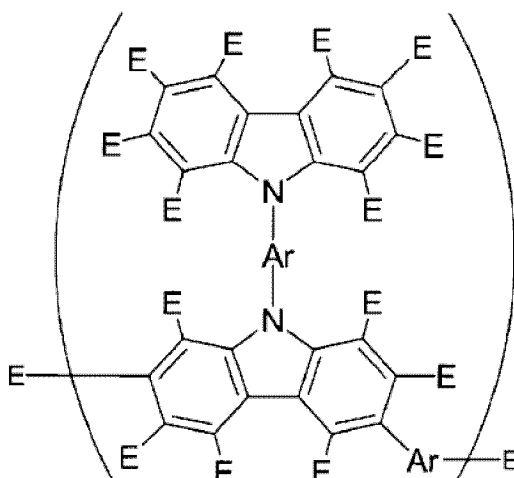
(50a)



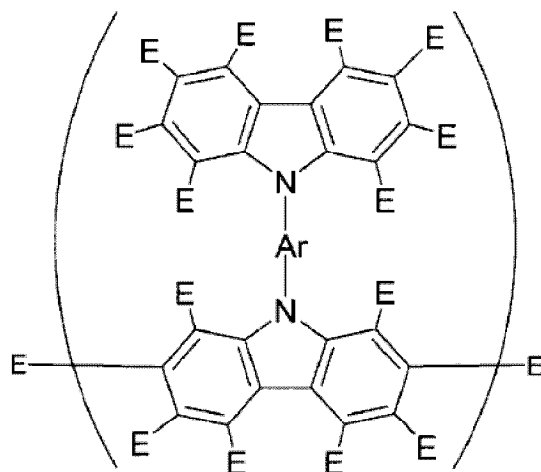
(51a)



(52a)



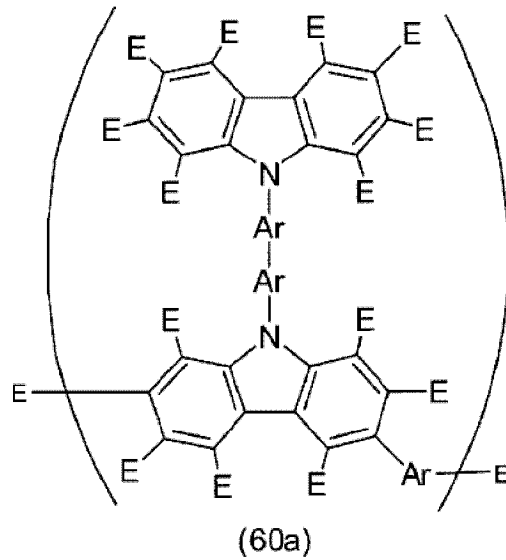
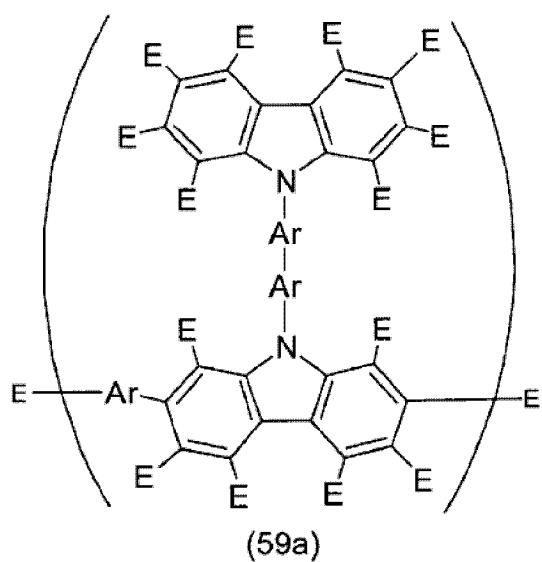
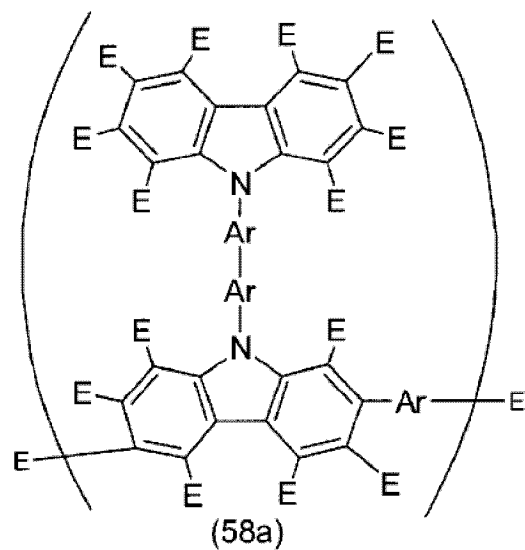
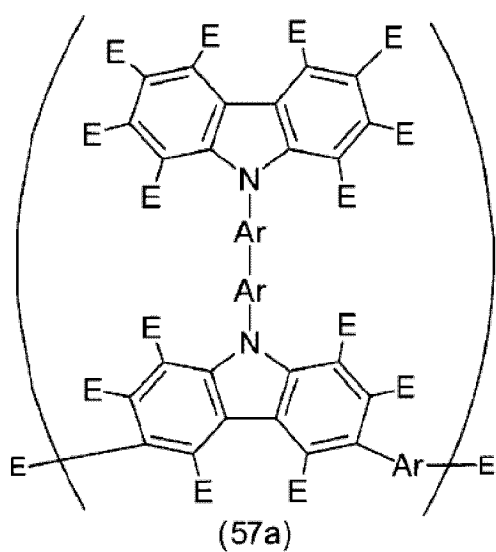
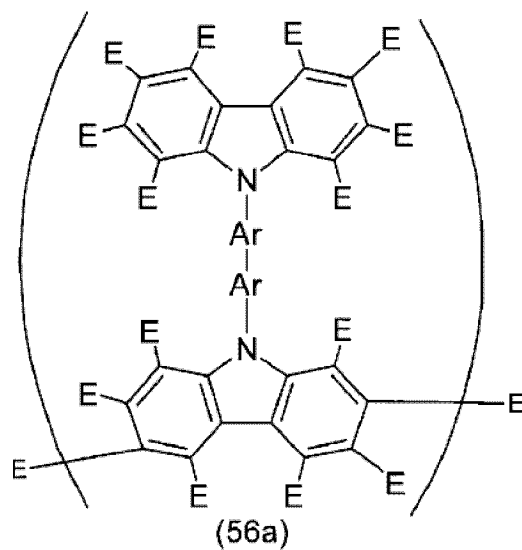
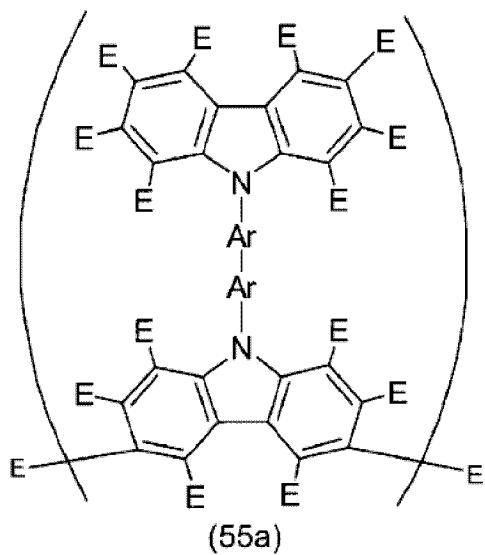
(53a)



(54a)

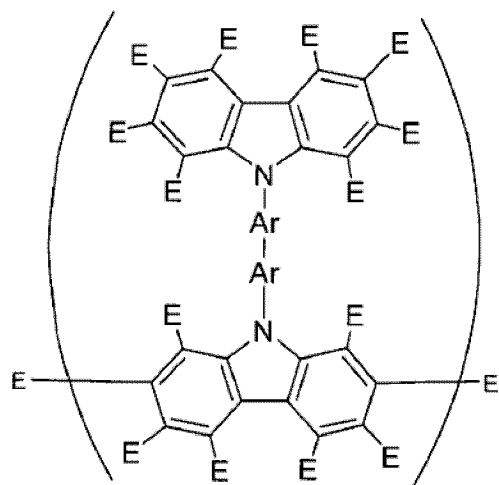
[0219] 化 20

[0220]

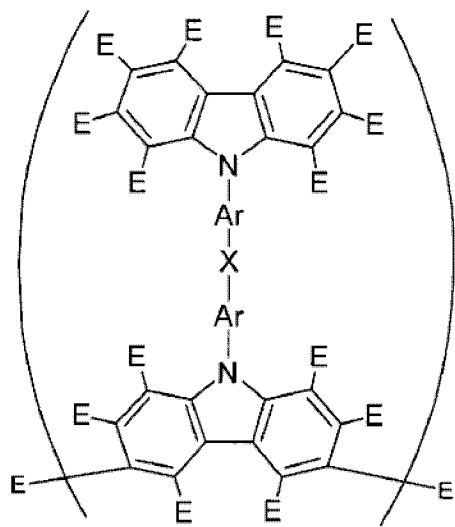


[0221] 化 21

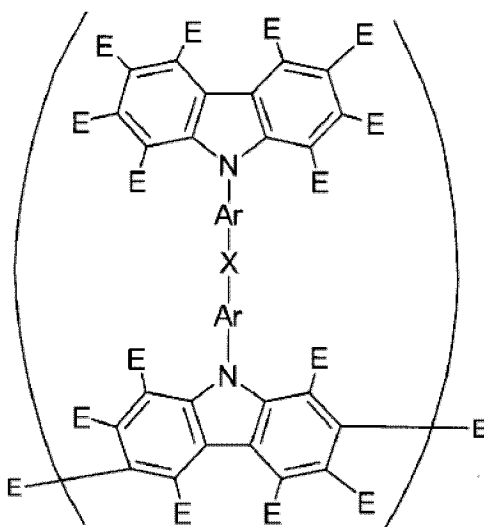
[0222]



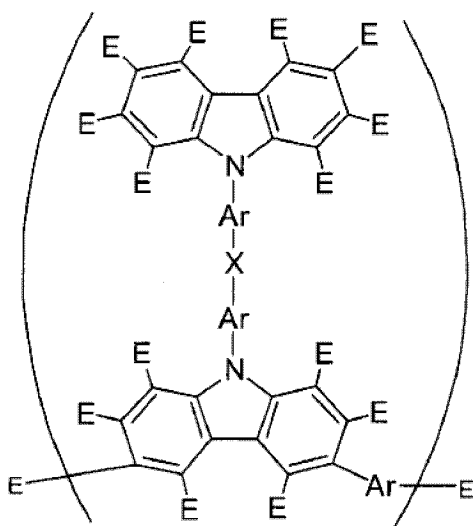
(61a)



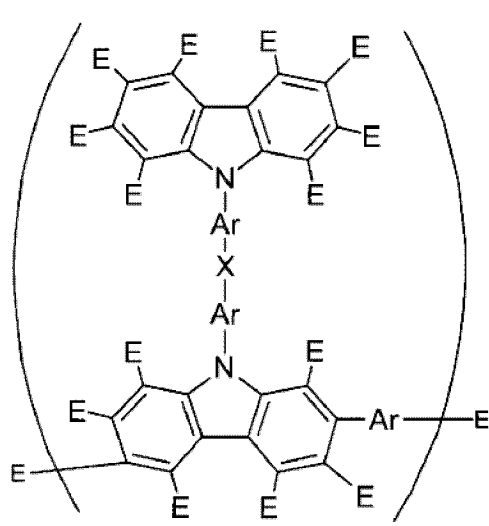
(62a)



(63a)



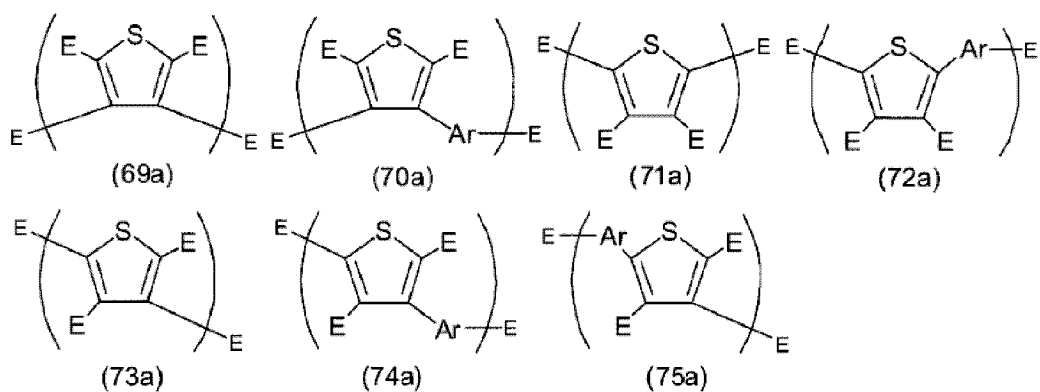
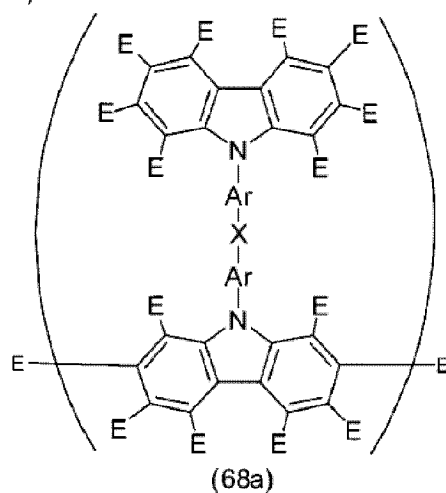
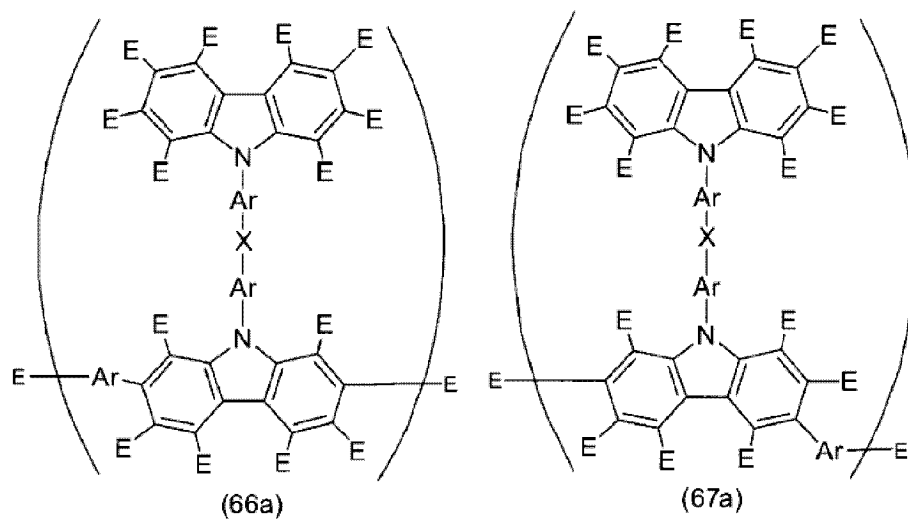
(64a)



(65a)

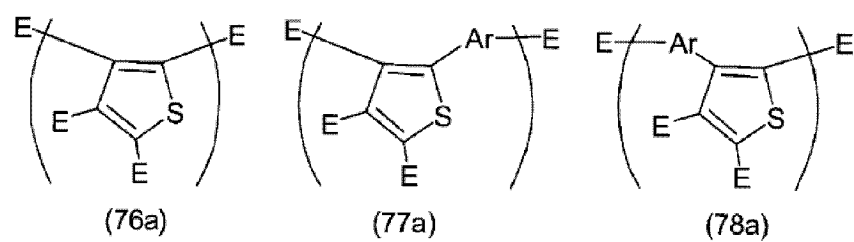
[0223] 化 22

[0224]



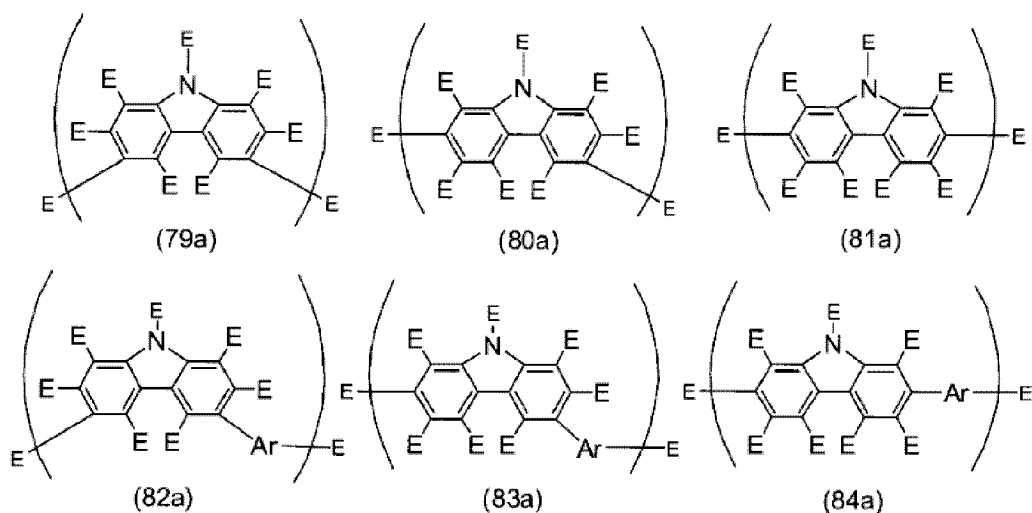
[0225] 化 23

[0226]



[0227] 化 24

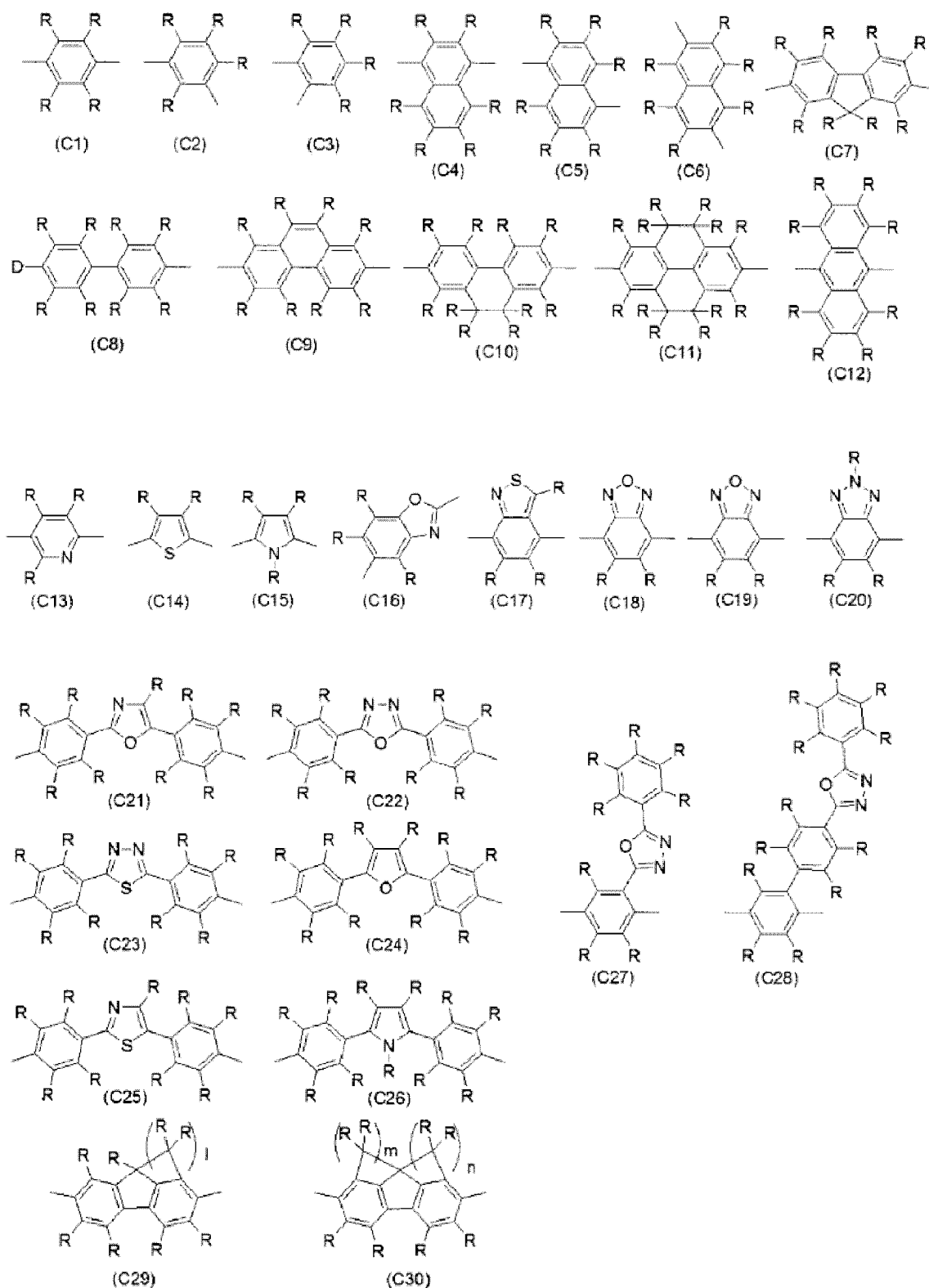
[0228]



[0229] 另外,为了调整溶解度、耐热性、电气特性,前述聚合物或低聚物可以是除了上述重复单元以外,还具有上述亚芳基、杂亚芳基或下述通式 (C1) ~ (C30) 所表示的结构作为共聚重复单元的共聚物。这种情况下,共聚物既可以是无规、嵌段或接枝共聚物,也可以是具有它们的中间结构的高分子,例如带有嵌段性的无规共聚物。另外,本发明中使用的聚合物或低聚物还可以在主链中具有分支,末端为 3 个以上。

[0230] 化 25

[0231]



[0232] 本发明的“包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物”中也可以进一步配合聚合引发剂。作为该聚合引发剂,只要是通过施加热、光、微波、放射线、电子射线等而表现出使能够聚合的取代基聚合的能力的物质就没有特别限定,优选为通过光照射和/或加热引发聚合的物质,更优选为通过热引发聚合的物质。

[0233] 作为上述聚合引发剂,作为通过光照射和/或加热引发聚合的物质、通过热引发聚合的物质,优选鎘盐。

[0234] 此处,本发明中,鎇盐是指由例如鎇、碘鎇、碳鎇(carbenium)、硒、铵、磷鎇、铋鎇(bismuthonium)等阳离子和抗衡阴离子构成的化合物。作为抗衡阴离子,和已述的本发明的有机电子材料的说明中的离子化合物的抗衡阴离子相同。

[0235] 作为鎇离子,可举出三苯基鎇、三对甲苯基鎇、三邻甲苯基鎇、三(4-甲氧基苯基)鎇、1-萘基二苯基鎇、2-萘基二苯基鎇、三(4-氟苯基)鎇、三-1-萘基鎇、三-2-萘基鎇、三(4-羟基苯基)鎇、4-(苯硫基)苯基二苯基鎇、4-(对甲苯硫基)苯基二对甲苯基鎇、4-(4-甲氧基苯硫基)苯基双(4-甲氧基苯基)鎇、4-(苯硫基)苯基双(4-氟苯基)鎇、4-(苯硫基)苯基双(4-甲氧基苯基)鎇、4-(苯硫基)苯基二对甲苯基鎇、双[4-(二苯基鎇基(sulfonio))苯基]硫化物、双{4-[双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]鎇基}苯基}硫化物、双{4-[双(4-氟苯基)鎇基]苯基}硫化物、双{4-[双(4-甲基苯基)鎇基]苯基}硫化物、双{4-[双(4-甲氧基苯基)鎇基]苯基}硫化物、4-(4-苯甲酰基-2-氯苯硫基)苯基双(4-氟苯基)鎇、4-(4-苯甲酰基-2-氯苯硫基)苯基二苯基鎇、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基双(4-氟苯基)鎇、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基鎇、7-异丙基-9-氧代-10-硫杂-9,10-二氢蒽-2-基二对甲苯基鎇、7-异丙基-9-氧代-10-硫杂-9,10-二氢蒽-2-基二苯基鎇、2-[(二对甲苯基)鎇基]噻吨酮、2-[(二苯基)鎇基]噻吨酮、4-[4-(4-叔丁基苯甲酰基)苯硫基]苯基二对甲苯基鎇、4-[4-(4-叔丁基苯甲酰基)苯硫基]苯基二苯基鎇、4-[4-(苯甲酰基苯硫基)]苯基二对甲苯基鎇、4-[4-(苯甲酰基苯硫基)]苯基二苯基鎇、5-(4-甲氧基苯基)噻蒽鎇(thianthrenium)、5-苯基噻蒽鎇、5-甲基苯基噻蒽鎇、5-(4-乙氧基苯基)噻蒽鎇、5-(2,4,6-三甲基苯基)噻蒽鎇等三芳基鎇;二苯基苯甲酰甲基鎇、二苯基4-硝基苯甲酰甲基鎇、二苯基苄基鎇、二苯基甲基鎇等二芳基鎇;苯基甲基苄基鎇、4-羟基苯基甲基苄基鎇、4-甲氧基苯基甲基苄基鎇、4-乙酰羰基(actocarbonyl)氧基苯基甲基苄基鎇、2-萘基甲基苄基鎇、2-萘基甲基(1-乙氧基羰基)乙基鎇、苯基甲基苯甲酰甲基鎇、4-羟基苯基甲基苯甲酰甲基鎇、4-甲氧基苯基甲基苯甲酰甲基鎇、4-乙酰羰基氧基苯基甲基苯甲酰甲基鎇、2-萘基甲基苯甲酰甲基鎇、2-萘基十八烷基苯甲酰甲基鎇、9-蒽基甲基苯甲酰甲基鎇等单芳基鎇;二甲基苯甲酰甲基鎇、苯甲酰甲基四氢噻吩鎇、二甲基苄基鎇、苄基四氢噻吩鎇、十八烷基甲基苯甲酰甲基鎇等三烷基鎇等,它们记载于以下的文献中。

[0236] 关于三芳基鎇,可举出美国专利第4231951号说明书、美国专利第4256828号说明书、日本特开平7-61964号公报、日本特开平8-165290号公报、日本特开平7-10914号公报、日本特开平7-25922号公报、日本特开平8-27208号公报、日本特开平8-27209号公报、日本特开平8-165290号公报、日本特开平8-301991号公报、日本特开平9-143212号公报、日本特开平9-278813号公报、日本特开平10-7680号公报、日本特开平10-287643号公报、日本特开平10-245378号公报、日本特开平8-157510号公报、日本特开平10-204083号公报、日本特开平8-245566号公报、日本特开平8-157451号公报、日本特开平7-324069号公报、日本特开平9-268205号公报、日本特开平9-278935号公报、日本特开2001-288205号公报、日本特开平11-80118号公报、日本特开平10-182825号公报、日本特开平10-330353号公报、日本特开平10-152495号公报、日本特开平5-239213号公报、日本特开平7-333834号公报、日本特开平9-12537号公报、日本特开平8-325259号公报、日本特开平8-160606号公报、日本特开2000-186071号公报(美国专利第6368769号说明书)等;关于二芳基鎇,

可举出日本特开平 7-300504 号公报、日本特开昭 64-45357 号公报、日本特开昭 64-29419 号公报等；关于单芳基铊，可举出日本特开平 6-345726 号公报、日本特开平 8-325225 号公报、日本特开平 9-118663 号公报（美国专利第 6093753 号说明书）、日本特开平 2-196812 号公报、日本特开平 2-1470 号公报、日本特开平 2-196812 号公报、日本特开平 3-237107 号公报、日本特开平 3-17101 号公报、日本特开平 6-228086 号公报、日本特开平 10-152469 号公报、日本特开平 7-300505 号公报、日本特开 2003-277353 号公报、日本特开 2003-277352 号公报等；关于三烷基铊，可举出日本特开平 4-308563 号公报、日本特开平 5-140210 号公报、日本特开平 5-140209 号公报、日本特开平 5-230189 号公报、日本特开平 6-271532 号公报、日本特开昭 58-37003 号公报、日本特开平 2-178303 号公报、日本特开平 10-338688 号公报、日本特开平 9-328506 号公报、日本特开平 11-228534 号公报、日本特开平 8-27102 号公报、日本特开平 7-333834 号公报、日本特开平 5-222167 号公报、日本特开平 11-21307 号公报、日本特开平 11-35613 号公报、美国专利第 6031014 号说明书等。

[0237] 作为碘鎓离子，可举出二苯基碘鎓、二对甲苯基碘鎓、双（4-十二烷基苯基）碘鎓、双（4-甲氧基苯基）碘鎓、（4-辛基氧基苯基）苯基碘鎓、双（4-癸基氧基苯基）碘鎓、4-（2-羟基四癸基氧基）苯基苯基碘鎓、4-异丙基苯基（对甲苯基）碘鎓、异丁基苯基（对甲苯基）碘鎓等，它们记载于 *Macromolecules*, 10, 1307 (1977)、日本特开平 6-184170 号公报、美国专利第 4256828 号说明书、美国专利第 4351708 号说明书、日本特开昭 56-135519 号公报、日本特开昭 58-38350 号公报、日本特开平 10-195117 号公报、日本特开 2001-139539 号公报、日本特开 2000-510516 号公报、日本特开 2000-119306 号公报等中。

[0238] 作为碳鎓阳离子，可举出三苯基碳鎓阳离子、三（甲基苯基）碳鎓阳离子、三（二甲基苯基）碳鎓阳离子等三芳基碳鎓。

[0239] 作为硒离子，可举出三苯基硒、三对甲苯基硒、三邻甲苯基硒、三（4-甲氧基苯基）硒、1-萘基二苯基硒、三（4-氟苯基）硒、三-1-萘基硒、三-2-萘基硒、三（4-羟基苯基）硒、4-（苯硫基）苯基二苯基硒、4-（对甲苯硫基）苯基二对甲苯基硒等三芳基硒；二苯基苯甲酰甲基硒、二苯基苄基硒、二苯基甲基硒等二芳基硒；苯基甲基苄基硒、4-羟基苯基甲基苄基硒、苯基甲基苯甲酰甲基硒、4-羟基苯基甲基苯甲酰甲基硒、4-甲氧基苯基甲基苯甲酰甲基硒等单芳基硒；二甲基苯甲酰甲基硒、苯甲酰甲基四氢硒吩鎓（selenophenium）、二甲基苄基硒、苄基四氢硒吩鎓、十八烷基甲基苯甲酰甲基 硒等三烷基硒等，它们记载于日本特开昭 50-151997 号公报、日本特开昭 50-151976 号公报、日本特开昭 53-22597 号公报等中。

[0240] 作为铵离子，例如可举出四甲基铵、乙基三甲基铵、二乙基二甲基铵、三乙基甲基铵、四乙基铵、三甲基-正丙基铵、三甲基异丙基铵、三甲基-正丁基铵、三甲基异丁基铵、三甲基-叔丁基铵、三甲基-正己基铵、二甲基二-正丙基铵、二甲基二异丙基铵、二甲基-正丙基异丙基铵、甲基三-正丙基铵、甲基三异丙基铵等四烷基铵；N, N-二甲基吡咯烷鎓、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓、N, N-二乙基吡咯烷鎓等吡咯烷鎓；N, N'-二甲基咪唑啉鎓、N, N'-二乙基咪唑啉鎓、N-乙基-N'-甲基咪唑啉鎓、1,2,3-三甲基咪唑啉鎓、1,3,4-三甲基咪唑啉鎓、1,3-二乙基-2-甲基咪唑啉鎓、1,3-二乙基-4-甲基咪唑啉鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓等咪唑啉鎓；N, N'-二甲基四氢嘧啶鎓、N, N'-二乙基四氢嘧啶鎓、N-乙基-N'-甲基四氢嘧啶鎓、1,2,3-三甲基四氢嘧啶鎓等四氢嘧啶鎓（pyrimidinium）；N, N'-二甲基吗

啉鎗、N- 乙基 -N- 甲基吗啉鎗、N,N- 二乙基吗啉鎗等吗啉鎗 (morpholinium) ;N,N- 二甲基哌啶鎗、N- 乙基 -N'- 甲基哌啶鎗、N,N'- 二乙基哌啶鎗等哌啶鎗 ;N- 甲基吡啶鎗、N- 乙基吡啶鎗、N- 正丙基吡啶鎗、N- 异丙基吡啶鎗、N- 正丁基吡啶鎗、N- 苄基吡啶鎗、N- 苯甲酰甲基吡啶鎗等吡啶鎗 ;N, N'- 二甲基咪唑鎗、N- 乙基 -N- 甲基咪唑鎗、N, N'- 二乙基咪唑鎗、1,2- 二乙基 -3- 甲基咪唑鎗、1,3- 二乙基 -2- 甲基咪唑鎗、1- 甲基 -3- 正丙基 -2,4- 二甲基咪唑鎗等咪唑鎗 ;N- 甲基喹啉鎗、N- 乙基喹啉鎗、N- 正丙基喹啉鎗、N- 异丙基喹啉鎗、N- 正丁基喹啉鎗、N- 苄基喹啉鎗、N- 苯甲酰甲基喹啉鎗等喹啉鎗 (quinolium) ;N- 甲基异喹啉鎗、N- 乙基异喹啉鎗、N- 正丙基异喹啉鎗、N- 异丙基异喹啉鎗、N- 正丁基异喹啉鎗、N- 苄基异喹啉鎗、N- 苯甲酰甲基异喹啉鎗等异喹啉鎗 ;苄基苯并噻唑鎗、苯甲酰甲基苯并噻唑鎗等噻唑鎗 (thiazonium) ;苄基吡啶鎗、苯甲酰甲基吡啶鎗等吡啶鎗。

[0241] 它们记载于美国专利第 4069055 号说明书、专利第 2519480 号公报、日本特开平 5-222112 号公报、日本特开平 5-222111 号公报、日本特开平 5-262813 号公报、日本特开平 5-255256 号公报、日本特开平 7-109303 号公报、日本特开平 10-101718 号公报、日本特开平 2-268173 号公报、日本特开平 9-328507 号公报、日本特开平 5-132461 号公报、日本特开平 9-221652 号公报、日本特开平 7-43854 号公报、日本特开平 7-43901 号公报、日本特开平 5-262813 号公报、日本特开平 4-327574 号公报、日本特开平 2-43202 号公报、日本特开昭 60-203628 号公报、日本特开昭 57-209931 号公报、日本特开平 9-221652 号公报等中。

[0242] 作为磷鎗离子,例如可举出四苯基磷鎗、四对甲苯基磷鎗、四(2- 甲氧基苯基)磷鎗、四(3- 甲氧基苯基)磷鎗、四(4- 甲氧基苯基)磷鎗等四芳基磷鎗 ;三苯基苄基磷鎗、三苯基苯甲酰甲基磷鎗、三苯基甲基磷鎗、三苯基丁基磷鎗等三芳基磷鎗 ;三乙基苄基磷鎗、三丁基苄基磷鎗、四乙基磷鎗、四丁基磷鎗、四己基磷鎗、三乙基苯甲酰甲基磷鎗、三丁基苯甲酰甲基磷鎗等四烷基磷鎗等。

[0243] 它们记载于日本特开平 6-157624 号公报、日本特开平 5-105692 号公报、日本特开平 7-82283 号公报、日本特开平 9-202873 号公报等中。

[0244] 作为铋鎗离子,记载于例如日本特开 2008-214330 号公报中。

[0245] 本发明中使用的鎗盐由前述的抗衡阳离子和抗衡阴离子构成。该组合只要是电荷相称的组合就没有特别限制,为了使空穴传输性化合物单电子氧化,并使有机 EL 元件的驱动电压降低,优选 PF_6^- 、 PF_5OH^- 等氟磷酸离子类; $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_2\text{PF}_4^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 和 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_2\text{PF}_4^-$ 等氟化烷基氟磷酸离子类; BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类; SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类,为了进一步在更低温度下制作具有能够聚合的取代基的电荷传输性化合物的薄膜,更优选与铊、碘鎗、碳鎗、铵等阳离子的组合,为了使有机 EL 元件长寿命化,更优选碳鎗、铵阳离子和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸离子类, SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟锑酸离子类, F_6^- 、 PF_5OH^- 等氟磷酸离子类, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_2\text{PF}_4^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$ 和 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]_2\text{PF}_4^-$ 等氟化烷基氟磷酸离子类的组合。

[0246] 作为聚合引发剂,在鎗盐中,特别优选具有选自自由碳阳离子、氮阳离子、氧阳离子和具有过渡金属的阳离子组成的组中的抗衡阳离子的离子化合物,即已述的本发明的有机电子材料的说明中的离子化合物。

[0247] (溶剂)

[0248] 用于制备用于形成聚合层的涂布液的溶剂没有特别限制, 具体而言, 可举出甲醇、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、四氢萘、二苯甲烷等芳香族溶剂, 乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇-1-单甲基醚醋酸酯等脂肪族醚, 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、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、乳酸正丁酯等脂肪族酯, 乙酸苯酯、丙酸苯酯、安息香酸甲酯、安息香酸乙酯、安息香酸丙酯、安息香酸正丁酯等芳香族酯, N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺系溶剂, 以及二甲基亚砷、四氢呋喃、丙酮、氯仿、二氯甲烷等, 优选为芳香族溶剂、脂肪族醚、芳香族醚、脂肪族酯、芳香族酯。

[0249] 这些溶剂可以单独使用任一种, 也可以以任意的组合和比率使用二种以上。

[0250] (比率)

[0251] 将具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物作为 100 时, 本发明中使用的聚合引发剂优选 0.01 ~ 100 质量%, 优选 0.05 ~ 50 质量%, 最优选 0.1 ~ 100 质量%。0.01 质量% 以下时, 聚合进行得不充分, 100 质量% 以上时, 存在膜质降低的倾向。

[0252] [发光层、基板、阴极、阳极、电子传输层、电子注入层]

[0253] 在本发明的第 2 形态的有机 EL 元件中形成的发光层、基板、阴极、阳极、电子传输层和电子注入层和已述的第 1 形态同样, 优选例、形成方法等也和第 1 形态同样。因此, 已述的第 1 形态中的发光层、基板、阴极、阳极、电子传输层和电子注入层的说明在第 2 形态中原样即可。

[0254] [薄膜的形成方法]

[0255] 以上的第 1 和第 2 形态的有机 EL 元件中, 为了形成各种层, 例如, 可以通过使用喷墨法、浇铸法、浸渍法、凸版印刷、凹版印刷、胶版印刷、平板印刷、凸版反印胶版印刷、丝网印刷、照相凹版印刷等印刷法, 旋涂法等公知的方法将含有有机电子用材料的溶液涂布在所希望的基体上的涂布法来制作形成。

[0256] 可以进一步通过光照射、加热处理等使通过上述那样的涂布方法制作的薄膜进行聚合反应, 使涂布层的溶解度变化(固化)。通过重复这样的操作, 能够谋求通过涂布法形成的有机 EL 元件的多层化。

[0257] 上述那样的涂布方法可以在通常 -20 ~ +300℃ 的温度范围、优选 10 ~ 100℃、特别优选 15 ~ 50℃ 内实施。

[0258] 另外, 上述光照射中, 可以使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、氙灯、荧光灯、发光二极管、太阳光等光源。另外, 上述加热处理可以在热板上、烘箱内进行, 可以在 0 ~ +300℃ 的温度范围、优选 20 ~ 250℃、更优选 50 ~ 200℃、进一步优选 70 ~ 150℃ 内实施。由于在低温下无法进行充分的固化反应、溶剂残留等问题, 有机 EL 元件的寿命降低。在高温下难以在树脂基板上制作有机 EL 元件。另外, 为了有机 EL 元件的长寿命化, 涂布后的固化反应优选仅通过加热处理来进行。

[0259] [发光色]

[0260] 本发明的有机 EL 元件的发光色没有特别限定, 但由于白色发光元件可以用于家庭用照明、车内照明、钟表或液晶的背光源等各种照明器具, 因此优选。

[0261] 作为形成白色发光元件的方法, 由于现在难以使用单一的材料来显示白色发光,

因此通过使用多种发光材料同时发出多种发光色并进行混色而得到白色发光。作为多种发光色的组合,没有特别限定,可举出含有蓝色、绿色、红色 3 种发光极大波长的组合,含有利用蓝色和黄色、黄绿色和橙色等互补色关系的 2 种发光极大波长的组合。

[0262] 另外,发光色的控制可以通过调整磷光材料的种类和量来进行。

[0263] < 显示元件、照明装置、显示装置 >

[0264] 本发明的显示元件的特征为,具备已述的本发明的有机 EL 元件。

[0265] 例如,通过使用本发明的有机 EL 元件作为与红·绿·蓝 (RGB) 的各像素对应的元件,可得到彩色的显示元件。

[0266] 图像的形成中,有使用以矩阵状配置的电极直接驱动排列于面板上的各个 有机 EL 元件的简单矩阵型和对各元件配置薄膜晶体管而驱动的有源矩阵型。前者的结构简单,但由于垂直像素数有限,因此用于文字等的显示。后者由于低驱动电压,低电流即可,可得到明亮的高精细图像,因此用作高品质的显示器用。

[0267] 另外,本发明的照明装置的特征是,具备已述的本发明的有机 EL 元件。进一步,本发明的显示装置的特征是,具备照明装置和作为显示单元的液晶元件。也可以形成使用上述的本发明的照明装置作为背光源 (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。该构成是在公知的液晶显示装置中,仅将背光源替换成本发明的照明装置的构成,液晶元件部分可以挪用公知技术。

[0268] 实施例

[0269] 以下,通过实施例,进一步具体说明本发明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0270] [实施例 1]

[0271] (聚合性的评价)

[0272] 将混合了下述化合物 1 (4.5mg) 的甲苯溶液 (400 μ l) 和下述离子化合物 1 (0.45g) 的乙酸乙酯溶液 (100 μ l) 的涂布溶液以 3000rpm 旋涂在石英板上。接着,在热板上,在 120℃ 加热 10 分钟进行聚合反应。加热后在甲苯:乙酸乙酯 (4 : 1) 的混合溶剂中浸渍石英板 1 分钟,进行洗涤。由洗涤前后的 UV-vis (紫外 - 可见) 光谱中的极大吸收 ($\lambda_{\max}$) 的吸光度 (Abs) 的比测定残膜率。

[0273] 洗涤前 : $\lambda_{\max} = 383\text{nm}$, Abs = 0.229

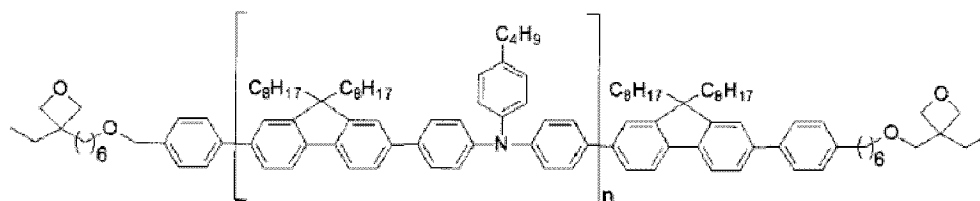
[0274] 洗涤后 : $\lambda_{\max} = 383\text{nm}$, Abs = 0.228

[0275] 残膜率 (%) = 洗涤后 Abs / 洗涤前 Abs $\times 100$

[0276] $= 0.228 / 0.229 \times 100 = 99.6$

[0277] 化 26

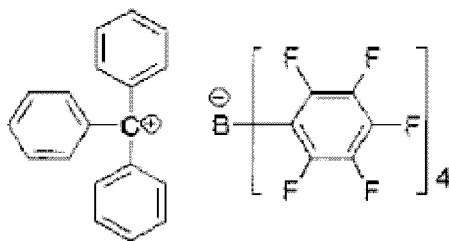
[0278]



[0279] 化合物 1 ($M_w = 8200$, $M_w/M_n = 1.44$, n 为 1 以上的整数)

[0280] 化 27

[0281]



[0282] 离子化合物 1

[0283] [实施例 2]

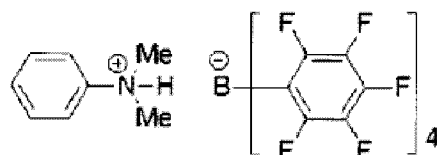
[0284] 除了将热板上的加热温度设为 180℃ 以外,完全通过与实施例 1 同样的方法测定残膜率。

[0285] [实施例 3]

[0286] 除了使用下述离子化合物 2 代替离子化合物 1 以外,完全通过与实施例 1 同样的方法测定残膜率。

[0287] 化 28

[0288]



[0289] 离子化合物 2

[0290] [实施例 4]

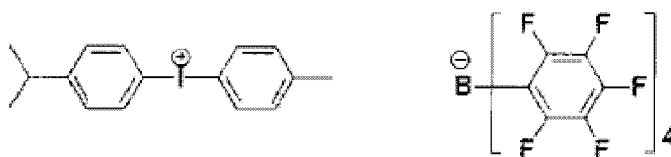
[0291] 除了将热板上的加热温度设为 180℃ 以外,完全通过与实施例 3 同样的方法测定残膜率。

[0292] [比较例 1]

[0293] 除了使用下述离子化合物 3 代替离子化合物 1 以外,完全通过与实施例 1 同样的方法测定残膜率。

[0294] 化 29

[0295]



[0296] 离子化合物 3

[0297] [比较例 2]

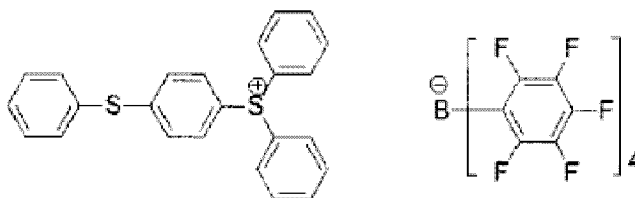
[0298] 除了将热板上的加热温度设为 180℃ 以外,完全通过与比较例 1 同样的方法测定残膜率。

[0299] [比较例 3]

[0300] 除了使用下述离子化合物 4 代替离子化合物 1 以外,完全通过与实施例 1 同样的方法测定残膜率。

[0301] 化 30

[0302]



[0303] 离子化合物 4

[0304] [比较例 4]

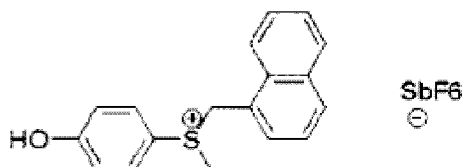
[0305] 除了将热板上的加热温度设为 180℃ 以外,完全通过与比较例 3 同样的方法测定残膜率。

[0306] [比较例 5]

[0307] 除了使用下述离子化合物 5 代替离子化合物 1 以外,完全通过与实施例 1 同样的方法测定残膜率。

[0308] 化 31

[0309]



[0310] 离子化合物 5

[0311] [比较例 6]

[0312] 除了将热板上的加热温度设为 180℃ 以外,完全通过与比较例 5 同样的方法测定残膜率。

[0313] 表 1 中汇总了使用各离子化合物,在 120℃ 和 180℃ 评价残膜率的结果。可知,使用本发明的离子化合物时,与使用以往的鎏盐型的固化剂时相比,在低温下表现出了效果。

[0314] 表 1

[0315]

项目	120℃ -10 分钟后的残膜率 (%)	180℃ -10 分钟后的残膜率 (%)
实施例 1	99.6	99.6
实施例 2	99.6	99.6
实施例 3	99.1	99.6
实施例 4	99.1	99.6
比较例 1	5.2	99.1
比较例 2	5.2	99.1
比较例 3	0.9	12.3
比较例 4	0.9	12.3
比较例 5	65.8	95.0
比较例 6	65.8	95.0

[0316] [实施例 5]

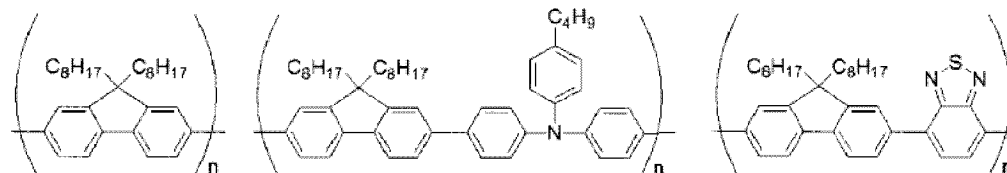
[0317] 在将 ITO 以 1.6mm 宽进行了图案化的玻璃基板上,将混合了化合物 1 (4.5mg) 的甲苯溶液 (400 μ l) 和离子化合物 1 (0.45g) 的乙酸乙酯溶液 (100 μ l) 的涂布溶液以 3000rpm 旋涂在玻璃基板上。以后的实验在干燥氮环境下进行。接着,在热板上、在 180℃ 加热 10 分钟使其固化,形成空穴注入层 (40nm)。

[0318] 接着,在空穴注入层上,以 3000rpm 旋涂包含下述结构式所表示的聚合物 1 (75 质

量份)、聚合物 2(20 质量份)、聚合物 3(5 质量份)的混合物的甲苯溶液(1.0 质量%),在热板上于 80℃加热 5 分钟,形成聚合物发光层(膜厚 80nm)。另外,空穴注入层和发光层可以相互不溶解地进行层叠。

[0319] 化 32

[0320]



[0321] 聚合物 1

聚合物 2

聚合物 3

[0322] (n 为 1 以上的整数。)

[0323] 进一步,将所得的玻璃基板移至真空蒸镀机中,在上述发光层上以 Ba(膜厚 3nm)、Al(膜厚 100nm)的顺序形成电极。

[0324] 电极形成后,不进行大气开放,将基板移动至干燥氮环境中,使用光固化性环氧树脂将在 0.7mm 的无碱玻璃上设有 0.4mm 的镗孔(ザグリ)的密封玻璃和 ITO 图案化玻璃基板贴合,从而进行密封,制作多层结构的高分子型有机 EL 元件。以后的实验在大气中、室温(25℃)下进行。

[0325] 将该有机 EL 元件的 ITO 作为正极、Al 作为阴极,施加电压,结果在大约 3V 观测到绿色发光。辉度 5000cd/m²时的电流效率为 9.1cd/A,驱动电压为 4.9V。另外,作为寿命特性,施加电流密度 13mA/cm²的定电流,测定辉度减半时间,结果为 340 小时。

[0326] [比较例 7]

[0327] 除了将离子化合物 1 变更为离子化合物 3 以外,完全通过与实施例 5 同样的方法制作多层结构的高分子型有机 EL 元件。将该有机 EL 元件的 ITO 作为正极、Al 作为阴极,施加电压,结果在大约 3.5V 观测到绿色发光。辉度 5000cd/m²时的电流效率为 6.9cd/A,驱动电压为 5.9V。另外,作为寿命特性,施加电流密度 14mA/cm²的定电流,测定辉度减半时间,结果为 70 小时。与实施例 5 相比,驱动电压高,辉度减半时间也大幅缩短。

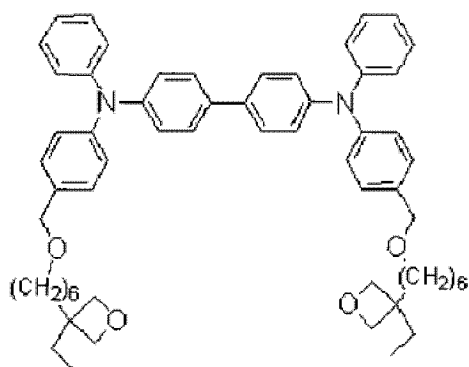
[0328] [实施例 6](有机 EL 元件的特性)

[0329] 有机 EL 元件的制作

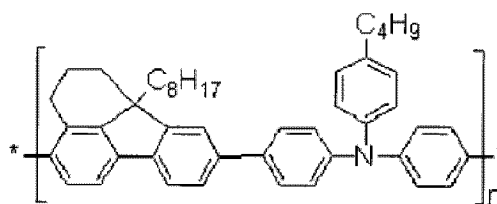
[0330] 将下述所示的化合物 1(3.9mg)和化合物 2(0.6mg,重量平均分子量(Mw)247,000Mw/Mn = 1.65, Mn 表示数均分子量)溶解于甲苯(1.2ml),将下述化学式所表示的聚合引发剂(0.45mg)溶解于乙酸乙酯(100 μl),并将它们混合而得到涂布溶液在将 ITO 以 1.6mm 宽进行了图案化的玻璃基板上,以 3000rpm 旋涂后,在热板上于 180℃加热 10 分钟使其固化,形成空穴注入层(30nm)。

[0331] 化 33

[0332]



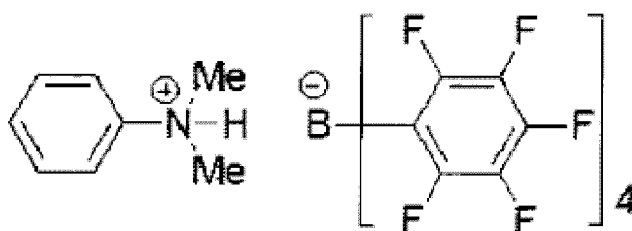
化合物 1



化合物 2

[0333] 化 34

[0334]

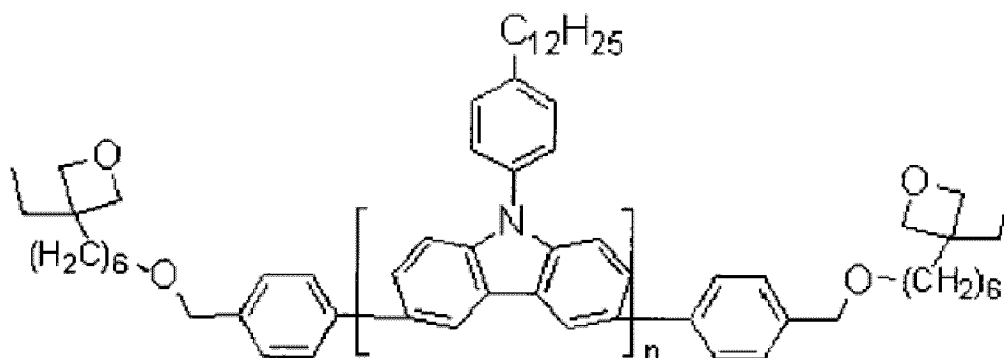


[0335] 聚合引发剂

[0336] 进一步, 将下述化合物 3 (4.5mg, 重量平均分子量 5,700Mw/Mn = 1.94) 溶解于甲苯 (1.2ml), 将上述聚合引发剂 (0.45mg) 溶解于乙酸乙酯 (100 μl), 并将它们混合而得到涂布溶液以 3000rpm 旋涂后, 在热板上于 180℃ 加热 10 分钟使其固化, 形成空穴传输层 (30nm)。

[0337] 化 35

[0338]



[0339] 化合物 3

[0340] 接着, 将所得的玻璃基板移至真空蒸镀机中, 按照 CBP+Ir(piq)₃ (40nm)、BAIq (10nm)、Alq₃ (30nm)、LiF (膜厚 0.5nm)、Al (膜厚 100nm) 的顺序蒸镀而形成发光层。

[0341] CBP: 4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯

[0342] Ir(piq)₃: 三(1-苯基异喹啉)铱

[0343] BAIq: 双(2-甲基-8-羟基喹啉根)(4-联苯基羟基)铝 (Bis(2-methyl-8-hydroxyquinolinato)(4-biphenyloxolato)aluminium)

[0344] Alq₃: 铝络合物(三(8-羟基喹啉根)铝(III))

[0345] 电极形成后, 不进行大气开放, 将基板移动至干燥氮环境中, 使用光固化性环氧树

脂将在 0.7mm 的无碱玻璃上设有 0.4mm 的铰孔的密封玻璃和 ITO 基板贴合,从而进行密封,制作多层结构的高分子型有机 EL 元件。以后的操作在大气中、室温 (25℃) 下进行。

[0346] 将该有机 EL 元件的 ITO 作为正极、Al 作为阴极,施加电压,结果在大约 4V 观测到红色发光,辉度 1000cd/m²时的电流效率为 7.2cd/A。另外,电流电压特性使用惠普公司制造的微小电流计 4140B 来测定,发光辉度使用 Photo Research 公司制造的辉度计 Pritchard 1980B 来测定。

[0347] 另外,作为寿命特性,一边施加定电流一边使用 Topcon 公司制造的 BM-7 来测定辉度,测定辉度从初始辉度 (1000cd/m²) 减半的时间,结果为 270 小时。

[0348] (实施例 6 的层叠的确认)

[0349] 除了将实施例 6 的 ITO 变更为石英以外,通过完全相同的方法形成空穴注入层。使空穴注入层在甲苯中浸渍 1 分钟,观测甲苯浸渍前后的吸收光谱强度变化,结果可知残存 99.8%。

[0350] 在空穴注入层上,与实施例 1 同样地形成空穴传输。使空穴传输层在甲苯中浸渍 1 分钟,观测甲苯浸渍前后的吸收光谱强度变化,结果残存 97.8%。

[0351] [实施例 7]

[0352] 在实施例 6 中,除了不添加聚合引发剂 (0.45mg) 而形成空穴传输层以外,通过同样的方法制作有机 EL 元件。将该有机 EL 元件的 ITO 作为正极、Al 作为阴极,施加电压,结果在大约 3.5V 观测到红色发光,辉度 1000cd/m²时的电流效率为 8.4cd/A。另外,测定辉度从初始辉度 (1000cd/m²) 减半的时间,结果为 1020 小时。

[0353] (实施例 7 的层叠的确认)

[0354] 除了将实施例 7 的 ITO 变更为石英以外,通过完全相同的方法形成空穴注入层。使空穴注入层在甲苯中浸渍 1 分钟,观测甲苯浸渍前后的吸收光谱强度变化,结果可知残存 99.8%。

[0355] 在空穴注入层上,与实施例 2 同样地形成空穴传输。使空穴传输层在甲苯中浸渍 1 分钟,观测甲苯浸渍前后的吸收光谱强度变化,结果残存 97.2%。

[0356] [比较例 8]

[0357] 在实施例 6 中,仅使用化合物 2 (4.5mg) 代替化合物 1 和化合物 2 来制备与聚合引发剂的混合溶液,形成空穴注入层 (30nm),除此以外,通过和实施例 6 同样的方法制作有机 EL 元件。将该有机 EL 元件的 ITO 作为正极、Al 作为阴极,施加电压,结果在大约 6V 观测到红色发光,辉度 1000cd/m²时的电流效率为 1.3cd/A。

[0358] 另外,测定辉度从初始辉度 (1000cd/m²) 减半的时间,结果为 12 小时。

[0359] (比较例 8 的层叠的确认)

[0360] 除了将比较例 8 的 ITO 变更为石英以外,通过完全相同的方法形成空穴注入层。使空穴注入层在甲苯中浸渍 1 分钟,观测甲苯浸渍前后的吸收光谱强度变化,结果仅残存 2.8%膜,层叠结构无法制作。

[0361] 像比较例 8 那样在邻接的 2 层中不使用分别包含具有能够聚合的取代基的空穴传输性化合物的混合物的情况下,层叠结构无法制作,发光效率、发光寿命差,但像实施例 6、7 所示的那样在邻接的 2 层中使用分别包含具有能够聚合的空穴传输性化合物的混合物的情况下,层叠结构可以容易制作,可以制作发光效率、发光寿命优异的元件。另外,像实施例

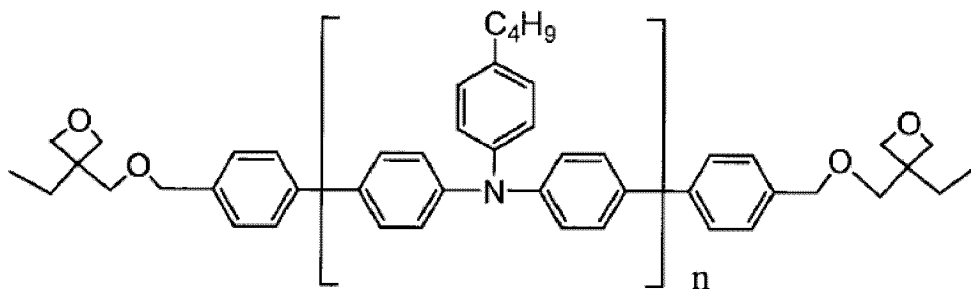
7 那样,通过仅在靠近阳极的层中混合聚合引发剂,可以制作发光效率·发光寿命优异的元件。

[0362] [实施例 8]

[0363] 将下述所示的化合物 4 (4.5mg, $M_w = 7,700$, $M_w/M_n = 1.45$) 溶解于甲苯 (1.2ml), 将上述聚合引发剂 (0.45mg) 溶解于乙酸乙酯 (100 μ l), 并将它们混合而得到涂布溶液在将 ITO 以 1.6mm 宽进行了图案化的玻璃基板上以 3000rpm 旋涂后,在热板上于 180℃ 加热 10 分钟使其固化,形成空穴注入层 (30nm)。

[0364] 化 36

[0365]

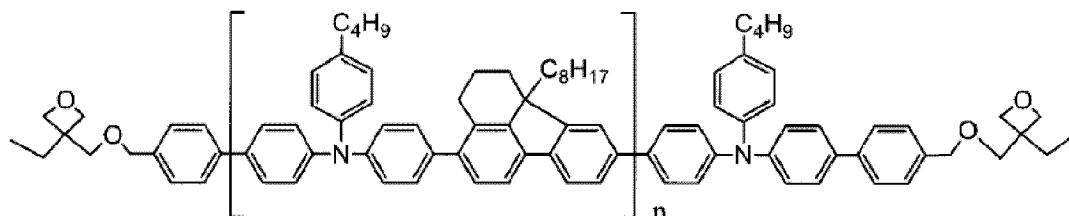


[0366] 化合物 4

[0367] 接着,在空穴注入层上,以 3000rpm 旋涂混合了下述所示的化合物 5 (4.5mg, $M_w = 10,800$, $M_w/M_n = 1.52$)、甲苯 (1.2ml) 的涂布溶液后,在热板上于 180℃ 加热 10 分钟使其固化,形成空穴传输层 (30nm)。

[0368] 化 37

[0369]



[0370] 化合物 5

[0371] 接着,在空穴传输层上,以 3000rpm 旋涂包含下述结构式所表示的聚合物 1 (75 质量份)、聚合物 2 (20 质量份)、聚合物 3 (5 质量份) 的混合物的甲苯溶液 (1.0 质量%),在热板上于 80℃ 加热 5 分钟,形成聚合物发光层 (膜厚 80nm)。另外,空穴传输层和发光层可以相互不溶解地进行层叠。

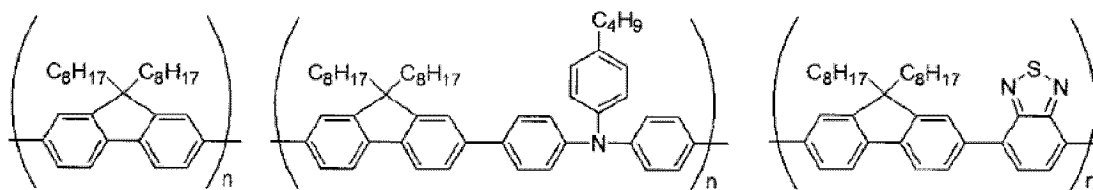
[0372] 进一步,将所得的玻璃基板移至真空蒸镀机中,在上述发光层上以 Ba (膜厚 3nm)、Al (膜厚 100nm) 的顺序形成电极。

[0373] 电极形成后,不进行大气开放,将基板移动至干燥氮环境中,使用光固化性环氧树脂将在 0.7mm 的无碱玻璃上设有 0.4mm 的铰孔的密封玻璃和 ITO 基板贴合,从而进行密封,制作多层结构的高分子型有机 EL 元件。以后的操作在大气中、室温 (25℃) 下进行。

[0374] 将该有机 EL 元件的 ITO 作为正极、Al 作为阴极,施加电压,结果在大约 3.5V 观测到绿色发光。辉度 5000cd/m² 时的电流效率为 8.1cd/A,驱动电压为 6.1V。另外,测定辉度从初始辉度 (1000cd/m²) 减半的时间,结果为 990 小时。

[0375] 化 38

[0376]



[0377] 聚合物 1

聚合物 2

聚合物 3

[0378] 符号说明

[0379] 1. 发光层

[0380] 2. 阳极

[0381] 3. 空穴注入层

[0382] 4. 阴极

[0383] 5. 电子注入层

[0384] 6. 空穴传输层

[0385] 7. 电子传输层

[0386] 8. 基板

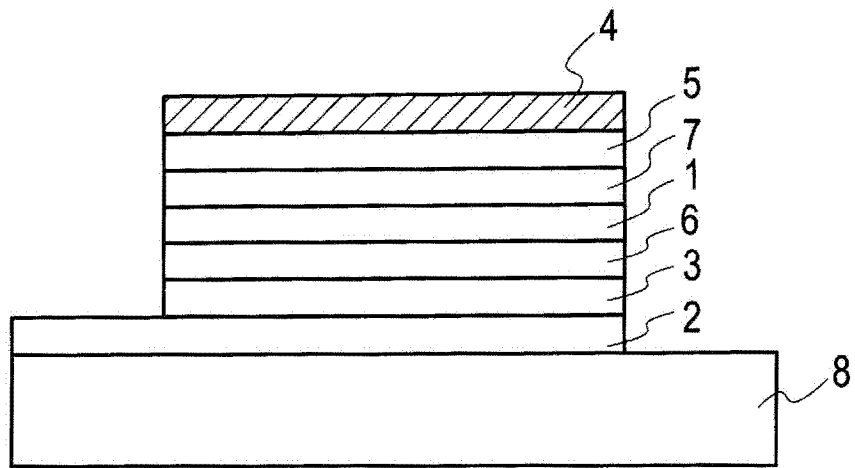


图 1