



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102325855 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201080009245. 0

(22) 申请日 2010. 02. 25

(30) 优先权数据

2009-046474 2009. 02. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/052969 2010. 02. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/098387 JA 2010. 09. 02

(73) 专利权人 新日铁住金化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 田中博茂 石山贵也 白石和人

浅利徹 林田广幸 吉村和明

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 贾成功

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C08F 8/42 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1547597 A, 2004. 11. 17, 实施例 7-2.

CN 1671818 A, 2005. 09. 21, 实施例 1-9.

审查员 张晓默

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

高分子发光材料、其制造方法以及有机电致发光元件

(57) 摘要

本发明公开发光性能优异、且可适用于湿法的有机电致发光元件用的高分子发光材料。该有机电致发光元件用的高分子发光材料, 使在构成主链的单元中具有官能团的 M_w 为 2, 000 ~ 1, 000, 000 的热塑性树脂与具有与该官能团的反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物、通过利用高分子反应使由含金属磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位键合于构成热塑性树脂的主链的单元中而得到, 该高分子发光材料中含有 0. 001 ~ 20 重量% 来自含金属磷光发光掺杂剂化合物的金属。

1. 一种有机电致发光元件用高分子发光材料的制造方法,其特征在于,在使在构成主链的单元中具有反应性的官能团的重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂和包含具有与该官能团反应而键合的反应基团的含有选自钪、铈、钇、银、镧、铕、铽、铒及金中的至少一种金属的有机金属络合物的含金属磷光发光掺杂剂化合物利用高分子反应在构成热塑性树脂的主链的单元中键合由含金属磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位、由此制造高分子发光材料时,将该热塑性树脂和含金属磷光发光掺杂剂化合物混合、产生该官能团与该反应基团的反应而由此在构成热塑性树脂的主链的单元中键合含金属磷光发光掺杂剂化合物部位,及该热塑性树脂为聚卤化烷基芳香族乙烯基树脂,该反应性官能团为卤化烷基,该高分子发光材料中的金属含量为 0.001 ~ 20 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的高分子发光材料的制造方法,其中,重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂为聚氯甲基苯乙烯树脂。

3. 如权利要求 1 所述的高分子发光材料的制造方法,其中,含金属磷光发光掺杂剂化合物为含有铽的有机金属络合物。

4. 如权利要求 1 所述的高分子发光材料的制造方法,其中,含金属磷光发光掺杂剂化合物的反应基团为羟基或者羟基前体。

5. 一种有机电致发光元件用高分子发光材料的制造方法,其特征在于,在使在构成主链的单元中具有反应性的官能团的重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂和包含具有与该官能团反应而键合的反应基团的含有选自钪、铈、钇、银、镧、铕、铽、铒及金中的至少一种金属的有机金属络合物的含金属磷光发光掺杂剂化合物和载流子传输性化合物利用高分子反应在构成热塑性树脂的主链的单元中使由含金属磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位和由载流子传输性化合物产生的载流子传输性化合物部位键合、由此制造高分子发光材料时,将该热塑性树脂和含金属磷光发光掺杂剂混合、产生该官能团与该反应基团的反应而由此在构成热塑性树脂的主链的单元中键合含金属磷光发光掺杂剂化合物部位,在构成热塑性树脂的主链的单元中键合载流子传输性化合物部位,及该热塑性树脂为聚卤化烷基芳香族乙烯基树脂,该反应性官能团为卤化烷基,该高分子发光材料中的金属含量为 0.001 ~ 20 重量%。

6. 一种有机电致发光元件,其为在层叠于基板上的阳极层及阴极层之间具有发光层的有机电致发光元件,其特征在于,该发光层含有用权利要求 1 所述的高分子发光材料的制造方法所制造的高分子发光材料。

7. 一种面发光体,其特征在于,含有权利要求 6 所述的有机电致发光元件。

高分子发光材料、其制造方法以及有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料和其制造方法以及使用其的有机电致发光元件。

背景技术

[0002] 一般而言,电致发光元件,有在发光元件中使用无机化合物的无机电致发光元件和使用有机化合物的有机电致发光元件,近年来,从得到低电压且高亮度的发光这样的特征考虑正在积极进行有机电致发光元件的实用化研究。

[0003] 有机电致发光元件的结构,基本上是在蒸镀了氧化铟锡(ITO)等的阳极材料的薄膜的玻璃板上形成空穴注入层,再形成发光层等的有机薄膜层、进而在其上形成阴极材料的薄膜而制作的,有在该基本结构中适宜设置了空穴传输层、电子传输层的元件。有机电致发光元件的层构成,例如为阳极/空穴注入层/发光层/电子传输层/阴极、阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极等。

[0004] 用于有机电致发光元件的发光层的发光材料,大致分类为低分子系发光材料和高分子系发光材料。

[0005] 作为使用了低分子系发光材料的发光层的制膜方法,主要使用真空蒸镀法,作为其特征,能够容易使带有不同功能的各种材料多层化,能够形成高性能的有机电致发光元件,但另一方面,随着面板的大画面化、高精细化,难以进行膜厚的均匀控制、分开涂敷,进而由于需要大规模的真空装置,因此存在制造成本变高这样的问题。

[0006] 另外,作为使用了低分子系发光材料的发光层的制膜方法,对于利用低分子系发光材料的溶液涂布的制膜法正在进行实用化研究,但在该方法中,观察到伴随低分子化合物的结晶化的偏析、相分离,在实用化上需要改善。

[0007] 另一方面,作为高分子系发光材料的制膜方法,由于大多在真空蒸镀法中不能进行蒸镀的材料,因此使用旋涂法、印刷法、喷墨法等溶液涂布法。该方法容易大画面化,批量生产性优异,但另一方面,存在涂膜的层叠化困难、杂质容易混入这样的问题点。因此,使用了高分子系发光材料的元件,与低分子系发光材料相比时,效率、寿命等的元件性能差。因此,要求同时具有优异的发光性能和良好的制膜性的高分子系发光材料。

[0008] 作为用于使这样的要求特性呈现的尝试,例如专利文献1、2、非专利文献1中,报告有通过利用磷光发光可形成具有优异的发光效率的有机电致发光元件。但是,在这些有机电致发光元件中,与通常的荧光型发光元件同样,发光效率和元件的稳定性差,没有达到充分的改善。

[0009] 另外,在专利文献3、4中,作为提高有机电致发光元件的发光效率的手法,公开了将进入到 π 共轭高分子的聚亚芳基的主链或者侧链的一部分的配合基部位进行金属络合物化、含有金属络合物部位作为磷光发光性掺杂剂的高分子发光材料及发光元件。但是,由于作为磷光发光性掺杂剂发挥功能的金属络合物不充分、且来自高分子的 π 共轭系的磷光发光量子效率低,因此得不到高效率的发光元件。另外, π 共轭高分子对有机溶剂的溶解性低,也不适合利用溶液涂布法的制膜。

[0010] 专利文献 5 公开了将进入溶剂溶解度高且磷光能量大的聚乙烯主链的一部分的配合基部位进行金属络合物化、含有金属络合物部位作为磷光发光性掺杂剂的高分子系发光材料。但是,虽然通过聚乙烯主链的导入能够期待磷光发光效率的提高,但作为磷光发光性掺杂剂发挥功能的金属络合物不充分,难说发挥了充分的性能。

[0011] 另外,专利文献 6、7 公示了通过对具有聚合性的磷光发光性掺杂剂化合物(铈络合物)进行聚合或者共聚合而在聚乙烯主链上键合了铈络合物的高分子系发光材料。但是,在该合成法中,由于铈络合物在聚合时发生嵌段化,易于发生局部发光激发子的浓度过高的状态、所谓的浓度消光或者浓度失活,引起发光效率的降低,因此高浓度化困难。进而,由于键合了铈络合物的乙烯基化合物向聚合反应溶剂的溶解度低、难以提高高分子中的铈络合物浓度,因此难以形成含有充分的浓度的铈络合物,难说发挥出充分的发光性能。

[0012] 专利文献 1 :特开平 8-319482 公报

[0013] 专利文献 2 :特开平 11-256148 公报

[0014] 专利文献 3 :特开 2003-73479 公报

[0015] 专利文献 4 :特开 2003-73480 公报

[0016] 专利文献 5 :特开 2002-293830 公报

[0017] 专利文献 6 :特开 2003-119179 公报

[0018] 专利文献 7 :特开 2006-008996 公报

[0019] 非专利文献 1 :Appl. Phys. Lett. , 77, 904 (2000)

发明内容

[0020] 为了将含有磷光发光性掺杂剂的高分子发光材料应用于有机电致发光元件,需要改善发光效率、使膜的稳定性、对溶剂的溶解度、制膜性提高。

[0021] 本发明是鉴于上述的课题而完成的,其目的在于,提供高发光效率、可适用于湿法的有机电致发光元件用的高分子发光材料。另外本发明的目的在于提供用于照明装置、图像显示装置、显示装置用背光灯等的使用了上述高分子发光材料的有机电致发光元件以及使用了该有机电致发光元件的面发光体。

[0022] 本发明人,进行了深入研究,结果发现,通过使用如下而得到的高分子材料,发光性能提高:所述高分子材料通过利用高分子反应而将具有官能团的热塑性树脂、和具有与该官能团的反应性的反应基团的磷光发光掺杂剂化合物导入高分子侧链而得到,以至完成本发明。其中所谓高分子反应,是指通过使相对于具有反应性的官能团的树脂(高分子)的官能团、具有与该官能团的反应性的反应基团的低分子化合物反应、键合而将该低分子化合物导入高分子侧链。但是,在本发明中将预先形成的金属络合物用作低分子化合物,不包含通过高分子反应而形成络合物的反应。

[0023] 即本发明涉及有机电致发光元件用高分子发光材料,其为使在构成主链的单元中具有反应性的官能团的重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂与具有可与该官能团的反应性的反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物利用高分子反应、使由含金属磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位键合于构成热塑性树脂的主链的单元中而得到的高分子发光材料,其特征在于,该高分子发光材料中的金属的含量为 0.001 ~ 20 重量%。

[0024] 另外,本发明的另一方式涉及制造上述的有机电致发光元件用高分子发光材料的方法,其特征在于,将在构成主链的单元中具有反应性的官能团的重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂和具有与该官能团的反应性的反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物混合,产生该官能团与该反应基团的反应。

[0025] 此外,本发明的另一方式涉及有机电致发光元件用高分子发光材料,其为使在构成主链的单元中具有反应性官能团的重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂与具有与该官能团的反应性的反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物和载流子传输性化合物、利用高分子反应使由含金属磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位和由载流子传输性化合物产生的载流子传输性化合物部位键合于构成热塑性树脂的主链的单元中而得到的高分子发光材料,其特征在于,该高分子发光材料中的金属含量为 0.001 ~ 20 重量%。

[0026] 另外,本发明的另一方式涉及上述的高分子发光材料的制造方法,其特征在于,使在构成主链的单元中具有反应性的官能团的重均分子量为 2000 ~ 1000000 的热塑性树脂与具有与该官能团的反应性的反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物以该官能团的一部分来进行反应,接着使具有与该官能团的反应性的反应基团的载流子传输性化合物反应。

[0027] 此外,本发明的其它方式为在层叠于基板上的阳极层及阴极层之间具有发光层的有机电致发光元件,其特征在于,该发光层含有上述的高分子发光材料。另外,本发明的其它方式涉及一种面发光体,其特征在于,含有上述的有机电致发光元件。

[0028] 作为重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂,优选可例示聚氯甲基苯乙烯树脂。作为具有反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物,优选可例示含有选自钪、铈、钇、银、镧、铕、铽、铒及金的至少一种金属的有机金属络合物。作为具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物的反应基团,优选可羟基或者羟基前体。

具体实施方式

[0029] 本发明的高分子发光材料通过下述方法得到:使在构成主链的单元中具有反应性的官能团的重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000 的热塑性树脂(以下,称为具有官能团的热塑性树脂或者热塑性树脂)与具有与该官能团的反应性的反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物(以下,称为具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物或磷光发光掺杂剂化合物)反应。

[0030] 本发明中使用的具有官能团的热塑性树脂,在构成主链的单元中具有官能团。其中,构成主链的单元是指重复单元,但该重复单元也可以不只一种而是两种以上。但是,主链中的官能团的排列优选尽可能为等间隔,由此重复单元为 1 种是有利的。其中,重复单元可用 -(A)- 或者 -(A-B)- 等表示,至少 A 具有上述官能团。另外,主链是指高分子链的主链及在为支链高分子的情况下是指主链和支链。

[0031] 热塑性树脂具有的官能团是指与磷光发光掺杂剂化合物所具有的反应基团的反应性的官能团,只要在与上述反应基团反应而构成主链的单元中键合由磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位、就无限制。

[0032] 作为该键的种类,可列举醚键、烷基键、酯键、硫化物键、酰胺键、异氰酸酯键等。但

是,不含螯合键。

[0033] 作为具有官能团的热塑性树脂,只要具有上述官能团就无限制,既可以是均聚物也可以是共聚物。例如,使用具有官能团的单体使其聚合而得到的热塑性树脂是优选的。作为具有官能团的单体,有乙烯基化合物等的烯烃类、作为聚酯原料的二羧酸类和二醇类的组合等。在后者的情况下,至少 1 种为具有官能团的化合物即可。

[0034] 作为具有官能团的热塑性树脂,使用乙烯基化合物使其聚合而得到的热塑性树脂是优选的。其中,乙烯基化合物也可以使用 1 种或者 2 种以上,在使用 2 种以上的情况下,至少 1 种为具有官能团的乙烯基化合物即可。

[0035] 作为具有官能团的乙烯基化合物,可例示 p- 氯甲基苯乙烯、p- 溴甲基苯乙烯、p- 碘甲基苯乙烯、o- 氯甲基苯乙烯、o- 溴甲基苯乙烯、p- 碘甲基苯乙烯、m- 氯甲基苯乙烯、m- 溴甲基苯乙烯、m- 碘甲基苯乙烯等的卤化乙烯基化合物,p- 羟基苯乙烯、o- 羟基苯乙烯、m- 羟基苯乙烯、p- 羟基甲基苯乙烯、甲基丙烯酸羟基乙酯等的含羟基的乙烯基化合物。优选为卤化甲基苯乙烯等的卤化烷基芳香族乙烯基化合物、羟甲基苯乙烯等的羟烷基芳香族乙烯基化合物。

[0036] 作为具有官能团的热塑性树脂,从成本及通用的观点考虑,优选将氯甲基苯乙烯作为单体使用而得到的聚氯甲基苯乙烯树脂。更优选聚 p- 氯甲基苯乙烯树脂。

[0037] 本发明的高分子发光材料的热塑性树脂的高分子链,作为对掺杂剂的主体发挥作用。为了得到高发光效率,可以选择具有充分的主体功能的带有高分子链的热塑性树脂。作为该热塑性树脂,带有聚苯乙烯链、聚烯烃链的热塑性树脂是合适的。形成主体部位的高分子链,带有比磷光发光掺杂剂部位还高的三重态激发能级(以下,称为 T1)即可,选择带有该高分子链的热塑性树脂是容易的。即,这是由于 T1 值以高分子链的分子结构为基础,可作为化合物固有的值而算出的激发三重线的激发能量的最低的值而计算。

[0038] 具有官能团的热塑性树脂,可通过公知的方法对具有官能团的单体进行聚合而制造。该热塑性树脂的重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000,优选 10,000 ~ 300,000。重均分子量不足 2,000 时难以形成均匀的膜,大于 1,000,000 时对有机溶剂的溶解性极变差、溶液涂布变得困难。

[0039] 与具有官能团的热塑性树脂反应的磷光发光掺杂剂化合物,具有与上述官能团反应性的反应基团。该反应基团因与上述官能团的组合而发生变化。例如,在官能团为氯甲基的情况下,如果反应基团为羟基或者烷氧基,则发生脱水或者脱醇反应而生成醚键、引起偶合。在官能团为羟基的情况下,如果反应基团为氯基、氯甲基等的含卤基团,则同样发生反应而引起偶合。另外,如果一方具有芳香族环、另一方具有乙烯基这样的不饱和基,则通过烷基化反应而引起偶合。

[0040] 因此,具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物所具有的反应基团,可例示与具有官能团的热塑性树脂所具有的官能团同样的基团,但由于有必要热塑性树脂所具有的官能团和磷光发光掺杂剂化合物所具有的反应基团相互发生反应,因此不能同时是相同的基团。作为反应基团例如可列举卤素、羟基、烷氧基、醇盐、酚盐、硫醇基等。优选的反应基团为羟基或者羟基前体。其中,羟基前体是指通过醇盐等的水解等而能容易形成羟基的基团。

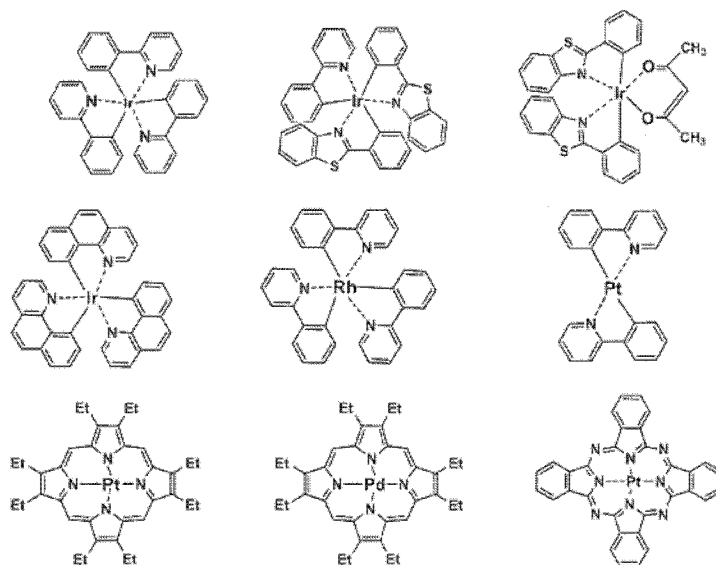
[0041] 作为具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物,只要是具有作为磷光发光掺杂剂的功能的化合物就无限制,含有选自钪、铈、钇、银、镧、铕、铽、铈及金的至少一种的金属的有

机金属络合物为宜。该有机金属络合物可从在专利文献等中公知的有机金属络合物中选择,但在公知的有机金属络合物不具有反应基团的情况下,形成在其上附加了反应基团的化合物。

[0042] 为了得到高的发光效率,优选向 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{IrBt}_2 \cdot \text{acac}$ 等铱的络合物化合物中导入了反应基团的化合物。

[0043] 以下,具体例示磷光发光掺杂剂化合物,但是并不限于此。需要说明的是,以下例示的磷光发光掺杂剂化合物为不具有反应基团的状态的化合物。由于具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物是向不具有反应基团的状态的化合物所具有的苯环之一导入了一个羟基等的反应基团,因此这样的化合物可由以下例示的磷光发光掺杂剂化合物容易地理解。

[0044]



[0045] 通过改变磷光发光掺杂剂化合物的种类,可形成具有各种发光波长的高分子发光材料。

[0046] 使具有官能团的热塑性树脂和具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物反应得到高分子发光材料,但该反应利用了低分子的磷光发光掺杂剂化合物和热塑性树脂的高分子反应。其中,高分子反应是指,具有官能团的热塑性树脂的官能团和具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物的反应基团反应、由磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位键合于热塑性树脂(偶合)的反应。该反应既可以是加成反应,也可以是产生脱水等的缩合反应,还可以是置换反应,但是优选缩合反应。在缩合反应的情况下,磷光发光掺杂剂部位可理解为是指从具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物除去通过缩合反应而脱离了基团的部位。换言之,可理解为,高分子发光材料中的磷光发光掺杂剂部位是来自具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物的部位(残基)。

[0047] 优选具有官能团的热塑性树脂和具有与该官能团的反应基团的磷光发光掺杂剂化合物的反应在非质子性极性溶剂中进行,作为溶剂,例如可使用二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮等。其中,优选二甲基甲酰胺。虽然反应温度无特别限制,但是,为了得到高置换率的树脂,优选 40°C 以上,为了防止凝胶化,优选 70°C 以下,反应时间 $1 \sim 72$ 小时为宜。

[0048] 存在于本发明的高分子发光材料中的金属的含量为 $0.001 \sim 20$ 重量%,优选为

0.1 ~ 20 重量%，更优选为 1 ~ 15 重量%即可。若金属的含量小于 0.001 重量%，则发光物质的浓度变低、得不到充分的发光性能，若大于 20 重量%则由于浓度消光而得不到稳定的发光性能。该金属的含量，可根据具有官能团的热塑性树脂和具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物的反应比率等来适当调整。该金属含量为将存在于由含金属磷光发光掺杂剂化合物形成的磷光发光掺杂剂化合物部位的该金属分换算为金属的量，因此通过测定该金属含量，可计算存在于高分子发光材料中的磷光发光掺杂剂化合物部位的含量。

[0049] 具有官能团的热塑性树脂和具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物的使用比例，为具有官能团的热塑性树脂的官能团的至少一部分与具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物进行反应的比例，但优选使与官能团反应的反应基团的量为理论量的 0.01 ~ 1.0，优选 0.05 ~ 0.5 的范围（使理论摩尔比为 1.0 时）。在为热塑性树脂的官能团残存的情况，官能团不稳定的情况下，优选对其进行用对于发光材料为非活性的化合物（例如，在官能团为卤甲基的情况下，酚性化合物等）使官能团为稳定的基团的稳定化处理。

[0050] 另外，本发明的高分子发光材料通过使具有官能团的热塑性树脂与具有与该官能团的反应性的磷光发光化合物、及具有可与该官能团的反应性的载流子传输性化合物利用高分子反应而导入高分子链中，可得到发光效率更优异、浓度消光少、稳定的发光材料。

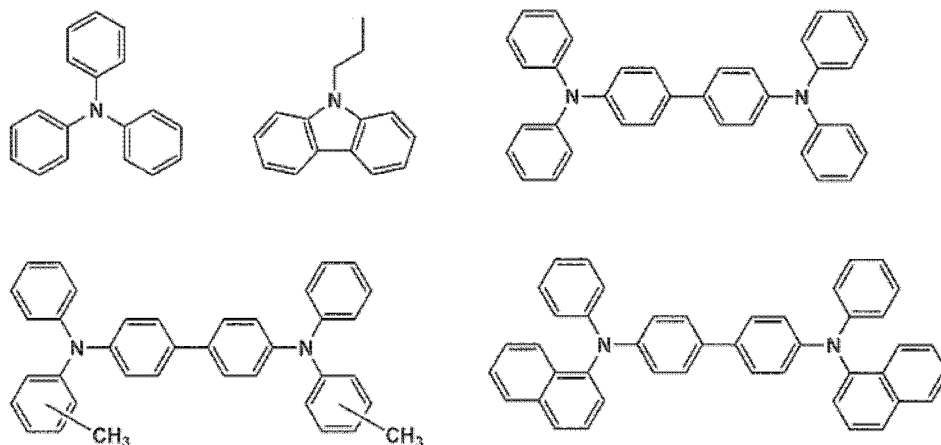
[0051] 本发明的有机电致发光元件用高分子发光材料含有通过如下而得到的高分子发光材料：使具有与具有官能团的热塑性树脂的官能团的反应性的反应基团的磷光发光掺杂剂化合物和载流子传输性化合物、利用高分子反应在构成热塑性树脂主链的单元中使磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位和由载流子传输性化合物产生的载流子传输性化合物部位键合。

[0052] 其中，作为具有官能团的热塑性树脂和具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物，可使用与上述同样的化合物。具有与具有官能团的热塑性树脂的官能团的反应性的反应基团的载流子传输性化合物（以下，称为具有反应基团的载流子传输性化合物或者载流子传输性化合物）中，存在具有反应基团的空穴传输性化合物和具有反应基团的电子传输性化合物。其中，空穴传输性化合物及电子传输性化合物所具有的反应基团，可举出与具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物所具有的反应基团同样的化合物。

[0053] 作为具有反应基团的空穴传输性化合物，可例示叔胺的三苯胺衍生物、咪唑衍生物等。作为具有反应基团的电子传输性化合物，可例示噁二唑衍生物、咪唑衍生物、三唑衍生物等。

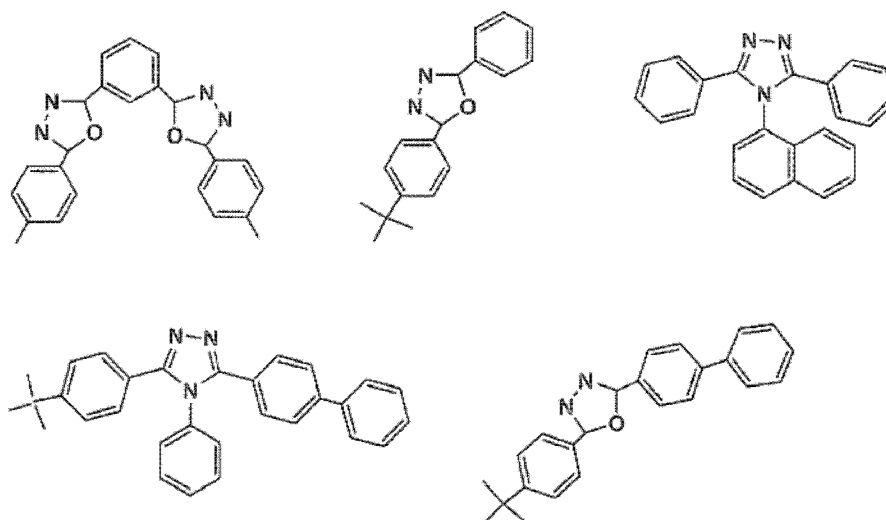
[0054] 以下，具体例示具有反应基团的空穴传输性化合物，但是并不限于此。予以说明的是，以下例示的空穴传输性化合物为不具有反应基团的状态的化合物。具有反应基团的空穴传输性化合物，为向不具有反应基团的状态的化合物所具有的苯环之一中导入了一个羟基等的反应基团等而成化合物，因此这样的化合物可由以下例示的空穴传输性化合物而容易理解。

[0055]



[0056] 以下,具体例示具有反应基团的电子传输性化合物,但是并不限于此。予以说明的是,以下例示的电子传输性化合物为不具有反应基团的状态的化合物。具有反应基团的电子传输性化合物,为向不具有反应基团的状态的化合物所具有的苯环之一中导入了一个羟基等的反应基团等而成的化合物,因此这样的化合物可由以下例示的电子传输性化合物而容易理解。

[0057]



[0058] 具有官能团的热塑性树脂和具有反应基团的载流子传输性化合物的反应,可与具有官能团的热塑性树脂和具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物的反应同样地进行。而且,与载流子传输性化合物的高分子反应,意思是指,使具有官能团的热塑性树脂的官能团和具有反应基团的载流子传输性化合物的反应基团反应、使由载流子传输性化合物产生的载流子传输性化合物部位键合于热塑性树脂的(偶合)反应。该反应既可以是加成反应,也可以是产生脱水等的缩合反应,还可以是取代反应,但缩合反应优选。在缩合反应的情况下,载流子传输性化合物部位可理解意思是指:从具有反应基团的载流子传输性化合物除去以缩合反应而脱离的基团(反应基团中的一部分的原子)的意思。换言之,高分子发光材料中的载流子传输性化合物部位应理解为来自具有反应基团的载流子传输性化合物的部位(残留基团)。

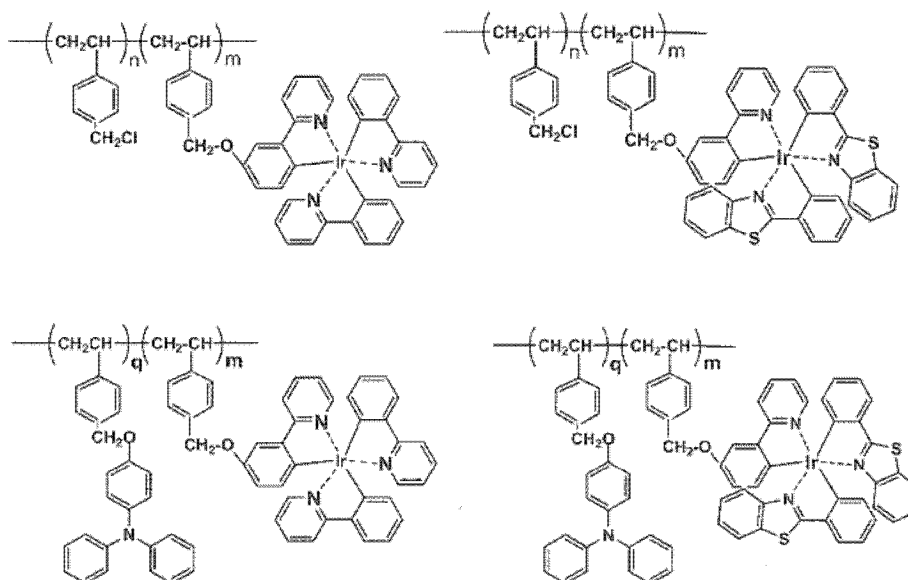
[0059] 上述反应,可以使具有官能团的一部分热塑性树脂与具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物部分反应,接着使具有反应基团的载流子传输性化合物反应,也可以首先使具有反应基团的载流子传输性化合物部分反应,但优选首先使具有反应基团的磷光发光掺杂

剂化合物反应的方法。具有反应基团的磷光发光掺杂剂化合物和载流子传输性化合物的比例,相对于磷光发光掺杂剂化合物 1 摩尔,优选载流子传输性化合物 0.1 ~ 20 摩尔的范围。

[0060] 作为具有反应基团的载流子传输性化合物和具有官能团的热塑性树脂的反应溶剂,优选非质子性溶剂,可使用二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-二甲基吡咯烷酮等。其中优选二甲基甲酰胺。虽然反应温度无特别限制,为了得到高取代率的树脂,在各反应中优选 40℃ 以上,为了防止凝胶化,优选 70℃ 以下,反应时间优选 1 ~ 72 小时。

[0061] 以下,示出本发明的高分子发光材料的一例,但是并不限于此。首先,示出具有磷光发光掺杂剂部位的有机电致发光元件用高分子发光材料,然后示出具有磷光发光掺杂剂部位和载流子传输性化合物部位的有机电致发光元件用高分子发光材料。需要说明的是,官能团即氯甲基,既可以残存于任意的高分子发光材料中,也可以根据需要用公知的方法进行稳定化处理。另外,式中、n 为含氯甲基的单元、m 为含掺杂剂部位的单元、以及 q 为含载流子传输性基团的单元的各存在摩尔比,并不指的是嵌段。而且,磷光发光掺杂剂部位、或磷光发光掺杂剂部位和载流子传输性化合物部位大致等间隔地键合。

[0062]



[0063] 本发明的高分子发光材料,由于主链高分子作为主体发挥功能、被键合的金属络合物作为掺杂剂发挥功能,因此可直接作为有机电致发光元件用的发光层材料使用。另外,在载流子传输性能不足的情况下,通过将载流子传输性基团导入高分子支链,可对其功能进行补充。进而,也可以根据需要在不损害本发明的目的的范围以低分子空穴传输性化合物或低分子电子传输性化合物等作为添加剂配合 1 种或者 2 种以上,以组成物的形式来使用。

[0064] 以下,对于使用了本发明的高分子发光材料的有机电致发光元件进行说明。

[0065] 使用了本发明的高分子发光材料的有机电致发光元件,在一对阳极和阴极之间具有多个有机层,特别优选包含空穴传输层 / 发光层兼电子传输层、空穴传输层兼发光层 / 电子传输层,或者空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层。特别优选为空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层的层结构。另外,本发明的有机电致发光元件,另外在形成各有机层之后,也可分别设置保护层。进而,为了保护整个元件免受水分、氧气中也可设置保护膜。

[0066] 作为形成空穴传输层的空穴传输材料,可使用三苯胺衍生物、PVK (聚乙烯吡唑)

等,另外,作为电子传输材料,可使用羟基喹啉铝络合物 (AlQ_3)、噻二唑衍生物、咪唑衍生物等的已知材料。

[0067] 另外,为了使来自阳极的空穴注入效率提高,也可以在阳极和空穴传输层或者发光层之间加入空穴注入层。作为空穴注入层形成的空穴注入材料,可使用聚噻吩衍生物、聚噻咯衍生物等的导电性高分子。其中,从空穴注入效率的方面考虑优选聚噻吩衍生物的聚(3,4- 乙烯二氧噻吩)/ 聚苯乙烯磺酸 (PEDOT/PSS)。在使用空穴注入层的情况下,其厚度优选 200nm 以下,更优选 100nm 以下。

[0068] 阳极向空穴注入层、空穴传输层或发光层等供给空穴,一般形成于玻璃基板上。用于本发明的阳极材料无特别限定,具体而言可举出氧化铟锡 (ITO)、锡氧化物等的导电性金属氧化物、金、银、铂等的金属。另外,还可以使用市售的带 ITO 的玻璃。市售的带 ITO 的玻璃,通常,清洗剂水溶液、溶剂清洗后,通过 UV 臭氧照射装置或等离子体照射装置进行清洗后使用。

[0069] 阴极向电子传输层或发光层供给电子,用于本发明的阳极材料无特别限定,具体而言可举出 Li、Mg、Ca、Al 等的金属、它们的合金、例如 Mg-Ag 合金、Mg-Al 合金等。

[0070] 阴极及阳极可通过公知的方法、即真空蒸镀法、溅射法形成。阴极的厚度优选 300nm 以下,更优选 200nm 以下,另一方面,阳极的厚度优选 200nm 以下,更优选 100nm 以下。

[0071] 作为高分子发光材料、空穴传输层用高分子材料或电子传输层用高分子材料等的高分子层的制膜法,一般可使用旋涂法,除此之外作为制膜为大面积的有机高分子层膜的手法,可举出喷墨法、印刷法、喷涂法、分配器法等,但并不限于此。

[0072] 实施例

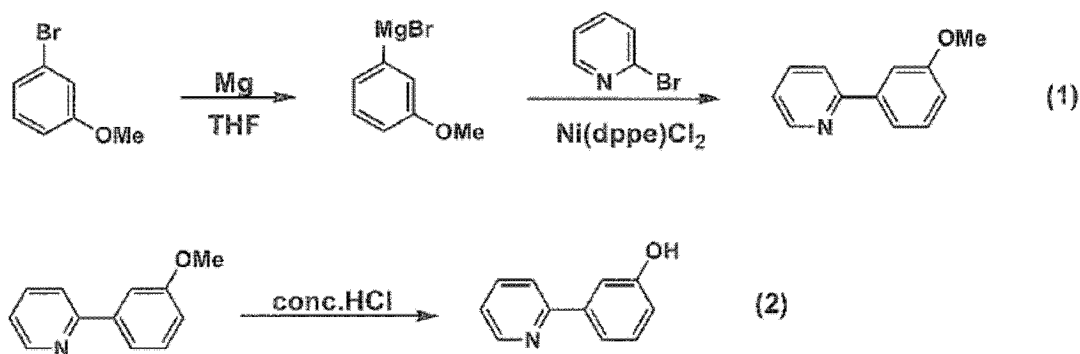
[0073] 以下,通过实施例具体说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0074] 在合成例及实施例合成的化合物,通过选自 1H -NMR (溶剂:重氯仿、重 THF、重 DMF)、FD-MS、GPC、TGA、UV、PL 及 IR 分析的 1 种以上的分析法来进行鉴定。

[0075] 合成例 1

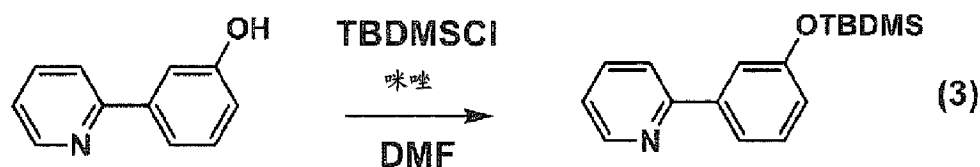
[0076] 根据方案 (1) 而合成 2-(3- 甲氧基苯基吡啶)。接着,根据方案 (2) 将 2-(3- 甲氧基苯基吡啶) 根据常规方法进行水解,合成 2-(3- 羟基苯基吡啶)。

[0077]



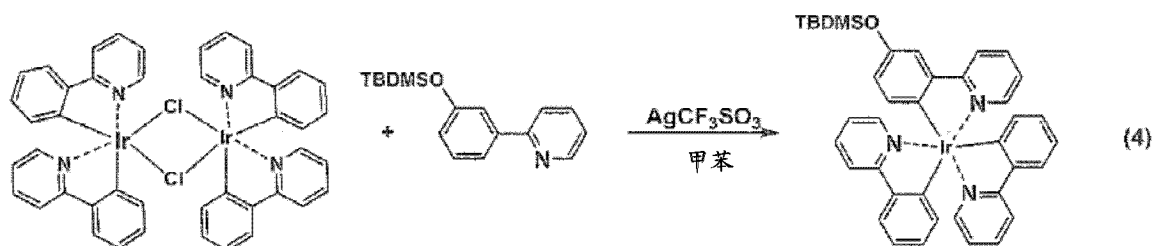
[0078] 接着,根据方案 (3) 通过在 2-(3- 羟基苯基吡啶) 中使用叔丁基二甲基甲硅烷基氯化物 (TBDMSCl),合成了由叔丁基二甲基甲硅烷基将 2-(3- 羟基苯基吡啶) 的 OH 基保护了的 2-(3- 叔丁基二甲基甲硅烷基氧苯基吡啶)。

[0079]



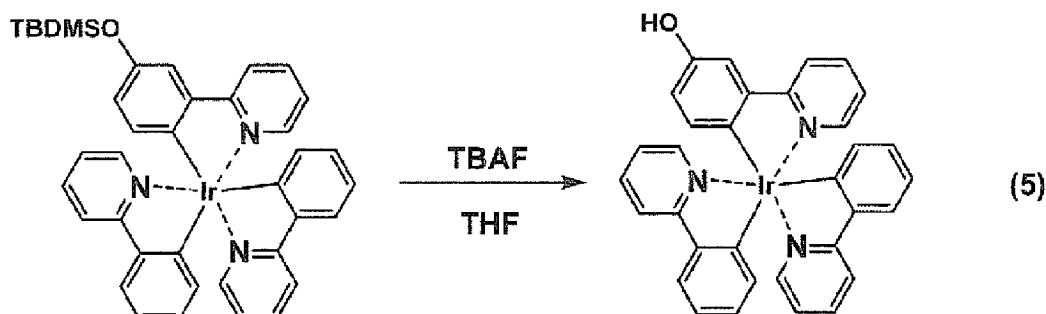
[0080] 接着,根据方案(4)使二(μ -氯代)四(2-苯基吡啶)二铱(III) 9.3g(8.7mmol)、2-(3-叔丁基二甲基甲硅烷基氧苯基吡啶) 9.6g(33.5mmol)及 AgCF_3SO_3 4.9g(17.1mmol)在脱水甲苯 300ml 中回流 3 小时而进行反应。从反应液中滤出不溶物,浓缩后施加到充填有硅胶的柱色谱进行精制,得到作为黄色粉末的 2-(3-叔丁基二甲基甲硅烷基氧苯基吡啶)二(2-苯基吡啶)铱(III) 5.0g、54%。

[0081]



[0082] 接着,根据方案(5)向 2-(3-叔丁基二甲基甲硅烷基氧苯基吡啶)二(2-苯基吡啶)铱(III) 3.5g(4.5mmol)的 THF 溶液中添加四正丁基氟化铵(TBAF)的 1MTHF 溶液 9ml,在室温下使其反应 1 小时。从反应液中滤出不溶物,浓缩后施加到充填有硅胶的柱色谱进行精制,以 90% 得到作为黄色粉末的 2-(3-羟基苯基吡啶)二(2-苯基吡啶)铱(III) 2.7g。

[0083]



[0084] 合成例 2

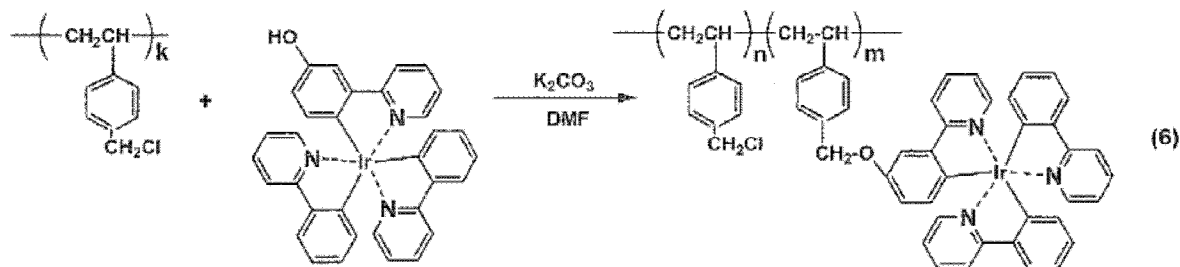
[0085] 使市售的 p-氯甲基苯乙烯通过充填有氧化铝的柱管而除去含有的阻聚剂。将该 p-氯甲基苯乙烯 13g 溶解于乙苯 3.3g,氮置换后在 120℃ 下进行聚合 4 小时。将聚合液稀释后,通过使用甲醇进行再沉淀精制,得到聚氯甲基苯乙烯 5.8g。重均分子量(Mw)按 GPC(THF)的聚乙烯换算为 97,000、分子量分布 2.8。

[0086] 实施例 1

[0087] 使在合成例 2 得到的聚氯甲基苯乙烯(以下,称为 PCMS)和在合成例 1 得到的 2-(3-羟基苯基吡啶)二(2-苯基吡啶)铱(III)(以下,称为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$)反应,合成含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS。具体而言,如方案(6)所示,将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 0.11g(0.17mmol)溶解于 DMF 25ml,添加 PCMS 0.5g、作为催化剂添加 K_2CO_3 0.27g,氮置换后在 50℃ 下进行反应 44 小时。将反应液稀释后,滤出催化剂。使用水使其再沉淀精制。回收精制了的聚合物组分,将其投入甲醇通过重复再浆液化(reslurry),得到含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-1) 0.68g。含有 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

的 PCMS, 如方案 (6) 的右端所示的聚合物。将得到的聚合物用 GPC、TGA 及 IR 进行鉴定。Mw 按 GPC (氯仿) 的聚乙烯换算为 93,000、分子量分布 2.6。另外, 导入的 Ir 金属的含量, 相对于聚合物为 5.3 重量%。需要说明的是, Ir 金属的含量, 由 TGA 分析的残渣量求得。Ir 金属的含量以聚合物、即含 Ir(ppy)₃ 的 PCMS 中所含有的 Ir 的量为金属 Ir 进行了测定。

[0088]



[0089] 该聚合物的发光特性评价, 由溶液中的 PL 评价和制作有机电致发光元件、作为元件的发光特性来进行评价。

[0090] 实施例 2

[0091] 在实施例 1 得到的聚合物的 PL 评价, 调制 1mg/ml 的聚合物 /DMF 溶液、用 UV 分光光度计确认最大发光波长、以此作为激发波长、用 PL 分光光度计以各种浓度进行测定、求出此时的最大发光强度。最大发光强度为 1650。表 1 中示出将其设为 100 时的 PL 相对强度。

[0092] 实施例 3

[0093] 在实施例 1 得到的聚合物的元件评价, 首先进行溶剂清洗、在由进行了 UV 臭氧处理的膜厚 150nm 构成的带 ITO 的玻璃基板上, 空穴注入层以膜厚 25nm 制膜为聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) / 聚苯乙烯磺酸 (PEDOT/PSS) : (エイチ・シー・シユタルク (株) 制, 商品名 : クレビオス PCH8000)。然后, 将合成的含 Ir(ppy)₃ 的 PCMS (E-1) 溶解于四氯乙烷中而调制成 2wt% 溶液, 通过旋涂法作为发光层制膜为 70nm 膜。然后, 使用真空蒸镀装置以膜厚 35nm 制膜为 Alq₃、作为阴极以膜厚 170nm 制膜为 LiF/Al, 将该元件密封于手套箱内, 由此制作有机电致发光元件。

[0094] 在这样得到的有机电致发光元件上连接外部电源, 施加 10V 的直流电压, 结果确认具有如表 1 所示的发光特性。表 1 所示的亮度为 20mA/cm² 下的值。需要说明的是, 元件发光光谱的极大波长为 550nm, 观测到来自铱络合物的绿色发光。

[0095] 实施例 4

[0096] 除将 Ir(ppy)₃ 的量变更为 0.22g (0.34mmol) 之外, 与实施例 1 同样, 得到含 Ir(ppy)₃ 的 PCMS (E-2)。该聚合物的 Mw 为 92,000、分子量分布为 2.6。另外, 导入的 Ir 金属的含量为 9.2 重量%。

[0097] 实施例 5

[0098] 除将 Ir(ppy)₃ 的量变更为 0.66g (1.02mmol) 之外, 与实施例 1 同样, 得到含 Ir(ppy)₃ 的 PCMS (E-3)。该聚合物的 Mw 为 90,000, 分子量分布为 2.5。另外, 导入的 Ir 金属的含量为 15.9 重量%。

[0099] 实施例 6

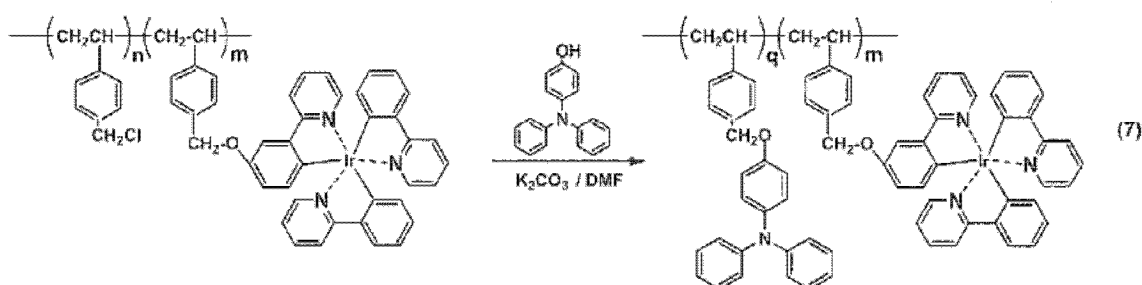
[0100] 除将聚氯甲基苯乙烯变更为 Mw 为 27,000、分子量分布 1.8 的聚氯甲基苯乙烯之

外,同样得到含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-4)。该聚合物的 M_w 为 29,000,分子量分布为 2.5。另外,导入的 Ir 金属的含量为 8.8 重量%。

[0101] 实施例 7

[0102] 使用在实施例 4 得到的含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-2),合成向残存氯甲基导入了空穴传输性化合物即羟基三苯胺 (HTPA) 的含 HTPA 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS。具体而言,如方案 (7) 所示,将含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-2) 0.3g 溶解于 DMF 20ml,向其添加 HTPA 0.92g、作为催化剂的 K_2CO_3 0.29g,氮置换后,在 50°C 下进行反应 68 小时。将反应液稀释后,滤出催化剂,使用水使其再沉淀精制。回收精制的聚合物组分,将其投入甲醇而进行重复再浆液化,由此得到含 HTPA 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-5) 0.39g。得到的聚合物通过 GPC、TGA 及 IR 进行鉴定。 M_w 为 94,000、分子量分布为 2.5。另外,导入的 Ir 金属的含量为 4.8 重量%。进而,由 $^1\text{H-NMR}$ 追踪残存氯甲基的亚甲基质子,确认了大致定量地导入 HTPA。

[0103]



[0104] 实施例 8

[0105] 除了将与 HTPA 反应的含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-2) 变更为在实施例 1 得到的含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-1) 外,用与实施例 7 相同的方法得到含 HTPA 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-6)。得到的聚合物的 M_w 为 90,000、分子量分布为 2.4。另外,导入的 Ir 金属的含量为 2.7 重量%。此外,确认了大致定量地导入 HTPA。

[0106] 实施例 9

[0107] 除改变含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS 的种类之外,与实施例 7 相同,得到含 HTPA 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-7) ~ (E-9)。

[0108] 例 9-1

[0109] 含 HTPA 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS(E-7) 的 Ir 含量为 1.8 重量%, M_w 为 93,000,分子量分布为 2.5。使用的含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS 的 Ir 金属的含量为 3.5 重量%, M_w 为 88,000,分子量分布为 2.4。

[0110] 例 9-2

[0111] 含 HTPA 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-8) 的 Ir 含量为 7.8 重量%, M_w 为 94,000,分子量分布为 2.6。使用的含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS 的 Ir 金属的含量为 12.9 重量%, M_w 为 96,000,分子量分布为 2.6。

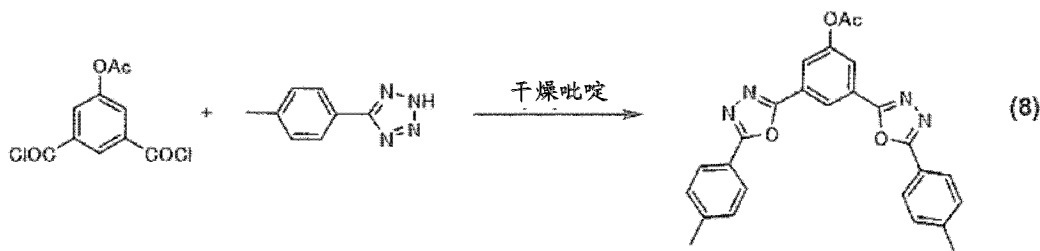
[0112] 例 9-3

[0113] 含 HTPA 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-9) 的 Ir 含量为 9.8 重量%, M_w 为 91,000,分子量分布为 2.5。使用的含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS 的 Ir 金属的含量为 16.2 重量%, M_w 为 90,000,分子量分布为 2.5。

[0114] 实施例 10

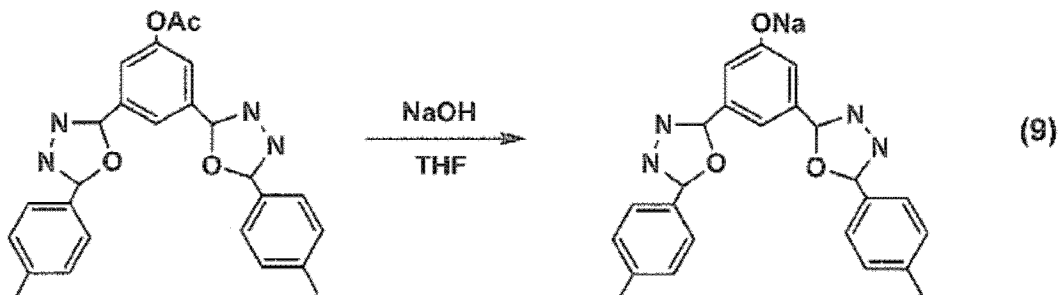
[0115] 使用在实施例 4 合成的含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-2), 合成向残存氯甲基导入了电子传输性化合物即噁二唑 (OXD) 的含 OXD 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-10)。

[0116]



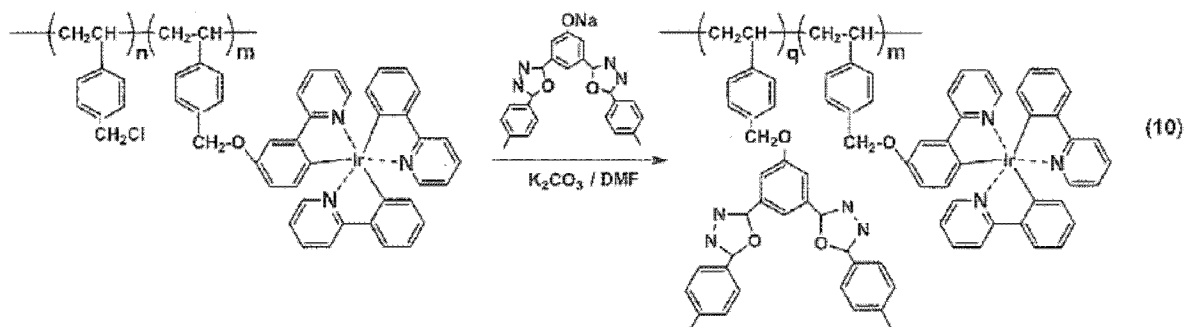
[0117] 首先, 根据方案 (8) 合成 1-乙酰氧基-3,5-双[5-(对甲苯基)-2-噁二唑基]苯。即使 5-乙酰氧基间苯二甲酰氯 0.58g (2.2mmol) 和 5-(对甲苯基)-1H-四唑 0.71g (4.5mmol) 在吡啶中在 90℃ 下进行反应 18 小时。将反应液投入盐酸水溶液后, 进行滤出干燥, 以 91% 得到 1-乙酰氧基-3,5-二[5-(对甲苯基)-2-噁二唑基]苯 0.91g。

[0118]



[0119] 接着, 根据方案 (9) 合成 3,5-二[5-(对甲苯基)-2-噁二唑基]苯酚的钠盐 (OXD-Na)。即使 1-乙酰氧基-3,5-二[5-(对甲苯基)-2-噁二唑基]苯 0.1g (0.22mmol) 和 400g/l NaOH 水溶液 0.71g (4.5mmol) 在 THF 中在 120℃ 下进行反应 2 小时后, 进行滤出、干燥, 得到 3,5-二[5-(对甲苯基)-2-噁二唑基]苯酚的钠盐 0.09g (0.22mmol)。

[0120]



[0121] 接着, 如方案 (10) 所示, 将含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-2) 0.3g 溶解于 DMF 20ml, 向其添加 OXD-Na 盐 0.3g、作为催化剂的 K_2CO_3 0.1g, 氮置换后在 50℃ 下进行反应 47 小时。将反应液稀释后, 滤出催化剂, 使用水使其再沉淀精制。回收精制的聚合物组分, 将其投入甲醇而进行重复再浆液化, 得到含 OXD 改性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS(E-10) 0.1g。得到的聚合物的 M_w 为 102,000, 分子量分布为 3.0。另外, 导入的 Ir 金属的含量为 3.6 重量%。

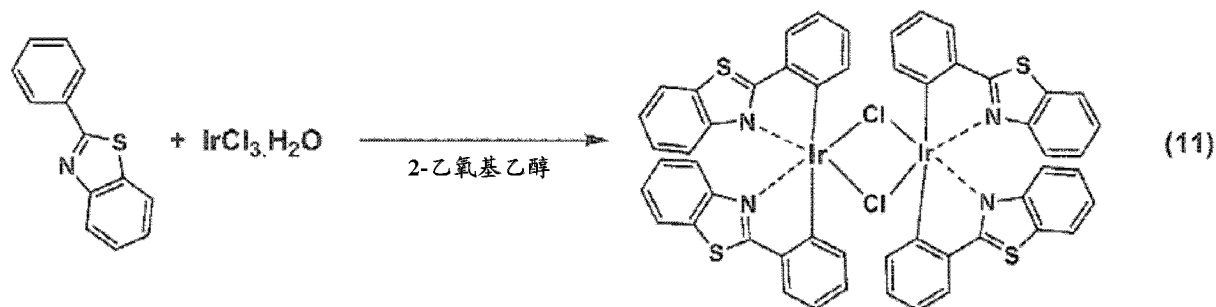
[0122] 合成例 3

[0123] 2-(3-羟基苯基吡啶)二(2-苯基苯并噻唑)铱(III) (以下称为 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$) 的

合成

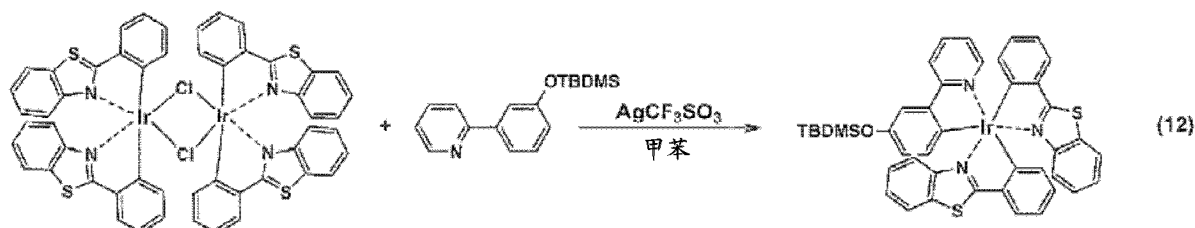
[0124] 根据方案 (11) 将氯化铱 n 水合物 8.8g (14.9mmol) 溶解于 2-乙氧基乙醇 450ml 中后,在氮气气氛下,添加 2-苯基苯并噻唑 15.5g (73.4mmol) 在 120℃ 下进行反应 6 小时。将反应液冷却至室温,进行过滤、使其干燥,以 85% 得到作为红褐色粉末的二 (μ -氯代) 四 (2-苯基苯并噻唑) 二铱 (III) 13.7g。

[0125]



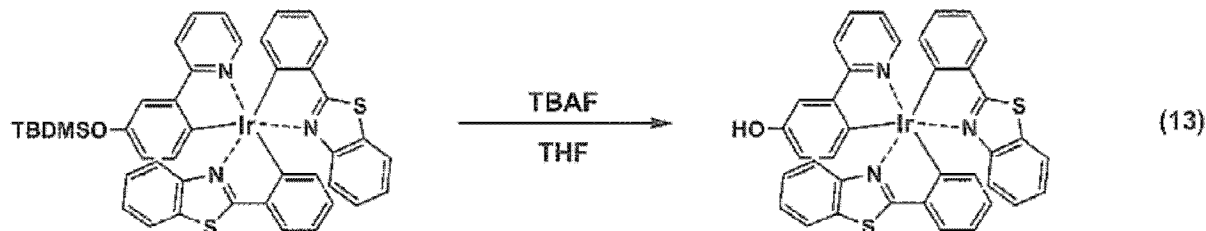
[0126] 接着,根据方案 (12) 使在上述合成的二 (μ -氯代) 四 (2-苯基苯并噻唑) 二铱 (III) 4.9g (3.8mmol)、2-(3-叔丁基二甲基甲硅烷基氧苯基吡啶) 5.1g (19.0mmol) 以及 AgCF_3SO_3 2.5g (9.8mmol) 在脱水甲苯 25ml 中在 120℃ 下使其回流 3 小时。从反应液中滤出不溶物,浓缩后施加到充填有硅胶的柱色谱重复精制,得到作为黄色粉末的 2-(3-叔丁基二甲基甲硅烷基氧苯基吡啶) 二 (2-苯基苯并噻唑) 铱 (III) 2.5g。

[0127]



[0128] 接着,根据方案 (13) 向 2-(3-叔丁基二甲基甲硅烷基氧苯基吡啶) 二 (2-苯基吡啶) 铱 (III) 0.5g (0.56mmol) 的 THF 溶液中添加四正丁基氟化铵 (TBAF) 的 1M THF 溶液 1.2ml 在室温下使其反应 1 小时。从反应液滤出不溶物,浓缩后施加到充填有硅胶的柱色谱进行精制,以 92% 得到作为黄色粉末的 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 0.4g。

[0129]



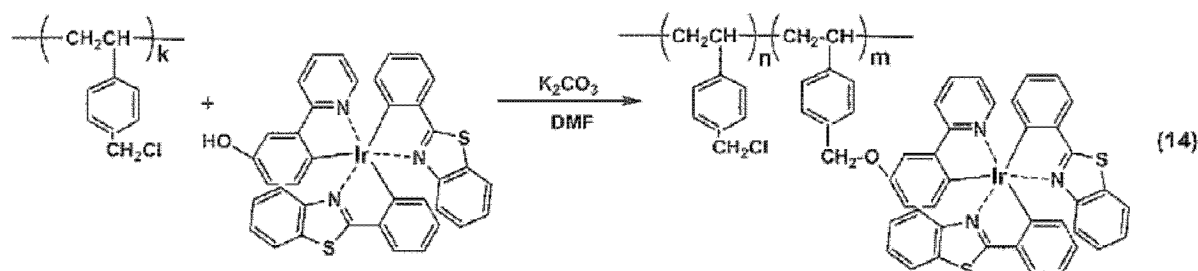
[0130] 实施例 11

[0131] 由在合成例 3 得到的 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 和在合成例 2 得到的聚氯甲基苯乙烯来合成含 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-11)。

[0132] 根据方案 (14) 将 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 0.26g (0.33mmol) 溶解于 DMF 25ml, 添加在合成例 2 得到的聚氯甲基苯乙烯 0.5g、作为催化剂的 K_2CO_3 0.27g, 氮置换后,在 50℃ 下进行反应 21 小

时。将反应液稀释后,滤出催化剂,用水使其再沉淀精制。回收精制的聚合物组分,将其投入甲醇而进行重复再浆液化,由此得到含 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-11) 0.67g。得到的聚合物的 M_w 为 96,000,分子量分布为 2.6。另外,导入的 Ir 金属的含量为 8.7 重量%。

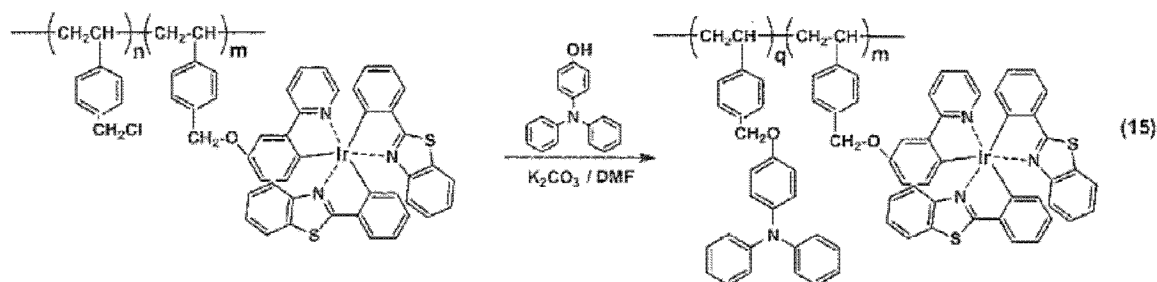
[0133]



[0134] 实施例 12

[0135] 使用在实施例 11 得到的含 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-11),合成向残存氯甲基导入了羟基三苯胺 (HTPA) 的含 HTPA 改性 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-12)。根据方案 (15) 将含 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-11) 0.2g 溶解于 DMF 20ml,向其添加 HTPA 0.62g、作为催化剂的 K_2CO_3 0.2g,氮置换后,在 50°C 下进行反应 45 小时。将反应液稀释后,滤出催化剂,用水使其再沉淀精制。回收精制的聚合物组分,将其投入甲醇而进行重复再浆液化,由此得到含 HTPA 改性 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-12) 0.38g。得到的聚合物的 M_w 为 10,1000,分子量分布为 2.8。另外,导入的 Ir 金属的含量为 4.1 重量%。予以说明的是,通过由 $^1\text{H-NMR}$ 追踪残存氯甲基的亚甲基质子,确认了大致定量地导入 HTPA。

[0136]



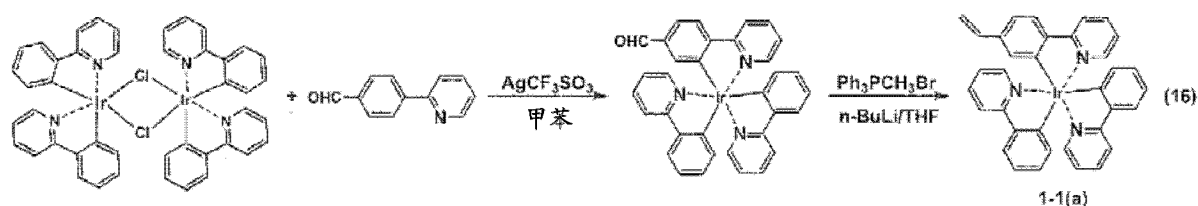
[0137] 实施例 13

[0138] 除了将含 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-11) 变更为含 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-13) (Ir 金属的含量为 5.8 重量%, M_w 为 92,000,分子量分布为 2.5) 之外,用与实施例 10 同样的方法合成含 HTPA 改性 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 的 PCMS(E-14)。得到的聚合物的 M_w 为 95,000,分子量分布为 2.6。另外,导入的 Ir 金属的含量为 2.1 重量%。

[0139] 比较例 1

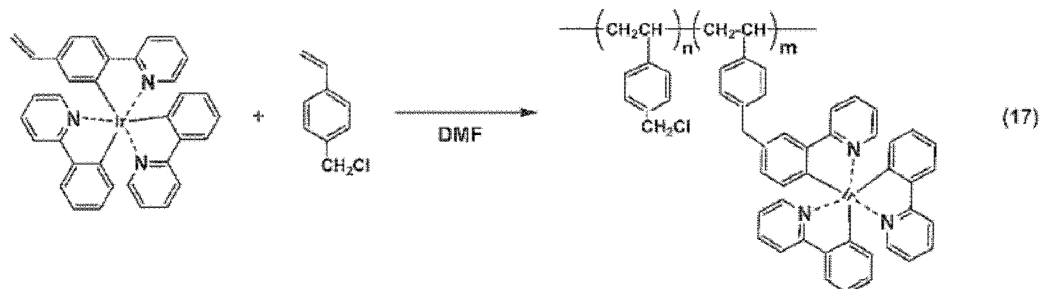
[0140] 作为含 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PCMS 的合成法使用利用共聚合的手法。首先,根据特开 2006-8996 公报的实施例 1 所公开的方案 (16) 合成含铱络合物的单体 1-1(a)。

[0141]



[0142] 接着,根据方案(17)将含铱络合物的单体 1-1(a) 0.4g、除去了阻聚剂的 p-氯甲基苯乙烯 3.0g 投入到 DMF 3.0g 中,氮置换后,在 120℃ 下进行聚合 6hr。将聚合液稀释后,用甲醇使其再沉淀精制,得到含 Ir(ppy)₃ 的 PCMS(E-15) 1.4g。Mw 为 36,000,分子量分布为 2.6。得到的聚合物中的 Ir 金属的含量为 5.2 重量%。

[0143]



[0144] 比较例 2

[0145] 改变共聚合的含铱络合物的单体 1-1(a) 和 p-氯甲基苯乙烯的投料组成而按相当于 Ir 金属的含量 9 重量%用与比较例 1 同样的方法进行,但含铱络合物的单体 1-1(a) 的溶解性非常低,成为不均匀体系而得不到所期望的聚合物。

[0146] 比较例 3

[0147] 除变更为含 Ir(ppy)₃ 的 PCMS(E-16) (Ir 金属的含量为 8.8 重量%, Mw 为 1,800,分子量分布为 1.8) 之外,与实施例 7 同样地合成含 HTPA 改性 Ir(ppy)₃ 的 PCMS(E-17)。得到的聚合物中的 Ir 金属的含量为 4.3 重量%, Mw 为 1,700,分子量分布为 1.8,但是膜非常脆,在元件制作时不能形成均匀的膜。

[0148] 比较例 4

[0149] 除变更为含 Ir(ppy)₃ 的 PCMS(E-18) (Ir 金属的含量为 8.6 重量%, Mw 为 1,150,000,分子量分布为 3.6) 之外,与实施例 7 同样地合成含 HTPA 改性 Ir(ppy)₃ 的 PCMS(E-19)。得到的聚合物中的 Ir 金属的含量为 4.2 重量%,但是溶解性非常低、不能制膜。

[0150] 将在实施例及比较例合成的聚合物的特性评价结果示于表 1。改性剂为用于残存氯甲基的改性的改性剂。

[0151] [表 1]

[0152]

实施例	Ir 络合物	改性剂	Mw ($\times 10^4$)	Ir 含量 (wt%)	PL 相对强度	亮度 (cd/m ²)
1	Ir (ppy) ₃	无	9.3	5.3	100	2200
4	Ir (ppy) ₃	无	9.2	9.2	91	1900
5	Ir (ppy) ₃	无	9.0	15.9	131	3400
6	Ir (ppy) ₃	无	2.9	8.8	89	2000
7	Ir (ppy) ₃	HTPA	9.4	4.9	86	2400
8	Ir (ppy) ₃	HTPA	9.0	2.7	139	2500
9-1	Ir (ppy) ₃	HTPA	9.3	1.8	81	1800
9-2	Ir (ppy) ₃	HTPA	9.4	7.8	164	2500
9-3	Ir (ppy) ₃	HTPA	9.1	9.8	202	3500
10	Ir (ppy) ₃	OXD	10.2	3.6	97	2100
12	Bt ₂ Ir (ppy)	HTPA	10.1	4.1	241	4000
13	Bt ₂ Ir (ppy)	HTPA	9.5	2.1	151	3600
比较例						
1	Ir (ppy) ₃	无	3.6	5.2	46	900
2	Ir (ppy) ₃	无	—	—	—	—
3	Ir (ppy) ₃	HTPA	0.17	4.3	92	—
4	Ir (ppy) ₃	HTPA	115.0	4.2	—	—

[0153] 产业上的可利用性

[0154] 本发明的高分子发光材料,发光效率优异,制膜性优异。另外,能够容易地制作利用涂布成膜法等的大面积元件。使用了该高分子发光材料的有机电致发光元件的发光效率优异。

专利名称(译)	高分子发光材料、其制造方法以及有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN102325855B	公开(公告)日	2014-12-24
申请号	CN201080009245.0	申请日	2010-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	田中博茂 石山贵也 白石和人 浅利徹 林田广幸 吉村和明		
发明人	田中博茂 石山贵也 白石和人 浅利徹 林田广幸 吉村和明		
IPC分类号	C09K11/06 C08F8/42 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1425 H01L51/0085 H01L51/0043 H01L51/004 C08F8/42 C09K11/06 H01L51/5016 C09K2211/1408 C09K2211/185 H01L51/0084 H01L51/5012		
代理人(译)	贾成功		
优先权	2009046474 2009-02-27 JP		
其他公开文献	CN102325855A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开发光性能优异、且可适用于湿法的有机电致发光元件用的高分子发光材料。该有机电致发光元件用的高分子发光材料，使在构成主链的单元中具有官能团的Mw为2,000~1,000,000的热塑性树脂与具有与该官能团的反应基团的含金属磷光发光掺杂剂化合物、通过利用高分子反应使由含金属磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂部位键合于构成热塑性树脂的主链的单元中而得到，该高分子发光材料中含有0.001~20重量%来自含金属磷光发光掺杂剂化合物的金属。

